



SÓNG ĐIỀU HÒA BẬC CAO CỦA PHÂN TỬ CO₂ TỪ PHƯƠNG PHÁP AB INITIO VÀ SỬ DỤNG VÀO VIỆC THU NHẬN THÔNG TIN CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Lê Thị Cẩm Tú^{1*}, Trần Lan Phương², Hoàng Văn Hưng²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG TPHCM, Trường Đại học Tôn Đức Thắng

²Khoa Vật lý - Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

Ngày Tòa soạn nhận được bài: 09-5-2017; ngày phân biên đánh giá: 16-6-2017; ngày chấp nhận đăng: 19-6-2017

TÓM TẮT

Sóng điều hòa bậc cao là một trong những công cụ để khảo sát và thu nhận thông tin cấu trúc động của nguyên tử, phân tử. Trong gần đúng một electron hoạt động, chúng tôi mô phỏng sóng điều hòa bậc cao của phân tử CO₂ tương tác với laser xung cực ngắn, cường độ cao bằng cách giải số phương trình Schrödinger phụ thuộc thời gian. Sử dụng hiệu ứng giao thoa electron trong phổ sóng điều hòa bậc cao, chúng tôi tiến hành trích xuất thông tin khoảng cách liên hạt nhân của phân tử CO₂ với độ chính xác cao.

Từ khóa: sóng điều hòa bậc cao, hiệu ứng giao thoa, thông tin cấu trúc phân tử.

ABSTRACT

High-order harmonic generation of CO₂ from ab initio method and an application for molecular structure retrieval

High-order harmonic generation is one of powerful tools to probe and retrieve atomic, molecular dynamics. Within single active electron, we calculate high-order harmonics spectra of CO₂ when interacting with a ultra-short laser by solving time dependent Schrödinger equation. Using the interference effect in harmonic spectra, we retrieve internuclear separation of CO₂ with a high accuracy.

Keywords: high-order harmonics, interference effect, molecular structure.

1. Mở đầu

Phát xạ sóng điều hòa bậc cao - HHG (High Order Harmonic Generation) là một trong những hiệu ứng quang phi tuyến có thể xảy ra khi nguyên tử, phân tử tương tác với trường laser xung cực ngắn (cỡ pico giây, 10⁻¹² s), cường độ cao (từ 10¹³ W/cm²). Quá trình này được quan tâm rất lớn của cộng đồng các nhà khoa học do nguồn sóng thứ cấp thu được cũng là nguồn xung laser cực ngắn có tần số cao - bằng bội lần tần số laser chiếu vào và có tính kết hợp rất cao. Có thể phân chia thành hai hướng nghiên cứu chính liên quan đến quá trình phát xạ HHG. Hướng thứ nhất sử dụng HHG vào việc tạo ra các xung laser cực ngắn cỡ atto giây (10⁻¹⁸ s) [1] làm công cụ để nghiên cứu các quá trình động học phân tử [2-4]. Vì HHG được phát ra trong quá trình tái va chạm với nguyên tử, phân tử bìa nên HHG có mang thông tin cấu trúc của nguyên tử, phân tử. Hướng thứ hai tập trung vào

* Email: lethicamtu@tdt.edu.vn

việc thu nhận thông tin cấu trúc từ phổ HHG như xây dựng lại hình ảnh vân đạo bị chiếm đóng ngoài cùng của phân tử - HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) [5], theo dõi quá trình dao động của phân tử [2], sắp xếp lại các hạt nhân [3], nghiên cứu chuyển động của electron [4]. Ngoài ra, trong hướng nghiên cứu này, người ta còn sử dụng hiệu ứng giao thoa electron [6] để thu nhận khoảng cách liên hạt nhân của phân tử [7].

Hiệu ứng giao thoa electron được phát hiện lần đầu tiên năm 2002 bằng lý thuyết bởi nhóm của M. Lein khi họ giải bằng số phương trình Schrödinger phụ thuộc thời gian – TDSE (**T**ime **D**ependent **S**chrödinger **E**quation) cho phân tử H_2^+ và H_2 trong trường laser [6]. Kết quả tính toán pha và cường độ HHG cho thấy, tại một “góc tới hạn” nào đó, cường độ HHG đạt cực tiểu còn pha của nó có sự thay đổi rất lớn, cỡ π radian, gọi là sự nhảy pha. Cực tiểu này không phụ thuộc vào thông số của laser mà đặc trưng cho cấu trúc từng phân tử. Vị trí cực tiểu có thể được dự đoán gần đúng nếu xem đó là kết quả của sự giao thoa giữa hai nguồn điểm bức xạ được đặt tại vị trí của các hạt nhân phân tử. Kết quả từ công trình lý thuyết [8] và thực nghiệm cho CO_2 [9, 10] đã khẳng định có sự tồn tại của hiệu ứng giao thoa trong phổ HHG của phân tử. Tuy nhiên, vị trí cực tiểu giao thoa trong những thí nghiệm khác nhau lại khác nhau, không chỉ khác nhau do điều kiện định phương mà còn khác nhau do sự phụ thuộc vào cường độ laser. Điều này dẫn đến nhiều nghiên cứu khác trên CO_2 và phát hiện hiệu ứng giao thoa trong phổ HHG do các vân đạo dưới HOMO gây ra [11]. Cho đến nay, các cực tiểu cường độ quan sát được trong phổ HHG có thể được chia thành ba loại: (i) cực tiểu Cooper – không phụ thuộc thông số laser và sự định hướng của phân tử trong trường laser; (ii) cực tiểu do giao thoa electron, đặc trưng cho cấu trúc phân tử, phụ thuộc vào sự định phương của phân tử, không phụ thuộc vào các thông số laser; (iii) cực tiểu do giao thoa hủy của HHG từ các vân đạo trong phân tử gây ra, phụ thuộc vào thông số laser, đặc biệt là cường độ. Xác định và sử dụng các loại cực tiểu khác nhau trong phổ HHG có thể cho chúng ta biết thông tin khác nhau về phân tử đó.

