

تولید تپ آتوتانیه از برهم کنش مولکول برومین با میدان لیزر ترکیبی از دو تپ قطبش دایروی تک رنگی - سه رنگی

الناز ایرانی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس

پست الکترونیکی: e.irani@modares.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۵/۲۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۰۳/۲۶)

چکیده

در این مقاله تولید هماهنگ مراتب بالا از مولکول سنگین برومین با کمترین احتمال یونش در راستای محور مولکولی با استفاده از میدان دایروی چرخشی شامل ترکیبی از دو تپ قطبش دایروی تک رنگی ω و سه رنگی 3ω مورد بررسی قرار می گیرد. این میدان دارای تقارن دینامیکی است که می تواند با تقارن بیرونی ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، منطبق شده و برای بررسی تقارن مولکولی مورد استفاده قرار گیرد. بدین منظور محاسبه دقیق سه بعدی دینامیک مولکولی از طریق نظریه تابعی چگالی وابسته زمانی برای یافتن محدوده هماهنگ وسیع با بازده بالا در نظر گرفته شده است. نتایج نشان می دهد که تپ آتوتانیه با طول تپ ۳۴۹ آتوتانیه به دست می آید که از برهم نهی بهینه چندین هماهنگ مطلوب حاصل شده است. علاوه بر این، به منظور بررسی رفتار چگالی الکترون های باز ترکیب شده، تحلیل بسامد زمانی گابور مورد استفاده قرار می گیرد. این پژوهش یک راه بالقوه برای تولید تپ آتوتانیه منفرد فراهم می سازد.

واژه های کلیدی: تپ آتوتانیه، مولکول برومین، طیف هماهنگ مراتب بالا، روش تابعی چگالی وابسته زمانی

۱. مقدمه

تحولات برهم کنش بسیار محدود است که امکان مطالعه تمام دستگاه ها به دلیل عدم توانایی کافی در فناوری تولید لیزرهای تپ کوتاه آتوتانیه و کوک پذیر برای دستگاه های متفاوت امکان پذیر نیست. بنابراین امروزه دانش آتوتانیه به عنوان یک رشته جذاب و کاربردی در حوزه فیزیک و شیمی برای ردیابی و کنترل دینامیکی الکترون در مقیاس زمان واقعی در دو دهه اخیر به شدت مورد توجه بوده است. یکی از روش های نوین و کارآمد برای تولید تپ های بسیار کوتاه آتوتانیه در محدوده طول

مطالعه دینامیک فوق سریع برهم کنش لیزر با مولکول ها در ابعاد اتمی و ریز اتمی و فرایندهای منتج از آن به دلیل عدم وجود ابزارهای شناسایی و اندازه گیری دقیق برخط، بسیار پیچیده و غیرقابل پیش بینی است که امکان مشاهده، کنترل و هدایت دستگاه برهم کنش بسیار مشکل است. در واقع در دستگاه برهم کنش مربوطه، تحولات ابتدا و انتهای فرایند مشخص است اما به دلیل فوق سریع بودن فرایند برهم کنش، شناخت کامل

ساختار مولکولی در واکنش‌های شیمیایی در مقیاس زمانی واقعی (آتوئانه) توسعه یافته‌اند [۱۲]. کرکوم و همکاران روش تداخل‌سنجی هماهنگی را برای مطالعه دینامیک چند الکترونی ارائه دادند [۱۳]. اخیراً در سال ۲۰۱۵ محققانی از دانشگاه کلرادو آمریکا برای اولین بار به طور تجربی با به کار بردن دو میدان لیزری که به طور ناهمسو دارای چرخش بوده و به صورت دایروی قطبیده شده بودند توانستند هماهنگ‌های مرتبه بالا را برای اتم‌های گازی به دست آورند [۱۴ و ۱۵]. گروه دورنی به همراه همکاران در سال ۲۰۱۷ نیز اثر قطبش تپ لیزر در تولید تپ آتوئانه قطبیده را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۱۶]. با وجود مطالعات وسیعی در زمینه علم آتوئانه، اما محدودیت‌های زیادی از قبیل شدت پایین تپ تولیدی، عدم امکان تولید تپ آتوئانه در طول موج‌های بسیار کوتاه و عدم تولید طیف پهن هماهنگ بالا، ضرورت مطالعه در این حوزه بسیار کاربردی و آینده‌دار را فراهم می‌سازد که با توسعه این علم مربوطه تصویر برداری و آنالیز دینامیک مولکولی، دینامیک الکترونی و کنترل فرایند برهم‌کنش در جهت مطلوب در موقعیت و زمان واقعی دستگاه را امکان‌پذیر می‌سازد.

