环状分子中持续电子电流和空穴电流的超快切换

Tennesse Joyce 和 Agnieszka Jaron*JILA and Department of Physics, University of Colorado, Boulder, CO-80309, USA*（日期：2023年1月3日）

圆偏振激光脉冲可通过激发或电离分子诱导产生持续的分子内电流。这两种情况分别称为电子电流和空穴电流，此前对它们的研究一直是分开进行的。我们报告了 *ab initio* 苯共振增强双光子电离过程中电流的含时密度泛函理论（TDDFT）模拟，首次揭示电子电流和空穴电流可以同时存在。通过调节激光脉冲的强度，可以控制这两种电流的相对比例，并切换总电流的符号。我们从复分子轨道的角度对这一效应给出了物理解释，该解释与 TDDFT 模拟结果一致。

arXiv:2301.00380v1 [physics.chem-ph] 1 Jan 2023

人们早已认识到，芳香族分子的离域电子在外加磁场作用下会循环运动，形成所谓的芳香环电流 [1, 2]。这一效应在核磁共振波谱学中十分重要，因为环电流产生的内部磁场会导致抗磁屏蔽 [3]。2006 年，有人提出，分子中的环电流也可由圆偏振或椭圆偏振的超短激光脉冲诱导产生[4, 5]。其基本机制是光所携带的角动量转移给分子中的电子。由于角动量守恒，即使脉冲结束后，电流仍会持续——即便没有外部磁场也是如此。针对原子靶开展的多项实验已证实这种效应的存在 [6, 7]„ 但目前尚无分子相关的直接观测数据。近年来，人们对光诱导环电流的兴趣日益浓厚，这源于过去几年高次谐波辐射偏振控制技术的迅速发展 [8–10], ，这些进展或许能在不久的将来推动对这类现象的实验研究 [11]。

与静磁场诱导的环电流相比，光诱导环电流具有几项主要优势。首先，其强度预计会高出几个数量级，所诱导的磁场也会如此[12]。其次，它们使人们能够以飞秒（甚至阿秒）时间分辨率研究芳香性和磁性[13, 14]。最后，它们为相干控制环电流提供了可能性 [15], ，这或可用于控制化学反应或先进光电子器件的运行。

在这篇简报中，我们预测了一种新效应：随着激光峰值强度增至约 10^{12} W/cm^2 以上，环电流的主要电荷载流子会从电子转变为空穴。我们通过对苯（C_6H_6）进行一系列 从头算含时密度泛函理论（TDDFT）模拟来阐释这一效应；苯是典型的芳香分子。最后，我们证明，常用的环电流少能级模型无法描述这一效应，因为它忽略了电离。这使得此前多项研究（例如 [4, 5, 15]）中关于少能级模型足够准确的假设受到质疑

对于 10^{12} W/cm^{2}量级的激光强度。

我们首先介绍电子电流与空穴电流的区别：当电子跃迁至具有非零角动量的轨道时，会产生电子电流；当电子从具有非零角动量的轨道中移除（例如被电离）时，则会产生空穴电流。迄今为止，空穴电流主要在圆偏振激光脉冲电离原子的强场电离研究中得到探讨；最近的实验也证实，相对于激光偏振，可以产生具有特定角动量的空穴 [16–19]。另一方面，电子电流不涉及电离，只涉及激发。

然而，在原子和分子与强激光场的相互作用中，激发和电离通常密切相关，并且会同时发生。一个典型例子是共振增强多光子电离（REMPI）[20, 21], ，这是一种两步电离过程：原子或分子首先被激发到一个中间态（该态必须与激光频率的某个倍数共振），随后再发生电离。现在考虑这样一个系统中的 REMPI：其中间激发态对应于电子电流，而最终电离态对应于空穴电流（我们将证明苯就是这样一个系统）。激发与电离（因而电子电流与空穴电流）之间的平衡取决于激光强度，因为这些过程涉及不同数量的光子（因而随激光强度的不同幂次变化）。具体而言，在低激光强度下，我们预计电子电流（激发）占主导；而在高激光强度下，则预计空穴电流（电离）占主导。

我们的主要理论方法是含时密度泛函理论（TDDFT），由 Octopus [22–24], 实现，可对光与物质相互作用进行完全非微扰描述。为了与完整的 TDDFT 模拟进行比较，我们还将环电流少能级模型（例如 [5]）作为参考。我们在 [25]中讨论这两种模型的实现。由于少能级模型不包含电离，我们预计在激光强度足够高时，两种模型的结果会出现分歧。