Gần đây, chúng tôi đã sử dụng hiệu ứng giao thoa electron để trích xuất khoảng cách liên hạt nhân của phân tử CO_2 [12] từ nguồn HHG mô phỏng theo mô hình gần đúng ba bước Lewenstein [13]. Từ cực tiểu giao thoa electron trong phổ HHG song song (sẽ được giải thích trong tiểu mục 2b), thông tin khoảng cách liên hạt nhân phân tử được thu nhận lại với sai số nhỏ hơn 5%. Cũng trong công trình này, thông qua phương pháp chụp ảnh cắt lớp phân tử [5], chúng tôi trích xuất moment lưỡng cực dịch chuyển phân tử CO_2 . Từ việc khảo sát và tìm thấy dấu vết giao thoa trong moment lưỡng cực vừa tìm được, chúng tôi đã thu nhận thành công khoảng cách liên hạt nhân phân tử với sai số hệ thống nhỏ hơn 1% khi sử dụng cả hai thành phần moment lưỡng cực. Tuy nhiên, vì nguồn HHG được mô phỏng theo mô hình Lewenstein, đã bao hàm trong đó một số giả thiết của gần đúng trường mạnh - SFA (**S**trong **F**ield **A**pproximation) nên có độ tin cậy chưa cao.

Trong công trình này, HHG sẽ được tính từ phương pháp ab initio, cụ thể là giải số TDSE cho phân tử CO_2 được mô hình trong gần đúng một electron tương tác với trường

laser xung cực ngắn, cường độ cao. Hiệu ứng giao thoa electron được thể hiện rất rõ thông qua các cực tiểu cường độ trong các phổ HHG tính toán được. Dựa vào hiệu ứng giao thoa này, khoảng cách liên hạt nhân của phân tử CO₂ được thu nhận lại với độ chính xác cao.

2. Phương pháp ab initio tính toán phổ sóng điều hòa bậc cao

Hiện nay với sự phát triển của máy tính, để thu được phổ HHG, ngoài hướng tiếp cận bằng mô hình gần đúng như mô hình ba bước Lewenstein, các hướng tính toán từ những nguyên lí đầu tiên (ab initio) như giải TDSE [6], giải phương trình Kohn-Sham bằng lí thuyết phiếm hàm mật độ phụ thuộc thời gian - TDDFT (Time Dependent Density Functional Theory) [14] hay lí thuyết Hartree-Fock phụ thuộc thời gian - TDHF (Time Dependent Hartree-Fock) [15] ngày càng được phát triển.

Lời giải từ TDSE có thể giải thích nhiều kết quả thực nghiệm, và do đó có thể dùng làm dữ liệu để tham chiếu khi sử dụng các mô hình gần đúng. Tuy nhiên, phương pháp này còn hạn chế về khả năng mở rộng cho các hệ có nhiều hơn hai electron. Một phần vì nó đòi hỏi nhiều tài nguyên tính toán và một phần vì việc xây dựng thế năng của hệ nguyên tử hay phân tử gặp nhiều khó khăn. Với những khó khăn như trên, gần đúng một electron hoạt động - SAE (Single Active Electron) đã được mở rộng để áp dụng cho phân tử.

Phương pháp TDHF hay TDDFT có nhiều ưu thế khi tính đến các hiệu ứng nhiều electron (multi-electron effect) hay các tương tác cấu hình (configuration interaction). Tuy nhiên, cũng vì vậy mà hai phương pháp này đòi hỏi rất nhiều tài nguyên máy tính và thời gian tính toán. Với hai phương pháp này, nhiều nghiên cứu lí thuyết đã được tiến hành để khảo sát ảnh hưởng của hiệu ứng nhiều electron lên các quá trình động lực học phân tử. Có thể kể đến như công trình khảo sát tốc độ ion hóa và HHG cho CO₂ của nhóm tác giả [16]. Các kết quả chỉ ra rằng, với laser cường độ cao, $I_0 > 3.5 \times 10^{14}$ W/cm², hiệu ứng nhiều electron phải được tính đến khi khảo sát các quá trình động lực học này. Như vậy, với những laser có cường độ thấp hơn giá trị nêu trên, để tiết kiệm chi phí tính toán, ta có thể xem HHG được đóng góp chủ yếu do sự ion hóa và tái kết hợp của electron từ HOMO.

