

基态分子波函数对 N_2 分子在强激光场中 产生高次谐波的影响*

郭中华¹⁾²⁾ 周效信^{1)†}

1) 西北师范大学物理与电子信息工程学院, 兰州 730070)

2) 兰州城市学院培黎工程技术学院, 兰州 730070)

(2007 年 6 月 4 日收到, 2007 年 7 月 3 日收到修改稿)

在强场近似下, 利用简单的近似波函数作为分子基态最高占据轨道的波函数, 研究了 N_2 分子在强激光场中产生高次谐波的特性, 并将结果与用精确的分子波函数作为基态波函数得到的结果进行了比较. 结果表明, 采用这两种不同的分子基态波函数得到的高次谐波在分子轴与激光偏振方向间的夹角较小时符合得很好, 而在夹角较大的情况下, 两者的结果差异较大. 通过分析不同波函数所给出的电子密度分布, 给出了产生这种差异的原因.

关键词: 强激光场, 强场近似, 分子的高次谐波

PACC: 3280K

1. 引 言

近年来, 对高次谐波的研究引起了国内外学者的极大兴趣^[1], 这是因为原子分子在强激光场中产生的高次谐波可以用来获得高频相干辐射^[2]和阿秒量级的极短脉冲^[3-5], 特别是最新的研究表明^[6], 分子产生的高次谐波与分子的取向有密切关系, 利用这种高次谐波的性质与取向之间的关系可以用来重构分子中最高占据轨道的波函数, 通过高次谐波了解微观体系内部的性质开创了高次谐波应用的崭新的领域, 从而使人们对分子产生的高次谐波格外关注^[7].

从理论上研究分子在强激光场中产生的高次谐波, 归结为求解分子在强激光场中的含时 Schrödinger 方程. 对单电子或双电子的分子体系, 可以简化为一维或二维模型分子或直接使用三维真实分子进行数值求解, 但对于研究三维的多电子分子在强激光场中产生的高次谐波, 就目前的计算条件而言, 几乎是不可能的. 最近, Shan^[8], Zhou^[9]等人使用强场近似的原子 Lewenstein 模型研究了分子在强激光场中高次谐波的特性, 得到了与实验一致的结

果. 然而 Shan 和 Zhou 等人采用的分子最高占据轨道波函数是不同的, Zhou 等人利用量子化学从头算方法得到了 N_2 分子的精确轨道波函数, 而 Shan 等人则利用与 H_2^+ 离子类似的原子 $1s$ 轨道波函数的线性组合(称为简单的分子波函数). 为了评价分子基态波函数对高次谐波的影响, 本文利用 Lewenstein 模型, 采用简单的分子基态波函数和精确的分子基态波函数, 计算了 N_2 分子在强激光场中产生的高次谐波, 给出了使用 N_2 分子不同波函数得到的高次谐波随分子轴与激光极化方向夹角的变化情况.

2. 理论方法

基于强场近似, Lewenstein 等人^[10]忽略了束缚态—束缚态之间的跃迁, 仅考虑了基态和连续态之间的跃迁, 得到原子在强激光场中的跃迁偶极矩, 称此模型为 Lewenstein 模型. Shan 等人^[8]将此模型应用到椭圆偏振激光驱动的分子上, Zhou 等人^[11]将该模型推广应用到分子轴与激光偏振方向不一致的分子体系上. 当分子在强激光场中时, 若分子轴和激光偏振方向均在 $y-z$ 平面, 分子轴沿着 z 轴, 激光偏振方向和分子轴间的夹角为 θ , 则分子在激光场中感

* 国家自然科学基金(批准号: 10674112), 甘肃省自然科学基金(批准号: 3ZS061-A25-013), 甘肃省教育厅基金(批准号: 0601-23)和西北师大创新工程(批准号: NWNKJCGC-03-21)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: zhouxx@nwnu.edu.cn

