

脉冲激光偏振方向对氧分子高次谐波的影响 ——基于含时密度泛函理论的模拟^{* *}

崔磊^{1)†} 王小娟²⁾ 王帆¹⁾ 曾祥华³⁾

1) 宿迁学院基础部, 宿迁 223800)

2) 常熟理工学院, 常熟 215500)

3) 扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2007 年 9 月 4 日收到, 2008 年 11 月 11 日收到修改稿)

采用含时密度泛函方法, 结合赝势模型和电子交换相关作用的广义梯度近似, 模拟了氧分子在超强飞秒激光脉冲作用下的高次谐波产生现象, 并研究了激光脉冲偏振方向对氧分子高次谐波的影响. 结果表明氧分子的高次谐波谱具有典型原子谐波谱的特征, 当 $\theta = 45^\circ$ (激光偏振方向与分子轴向夹角) 时, 谐波谱强度最大. 这与文献报道的实验结果基本一致.

关键词: TDDFT, 激光偏振方向, 高次谐波, 氧分子

PACC: 4265K, 3120

1. 引言

由于高次谐波 (high order harmonic generation, HHG) 可能是产生真空远紫外线 (XUV) 和软 X 射线的重要方法, 因而是近十几年光学界从事的主要研究内容之一. 对于高次谐波, 人们提出一个半经典的解释^[1,2], 即高次谐波产生的“碰撞模型”: 原子在强激光场的作用下发生隧道电离, 进入连续态的准自由电子会随外场的振荡, 获得额外的能量 (颤动动能), 当它再次回到原子核附近复合到基态时, 辐射出一个光子, 光子的最大能量等于原子的电离能加上电子从激光场中获得的最大的颤动动能.

目前对原子的 HHG 现象的研究已经相当成熟, 但对超短超强激光场中分子的 HHG 现象的研究报道却很少. 2002 年以前实验报道较多的对是 H_2 , N_2 等线型简单分子及其带正电的离子的研究, 最近人们又开展了对不同构型分子与激光偏振间的空间关系对 HHG 产生的影响的探讨^[3-13]. 特别是 Marangos 等人在 2004 年研究 H_2 和 N_2 的高次谐波时, 在实验中观察到当脉冲偏振方向发生变化时, 产生的高次

谐波的强度也会发生变化, 但并未能给出合理的解释^[8]. 同年末, Itatani 等人在实验上系统研究了激光脉冲偏振方向对 N_2 高次谐波的影响, 并说明了随着脉冲偏振方向与分子轴向的角度的增大, N_2 高次谐波的强度是逐渐减小的^[12]. 并在随后的 2005 年, Itatani 等人在实验上观测到了 O_2 的 HHG 现象^[13]. 在我们最近的工作中, 曾运用含时密度泛函理论 (time dependent density functional theory, TDDFT) 模拟了激光脉冲偏振方向对 H_2 和 N_2 的高次谐波的影响^[14-16], 得到了比较满意的结果.

本文从 TDDFT 出发, 采用量子 and 经典相结合的方法, 描绘在超强超短飞秒激光脉冲作用下, 共价键分子 O_2 的 HHG 现象. 模拟发现 O_2 的 HHG 谱线和原子 HHG 谱线有相似的结构特点, 当激光脉冲的偏振方向改变时, O_2 分子 HHG 谱线强度分布会发生变化. 将计算结果与相关实验结果进行了比较, 并从分子轨道对称性的角度对结果进行了简要分析.

2. 计算模型

将激光辐照作用下的分子系统看成由外场、价

* 江苏省科技项目 (批准号: BG2007026) 和宿迁学院科研基金 (批准号: 2008KY32) 资助的课题.

† E-mail: cuilei@126.com

电子和离子实三部分组成.对 HHG 的理论研究结果表明 HHG 的谱线强度是由电偶极矩加速度的傅里叶变换决定的.磁场对 HHG 的贡献很小,所以我们可以用经典电磁理论描述激光场,略去磁场部分,将其表示为高频振荡的电场.用 TDDFT 方法描绘系统成键或者价电子的含时行为,而离子实则可以作为经典的质点来考虑.在飞秒时间尺度内,离子实的运动微弱,为方便处理,这里暂且忽略离子实运动.