Từ những phân tích trên, trong công trình này, chúng tôi sử dụng phương pháp giải TDSE kết hợp với gần đúng SAE để tính toán và khảo sát HHG của phân tử CO₂. Phương pháp này được kì vọng là có thể đáp ứng được yêu cầu về độ chính xác mà không tốn quá nhiều tài nguyên tính toán. Chi tiết phương pháp được trình bày trong phần sau.

a. Phương pháp giải phương trình Schrödinger phụ thuộc thời gian

Trong gần đúng một electron hoạt động và gần đúng lưỡng cực (dipole approximation), phương trình Schrödinger mô tả sự tương tác của phân tử CO₂ với trường điện của laser là

$$\left\{ -\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} + \hat{V}_C + \hat{V}_L \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

trong đó số hạng thứ nhất là toán tử động năng của hệ; $\hat{V}_C = V_C^{SAE}(\mathbf{r})$ là thế năng Coulomb của phân tử, được xây dựng theo mô hình thế năng một electron hoạt động [17]; trong đó sử dụng mô hình thế LB do R. Van Leeuwen và E. J. Baerends đề xuất; $\hat{V}_L = \hat{V}_L(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)$ là thế năng tương tác của electron với trường điện laser, được viết trong định chuẩn dài (length gauge).

Từ phương trình (1), bằng phương pháp tách toán tử [18], hàm sóng của hệ tại thời điểm $t + \Delta t$ được biểu diễn thông qua hàm sóng tại thời điểm t như sau

$$\Psi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \exp\{-i\Delta t \hat{H}\} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

trong đó, $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} + \hat{V}_C + \hat{V}_L$ là toán tử Hamilton của hệ. Các bước giải chi tiết phương trình

(1) đều được trình bày trong công trình [19], hàm sóng ban đầu của phân tử $\Psi(\mathbf{r}, t=0)$ chính là HOMO phân tử, được giải từ phương pháp B-splines [20].

b. Tính toán phổ sóng điều hòa bậc cao

Cường độ HHG với tần số ω được cho bởi công thức

$$S(\omega) = |\tilde{\mathbf{A}}(\omega)|^2, \quad (3)$$

trong đó $\tilde{\mathbf{A}}(\omega)$ là biến đổi Fourier vào không gian tần số của gia tốc lưỡng cực $\mathbf{A}(t)$. Theo Định lý Ehrenfest, gia tốc lưỡng cực $\mathbf{A}(t)$ bằng:

$$\mathbf{A}(t) = \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{r} \rangle = -\langle \Psi(\mathbf{r}, t) | \nabla V_C(\mathbf{r}) + \mathbf{E}(t) | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (4)$$

Như vậy, bằng việc tìm nghiệm của phương trình Schrödinger phụ thuộc thời gian, ta có thể tìm được gia tốc lưỡng cực và thu được phổ HHG nhờ phép biến đổi Fourier.

Về mặt nguyên tắc, hai cách tính trong công thức (4) là tương đương nhau. Chúng tôi đã xác nhận điều này bằng kết quả tính toán số cho một số trường hợp đơn giản, thế năng có biểu thức giải tích, như nguyên tử Ar, ion phân tử H_2^+ . Tuy nhiên, với bài toán của chúng tôi, thế năng của phân tử không có biểu thức giải tích mà chỉ là bảng số, cùng với việc $V_C^{SAE}(\mathbf{r})$ có kỳ dị tại hạt nhân, việc lấy đạo hàm của hàm $V_C^{SAE}(\mathbf{r})$ sẽ rất khó và đòi hỏi lưới tọa độ rất dày ở gần hạt nhân. Do đó, trong trường hợp này, chúng tôi sử dụng cách tính bằng $\frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{r} \rangle$ để thu được gia tốc lưỡng cực. Các tính này không đòi hỏi lưới thời gian quá dày, cũng như cho kết quả hội tụ nhanh hơn.

Các công trình thực nghiệm thường chỉ đo các phổ HHG có phân cực song song và vuông góc với phân cực của trường điện laser, $\mathbf{E}_{\text{laser}}$ (Hình 1), gọi tắt là HHG song song và HHG vuông góc. Tuy nhiên, vì thành phần vuông góc có cường độ yếu hơn so với thành

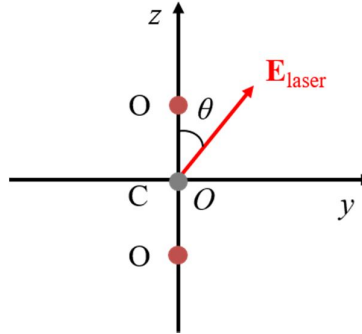
phần song song nên thực nghiệm thường chỉ đo HHG song song. Do đó, trong công trình này, chúng tôi chỉ tập trung khảo sát thành phần song song của HHG.