我们模拟中使用的激光脉冲描述如下

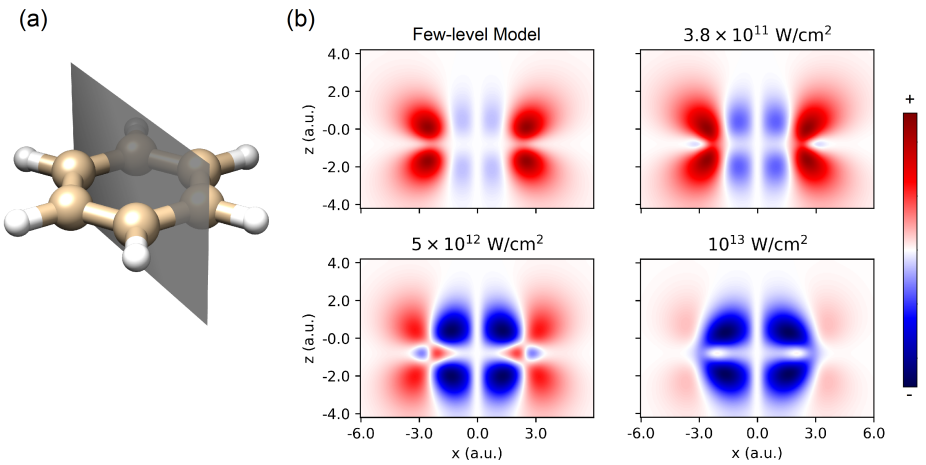


图 1。（a）基于穿过图示平面（该平面平分分子）的电流密度分量进行可视化（对该平面的所有可能取向取平均值 [见式（2）]）；（b）在激光脉冲结束时（$t = 200$ a.u.）对若干不同模拟得到的电流密度作截面图。激光强度较低时，同向旋转电流（红色）占主导；激光强度较高时，反向旋转电流（蓝色）占主导。注意：每幅图均以图内绝对值最大值为基准单独缩放。原子核位于平面 $z = 0$ 内，碳环位于 $x = \pm 2.63$ a.u.处，氢环位于 $x = \pm 4.69$ a.u.处。

由以下电场进行偶极近似，

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(t) = \begin{cases} \mathcal{E} \sin^2(\pi t/T)\, \mathrm{Re}\left[\hat{\epsilon} e^{i\omega(t-T/2)}\right], & 0 < t < T, \\ 0, & \text{otherwise}, \end{cases} \tag{1}$$

中心频率为 $\omega = 6.76$eV（183 nm），持续时间为 $T = 16\pi/\omega = 202$a.u. $= 4.9$fs，采用圆偏振 $\hat{\epsilon} = (\hat{x} + i\hat{y})/\sqrt{2}$（分子位于 xy 平面内），峰值振幅 $\mathcal{E}$ 可变。中心频率的选择使其与双重简并的 E_{1u} 态共振（由线性响应时域密度泛函理论 [25]计算得出）；该态主要对应 HOMO-LUMO 跃迁（HOMO =最高占据分子轨道；LUMO = 最低未占据分子轨道）。由于计算所得的电离阈值为 9.0 eV $< 2\omega$，该激光脉冲旨在驱动 1+1共振增强多光子电离，其中一个光子足以将电子激发至激发态，另一个光子则使其电离。

与激光脉冲（$t > T$）相互作用后，苯分子处于 A_{1g} 基态和 E_{1u} 激发态的叠加态中，并且在一定程度上发生了电离。这导致电荷密度和电流密度 $\rho(\mathbf{r}\ t)$ 与 $\mathbf{J}(\mathbf{r}\ t)$ 分别发生振荡，周期为 612 as（对应于基态与激发态之间的能量差）；这是阿秒电荷迁移的一个实例 [26]。

为了直观展示电流，我们计算如下定义的角度平均截面，从而分离出电流密度的定常分量

积分（在柱坐标 ρ, z, ϕ 中），

$$J(x, z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \hat{\phi} \cdot \mathbf{J}(|x|, z, \phi) d\phi. \tag{2}$$