در این مقاله با طراحی تپ ترکیبی از دو تپ قطبش دایروی تک‌رنگی ω و سه‌رنگی 3ω ، منطبق با شکل بیرونی‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) مولکول برومین به بررسی کامل دینامیک مولکول در برهم‌کنش با لیزر فمتوئانه با روش تابعی چگالی الکترونی وابسته زمانی پرداخته می‌شود. از تحلیل برهم‌کنش مربوطه، طیف هماهنگ مراتب بالا و از برهم‌نهی هماهنگ‌ها تپ بسیار کوتاه آتوئانه در محدوده طول موج بسیار کوتاه حاصل می‌شود. همچنین از طریق تحلیل رفتار زمانی-بسامدی طیف هماهنگ‌های منتج، مسیر کوانتومی حرکت الکترون‌ها مطالعه می‌شود که الکترون‌ها در دو مسیر کوتاه و بلند شتاب می‌یابند. نتایج نشان می‌دهد که با کنترل برهم‌نهی هماهنگ‌های مراتب بالای تولید شده در ناحیه قطع و مجاورت آن می‌توان به تپ آتوئانه منفرد با پهنای زمانی ۳۴۹ آتوئانه و شدت $10^9 \times 2/66$ وات بر سانتی‌متر مربع دست یافت که دارای $10^5 \times 7/98$ برابر شدت تپ ورودی است.

موجی بسیار کوتاه فرابنفش دور و پرتوی ایکس نرم، برهم‌کنش غیرخطی لیزر پرشدت فمتوئانه با اتم‌ها، مولکول‌ها و جامدات و تولید طیفی از هماهنگ‌های مراتب بالا است که با ثبت اطلاعات دستگاه برهم‌کنش در فوتون ساطع شده در تصویربرداری و کاوش از پدیده‌های در ابعاد اتمی بسیار کاربردی بوده و به دلیل ایجاد امواج الکترونی بازبرخورد پهن، اطلاعات از ترازهای الکترونی، دینامیک مولکولی و الکترونی را با دقت بالا ثبت می‌کند. در این راستا با توسعه لیزرهای پرشدت فمتوئانه در دهه ۸۰ میلادی، با شدت‌هایی در محدوده 10^{14} تا 10^{16} وات بر سانتی‌متر مربع، برای اولین بار در اثر برهم‌کنش این نوع لیزرها با اتم‌های گازی، نوع جدیدی از تبدیل بسامد برای رسیدن به طول موج‌های بسیار کوتاه به نام فرایند هماهنگ‌های مراتب بالا در سال ۱۹۸۷ به وجود آمد که در آن بسامد جدید چند برابر بسامد لیزر به کار رفته می‌شود [۱]. در سال ۱۹۹۳ مدلی سه‌مرحله‌ای به صورت نظری برای بررسی سازوکار چگونگی تولید هماهنگ‌های مرتبه بالا انجام پذیرفت [۲] و سرانجام با برهم‌نهی هماهنگ‌های مرتبه بالای تولید شده به وسیله اتم‌های گازی، برای اولین بار تپ‌های همدوس فوق کوتاه آتوئانه تولید شد [۳ و ۴]. سپس تولید هماهنگ‌های مراتب بالا از اتم‌ها به مولکول‌ها توسعه یافت. اما تولید هماهنگ‌های مراتب بالا در مولکول‌ها به علت وجود درجات آزادی بیشتر نسبت به اتم‌های گازی و همچنین درجات آزادی هسته‌ای و جهت‌گیری مولکول در حضور میدان‌های قوی، پیچیده‌تر از اتم‌ها است و سازوکار آن همچنان کامل شناخته شده نیست [۵ و ۶]. با این وجود هماهنگ‌های مرتبه بالا در مولکول‌ها بسیار کاراتر از اتم‌ها هستند [۷] و کاربردهای گسترده‌ای در طیف‌سنجی مولکولی دارد [۸ و ۹]. ایتاتانی و همکاران وابستگی بهره هماهنگ‌های مرتبه بالا در مولکول‌ها را با بررسی جهت‌گیری مولکول نیتروژن در میدان لیزری مطالعه کردند [۱۰]. ژانگ و همکاران اثر جهت‌گیری مولکول مونوکسید کربن را بر روی هماهنگ‌های مرتبه بالا را مطالعه کردند [۱۱]. هماهنگ‌های مراتب بالا در مولکول‌ها اکنون به عنوان ابزاری برای ردیابی و دینامیک الکترون و کنترل

۲. مدل و روش محاسباتی

شبیه‌سازی برهم‌کنش مولکول برومین با لیزر فمتوثانیه و محاسبات سه‌بعدی دینامیک مولکولی با روش تابعی چگالی وابسته زمانی (TDDFT) انجام می‌شود. بدین منظور، ابتدا حالت پایه مولکول برومین از طریق معادله کوهن-شم به دست می‌آید. سپس به دلیل تابعیت زمانی تپ لیزر، برای یافتن تحلیل دینامیک برهم‌کنش تپ لیزر با مولکول، معادله کوهن-شم وابسته به زمان (TD-KS) حل می‌شود [۱۷]. معادله TD-KS که یک معادله شبه شرودینگر است که به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{Ksh}}(\mathbf{r}, t) \right\} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t) \\ = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{nc}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \right\} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