Mô hình tính toán được thiết lập như sơ đồ Hình 1: Phân tử CO_2 được định phương trên trục Oz , laser được chiếu sao cho vector phân cực của điện trường nằm trong mặt phẳng yOz , và hợp với trục phân tử một góc định phương là θ . Trước khi thực hiện phép biến đổi Fourier, cần chuyển gia tốc lưỡng cực về hệ quy chiếu phòng thí nghiệm bằng phép quay

$$A_{\parallel}(t) = A_z(t) \cos \theta + A_y(t) \sin \theta, \quad (5)$$

trong đó, $A_z(t), A_y(t)$ lần lượt là gia tốc lưỡng cực song song và vuông góc trong hệ quy chiếu gắn với phân tử

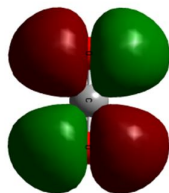
$$A_q(t) = \frac{d^2}{dt^2} \langle \Psi(\mathbf{r}, t) | q | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad q = y, z. \quad (6)$$



Hình 1. Mô hình tính toán HHG khi phân tử CO_2 tương tác với laser

3. Kết quả

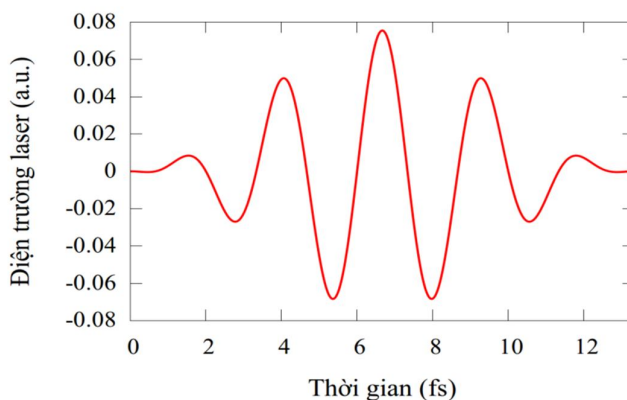
Phân tử CO_2 là phân tử thẳng, HOMO có dạng đối xứng π_g (Hình 2), khoảng cách liên hạt nhân O-O của phân tử là $R_{\text{O-O}} = 4,41$ a.u.. Với thế năng $V_C^{\text{SAE}}(\mathbf{r})$ xây dựng được, sử dụng các tham số giống như nhóm tác giả S. F. Zhao [17], chúng tôi thu được giá trị năng lượng ion hóa phân tử là $I_p = 0,55$ a.u., phù hợp tốt với [17]. Khi so sánh với giá trị thực nghiệm $I_p^{\text{exp}} = 0,506$ a.u., kết quả này có sai số tương đối là gần 8,7%. Tuy nhiên, như lưu ý của nhóm tác giả S. F. Zhao cũng như sự khảo sát của chúng tôi, sai khác này có thể giảm xuống khi thêm số hạng tương quan (correlation potential) vào $V_C^{\text{SAE}}(\mathbf{r})$ hoặc điều chỉnh hai tham số của thế LB. Tuy nhiên, trong công trình này, chúng tôi chỉ nghiên cứu HHG của phân tử khi chưa tính đến thế năng tương quan. Việc khảo sát ảnh hưởng của thế năng tương quan sẽ là hướng phát triển tiếp theo của đề tài.



Hình 2. HOMO của phân tử CO_2

a. Phổ sóng điều hòa bậc cao của phân tử CO_2

Do công trình [16] đã chỉ ra, chúng tôi sẽ sử dụng laser có cường độ $I_0 = 2 \times 10^{14}$ W/cm^2 , và các thông số khác được sử dụng như sau: Bước sóng 800 nm ($\omega_0 = 0,057$ a.u.), độ dài xung $\tau = 13$ fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15}$ s). Điện trường của laser được thể hiện trong Hình 3.



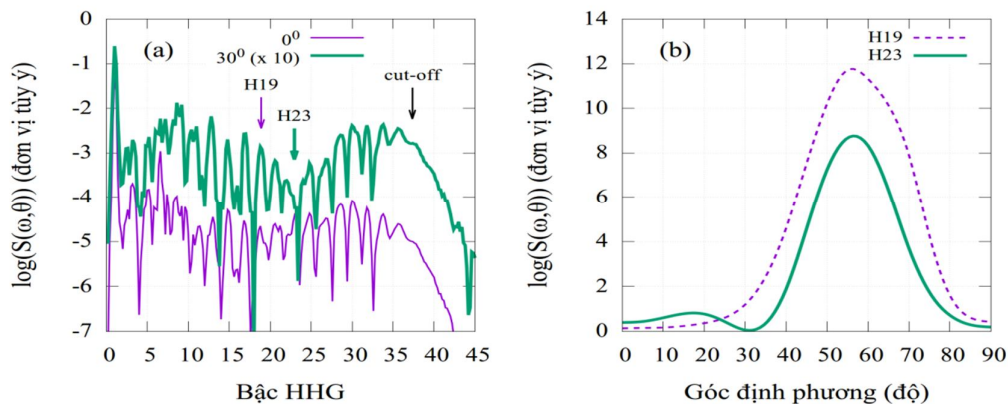
Hình 3. Điện trường của laser được sử dụng trong các tính toán HHG của phân tử CO_2