该积分的几何解释见图 1。少能级模型中的角度平均过程会使快速振荡分量实际上消失。在少能级模型中，由于快速振荡分量的宇称，该平均过程会将电流密度中的这一分量消除。它对含时密度泛函理论（TDDFT）的结果也有类似影响，因此，对于 $t > T$， $J(x,\ z,\ y)$ 随时间仅缓慢变化。含时密度泛函理论（TDDFT）的结果也如此。这些积分电流密度绘于图 1b。低强度下，电流由强的同向旋转电流（红色）和弱的反向旋转电流（蓝色）共同构成；高强度下，反向旋转电流占主导。正如我们将在下文解释的（见图 4），这种反转标志着体系从电子电流状态转变为空穴电流状态。

电荷运动的振荡分量最适合通过绘制电荷位移来观察，

$$\Delta\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, 0), \tag{3}$$

如图2所示。位移电荷云以预期的612 as周期环绕分子循环，即使激光脉冲结束后，这种运动仍会持续。总体而言，两种模型中电荷位移的幅度和形状都极为相似，不过也存在一些细微差异。首先，激光脉冲结束很久之后，两种模型逐渐失去同步。其次，在含时密度泛函理论中，分子平面内的电荷似乎发生了重新分布，而少能级模型只预测了平面上方和下方的动力学。

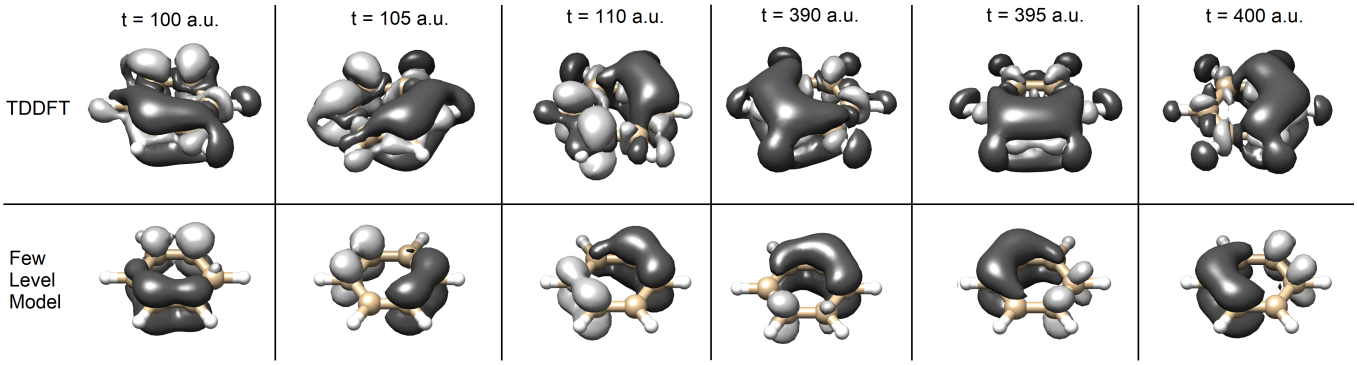


图2. 圆偏振激光脉冲诱导的电荷位移快照，脉冲峰值强度为 $5\times10^{12}\,\mathrm{W/cm^2}$。图像分别截取自激光脉冲峰值附近（前三列，$t\approx100$ a.u.）和脉冲结束后（后三列，$t\approx400$ a.u.）。与激光脉冲到来前的基态电荷密度相比，浅色区域表示电子过剩，深色区域表示电子较少。我们比较了两种理论模型的结果：含时密度泛函理论（上排）和少能级模型（下排）。

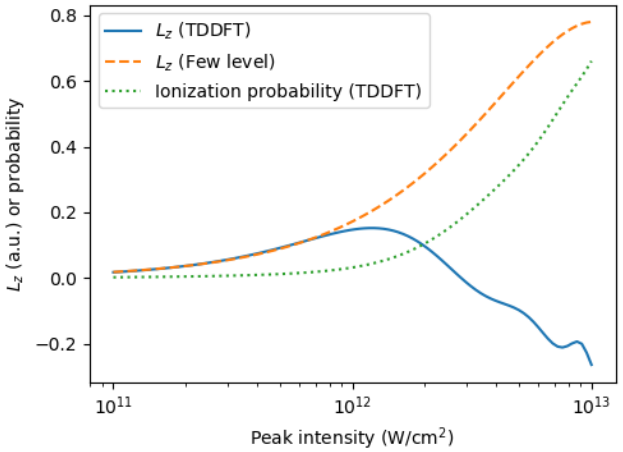


图3. 含时密度泛函理论的完整模拟结果（蓝色实线）与少能级模型（橙色虚线）的比较。当峰值强度较高、电离（绿色点线）变得不可忽略时，两种模型的结果开始出现分歧。平滑曲线是使用 [25] 中所述方法对计算所得的各强度点之间进行插值得到的。