که در آن $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ تابع موجی است که نشان دهنده اوربیتال کوهن-شم است. همه روابط در واحد اتمی تعریف می‌شوند. $V_{\text{nc}}(\mathbf{r})$ مربوط به انرژی پتانسیل جاذبه هسته-الکترون، $V_H(\mathbf{r}, t)$ پتانسیل هارتری شامل اثر دافعه بین الکترونی، $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t)$ پتانسیل تبدالی-همبستگی نیز شامل اثرات کوانتومی بین الکترون‌ها و به ویژه مسئول رعایت اصل طرد پائولی و ویژگی فرمیونی آنهاست [۱۸]. در شبیه‌سازی مربوطه بهترین پتانسیل تبدالی-همبستگی تقریبی چگالی محلی اصلاح شده با اثرات خود تعامل (SICLDA) از طریق بهینه‌سازی دستگاه با پتانسیل تبدالی-همبستگی‌های مختلف حاصل و محاسبات مربوطه انجام شده است [۱۹]. همچنین $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ پتانسیل خارجی ناشی از برهم‌کنش دستگاه بر پایه اوربیتال‌های کوهن-شم مطابق زیر

توصیف می‌شود:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N\sigma} \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

این بخش از محاسبات با استفاده از نرم‌افزار اختاپوس که بسیار توانمند برای انجام شبیه‌سازی مولکولی بر پایه TD-DFT است، انجام شده است که بر پایه زمان و مکان واقعی است [۲۰]. بنابراین،

طیف هماهنگ‌های مراتب بالا در هر لحظه و مکان با توجه به دسترسی به اطلاعات تغییرات زمانی ممان دوقطبی و مشتقات آن حاصل و ثبت می‌شود که با رابطه زیر مشخص می‌شود.

$$d(t) = \langle \Psi(t) | r(t) | \Psi(t) \rangle, \\ \dot{d}(t) = \langle \Psi(t) | \dot{r}(t) | \Psi(t) \rangle, \\ \ddot{d}(t) = \langle \Psi(t) | \ddot{r}(t) | \Psi(t) \rangle. \quad (3)$$

در واقع طیف هماهنگ‌های مرتبه بالا با تبدیل فوریه شتاب ممان دوقطبی در فضای بسامدی طبق رابطه زیر به دست می‌آید:

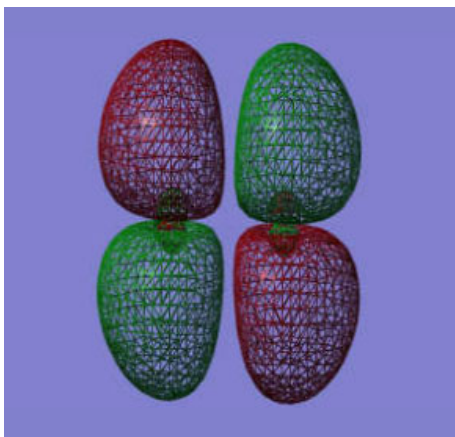
$$H_{XUV}(\omega) = \left| \frac{1}{T_{\text{tot}}} \int_0^{T_{\text{tot}}} \langle \ddot{d}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \right|^2, \quad (4)$$

در رابطه فوق $\langle \ddot{d}(t) \rangle$ شتاب ممان دوقطبی است و انتگرال در کل زمان فرایند گرفته شده است.

در نهایت با برهم‌نهی تعداد مناسبی از هماهنگ‌های هم شدت و هم‌فاز در نواحی نزدیک به بسامد قطع (cut-off) می‌توان تپ آتوتانیه با مقطع زمانی زیر را به دست آورد [۲۱]:

$$I(t) = \left| \sum_q a_q e^{iq\omega t} \right|^2, \quad a_q = \int \langle \ddot{d}(t) \rangle e^{-iq\omega t} dt, \quad (5)$$

که در آن q مرتبه هماهنگ‌های برهم‌نهی شده است. در این پژوهش برای میدان اندرکنشی نیز تپ ترکیبی از دو لیزر تیتانیم-سفایر هم شدت، دارای پهنای زمانی یکسان با طول موج اصلی و هماهنگ سوم ۸۰۰ نانومتر و ۲۶۶ نانومتر، هر دو دارای شدت 3×10^{14} وات بر سانتی‌متر مربع، دوام تپ ۸ فمتوثانیه (T_{tot}) و تابع پوش $\sin^2(\pi t/T_{\text{tot}})$ طراحی شده است که دارای قطبش دایروی هستند که در دو جهت راست‌گرد و چپ‌گرد چرخیده و شکل چهارگلبگی تشکیل داده که با تنظیم فاز پوش حامل نیز کاملاً منطبق با بیرونی‌ترین اوربیتال اشغال شده مولکول برومین هست. در واقع راستای قطبش میدان چهارگلبگی در راستای مختصات X و Z کاملاً با جهت‌گیری اوربیتال بیرونی پی مولکول برومین منطبق است که منجر به بالا بردن احتمال یونش می‌شود که اولین عامل مؤثر در بالا بردن بازده هماهنگ‌های مراتب بالای منتج است. با توجه به این که شکل اوربیتال مولکول برومین در راستای محور مولکولی دارای صفحه نودال یا به اصطلاح دارای صفحه گرهی دربرگیرنده محور پیوند مولکولی است و چگالی



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمایش بیرونی ترین اوربیتال اشغال شده مولکولی (HOMO) مولکول برومین.