生的含时偶极矩为^[11]

$$\begin{aligned} r_n(t) = & i \int_0^\infty d\tau \left(\frac{\pi}{\epsilon + i\tau/2} \right)^{3/2} \{ \sin^2 \theta d_y^*(t) d_y(t - \tau) \\ & + \cos^2 \theta d_z^*(t) d_z(t - \tau) \\ & + \sin \theta \cos \theta [d_y^*(t) d_z(t - \tau) \\ & + d_z^*(t) d_y(t - \tau)] \} \\ & \times E(t - \tau) a^*(t) a(t - \tau) + \text{c.c.} \quad (1) \end{aligned}$$

其中 ϵ 为正的小量, d_y, d_z 是分子偶极矩阵元的 y, z 分量. 为了考虑基态损耗, 基态振幅近似为 $a(t) = \exp[-\int_{-\infty}^t W(t')/2 dt']$, $W(t')$ 是分子的电离率, 可用分子的隧道电离理论计算(MO-ADK 理论)^[12], $E(t)$ 为激光场的电场分量.

与文献[8]类似, 我们采用简单的分子波函数, 将 N_2 分子基态最高占据轨道的波函数写成 1s 原子轨道波函数的线性组合

$$\Psi(\mathbf{r}) = \beta [\Phi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}/2) + \Phi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}/2)] \quad (2)$$

其中 β 是归一化因子, 为 $\frac{1}{\sqrt{2[1 + s(R)]}}$, $|\mathbf{R}|$ 为核间距离, 而 $s(R)$ 是两个原子轨道的重叠积分.

形成分子的 1s 原子轨道波函数有如下的形式:

$$\Phi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi^{1/2} r_0^{3/2}} e^{-r/r_0} \quad (3)$$

式中 $r_0 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ 为原子的大小, $\alpha = 2I_p$, 核间距离 R 取为 0.1098 nm.

分子从基态到连续态的偶极跃迁元为 $d =$

$\nu |\mathbf{r}| \Psi$, 其中 ν 为平面波波函数, 可以得到

$$d = 2\beta d_{1s}(\mathbf{p}) \cos(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}/2), \quad (4)$$

其中 \mathbf{p} 为电子的动量, d_{1s} 为从 1s 态到连续态的偶极矩阵元, 有如下形式:

$$d_{1s}(\mathbf{p}) = i \frac{2^{7/2}}{\pi} \alpha^{5/4} \frac{\mathbf{p}}{(\mathbf{p} + \alpha)^3}. \quad (5)$$

对(1)式的分子含时偶极矩做傅里叶变换即可得到分子的高次谐波强度.

为了与精确分子波函数得到的高次谐波进行比较, 我们还运用量子化学程序包 GAMESS^[13]对 N_2 分子基态电子最高占据轨道的波函数进行了计算, 得到的精确分子波函数可表示为

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{49} [a_i \varphi_i(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}) + b_i \varphi_i(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2})], \quad (6)$$

其相应的偶极矩可参见文献[11].

3. 计算结果及讨论

利用上述方法, 我们计算了 N_2 分子在激光场中产生的高次谐波, 计算中采用 Gaussian 型激光脉冲

$$E(t) = E_0 e^{-2\ln 2 t^2 / \tau_w^2} \cos(\omega t), \quad (7)$$

其中 E_0 为激光振幅, τ_w 为脉宽(FWHM), ω 为激光场频率.

在计算中采用的激光参数为 $\tau_w = 30$ fs, 波长 $\lambda = 800$ nm, 激光峰值强度 $I = 3 \times 10^{14}$ W/cm².