关于密度差的另一个重要观察是，暗区通常比亮区大。在含时密度泛函理论的结果中，这一现象的原因之一是电离，电离概率为

$$P^{\mathrm{ionize}} = -\int \Delta\rho(\mathbf{r}, 2T)d^3\mathbf{r}, \tag{4}$$

其中积分范围为模拟盒。出乎意料的是，少能级模型似乎也存在暗区面积大于亮区面积的情况，尽管该模型不包含电离；事实上，在该模型中，电荷位移的积分必定为零。原因在于 E_{1u} 具有混合性质，其中一部分涉及激发至 LUMO $+3$ [25]。注：过多的暗区是含时密度泛函理论模型中电离和激发至 LUMO $+3$ 轨道共同作用的结果。

图3通过电流展示了动力学对强度的依赖关系。注意：该电流与磁矩的 z 分量以及电子角动量的 z 分量成正比。由于积分区域为模拟盒，电离电子不包括在内。因此，我们绘制 $L_z(2T)$，使电离波包有足够的时间离开模拟盒。在少能级模型中，磁矩随激光强度单调增加（直至约 10^{13} $\mathrm{W/cm^2}$, ，之后系统发生拉比振荡并回到基态）；而在含时密度泛函理论中，电流在约 10^{12} $\mathrm{W/cm^2}$, 时就开始减小，并在更高强度下反转符号。我们还绘制了电离概率（定义见式4），并据此得出结论：恰好在电离概率变得不可忽略时，电流发生反转。

电子电流向空穴电流转变对电荷动力学的影响，以及导致这一转变的内在物理机制，可借助复分子轨道作更详细的描述与理解，如图 4 示意所示。这些轨道表示从通常的实值 Kohn-Sham轨道 $\psi_n(\mathbf{r})$（定义见 [25]）到另一组基的变换，

$$\psi_{\pm}^{\mathrm{HOMO}}(\mathbf{r}) = \left[\psi_{14}(\mathbf{r}) \pm i\psi_{15}(\mathbf{r})\right]/\sqrt{2}, \tag{5}$$
$$\psi_{\pm}^{\mathrm{LUMO}}(\mathbf{r}) = \left[\psi_{16}(\mathbf{r}) \pm i\psi_{17}(\mathbf{r})\right]/\sqrt{2}. \tag{6}$$

使用复轨道的优点在于，它们是六重对称算符（绕

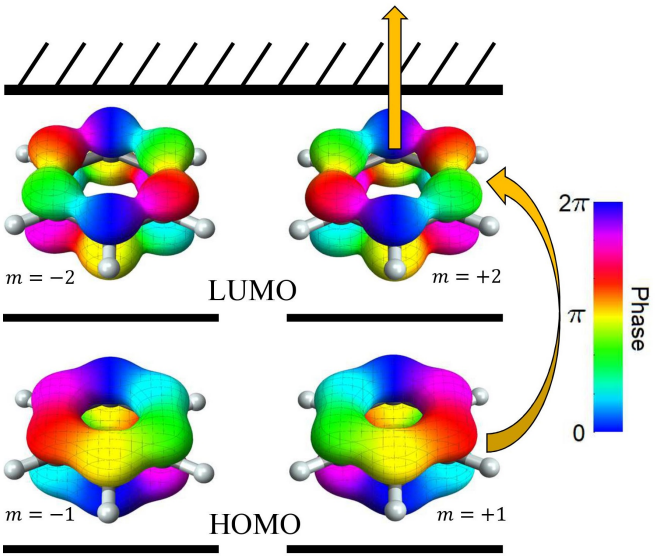


图 4. 示意图展示了复分子轨道，以及从电子电流转变为空穴电流的物理机制。颜色表示复相位。

分子轴旋转 60°），的本征函数

$$\exp\left[-\frac{i\pi}{3\hbar}\frac{\hat{L}_z}{\hbar}\right]\psi_{\pm}^{\mathrm{HOMO}}(\mathbf{r}) = \exp\left[\mp\frac{i\pi}{3}\right]\psi_{\pm}^{\mathrm{HOMO}}(\mathbf{r}), (7)$$

$$\exp\left[-\frac{i\pi}{3}\frac{\hat{L}_z}{\hbar}\right]\psi_{\pm}^{\mathrm{LUMO}}(\mathbf{r}) = \exp\left[\mp\frac{2i\pi}{3}\right]\psi_{\pm}^{\mathrm{LUMO}}(\mathbf{r}). (8)$$