Do tính đối xứng của phân tử, chúng tôi sẽ tính toán và khảo sát HHG của phân tử CO_2 theo các góc định phương khác nhau từ $0^\circ - 90^\circ$. Để minh họa, chúng tôi biểu diễn cường độ HHG theo năng lượng (hay bậc HHG) với hai góc định phương $\theta = 0^\circ, 30^\circ$ trên Hình 4(a). Để dễ quan sát, HHG của $\theta = 30^\circ$ đã được tịnh tiến lên theo chiều dọc của hình. Các phổ HHG với các góc định phương khác đều có đặc điểm tương tự và đều có đặc điểm đặc trưng của một phổ HHG, đó là: sau khi giảm nhanh ở các bậc nhỏ, HHG trải qua miền phẳng với cường độ gần như không đổi và kết thúc miền phẳng tại điểm dừng (cut-off). Với các thông số laser nêu trên, miền phẳng HHG kết thúc ở bậc 37, phù hợp với công thức $\omega_{\text{cut-off}} = 1,32I_p + 3,17U_p \approx 37\omega_0$ của mô hình Lewenstein [13], trong đó $U_p = I_0 / (4\omega_0^2)$ là thế trọng động của electron trong trường laser. Đặc điểm đáng chú ý nhất trong các phổ HHG là sự xuất hiện của các cực tiểu cường độ, được giải thích là kết quả của quá trình giao thoa electron. Các cực tiểu này đặc trưng cho cấu trúc của từng phân tử, do đó vị trí của chúng (bậc HHG) phụ thuộc rất mạnh vào giá trị góc θ , góc đặc trưng

cho sự định phương của phân tử đó trong trường laser. Góc định phương tăng thì bậc HHG cực tiểu cũng tăng. Với các thông số laser được sử dụng trong công trình này, khi $\theta > 45^\circ$ thì các cực tiểu giao thoa không còn quan sát được trong miền phẳng nữa.

Hình 4(a) thể hiện rất rõ các cực tiểu cường độ của HHG: Tại $\theta = 0^\circ$ có cực tiểu khoảng ở bậc 19 còn với $\theta = 30^\circ$ là khoảng ở bậc 23. Kết quả này phù hợp với kết quả ở Hình 4(b). Trong Hình 4(b), chúng tôi khảo sát sự phụ thuộc của cường độ HHG bậc 19 và bậc 23 theo góc định phương, kết quả cho thấy cường độ của bậc 19 có cực tiểu quanh góc định phương $\theta \approx 0^\circ$, còn bậc 23 có cường độ cực tiểu tại $\theta = 31^\circ$. Kết quả này cũng khá phù hợp với công trình khảo sát lí thuyết [21]: Cường độ HHG của phân tử CO_2 có hai cực đại tại $\theta \approx 20 \div 25^\circ$ và $\theta \approx 60 \div 70^\circ$ và có ba cực tiểu địa phương tại: $\theta = 0; 90^\circ$ và tại góc θ xảy ra sự giao thoa electron. Tại góc $\theta = 0; 90^\circ$, cường độ HHG đạt cực tiểu có thể giải thích là do đối xứng HOMO của phân tử: với đối xứng π , xác suất ion hóa tại 0° và 90° là rất nhỏ dẫn đến cường độ HHG cũng rất nhỏ so với các góc khác. Với bậc 19 trên Hình 4(b), do cường độ của bậc này cũng cực tiểu tại 0° nên ta chỉ thấy rõ một cực đại gần góc 60° . Như vậy, để xác định chính xác góc có xảy ra hiệu ứng giao thoa electron, như sẽ trình bày trong phần sau, chúng tôi sẽ khảo sát thêm điều kiện về sự nhảy pha của HHG.

Để đánh giá độ tin cậy cũng như sự phù hợp với thực nghiệm của các kết quả thu được, chúng tôi tiến hành so sánh với các kết quả thực nghiệm cho CO_2 . Vị trí các cực tiểu cường độ trong tính toán của chúng tôi phù hợp tốt với dữ liệu thực nghiệm trong công trình [9, 22]. Cụ thể, trong công trình [9], với điều kiện định phương $\theta \approx 30^\circ$, cực tiểu giao thoa xuất hiện ở bậc 23; trong công trình [22], các tác giả quan sát được cực tiểu có năng lượng 42 ± 2 eV, còn kết quả tính toán của chúng tôi với cùng thông số như [22] là $40 \div 45$ eV. Điều này cho thấy các kết quả tính toán được có đủ độ tin cậy để tiến hành các bước khảo sát tiếp theo.



Hình 4. (a) HHG song song của phân tử CO_2 khi tương tác với laser 800 nm, cường độ $I_0 = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, $\tau = 13$ fs với các góc định phương khác nhau; (b) Sự phụ thuộc của cường độ HHG bậc 19 và bậc 23 vào góc định phương.