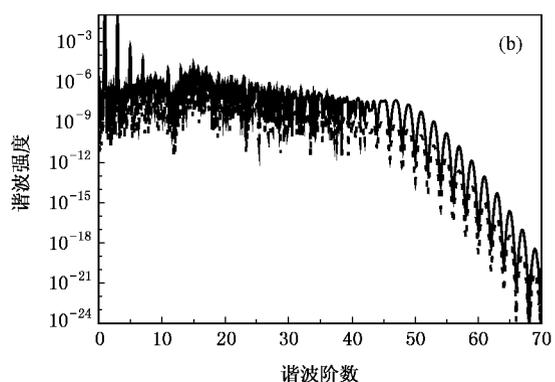
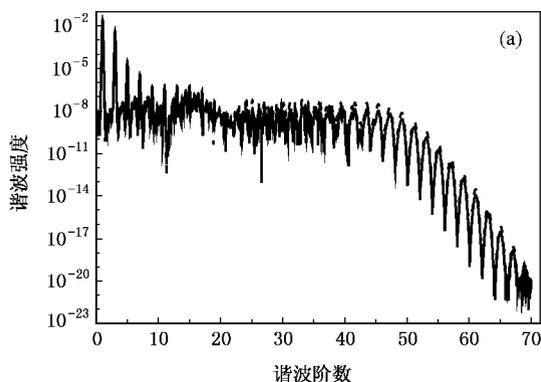


图 1 N_2 分子轴与激光极化方向分别为 1.5° (a) 和 90° (b) 时产生的高次谐波(实线为简单分子波函数的结果, 虚线为精确分子波函数的结果)

图 1 分别给出了利用简单分子波函数和精确分子波函数描述的 N_2 分子基态得到的高次谐波. 从图中看出, 当 θ 为 1.5° 时, 用两种分子轨道波函数计算

所得的谐波基本特征相同, 并且谐波谱截断处的最高阶数为 46, 与用半经典方法估算的截断位置

$$N_{\max} \approx (I_p + 3.2U_p) / \omega \quad (8)$$

相符合(其中 U_p 为有质动力能). 而当 θ 为 90° 时, 用两种分子轨道波函数得到的谐波强度在平台区域走势

一致、截断位置相同, 但是利用简单波函数计算出的谐波强度比用精确的分子波函数得到的结果大得多.