根据含时密度泛函理论^[17],将分子中相互作用的多电子体系用具有相同含时电子密度 $\rho(r, t)$ 的无相互作用系统来等效描述.用 $\phi_j(r, t)$ 表示无相互作用的单粒子波函数,系统电子密度就表示为

$$\rho(r, t) = \sum_j \phi_j^*(r, t) \phi_j(r, t). \quad (1)$$

体系波函数由 $\phi_j(r, t)$ 组成的 Slater 行列式表示

$$\Phi(r, t) = |\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_i \cdots \phi_n|_{\text{slater}}, \quad (2)$$

$\phi_j(r, t)$ 应该满足的 TD-Hamiltonian 方程,即等效单电子遵循的哈密顿方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(r, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}(\rho; r, t) \right] \phi_j(r, t), \quad (3)$$

其中

$$V_{\text{eff}}(\rho; r, t) = V_{\text{ext}}(r, t) + V_{\text{Hartree}}(\rho; r, t) + V_{\text{xc}}(\rho; r, t) + V_{\text{laser}}(r, t), \quad (4)$$

$$V_{\text{ext}}(r, t) = \sum_{\alpha} [V_{\text{local}}^{\alpha}(r - R_{\alpha}) + V_{\text{non-local}}^{\alpha}(r - R_{\alpha})], \quad (5)$$

$V_{\text{ext}}(r, t)$ 是离子实和价电子间的势作用,它包含了局域和非局域的两部分.非局域部分可以表示为

$$V_{\text{non-local}} = \sum_{lm} \frac{|\phi_{lm}(r) \delta V_l(r) \phi_{lm}(r) \delta V_l(r)|}{\phi_{lm}(r) |\delta V_l(r)| \phi_{lm}(r)}, \quad (6)$$

其中 $\phi_{lm}(r)$ 是原子角动量量子数为 l, m 对应的势波函数, $\delta V_l(r)$ 是产生 $\phi_{lm}(r)$ 的势与 V_{local} 的差.在具体参数化表示时,本文采用 Troullier, Martins 的方法产生上式中的局域和非局域部分^[18]. $V_{\text{xc}}(\rho; r, t)$ 是等效电子之间的交换相关作用.本文采用电子交换相关作用的广义梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 的 PBE 参数形式^[19],它比常用的绝热局域密度近似 (adiabatic local density approximation, ALDA) 更加适用于非均匀电子气体.最后的 $V_{\text{laser}}(r, t)$ 是含时激光外场对系统的作用.

在计算系统的含时演化过程中,记录下系统电子密度分布随时间的变化,由此可以获得系统相关

物理量的变化.其中系统的偶极矩 $d(t)$ 为

$$d(t) = \int_V r \rho(r, t) d^3r. \quad (7)$$

这样系统 HHG 谱线可以从电偶极矩加速度的傅里叶变换求出,即

$$H(\omega) \propto \left| \int_0^t \exp(i\omega t') \frac{d^2}{dt'^2} d(t') dt' \right|^2. \quad (8)$$

3. 结果和讨论

计算主要采用 Miguel 等人开发的自由软件 octopus^[20,21],计算中 O_2 中心在坐标原点处,原子落在 Z 轴上.计算采用实空间离散化方法,将物理量在格点均匀的三维实空间展开.计算空间取以坐标原点为中心、半径 $r = 6\text{\AA}$ 的球形区域,采用吸收型边界条件使模拟区域之外波函数为零,当电子云飞计算出计算区域时可以认为其被电离.根据模拟 H_2 和 N_2 的高次谐波的正确性,我们选取计算空间均匀格点间隔为 $0.2\text{\AA}$.为便于与实验结果比较,我们采用与文献[13]中波长、强度相同的飞秒激光脉冲.该脉冲沿分子轴向 Z 方向偏振 ($\theta = 0$),波长 $\lambda = 800\text{ nm}$,强度为 $I_0 = 2.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$,脉冲波形为图 1 所示的斜坡波包.该模型包括了实际脉冲应具有的开启、稳定平衡、关闭的过程:两端是时间为 $t_1 = 18.75\text{ fs}$ 的场强匀速增减区,中间强度不变区时间为 $\tau_0 = 37.5\text{ fs}$.