复轨道的磁量子数m 定义为模 6： $\psi_{\pm}^{\mathrm{HOMO}}$具有 $m = \pm 1$ ，而 $\psi_{\pm}^{\mathrm{LUMO}}$具有 $m = \pm 2$。与原子轨道一样，m 的符号表示电子绕分子循环的方向，其大小则表示角速度的快慢。我们选择的约定是， $m > 0$ 电子与激光场同向旋转，而 $m < 0$ 电子则反向旋转。

用复轨道的记号，图 4 说明在基态中，两个 $\psi_{\pm}^{\mathrm{HOMO}}$ 均被双占，因此净电流为零。当苯分子受到圆偏振激光脉冲照射时，通常的选择定则$\Delta m = 1$ 适用（这里假设激光在分子平面内偏振；更一般的情况见 [25] ），因此唯一的偶极允许跃迁是ψ_{+}^{HOMO}到 ψ_{+}^{LUMO}，后者是 E_{1u} 激发态的主要成分。被激发至 LUMO 的电子产生强烈的同向旋转电流（$m = +2$），但 HOMO 中电子数的不平衡产生较弱的反向旋转电流（$m = -1$）。也可以将其解释为一个占据 ψ_{+}^{HOMO}的带正电空穴产生了同向旋转的空穴电流（而非反向旋转的电子电流）。这正是图 1b 顶行所示的情况：电流由两个符号相反的分量组成（红色和蓝色）。

为了说明较高强度下电流的反转（图 1b 底行），我们只需认识到，先前激发至 ψ_{+}^{LUMO}的电子可以从同一激光脉冲中再吸收一个光子，从而发生电离，只留下空穴电流。通过改变激光强度，可以调控单光子激发与双光子电离过程之间的平衡，因为前一过程随 I 变化，而后一过程随 I^2 变化（其中 $I \propto \mathcal{E}^2$ 为激光强度）。此外，显然可以将符号反转解释为主导电荷载流子从电子变为空穴。

总之，我们证明，在苯的共振增强双光子电离过程中，电子电流和空穴电流均会出现，而通过改变激光峰值强度，可以调控这两种电流状态之间的平衡。我们根据分子轨道提出了一种简单的解释，与完整的含时密度泛函理论（TDDFT）模拟结果一致。复轨道模型的变体应适用于苯以外的多种分子，这意味着可以利用复分子轨道的结构来预测共振增强多光子电离（REMPI）过程中电子电流与空穴电流之间的相互作用。为在实验中测量这一效应，已有研究提出了几种泵浦-探测方案，可用于探测环电流的大小和方向 [7, 11]。在 [25], 中，我们证明，电流反转与分子的取向无关，这大大简化了潜在的实验。最后，我们的结果表明，通常用于研究光诱导环电流的少能级模型，即使在约 10^{12} W/cm^{2}的中等激光强度下也可能不够充分。对于这一范围，采用本文所用的含时密度泛函理论（TDDFT）等更从头算 非微扰理论更为合适。

本研究获得美国国家科学基金会资助，项目编号为 PHY- 1734006 和 PHY-2110628。本研究使用了科罗拉多大学博尔德分校研究计算组提供的资源，该研究计算组由美国国家科学基金会资助。

[1] J. A. N. F. Gomes 和 R. B. Mallion，《化学评论》**101**，1349（2001）。[2] T. M. Krygowski、H. Szatylowicz、O. A. Stasyuk、J. Do- minikowska 和 M. Palusiak，《化学评论》**114**，6383（2014）。[3] T. Heine、C. Corminboeuf 和 G. Seifert，《化学评论》**105**，3889（2005）。[4] I. Barth 和 J. Manz，《国际应用化学》