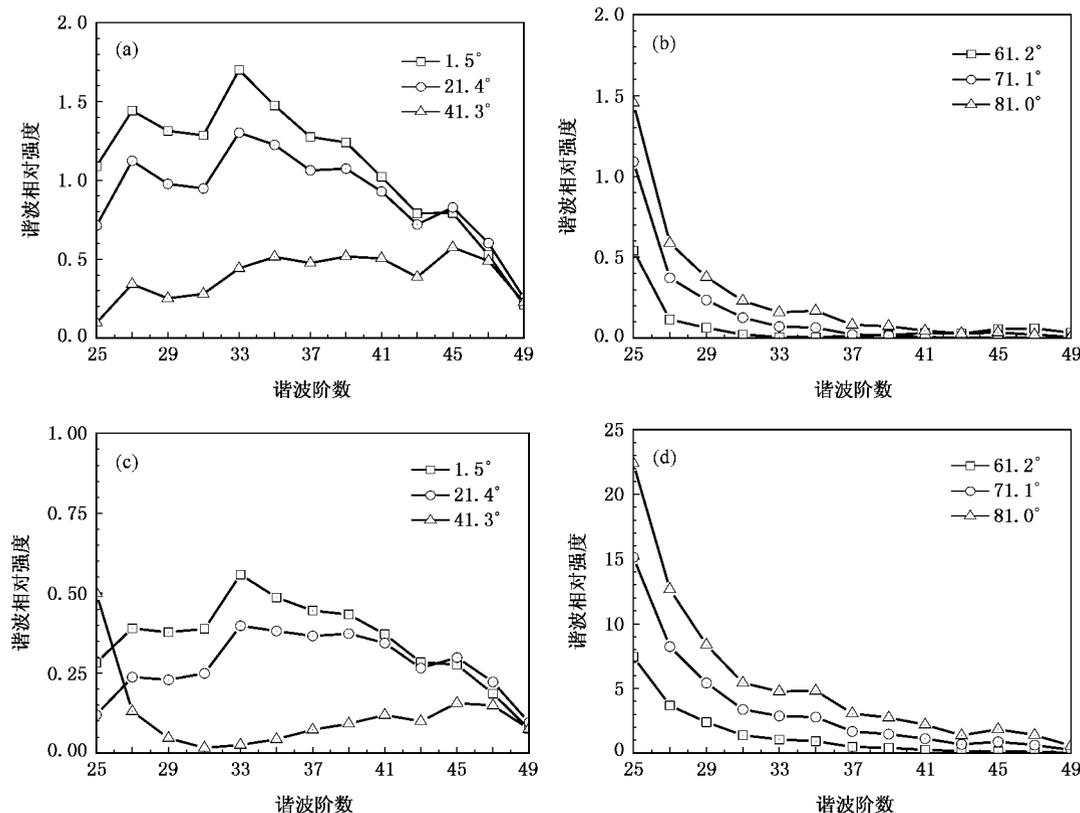


图2 不同角度的谐波强度 (a)(b)为精确分子波函数得到的结果 (c)(d)为简单分子波函数得到的结果

由图1的结果可知, 当 θ 较小时, 两者的结果符合得很好, 而当 θ 较大时, 两者的结果差别较大, 因此我们从 $\theta < 42^\circ$ 和 $\theta > 60^\circ$ 来观察平台区域高次谐波强度的变化规律, 图2给出了相应的结果. 由图2(a)和(c)可以看出, 在 θ 为 1.5° 和 21.4° 时, 用两种波函数得到的谐波强度在平台区域, 其强度随阶数变化的基本特征一致, 谐波强度随角度增加而下降, 不过用精确波函数得到的谐波强度较强, 但在 θ 为 41.3° 时, 用简单波函数得到的低阶谐波开始明显增加. 从图2(b)和(d)可以看出, 在 $\theta > 60^\circ$ 的情况下, 两种波函数计算出谐波的相对强度均随角度的增加而增大, 而用简单波函数计算得到的谐波相对强度明显大于精确波函数计算得到结果.

图3进一步给出了第27次、35次和43次谐波相对强度随角度的变化. 图3(a)是分子轨道为精确波函数的结果, 这时 N_2 分子的高次谐波强度在 0° 附近有最大值, 随着角度的增大强度逐渐减小. 各阶谐波在接近 60° 均有一最小值, 然后随着角度的增加, 强度又逐渐增大. 相比之下, 图3(b)为分子轨道由

$1s$ 原子轨道基函数线性组合的简单波函数得到的结果, 在 $\theta < 45^\circ$ 时, 谐波相对强度在 0° 时也有最大值, 然后随着角度的增加, 强度逐渐减小, 这与精确波函数得到的结果基本相同. 在 θ 接近 45° 附近各阶谐波有极小值, 而后随着角度的增加, 强度急剧增大, 甚至大大超过 0° 时的强度, 这与精确波函数得到的结果差别较大.

分子产生高次谐波的机理与原子产生高次谐波的机理相同. 按照半经典三步模型, 电子首先隧穿原子势和激光场共同形成的势垒, 而后被隧穿的自由电子在激光场中运动而获得能量, 最后当激光场将被加速的电子拉回到原子核附近时复合到基态才能产生谐波. 除了第二步自由电子在激光场中自由演化与谐波的阶数有关外, 第一步与第三步都与谐波强度有关. 一般来说, 在激光强度不是太强的情况下(我们考虑的即是如此), 在隧道电离过程中, 电子概率密度分布与隧道电离概率有密切关系^[12]. 因此, 可以通过分析电子在空间的概率分布来找出在 θ 较大时由简单波函数和精确波函数给出的谐波强度