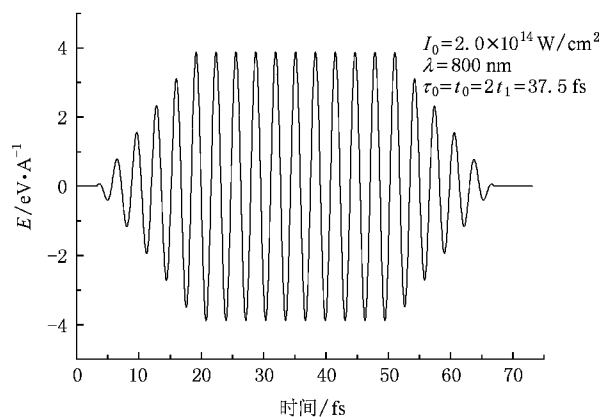


图 1 斜坡激光脉冲场强演化图

计算时首先用最速下降法 (steepest descent) 对分子进行几何结构的优化,找到最低势能点的分子构形.接着用密度泛函方法自洽迭代求出系统的基态结构和电子分布,基态收敛条件为 $\delta\rho \leq 10^{-5}$,将所得基态作为含时演化的初始态.然后给系统加上

设计好的各种激光脉冲,让系统按照 TDDFT 的演化方法演化到预设时间.

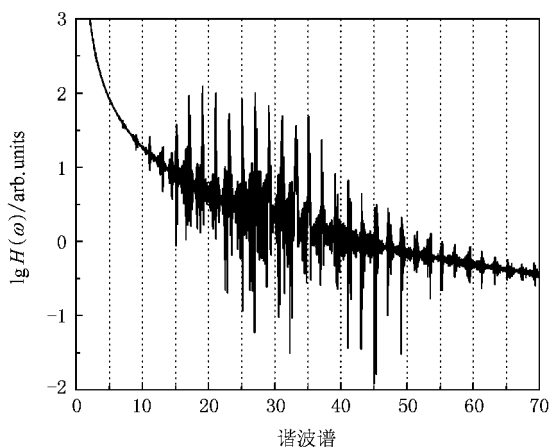


图2 在波长 $\lambda = 800 \text{ nm}$, $I_0 = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, z 方向偏振 ($\theta = 0$) 的 fs 激光脉冲作用下 O_2 的 HHG 谱线

图2是计算所得 O_2 的 HHG 谱线,结果表明:1)当离子实固定的时候,在上述超强飞秒脉冲作用下, O_2 的 HHG 谱线呈现出与典型的原子高次谐波类似的结构:谐波强度在开始阶次急速下降;其后是一个相对平稳的谐波平台区,平台区内随着阶次的增加,谐波强度变化较慢;平台结束后的谐波强度很小,几乎处于截止状态.2)TDDFT 计算得到的谱线呈现出偶次谐波强度很弱、奇次谐波非常强的阶次选择性.对原子高次谐波的研究表明,由于原子中电荷分布的对称性,其高次谐波会出现偶次谐波被屏蔽的现象.这里计算所得 O_2 的 HHG 谱线的阶次选择现象也是由 O_2 中电子最高占据轨道(HOMO) π_g 的空间对称性引起的.