Edition **45**, 2962 (2006). [5] I. Barth, J. Manz, Y. Shigeta, and K. Yagi, 美国化学会志 **128**, 7043 (2006). [6] M. Wollenhaupt, M. Krug, J. K¨ohler, T. Bayer, C. Sarpe-Tudoran, and T. Baumert, 应用物理B **95**, 245 (2009). [7] S. Eckart, M. Kunitski, M. Richter, A. Hartung, J. Rist, F. Trinter, K. Fehre, N. Schlott, K. Henrichs, L. P. H. Schmidt, T. Jahnke, M. Sch¨offler, K. Liu, I. Barth, J. Kaushal, F. Morales, M. Ivanov, O. Smirnova, and R. D¨orner, 自然物理 **14**, 701 (2018). [8] A. Fleischer, O. Kfir, T. Diskin, P. Sidorenko, and O. Co- hen, 自然光子学 **8**, 543 (2014). [9] D. D. Hickstein, F. J. Dollar, P. Grychtol, J. L. Ellis, R. Knut, C. Hern´andez-Garc´ıa, D. Zusin, C. Gentry, J. M. Shaw, T. Fan, K. M. Dorney, A. Becker, A. Jaro´n-Becker, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, and C. G. Durfee, 自然光子学 **9**, 743 (2015). [10] P.-C. Huang, C. Hern´andez-Garc´ıa, J.-T. Huang, P.-Y. Huang, C.-H. Lu, L. Rego, D. D. Hickstein, J. L. Ellis, A. Jaron-Becker, A. Becker, S.-D. Yang, C. G. Durfee, L. Plaja, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, A. H. Kung, and M.-C. Chen, 自然光子学 **12**, 349 (2018). [11] O. Neufeld and O. Cohen, 物理评论快报 **123**, 103202 2019( ). [12] K.-J. Yuan and A. D. Bandrauk, 物理评论A **88**, 013417 2013( ). [13] I. S. Ulusoy and M. Nest, 美国化学会志 **133**, 20230 (2011). [14] K.-J. Yuan, C.-C. Shu, D. Dong, and A. D. Ban- drauk, 物理化学快报 **8**, 2229 (2017). [15] H. Mineo and Y. Fujimura, The Journal of Chemical 物理学 **147**，224301（2017）。[16] I. Barth 和 O. Smirnova，物理评论A **84**，063415（2011）。[17] T. Herath、L. Yan、S. K. Lee 和 W. Li，物理评论快报 **109**，043004（2012）。[18] X. Zhu、P. Lan、K. Liu、Y. Li、X. Liu、Q. Zhang、I. Barth 和 P. Lu，Optics Express **24**，4196（2016）。[19] K. Liu 和 I. Barth，物理评论A **94**，043402（2016）。[20] V. S. Antonov、I. N. Knyazev、V. S. Letokhov、V. M. Matiuk、V. G. Movshev 和 V. K. Potapov，Optics Letters **3**，37（1978）。[21] W. Dietz、H. J. Neusser、U. Boesl、E. W. Schlag 和 S. H. Lin，Chemical Physics **66**，105（1982）。[22] M. A. L. Marques、A. Castro、G. F. Bertsch 和 A. Ru- bio，Computer Physics Communications **151**，60（2003）。[23] A. Castro、H. Appel、M. Oliveira、C. A. Rozzi、X. Andrade、F. Lorenzen、M. a. L. Marques、E. K. U. Gross 和 A. Rubio，physica status solidi (b) **243**，2465（2006）。[24] X. Andrade、D. Strubbe、U. D. Giovannini、A. H. Larsen、M. J. T. Oliveira、J. Alberdi-Rodriguez、A. Varas、I. Theophilou、N. Helbig、M. J. Verstraete、L. Stella、F. Nogueira、A. Aspuru-Guzik、A. Castro、M. A. L. Marques 和 A. Rubio，Physical Chemistry Chemical Physics **17**，31371（2015）。[25]有关含时密度泛函理论和少能级模型、取向依赖性以及强度插值方法的详细信息，请参阅补充材料。[26] H. J. W¨orner、C. A. Arrell、N. Banerji、A. Cannizzo、M. Chergui、A. K. Das、P. Hamm、U. Keller、P. M. Kraus、E. Liberatore、P. Lopez-Tarifa、M. Lucchini、M. Meuwly、C. Milne、J.-E. Moser、J. A. van Bokhoven 和 O. Wenger，Structural Dynamics **4**，061508（2017）。