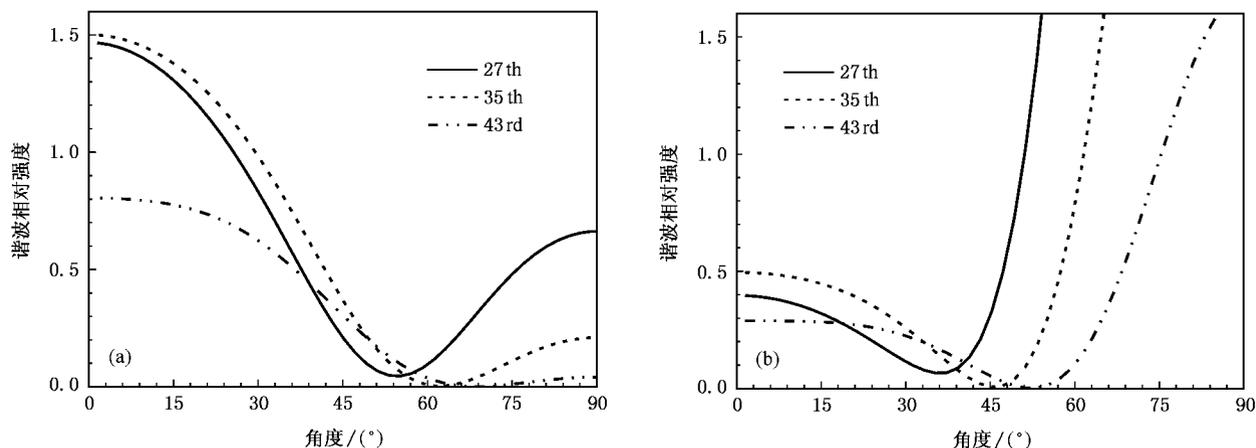


图 3 谐波强度随角度的变化 (a) 分子轨道为精确波函数的结果 (b) 分子轨道为简单波函数的结果

差别较大的原因。

为此,我们在图 4 分别给出了用精确波函数和简单波函数得到的 N_2 分子最高占据轨道电子概率密度分布。 N_2 分子基态为 σ_g 轨道,对于精确波函数来说,最高占据分子轨道杂化较大,包含 $2s$ 和 $2p$ 原子轨道成键。沿着分子轴方向的电子概率密度最大

(如图 4(a)所示),当激光偏振方向沿分子轴时电离率亦最大,而电子复合到核的概率也最大^[14],因此 $\theta = 0^\circ$ 的高次谐波强度有最大值。然后随着分子轴与激光极化方向间夹角的增加而电离率减小,电子复合到核的概率也相应减小,因此高次谐波强度逐渐减小。在 θ 接近 60° 时谐波强度有一最小值,然后又