为初步研究激光偏振方向变化对分子 HHG 的影响,我们将上述脉冲偏振方向与分子轴向的夹角改为 $\theta = 45^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$. 计算结果如图3所示,比较三种不同偏振方向的 O_2 的 HHG 谱发现:三种情况下谐波强度分布有明显不同,随着 θ 的增大,谱线强度呈现出先增大后减小的趋势, $\theta = 45^\circ$ 时的谱线强度最大, $\theta = 90^\circ$ 时的谱线强度最小.而2005年 Itatani 等人实验观测到 O_2 的 HHG 行为^[13],结果也同样表明对于 O_2 ,当脉冲偏振方向与分子轴向的夹角在 45° 附近时,谱线强度最大,和我们这里 TDDFT 的计算结果基本上是一致的.这是由于 O_2 的 HOMO 为 π_g 轨道,在沿 $\theta = 45^\circ$ 方向电子分布最密集,当激光脉冲的偏振方向与此方向相同时,电子处在激发态

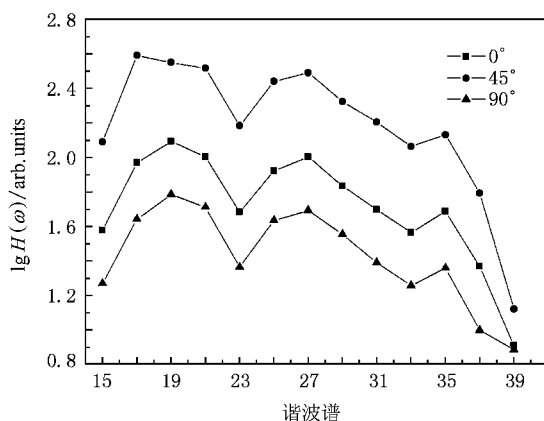


图3 激光偏振方向与分子轴向成不同角度导致的 O_2 分子 HHG 谱线的比较

和连续态的概率也最大.而对于平台区域,高次谐波主要是由束缚态——连续态之间的相互作用产生的^[22],所以平台区的谱线强度在 $\theta = 45^\circ$ 方向最强;并且根据 HHG“碰撞模型”,系统电子隧穿的概率和 HHG 谱线强度是正相关的.在电子分布最密集的方向,电子隧穿电离的概率也最大,所以当激光偏振方向与 O_2 分子轴线方向成 45° 时,产生的 HHG 谱线也是最强的.

在我们最近的工作中,曾报道 H_2 和 N_2 的 HHG 谱线强度都与 θ 的大小成反相关, $\theta = 0$ 时的谱线强度最大,随着 θ 的增大,谱线强度逐渐降低, $\theta = 90^\circ$ 时的谱线强度最小.这主要是由于 H_2 和 N_2 的 HOMO 都为 σ_g 轨道,在沿分子轴线方向电子分布最密集引起的.而对于 O_2 , $\theta = 45^\circ$ 时的谱线强度最大,这主要是由于 O_2 的 HOMO 为 π_g 轨道,在沿 $\theta = 45^\circ$ 方向电子分布最密集引起的.通过对激光偏振方向变化对 H_2 , N_2 和 O_2 的 HHG 谱线强度影响的研究,我们认为 HHG 谱线强度与分子构形可能有着密切的关系.对于 HOMO 为 σ_g 轨道的分子,HHG 谱线强度都与 θ 的大小成反相关;而 HOMO 为 π_g 轨道的分子, $\theta = 45^\circ$ 时产生的 HHG 的谱线强度是最大的.

4. 结 论

我们首先通过 TDDFT 模拟了 O_2 在超强飞秒激光脉冲作用下的高次谐波产生现象,得到了具有典型的原子谐波谱特征的高次谐波谱,并提供了谱线的许多特征细节,验证了 TDDFT 处理强非线性光学响应行为的能力.然后初步研究了激光脉冲偏振方

向和 O₂ 的 HHG 的关系 :谱线强度随着激光偏振方向与分子轴向夹角 θ 的增大先增加后减小 , $\theta = 45^\circ$

时的谱线强度最大 , $\theta = 90^\circ$ 时的谱线强度最小 , $\theta = 0$ 时的谱线强度介于两者之间 .