۳. بحث و نتایج

به منظور آنالیز ساختار الکترونی و دینامیک مولکولی، نیاز به طراحی تپ لیزری است که در برهم کنش با مولکول برومین منجر به ایجاد محدوده طیفی وسیع هماهنگ مراتب بالا و تپ کوتاه تمیز آتوتانیه شود. بدین منظور بایستی نرخ یونش مطلوب و هماهنگ های مراتب بالای هم فاز ایجاد شود. همچنین بتواند اطلاعات ساختاری اوربیتال مولکولی را نیز نمایش دهد. بدین منظور تپ لیزری طراحی شده است که دارای تقارن زاویه ای منطبق با تقارن بیرونی ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده پی بوده و برای بررسی تقارن مولکولی نیز مورد استفاده قرار گیرد. همچنین بالاترین نرخ یونش را خواهد داشت. تعداد هماهنگ های تولید شده بیشتری هم فاز بوده و تپ آتوتانیه تولید شده خروجی نیز دارای تنظیم پذیری قطبش خواهد بود. بدین منظور ابتدا با نرم افزار گاوسین شکل HOMO با انتخاب مجموعه پایه cc-pVQZ و ملاحظه مقدار بار صفر و اسپین حالت تکتابی به دست می آید [۲۴] که در شکل نمایش داده شده است.

سپس متناسب با جهت گیری فضایی اوربیتال مربوطه، تپ طراحی شده به صورت دو تپ ترکیبی تیتانیم-سفایر با طول موج اصلی ۸۰۰ نانومتر و هماهنگ سوم آن ۲۶۶ نانومتر با اختلاف فاز ۴۵ درجه نسبت به هماهنگ اصلی، قطبش دایروی ($\epsilon_i = 1/2$)، شدت هر دو تپ 3×10^{14} وات بر سانتی متر

الکترونی پایینی دارد از این رو در صورت استفاده از میدان لیزر با قطبش خطی در راستای محور مولکولی، کمترین احتمال یونش حاصل می شود که بازده هماهنگ های منتج و تپ آتوتانیه تولید شده را کاهش می دهد. بنابراین تپ لیزر طراحی شده با شکل چهارگلبگی برای بالا بردن نرخ یونش و تولید لیزر آتوتانیه پر شدت بسیار کارآمد است. مدل حاکم بر فرایند تشکیل هماهنگ های مراتب بالا، مدل توسعه یافته کرکوم با دیدگاه کوانتومی است که طبق این مدل فرایند تشکیل هماهنگ های مراتب بالا از باز ترکیب الکترون یونیده با یون والد خود در میدان لیزر شکل می گیرد. بر این اساس نخست الکترون به روش تونل زنی تحت تأثیر میدان لیزر یونیده می شود سپس در جهت قطبش میدان لیزر شتاب گرفته و با تغییر جهت میدان لیزر، الکترون به سمت یون والد شتاب می گیرد. این الکترون با یون والد برخورد کرده و باز ترکیب می شود و انرژی حاصل از این باز ترکیب که برابر است با انرژی جنبشی الکترون در زمان برخورد به علاوه انرژی پتانسیل یونش، به صورت فوتون های پراثری گسیل می شود. در اینجا از اثرات انتشاری صرف نظر می کنیم و فقط بحث برهم کنش تپ لیزری با یک مولکول را مد نظر داریم. فرایند سه مرحله ای کرکوم، در هر نیم دوره اپتیکی رخ می دهد و طیف نهایی هماهنگ های مراتب بالا از مجموع این رخدادها در کل فرایند دستگاه به دست می آید. میدان لیزر ترکیبی از دو تپ بیضوی چرخشی تک رنگی - سه رنگی نیز به صورت زیر تعریف می شود:

$$E(t) = \sum_{i=1,2} \frac{f(t)E_i}{\sqrt{1+\epsilon_i^2}} [\cos(\omega t)e_z + \epsilon_i \sin(\omega t)e_x], \quad (6)$$

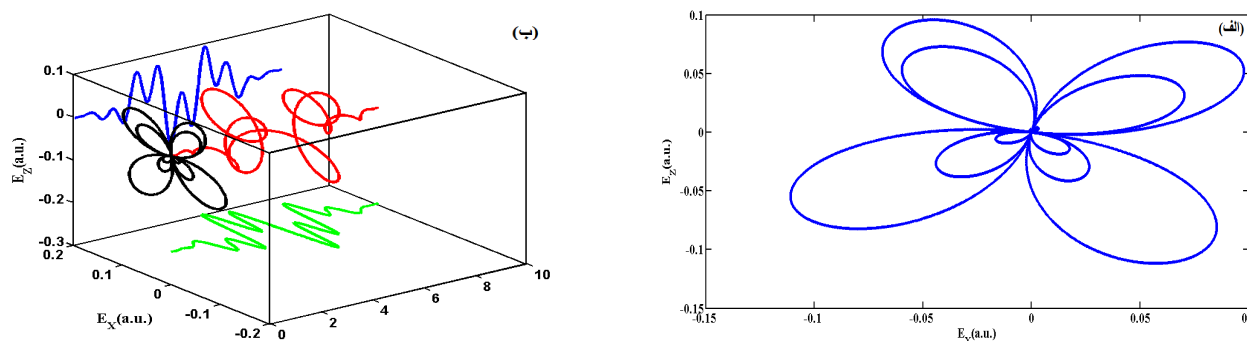
که ϵ_i پارامتر وابسته به بیضوی قطبش است [۲۲].