Với bộ dữ liệu này, dựa vào hiệu ứng giao thoa electron, chúng tôi sẽ tiến hành trích xuất khoảng cách liên hạt nhân phân tử.

b. Khoảng cách liên hạt nhân từ các cực tiểu giao thoa trong sóng điều hòa bậc cao

Như Hình 4(a) thể hiện, khi biểu diễn cường độ HHG theo năng lượng (bậc), trong phổ cường độ xuất hiện các cực tiểu. Khi góc định phương thay đổi, vị trí của các cực tiểu cũng thay đổi. Hiệu ứng này được phát hiện và giải thích bởi nhóm tác giả M. Lein [6]. Khi nghiên cứu HHG của phân tử H_2^+ và H_2 , các tác giả không những đã chỉ ra rằng các cực tiểu cường độ này đặc trưng cho từng phân tử mà còn có thể giải thích và dự đoán vị trí của các cực tiểu bằng mô hình giao thoa hai tâm.

Vì phân tử CO_2 có HOMO phản liên kết (anti-bonding) nên các cực tiểu giao thoa trong phổ HHG sẽ tuân theo công thức điều kiện cực tiểu của giao thoa hai nguồn điểm:

$$R \cos \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3... \quad (7)$$

Trong công thức trên, R là khoảng cách liên hạt nhân phân tử; n là thứ tự của các cực tiểu cường độ, với laser trong công trình này, HHG chỉ có một cực tiểu trong miền phẳng ứng với $n = 1$; còn λ là bước sóng de Broglie của electron tái kết hợp

$$\lambda = 2\pi / k, \quad (8)$$

với k là độ lớn của vector sóng. Độ lớn của vector sóng liên hệ với năng lượng photon ω phát ra thông qua hệ thức tán sắc:

$$k = \sqrt{2(\omega - \delta I_p)}, \quad (9)$$

với δ bằng 0 hoặc 1 tương ứng với hai bức tranh vật lý khác nhau khi electron trở về tái kết hợp với ion bia. Khi electron quay về tái kết hợp tại bờ thế năng sẽ ứng với $\delta = 1$, còn nếu sự tái kết hợp ở đáy của hố thế thì electron sẽ chịu sự gia tốc của thế năng Coulomb ứng với $\delta = 0$. Việc có hay không có I_p trong hệ thức tán sắc đã được thảo luận trong nhiều công trình, trong đó, các tác giả [23] đã chỉ ra rằng với những bậc HHG nhỏ, bước sóng electron tuân theo hệ thức ứng với $\delta = 0$; còn ở những bậc HHG lớn ứng với $\delta = 1$. Trong công trình này, chúng tôi sử dụng hệ thức tán sắc với $\delta = 0$, kết hợp với công thức (8) để xác định bước sóng electron tái kết hợp tương ứng với bậc của cực tiểu giao thoa trong phổ HHG.

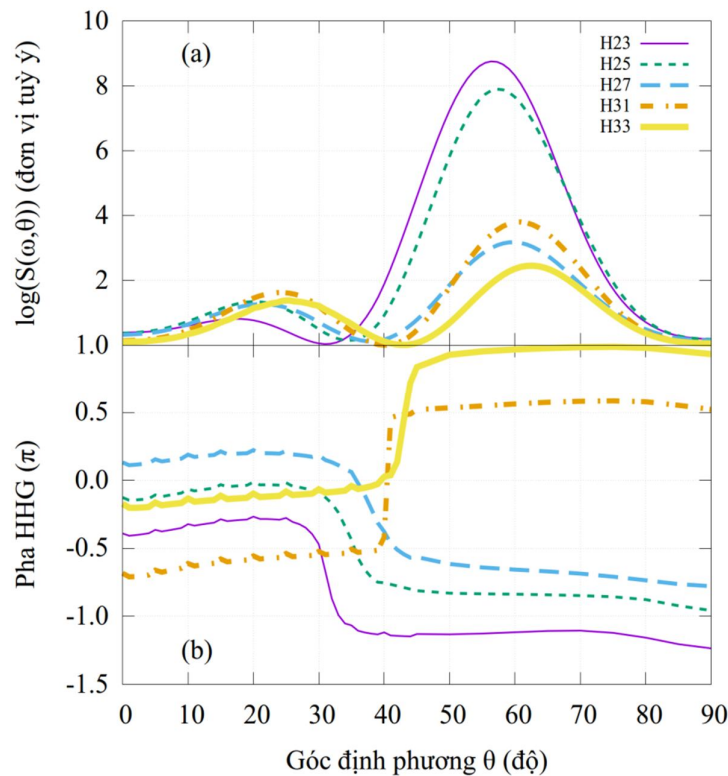
Như vậy, với một góc định phương θ cho trước, nếu xác định được bậc HHG cực tiểu ω_{\min} , thì có thể thu được giá trị khoảng cách liên hạt nhân của phân tử, nhờ công thức (7), cụ thể như sau

$$R_{\square}^* = \frac{2\pi}{\cos \theta \sqrt{2\omega_{\min}}}.$$

Tuy nhiên, để thu được kết quả chính xác hơn, thay vì cố định θ và tìm ω_{\min} , chúng tôi sẽ cố định ω và xác định giá trị góc tới hạn θ_c , tại đó cường độ HHG là cực tiểu kèm với sự nhảy pha HHG, như công trình [6, 7] đã chỉ ra.