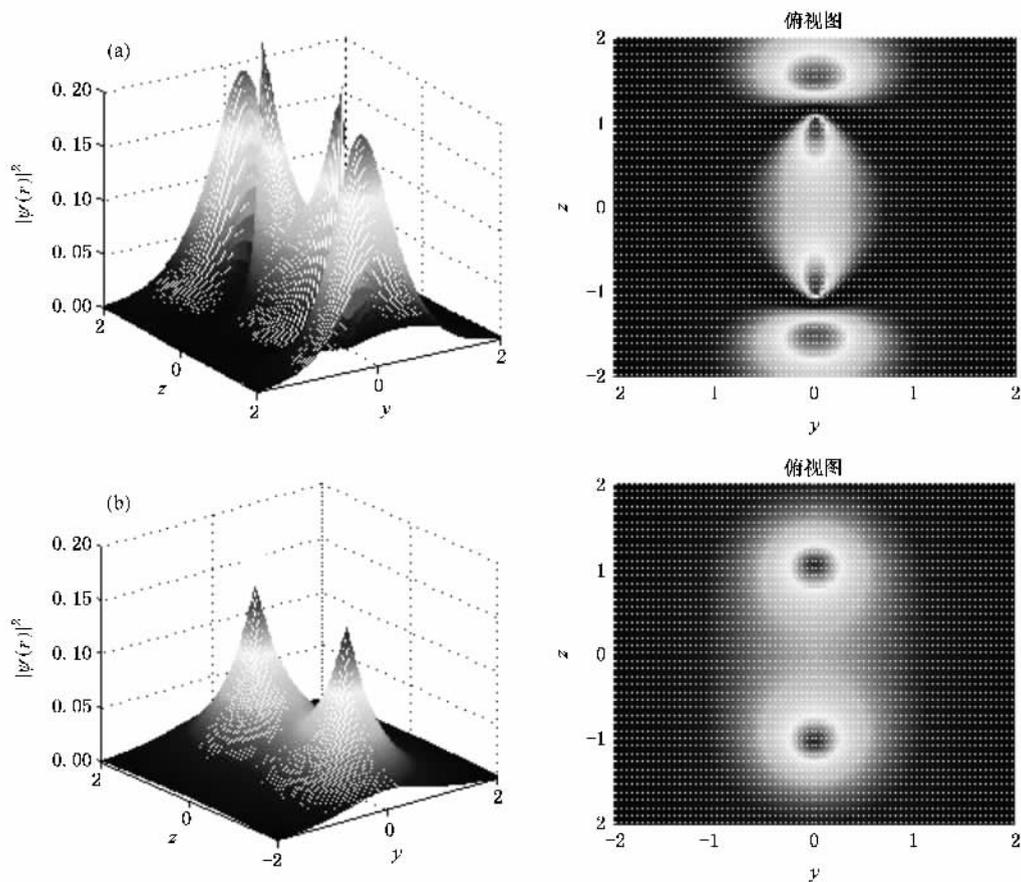


图 4 N_2 两种不同分子波函数的概率密度分布 (a) 为精确分子轨道波函数情形 (b) 为简单分子轨道波函数情形

逐渐增大,这是由于 N_2 分子在该方向的电子密度分布最小^[9],这样,由基态向连续态跃迁的偶极矩在该处有一极小值,而后逐渐增大,因此谐波强度也有类似地变化.

而当分子轨道仅由 $1s$ 原子轨道线性组合构成时,其对应的电子概率密度分布如图 4(b)所示,电子概率密度主要以原子为中心分布,在两核之间也有一定的概率存在.当 N_2 分子轴沿着激光偏振方向时,电子概率密度也比较大,故在 θ 为 0° 附近的谐波强度也比较强.然后随着 θ 的增加,谐波强度逐渐减小.但与精确波函数给出的结果相比,当 N_2 分子轴与激光偏振方向垂直时,分布在核间电子被激光场电离后,不可能在激光场反向时,再次与核复合发射出高次谐波,只有在原子中心附近分布的电子才有可能在激光场反向时,重新与核复合发射出高次谐波.在这种情况下,由简单波函数给出的电子密度分布在原子核附近的概率远远大于由精确波函数给出的电子分布概率,因此,在 θ 为 90° 时,由简单波函数给出的高次谐波强度远大于精确波函数的结果,而这是与实验结果不符的.在 $\theta = 45^\circ$ 附近,各阶谐波有极小值的原因与精确波函数得到的极小值产生的原因相同.由此可见,当使用简单的分子波函数时,所给出的高次谐波强度在分子轴和激光极化方向的夹角 θ 较小时,能给出定性的结果,而当 θ 较大时(例如对 N_2 分子 $\theta > 45^\circ$),由简单的分子波函数出发计算的高次谐波与实验结果或精确的理论结果

还有较大的差异.