همچنین ساختار طیفی و زمانی هماهنگ های مراتب بالای مولکولی توسط تبدیل گابور از شتاب دو قطبی انجام می شود [۲۳]:

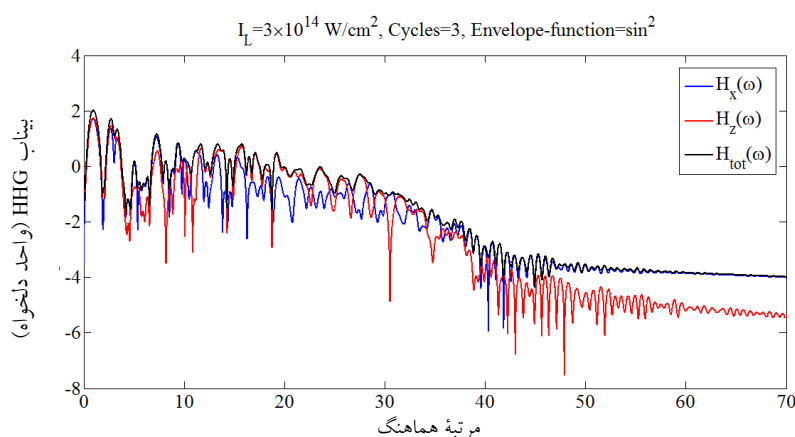
$$A(t, \omega) = \int \langle \ddot{d}(t') \rangle W(\omega, t, t') dt', \quad (7)$$

در این رابطه $W(\omega, t, t')$ تابع پنجره نوسانی وابسته به بسامد برای گسیل هماهنگ از رابطه زیر داده می شود:

$$W(\omega, t, t') = \exp(i\omega t') \exp\left(\frac{-(t-t')^2}{\tau_0^2}\right), \quad (8)$$



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمایش تپ ترکیبی از دو تپ دایروی چرخشی تک‌رنگی و سه‌رنگی در دو راستای x و z (الف) نمایش دوبعدی، (ب) نمایش سه‌بعدی ترکیب ۲ تپی به صورت تابعی از زمان.



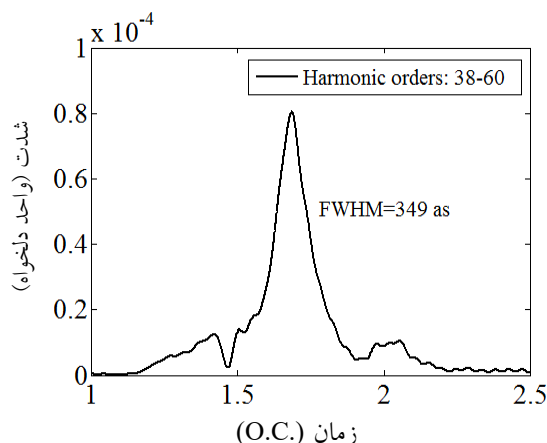
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف هماهنگ‌های مرتبه بالای منتج از برهم‌کنش مولکول برومین با تپ فمتوثانیه چهارگلبگی طراحی شده در دو راستای جداگانه X و Z و اندازه کل آن نیز به صورت طیف کل.

پاندروماتیو است که از حدود هماهنگ هشتم تا سی سوم ادامه دارد. در این ناحیه شدت‌ها تقریباً هم‌مرتبه هستند و اصطلاحاً به این ناحیه سطح صاف^۱ می‌گویند و کوک‌پذیری تپ خروجی تحت تأثیر این ناحیه است. مطابق شکل، هماهنگ ۳۳ به عنوان بسامد قطع و از هماهنگ سی و سوم تا چهل و دوم ناحیه قطع است که این هماهنگ‌ها دارای بالاترین انرژی جنبشی الکترونی هستند. از هماهنگ چهل و دو به بعد شدت همواره مقدار بسیار کمی را دارا است. شدت هماهنگ‌ها در راستای Z به مقدار جزئی بیشتر از راستای X است که با توجه به جهت‌گیری مولکولی در راستای Z نشان می‌دهد که در فرایند حاکم احتمال حضور بسیار کم و نقش جزئی الکترون‌های موجود از اوربیتال‌های داخلی‌تر در نرخ یونش و بازترکیب نیز وجود دارد. در واقع اگر

مربع و زمان کل تپ ۳ چرخه اپتیکی فرض شده است که به صورت زیر در دو بعد و سه بعد نمایش داده می‌شود.