Bằng cách khảo sát cường độ và pha của tất cả các bậc HHG vào góc định phương, chúng tôi xác định được các bậc xảy ra hiệu ứng giao thoa electron và giá trị của các góc tới hạn θ_c tương ứng, thể hiện trên Hình 5.

Hình 5(a) và 5(b) lần lượt là kết quả khảo sự phụ thuộc của cường độ và pha của các bậc HHG khác nhau vào góc định phương. Sự khảo sát như trong Hình 5(a) sẽ giúp xác định giá trị góc định phương mà tại đó cường độ HHG là cực tiểu. Sau đó, để xác định giá trị góc tới hạn có xảy ra hiệu ứng giao thoa electron θ_c , chúng tôi khảo sát sự thay đổi pha của các bậc HHG theo góc định phương, tại giá trị góc nào có sự nhảy pha gần π radian thì giá trị đó chính là θ_c cần tìm. Hình 5 thể hiện rất rõ sự nhảy pha HHG quanh vị trí góc mà tại đó cường độ HHG là cực tiểu.



Hình 5. (a) Sự phụ thuộc của cường độ HHG;
(b) Sự phụ thuộc của pha HHG vào góc định phương

Từ kết quả khảo sát này, giá trị khoảng cách liên hạt nhân của phân tử CO₂ từ hiệu ứng giao thoa electron được trình bày trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Khoảng cách liên hạt nhân O-O của phân tử CO₂ từ HHG song song

Bậc (ω_0)	Góc tới hạn θ_c (độ)	R_{\square}^* (a.u.)	Sai số (%)
23	31	4.53	2.72
25	35	4.54	2.95
27	38	4.54	1.63
31	40	4.43	0.45
33	43	4.43	0.45
Trung bình		4.49	1.90
Độ lệch chuẩn (a.u.)		0.05	

Giá trị trung bình của khoảng cách liên hạt nhân O-O khi trích xuất từ các cực tiểu giao thoa là $\bar{R}^* = 4,49 \pm 0,06$ a.u. với sai số tương đối so với giá trị thực nghiệm là 1.90%. Đây là thông tin cấu trúc động của phân tử, do laser được sử dụng có bước sóng ngắn 800 nm nên độ phân giải thời gian rất nhỏ, vào cỡ 2.7 fs.

So với giá trị thu được từ cực tiểu giao thoa [12], mô phỏng từ mô hình ba bước Lewenstein, kết quả trong công trình này gần với giá trị thực nghiệm hơn và sai số cũng nhỏ hơn. Tuy nhiên, trong công trình [12], ngoài sử dụng cực tiểu giao thoa, chúng tôi còn tiến hành thu nhận thông tin cấu trúc phân tử từ moment lưỡng cực dịch chuyển với độ chính xác rất cao, sai số khoảng 1% khi kết hợp cả hai thành phần moment lưỡng cực. Đây sẽ là hướng phát triển tiếp theo của công trình này trong thời gian tới.