4. 结 论

在强场近似下,利用拓展的 Lewenstein 模型,而分子基态最高占据轨道分别由 $1s$ 原子轨道线性组合构成的简单波函数和由量子化学从头算方法得到的精确波函数给出,计算了 N_2 分子的高次谐波,结果表明,简单波函数虽然从方法上简化了计算,但与利用精确波函数的计算结果比较,当分子轴与激光场偏振方向夹角较小时,得到的结果较好,而当夹角较大时,由简单波函数得到的结果明显与由精确波函数得到的结果和实验结果不符.通过对两种分子波函数给出的电子概率密度空间分布比较可以看出,由简单波函数给出的电子密度大部分集中在原子核附近,而由精确波函数给出的电子密度则主要集中在分子轴向,正是这种电子密度分布的不同,导致这种计算结果的差异.

通过本文的研究可以得出如下结论,从理论上研究 N_2 分子的高次谐波性质时,当激光极化方向与分子轴之间的夹角较小时,可以用简单的分子波函数来计算高次谐波,但当两者的夹角较大时,由简单分子波函数给出的结果误差较大,必须用精确的分子波函数来描述分子基态最高占据轨道,才能给出与实验一致的结果.这一结论对基态同核双原子的其他分子也是适用的.

- [1] Salières P, L'Huillier A, Antoine P et al 1999 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **41** 83
- [2] Bartels R A, Paul A, Green H et al 2002 *Science* **297** 376
- [3] Ivanov M Y, Kienberger R, Scrinzi A et al 2006 *J. Phys.* **B 39** R1
- [4] Agostini P, DiMauro L F 2004 *Rep. Prog. Phys.* **67** 813
- [5] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann Ch et al 2002 *Nature* **414** 509
- [6] Itatani J, Levesque J, Zeidler D et al 2004 *Nature* **432** 867
- [7] Fischer R, Lein M, Keitel 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 143901
- [8] Shan B, Ghimire S, Chang Z 2004 *Phys. Rev. A* **69** 021404(R)

- [9] Zhou X X, Tong X M, Zhao Z X et al 2005 *Phys. Rev. A* **71** 061801(R)
- [10] Lewenstein M, Balcou P, Ivanov M Y, Lhuillier A L, Corkum P B 1994 *Phys. Rev. A* **49** 2117
- [11] Zhou X X, Tong X M, Zhao Z X, Lin C D 2005 *Phys. Rev. A* **72** 033412
- [12] Tong X M, Zhao Z X, Lin C D 2002 *Phys. Rev. A* **66** 033402
- [13] Schmidt M, Baldrige K, Boakz J et al 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347
- [14] Carrera J, Tong X M, Chu S I 2006 *Phys. Rev. A* **74** 023404

The influence of molecular ground state wave function on high-order harmonic generation from N_2 molecules in intense laser fields *

Guo Zhong-Hua^{1,2)} Zhou Xiao-Xin^{1)†}

¹⁾ College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

²⁾ Peili College of Engineering and Technique, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China)

(Received 4 June 2007 ; revised manuscript received 3 July 2007)

Abstract

Based on the strong-field approximation, the characteristics of the high harmonic generation (HHG) of N_2 molecule in intense laser field are investigated by using both simple and accurate wave functions as molecular highest occupied orbital wave function of the ground state. Comparing the results obtained by the simple wave function with ones obtained by the accurate wave function, it was shown that the intensity of HHG obtained by the simple molecular wave function is in agreement with ones of the accurate molecular wave function for small angles between the axis of molecule and the polarization direction of laser field, while for large angles, the calculated intensities are different. The difference is attributed to the different distributions of the electronic probability density in configuration space for the two molecular wave functions.

Keywords : intense laser fields, strong field approximation, molecular high-order harmonic generation

PACC : 3280K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674112), the Natural Science Foundation of the Gansu Province, (Grant No. 3ZS061-A25-013), the Foundation of Education Department of Gansu Province (Grant No. 0601-23) and the Foundation of Northwest Normal University (Grant No. NWNNU-KJCXGC-03-21).

† Corresponding author : E-mail : zhouxx @ nwnu. edu. cn