حال با اعمال ضرایب تپ لیزر طراحی شده، به دنبال تحلیل طیف هماهنگ‌های مراتب بالای منتج از برهم‌کنش تپ مذکور با مولکول برومین هستیم که طیف مربوطه طبق رابطه (۴) حاصل می‌شود و در شکل ۳ در دو راستای X و Z به صورت جداگانه و اندازه کل آن نیز به صورت طیف کل نمایش داده شده است. از مقایسه طیف کلی منتج با رابطه (۵) می‌توان آن را در سه مقطع بررسی کرد. نخست هماهنگ‌های مراتب پایین‌تر که میانگین شدت نسبتاً بالایی دارند و ناشی از بازگشت الکترون‌های برانگیخته (یا یونش یافته) به روش چند فوتونی است. انرژی یونش (I_p) برای مولکول برومین ۱۰٫۵۵ الکترون ولت است [۲۵]. مقطع بعدی، هماهنگ‌های تولید شده مربوط به انرژی

۱. Plateau



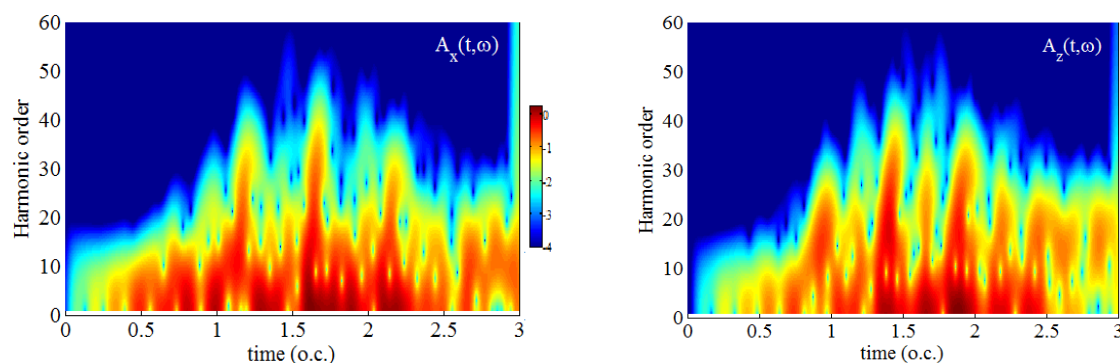
شکل ۴. تپ فوق کوتاه حاصل از برهم‌نهی هماهنگ‌های ۳۸ تا ۶۰ ام که منجر به پهنای زمانی تپ ۳۴۹ آتوثانیه شده است.

قابل مقایسه می‌شوند و حرکت الکترون در جهت انتشار میدان لیزر قابل ملاحظه می‌شود به طوری که به دلیل افزایش سرعت نسبی الکترون احتمال بازگشت و بازترکیب با هسته برای تولید هماهنگ‌های مراتب بالا کاهش می‌یابد. از برهم‌نهی تعداد مناسبی از هماهنگ‌های تولید شده در ناحیه قطع و همسایگی آن که تقریباً هم‌فاز هستند (هماهنگ‌های ۶۰-۳۸)، مطابق رابطه (۵)، تپ آتوثانیه خروجی به دست آمده است که در شکل ۴ نمایش داده شده است. پهنای زمانی تپ حاصل در حدود ۳۴۹ آتوثانیه که طول موج مرکزی آن در محدوده بسامدی UV تا XUV پهن شده است و دارای شدت 2.66×10^9 وات بر سانتی‌متر مربع است. در واقع شدت تپ لیزر آتوثانیه منتج 7.98×10^{-5} برابر شدت ورودی لیزر فمتوثانیه است.

مطالعه طیف هماهنگ منتج به طور مشهود امکان مطالعه دینامیک فرایند را نمی‌دهد و فقط تحلیل بسامدی فرایند را نتیجه می‌دهد. برای یافتن اطلاعات از دینامیک فرایند، حرکت الکترون‌ها و رفتار دینامیکی طیف منتج از تحلیل زمانی- بسامدی گابور با استفاده از رابطه‌های (۷) و (۸) استفاده می‌شود که می‌توان از آن اطلاعات بیشتری از جمله لحظه بازترکیب هماهنگ‌های مختلف و نوع مسیر حرکت الکترون‌ها را تحلیل کرد. این روش در واقع با انتگرال‌گیری شبه فوریه‌ای از شتاب ممان دوقطبی حاصل می‌شود که به صورت تابعی از بسامد و زمان است. شکل زیر تحلیل بسامدی- زمانی طیف منتج از برهم‌کنش مولکول برومین با تپ طراحی شده در دو راستای X

الکترون‌های داخلی‌تر در یونش نقش داشته باشند یونش مراتب بالاتر مطرح شده و منجر به افزایش بسامد قطع می‌شود. محاسبات مربوطه با روش تابعی چگالی وابسته زمانی انجام شده است. قابل ذکر است که برای رسیدن به نتایج قابل اعتماد، ابتدا ضرایب مربوط به ابعاد جعبه شبیه‌سازی، ابعاد مش و همچنین گام‌های زمانی، مورد بررسی قرار گرفتند تا بهترین مقادیر جهت حصول همگرایی به دست آیند. گام‌های مکانی و زمانی محاسبات برابر 0.3 و 0.05 واحد اتمی در نظر گرفته شده است.