4. Kết luận

Trong công trình này, sử dụng gần đúng một electron kết hợp với phương pháp giải TDSE, chúng tôi đã mô phỏng HHG của phân tử CO₂ khi tương tác với laser 800 nm, cường độ 2×10^{14} W/cm². Cực tiểu cường độ trong phổ HHG ứng với một góc định phương cụ thể cũng như sự nhảy pha xung quanh góc tới hạn cũng được quan sát trong phổ HHG. Các kết quả này phù hợp với công trình thực nghiệm và lí thuyết khác đã công bố. Sử dụng hiệu ứng giao thoa này, chúng tôi đã trích xuất khoảng cách liên hạt nhân của phân tử CO₂ với độ chính xác cao, sai số dưới 2%. Phương pháp này có thể được áp dụng cho các phân tử thẳng khác như N₂, O₂, CO.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2014.44 và bởi Trường Đại học Sư phạm TPHCM trong đề tài cấp Cơ sở 2016 mã số CS2016.19.08.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Chou Y., Li P.-C., Ho T.-S., and Chu S.-I., “Optimal control of high-order harmonics for the generation of an isolated ultrashort attosecond pulse with two-color midinfrared laser fields,” *Phys. Rev. A* **91**, pp. 063408-5, 2015.
- [2] Wörner H. J., Bertrand J. B., Kartashov D. V., Corkum P. B. and Villeneuve D. M., “Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry,” *Nature* **466**, pp. 604-607, 2010.
- [3] Baker S., Robinson J. S., Haworth C. A., Teng H., Smith R. A., Chirilă C. C., Lein M., Tisch J. W. G., and Marangos J. P., “Probing proton dynamics in molecules on an attosecond timescale,” *Science* **312**, pp. 424-427, 2006.
- [4] Shafir D., Soifer H., Bruner B.D., Dagan M., Mairesse Y., Patchkovskii S., Ivanov M.Yu., Smirnova O., Dudovich N., “Resolving the time when an electron exits a tunnelling barrier,” *Nature* **484**, pp. 343-346, 2012.
- [5] Itatani J., Levesque J., Zeidler D., Hiromichi Niikura, Pépin H., Kieffer J. C., Corkum P. B., and Villeneuve D. M., “Tomographic imaging of molecular orbitals,” *Nature* **432**, pp. 867-871, 2004.
- [6] Lein M., Hay N., Velotta R., Marangos J. P., and Knight P. L., “Interference effects in high-order harmonic generation with molecules,” *Phys. Rev. A* **66**, pp. 023805-6, 2002.
- [7] Kanai T., Takahashi E. J., Nabekawa Y., and Midorikawa K., “Observing molecular structures by using high-order harmonic generation in mixed gases,” *Phys. Rev. A* **77**, pp. 041402-4, 2008.
- [8] Gühr M., McFarland B. K., Farrell J. P., and Bucksbaum P. H., “High harmonic generation for N₂ and CO₂ beyond the two-point model,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40**, pp. 3745-3755, 2007.
- [9] Kanai T., Minemoto S., and Sakai H., “Quantum interference during high-order harmonic generation from aligned molecules,” *Nature* **435**, pp. 470-474, 2005.
- [10] Vozzi C., Calegari F., Benedetti E., Caumes J.-P., Sansone G., Stagira S., and Nisoli M., “Controlling two-center interference in molecular high harmonic generation,” *Phys. Rev. Lett.* **95**, pp. 153902-4, 2005.
- [11] Smirnova O., Mairesse Y., Patchkovskii S., Dudovich N., Villeneuve D. M., Corkum P. B., and Misha Yu. Ivanov, “High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules,” *Nature* **460**, pp. 972-977, 2009.
- [12] Le C.-T., Hoang V.-H., Le V.-H., “Retrieval of interatomic separation from high-order harmonic spectra using the electron interference effect,” *Mater. Trans.* **56**, pp. 1441-1444, 2015.
- [13] Lewenstein M., Balcou Ph., Ivanov M. Yu., L’Huillier A., and Corkum P. B., “Theory of high-harmonic generation by low frequency laser fields,” *Phys. Rev. A* **49**, pp. 2117-2132, 1994.
- [14] Castro, A., Appel, H., Oliveira, M., Rozzi, C. A., Andrade, X., Lorenzen, F., Marques, M. A. L., Gross, E. K. U. and Rubio, A., “Octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory,” *Phys. Status Solidi B*, **243**, pp. 2465-2488, 2006.

- [15] Caillat J., Zanghellini J., Kitzler M., Koch O., Kreuzer W., Scrinzi A., “Correlated multielectron systems in strong laser fields: A multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock approach,” *Phys. Rev. A* **71**, pp. 012712-13, 2005.
- [16] Fowe E. P. and Bandrauk A. D., “Nonlinear time-dependent density-functional-theory study of ionization and harmonic generation on CO₂ by ultrashort intense laser pulses: Orientational effects,” *Phys. Rev. A* **81**, pp. 023411-8, 2010.
- [17] Abu-samha M. and Madsen L. B., “Single-active-electron potentials for molecules in intense laser fields,” *Phys. Rev. A* **81**, pp. 033416-6, 2010; Zhao S. F., Jin C., Le A.-T., C. D. Lin, “Determination of structure parameters in strong-field tunneling ionization theory of molecules,” *Phys. Rev. A* **81**, pp. 033423-11, 2010.
- [18] Bandrauk A. D. and Shen H., “Exponential split operator methods for solving coupled time-dependent Schrödinger equations,” *J. Chem. Phys.* **99**, pp. 1185-1193, 1993.
- [19] Hoàng V. H., “Xác suất ion hóa của mô hình phân tử phân cực trong trường laser,” *Tạp chí Khoa học – Trường Đại học Sư phạm TPHCM*, **12**(78), pp. 56-66, 2015.
- [20] Bachau H., Cormier E., Decleva P., Hansen J. E. and Martín F., “Applications of B-splines in atomic and molecular physics,” *Rep. Prog. Phys.* **64**, pp. 1815-1942, 2001.
- [21] Le A.-T., Lucchese R. R., Tonzani S., Morishita T., and Lin C. D., “Quantitative rescattering theory for high-order harmonic generation from molecules,” *Phys. Rev. A* **80**, pp. 013401-23, 2009.
- [22] Wörner H. J., Bertrand J. B., Hockett P., Corkum P. B., and Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **104**, pp. 233904-4, 2010.
- [23] Zhou X., Lock R., Li W., Wagner N., Murnane M. M., and Kapteyn H. C., “Molecular recollision interferometry in high harmonic generation,” *Phys. Rev. Lett.* **100**, pp. 073902-4, 2008.