[1] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994

[2] Schafer K J , Yang B R , Fetal D L 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1599

[3] Brener S , Ivanov M V , Moiseyev N 2003 *Phys. Rev. A* **68** 23402

[4] Zhang C L , Qi Y Y , Liu X S , Ding P Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 774 (in Chinese) [张春丽、祁月盈、刘学深、丁培柱 2007 物理学报 **56** 774]

[5] Hay N , Velotta R , Lein M R , Nalda R de , Heesel E , Castillejo M , Marangos J P 2002 *Phys. Rev. A* **65** 53805

[6] Lein M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 3004

[7] Guo Z H , Zhou X X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1616 (in Chinese) [郭中华、周效信 2008 物理学报 **57** 1616]

[8] Nalda R de , Heesel E , Lein M , Hay N , Velotta R , Springate E , Castillejo M , Marangos J P 2004 *Phys. Rev. A* **69** 031804(R)

[9] Moiseyev N , Lein M 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 7181

[10] Ge Y C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2899(in Chinese) [葛愉成 2008 物理学报 **57** 2899]

[11] Ge Y C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4091 (in Chinese) [葛愉成 2008 物理学报 **57** 4091]

[12] Itatani J , Levesque J , Zeidler D , Niikura H , Pepin H , Kieffer J C , Corkum P B , Villeneuve D M 2004 *Nature* **432** 867

[13] Itatani J , Zeidler D , Levesque J , Spanner Michael , Villeneuve D M , Corkum P B 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 123902

[14] Gu B , Cui L , Zeng X H , Zhang F S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2976 (in Chinese) [顾 斌、崔 磊、曾祥华、张丰收 2006 物理学报 **55** 2976]

[15] Cui L , Gu B , Teng Y Y , Hu Y J , Zhao J , Zheng X H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4694(in Chinese) [崔 磊、顾 斌、滕玉永、胡永金、赵 江、曾祥华 2006 物理学报 **55** 4694]

[16] Cui L , Gu B , Zhao J , Hu Y J , Tehg Y Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 211103

[17] Dreizler R M , Gross E K U 1990 *Density Functional Theory*(Berlin : Springer) 1990

[18] Troullier N , Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993

[19] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[20] Miguel A L M , Alberto C , George F , Angel Rubio 2003 *Comp. Phys. Comm.* **151** 60

[21] Lee C H , Duan Y W , Liu W K , Yuan J M , Shi L , Zhu L W , Gao K L 2001 *Phys. Rev. A* **64** 043410

[22] Zhou X X , Li B W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1902 (in Chinese) [周效信、李白文 2001 物理学报 **50** 1902]

Effect of laser polarization direction on high order harmonic generation of oxygen molecule ——A simulation via TDDFT^{*}

Cui Lei^{1)†} Wang Xiao-Juan²⁾ Wang Fan¹⁾ Zeng Xiang-Hua³⁾

¹⁾ *Suqian College, Fundamental Department, Suqian 223800, China*

²⁾ *Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China*

³⁾ *College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China*

(Received 4 September 2007 ; revised manuscript received 11 November 2008)

Abstract

The high order harmonic generation (HHG) of O_2 radiated by ultra-strong femto-second pulsed laser beam is simulated by the time dependent density functional theory (TDDFT) method with the general gradient approximation (GGA) of the exchange-correlation energy. The effect of different laser polarization directions on HHG is discussed. The results indicate that the HHG spectrum of O_2 has the similar characteristic as the typical atom HHG spectrum. The HHG yields peaks when the molecules are aligned at about 45° from the polarization axis. Good agreements are found with the experiment.

Keywords : TDDFT , laser polarization direction , HHG , oxygen molecule

PACC : 4265K 3120

^{*} Project supported by the Science-Technology Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BG2007026) and the Science Foundation of College of Suqian (Grant No. 2008KY32).

[†] E-mail : cuileieric@126.com