در واقع استفاده از تولید هماهنگ‌های مرتبه بالا تنها روشی است که به لحاظ تجربی، امکان تولید تپ‌های آتوثانیه منفرد را فراهم ساخته است. با برهم‌نهی چندین مرتبه از هماهنگ‌های مرتبه بالا در ناحیه مسطح طیف آنها، می‌توان پالس‌های آتوثانیه با پروفایل زمانی به دست آورد. هر چه موقعیت انرژی قطع در طیف هماهنگ‌های مرتبه بالا بیشتر توسعه یابد تعداد بیشتری از هماهنگ‌ها برای به دست آوردن پالس‌های آتوثانیه را می‌توان برهم‌نهی نمود و در نتیجه تپ آتوثانیه باریک‌تری را می‌توان تولید نمود. از طرف دیگر افزایش طول موج لیزر اعمال شده باعث کاهش کارایی هماهنگ‌های مرتبه بالا می‌شود زیرا زمان گردش بسته موج الکترون در میدان لیزر افزایش می‌یابد. همچنین شدت لیزر اعمال شده را نمی‌توان بیش از اندازه افزایش داد زیرا الکترون‌ها سرعت نسبی پیدا می‌کنند که در این حالت نیروهای میدان مغناطیسی با نیروی میدان الکتریکی



شکل ۵. تحلیل بسامدی- زمانی طیف هماهنگ منتج از برهم‌کنش مولکول برومین با تپ طراحی شده چهارگلبگی با دیدگاه گابور در دو راستای (الف) X ، (ب) Z .

چهل و دوم به صورت پرشدت و محدوده هماهنگ چهل و سوم و پنجاه و یکم به صورت کم شدت تر دیده شوند که در نمودار ۵ مشاهده نمی‌شوند. بنابراین احتمال حضور الکترون‌های HOMO-۲ بسیار جزئی است. در راستای X قویترین بازترکیب‌ها تقریباً در زمان $۱/۲$ چرخه اپتیکی، $۱/۶$ چرخه اپتیکی و $۲/۲$ چرخه اپتیکی است. در راستای Z نیز قوی‌ترین بازترکیب‌ها در زمان $۱/۴$ چرخه اپتیکی و $۱/۹$ چرخه اپتیکی است. سهمی‌های تشکیل شده به صورت سهمی کامل هستند که سمت چپ هر سهمی معرف بازترکیب چگالی الکترونی است که دیر یونیده و زود بازترکیب شده‌اند و به اصطلاح الکترون‌ها مسیر کوتاه‌تری را طی کرده‌اند و سمت راست سهمی معرف چگالی الکترونی است که زودتر یونیده و دیرتر بازترکیب شده‌اند و مسیر بلندتری را طی کرده‌اند.

۴. نتیجه‌گیری

بررسی دینامیک فوق سریع مولکول برومین در برهم‌کنش با لیزر طراحی شده چهارگلبگی که شامل ترکیبی از دو تپ قطبش دایروی تک‌رنگی ω و سه‌رنگی ۳ω است، مورد مطالعه قرار گرفته است. در واقع راستای قطبش میدان چهارگلبگی در راستای مختصات X و Z با جهت‌گیری اوربیتال بیرونی پی مولکول برومین دارای تقارن فضایی مشابهی است که منجر به بالا بردن احتمال یونش و افزایش بازده هماهنگ‌های مراتب بالا شده است. طیف هماهنگ منتج نشان می‌دهد که با انتخاب مناسب برهم‌نهی هماهنگ‌های مراتب بالای تولید شده در ناحیه قطع و مجاورت آن (هماهنگ‌های سی و هشتم تا شصت) می‌توان به

Z است. محور عمودی مرتبه هماهنگ‌ها و رنگ‌ها شدت چگالی الکترون‌های بازترکیب شده را معرفی می‌کنند که در نمودار به صورت مشخص نمایانگر شدت بازترکیب در زمان و بسامد معین هستند.

مطابق شکل بالا شدت چگالی الکترون‌های بازترکیب شده در راستای Z مقدار بسیار کمی بیشتر از راستای X است که در طیف هماهنگ مراتب بالا نیز مشاهده شد و نشان‌دهنده نقش جزئی الکترون‌های قرار گرفته در سایر اوربیتال‌ها در یونش و بازترکیب است (نوار رنگی مشخصه تفاوت شدت‌های هماهنگ‌ها برای رنگ‌های مختلف است). طبق محاسبات انجام شده انرژی یونش مرتبه اول، دوم و سوم مولکول برومین به ترتیب ۱۰۵۵ ، ۱۷۹۰ و ۲۴۷۰۰ الکترون‌ولت برای اوربیتال‌های HOMO، HOMO-۱ و HOMO-۲ است. در واقع هماهنگ‌های پر انرژی منتج مربوط به هماهنگ‌های ناحیه قطع تا هماهنگ مجاورت چهلم مربوط به الکترون‌های HOMO و یونش مرتبه اول است. اختلاف انرژی یونش مرتبه اول و دوم حدود $۷/۱۵$ الکترون‌ولت که معادل ۵ مرتبه هماهنگ و اختلاف انرژی یونش مرتبه اول و سوم حدود ۹ مرتبه هماهنگ است. انتظار می‌رود در صورت حضور الکترون‌های HOMO-۱ هماهنگ سی و هشتم به صورت پرشدت به عنوان بسامد قطع و محدوده هماهنگ سی و هشتم تا چهل و هشتم ناحیه قطع به صورت کم شدت دیده شوند که مطابق شکل ۵ احتمال می‌رود که الکترون‌های HOMO-۱ با احتمال کمتر نسبت به HOMO در بازترکیب نقش داشته باشند. برای الکترون‌های HOMO-۲ نیز بایستی هماهنگ

قدردانی

از دانشگاه تربیت مدرس برای حمایت مالی این پژوهش با شماره فعالیت ۱۵۹۱۱ اقدردانی می‌شود. همچنین از همکاری آقای منفرد در انجام این پروژه تشکر و قدردانی می‌شود.

تپ آتوتانیه تمیز با پهنای زمانی ۳۴۹ آتوتانیه و شدت $۲,۶۶ \times ۱۰^۹$ وات بر سانتی‌متر مربع دست یافت. همچنین رفتار دینامیکی فرایند، زمان بازترکیب الکترون‌ها، شدت چگالی الکترون‌های بازترکیب شده و احتمال جزئی حضور الکترون‌های قرار گرفته در اوربیتال‌های داخلی‌تر در فرایند یونش و بازترکیب با تحلیل زمانی بسامدی طیف بررسی شده است.

مراجع

1. A Mcpherson, G Gibson, H Jara, U Johann, T S Luk, I A McIntyre, K Boyer, and C K Rhdes, *J. Opt. Soc. Am. B* **4** (1987) 595.
2. P B Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1994.
3. M Hentschel, R Kienberger, Ch Spielmann, G A Reider, N Milosevic, T Barbec, P B Corkum, U Heinzmann, M Drescher, and F Krausz, *Nature* **414** (2001) 509.
4. P M Paul, *Science* **292** (2001) 1689.
5. A Giusti-Suzor, F H Mies, L F L DiMauro, E Charron, and B Yang, *J. Phys. B* **28** (1995) 309.
6. R Numico, A Keller, and O Atabak, *Phys. Rev. A* **52** (1995) 1298.
7. T Zuo, S Chelkowski, and A D Bandrauk, *Phys. Rev. A* **48** (1993) 3837.
8. A D Shiner, B E Schmidt, C Trallero-Herrero, H J Wörner, S Patchkovskii, P B Corkum, J C Kieffer, F Légaré, and D M Villeneuve, *Nature Physics* **7** (2011) 464.
9. Y Mairesse, J Higuette, N Dudovich, D Shafir, B Fabre, E Mével, E Constant, S Patchkovskii, Z Walters, M Yu Ivanov, and O Smirnova, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 229901.
10. J Itatani, J Levesque, D Zeidler, H Niikura, H Pepin, J C Kieffer, P B Corkum, and D M Villeneuve, *Nature* **432** (2004) 867.
11. B Zhang, J Yuan, and Z Zhao, *Phys. Rev. Lett.* **111** (2013) 163001.
12. S Baker, J S Robinsone, C A Smith, C C Chirila, M Leinand, and J P Marangos, *Science* **312** (2006) 424.
13. O Smirnova, Y Mairesse, S Patchkovskii, N Dudovich, D Villeneuve, and P Corkum, *Nature* **460** (2009) 08253.
14. M Ivanov and E Pisanty, *Nat. Photon.* **8** (2014) 501.
15. D D Hickstein, F J Dollar, P Grychotol, J L Ellis, R Knut, C Hernandez-Garcia, D Zusin, C Gentry, J M Shaw, T Fan, K M Dorney, and A Jaron-Becker, *Nat. Photon.* **9** (2015) 743.
16. M Kevin Dorney, L Jennifer Ellis, Carlos Hernández-García, D Daniel, Hickstein, A Christopher, *Phys. Rev. Lett.* **119** (2017) 063201.
17. R G Parr and W T Yang, “*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*”, Oxford University Press, New York (1989).
18. A M Koushki, R Sadighi-Bonabi, M Mohsen-Nia, and E Irani, *The Journal of Chemical Physics* **148** (2018) 144306.
19. Li Sh Ch, Guo Y, Gao T, and Ao B Y, *The European Physical Journal B* **88** (2015) 230.
20. X Andrade, D Strubbe, U De Giovannini, A H Larsen, and M J Oliveira, J Alberdi-Rodriguez, A Varas, I Theophilou, N Helbig, and M J Verstraete, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 31371.
21. M Mohebbi, *Phys. Rev. A* **91** (2015) 023835.
22. F Tingting *et al.*, “*Bright Circularly Polarized Soft X-Ray High Harmonics for X-ray Magnetic Circular Dichroism*”, Proc. of the National Academy of Sciences of the USA **112** (2015) 14206.
23. M Monfared, E Irani, and R Sadighi-Bonabi, *Journal of Chemical Physics* **148** (2018) 234303.
24. M J Frisch, G W Trucks *et al.*, “*Gaussian 03 Package*”, Gaussian, Pittsburgh, Pa. (2003).
25. T Fleig, D Edvardsson, S T Banks, and J H D A Eland, *Chemical Physics* **343** (2008) 270.