

# 超强飞秒激光脉冲作用下氢分子的高次谐波行为 ——基于含时密度泛函理论的模拟\*

顾 斌<sup>1)†</sup> 崔 磊<sup>1)</sup> 曾祥华<sup>1)†</sup> 张丰收<sup>2)</sup>

1) 扬州大学物理科学与技术学院, 复杂性科学中心, 扬州 225002)

2) 北京师范大学低能核物理研究所, 北京市辐射中心, 北京 100875)

(2005 年 10 月 11 日收到, 2005 年 12 月 9 日收到修改稿)

在含时密度泛函理论框架下, 采用经典和量子相结合的模型, 模拟了氢分子在超强飞秒激光脉冲作用下的高次谐波行为. 结果表明氢分子的高次谐波谱具有“下降—平台—截止”的结构和偶次谐波被禁闭仅出现奇次谐波的选择性特征; 不同的激光偏振方向会导致高次谐波的截止频率和谱线强度的变化.

关键词: TDDFT, 超强飞秒激光, 高次谐波,  $H_2$  分子

PACC: 7220H, 4265K, 3120, 3300

## 1. 引 言

随着强激光技术的发展, 激光与原子分子相互作用已经成为人们研究的一个热点. 实验表明在超强超短激光脉冲作用下, 原子分子会出现一系列微扰理论无法解释的新现象<sup>[1-5]</sup>. 其中高次谐波的产生(HHG, High Order Harmonic Generation), 由于可能成为产生真空远紫外线和软 X 射线的有效途径, 从而为物理、化学、生物和新材料科学向更广阔领域发展创造新的实验条件, 受到人们的极大关注<sup>[6-7]</sup>. 对原子分子高次谐波产生的研究还可以系统地促进非微扰理论的建立和发展, 使人们更好地理解强激光场中新的物理现象和物理机理, 并为设计简便的高频相干激光源提供理论依据.

对原子 HHG 的实验和理论研究表明, HHG 是电子隧穿电离过程中部分电子和母体电子发生重新碰撞而引起的非线性响应行为<sup>[6-10]</sup>. 原子 HHG 的谱线具有“下降—平台—截止”的结构; 其转化效率先从基频开始迅速下降, 随后是一个谐波平台区, 其间各次谐波的强度差别不大; 最后谱线出现一个很陡的截止. 谐波截止能量约:  $E_c = I_p + 3.17 U_p$ , 其中  $I_p$  为原子的电离势,  $U_p = E_0^2/4\omega_L^2$  为电子在外场中

的有质动力能, 即一个自由电子在振荡的激光场中获得的平均动能,  $E_0$  是入射激光电场的峰值强度,  $\omega_L$  是激光场的频率.

与原子比较, 对分子 HHG 的研究一方面是寻求高频、高效、实用 HHG 的新探索, 是深入理解 HHG 现象的必经之路; 另一方面, 由于 HHG 信号中包含分子本身次飞秒级的含时信息和次埃级的空间信息, HHG 可以作为强场超快过程中电子结构响应的测量手段<sup>[11, 12]</sup>. 目前实验报道的关于分子 HHG 的研究主要有<sup>[12-16]</sup>: 不同分子构形和激光偏振空间取向对 HHG 产生的影响; 相同类型, 不同元素分子的 HHG 比较; 分子中 HHG 的同位素效应; 分子中成键类型对 HHG 产生的影响; 不同相位脉冲以及脉冲偏振结构对分子 HHG 的影响; HHG 阶次规律的选择定律等等.

理论上人们先后采用了经典、半经典和量子的模型来解释 HHG 相关的物理现象, 讨论各种 HHG 的优化条件和方法. 例如: Corkum 等<sup>[17]</sup>采用半经典的一维模型给出了 HHG 的电子“隧穿—加速—重碰”三步模型, 随后人们给出了 Corkum 模型的二维修正, 研究了激光脉冲偏振和脉冲宽度对 HHG 的影响. 更普遍采用的方法是通过解析或者数值(保结构算法<sup>[18]</sup>, 有限差分法<sup>[19]</sup>, 李代数方法<sup>[20]</sup>, 多态展

\* 江苏省普通高校自然科学研究计划基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xhzheng@yzu.edu.cn

开方法<sup>[21]</sup>等)求解简化的多电子含时 Schrödinger 方程(TDSE),讨论系统的 HHG 及其与伴随的复杂非线性光学响应行为之间的关系.通过对 TDSE 的求解,可以对单电子在强激光场中的运动做出精确描述.然而 TDSE 方法需要大量的计算,而且不能给出中间物理过程,无法对物理机理进行进一步的分析.最近也出现了用含时局域密度近似(TDLDA, Time Dependent Local Density Approximation)研究不同尺度系统的光学响应行为的工作,并获得了比较好的结果<sup>[22-25]</sup>.

本文从含时密度泛函理论(TDDFT, Time Dependent Density Functional Theory)出发,借鉴 TDDFT 在电子结构计算中的经验,采用量子与经典相结合的方法,描绘在超强超短飞秒激光脉冲作用下,典型的强共价键分子 H<sub>2</sub> 的 HHG 现象.模拟发现 H<sub>2</sub> 的 HHG 谱线和原子 HHG 谱线有相似的结构特点,具有阶次选择特性,当激光脉冲的偏振方向改变时, H<sub>2</sub> 分子 HHG 谱线的截止频率和强度分布会发生变化.文章从分子轨道对称性的角度对计算结果进行了简要分析,并与相关实验和计算结果进行了比较.

## 2. 理论模型

将激光辐照作用下的分子系统看成由外场、价电子和离子实三部分组成.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<sup>[26]</sup>,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  $\varphi_j(r, t)$  表示无相互作用的单粒子波函数,系统电子密度就表示为

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

体系波函数  $\Phi(r, t)$  由  $\varphi_j(r, t)$  组成的 Slater 行列式表示为

$$\Phi(r, t) = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_i \dots \varphi_n|_{\text{slater}}, \quad (2)$$

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

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

其中

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

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

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

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

其中  $\varphi_{lm}(r)$  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  $\varphi_{lm}(r)$  的势与  $V_{\text{local}}$  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<sup>[27]</sup>.  $V_{\text{Hartree}}(\rho; r, t)$  是与自旋无关的电子间的库仑相互作用,  $V_{\text{xc}}(\rho; r, t)$  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(GGA, General Gradient Approximation)的 PBE 参数形式<sup>[28]</sup>,它比常用的绝热局域密度近似(ALDA, Adiabatic Local Density Approximation)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

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

这样系统 HHG 谱线强度  $H(\omega)$  可以从电子的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. 计算细节

计算中 H<sub>2</sub> 分子中心位于坐标原点,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.由于外场较强,我们采用较大的计算空间(半径大于 0.6nm 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,当电子云飞计算出区域时可以认为其被电离.计算空间均匀格点间隔为 0.02nm.计算采取的时间步长为  $\Delta t = 0.002\hbar/eV \approx 0.008\text{fs}$ ,以确保没有外场时系

统演化时总能量守恒. 采用确保时间可逆的 Crank-Nicholson 算法<sup>[29,30]</sup>模拟 TDK-S 方程的含时演化. 并用有限阶差分方法展开 Laplacian 算符

$$\nabla^2 \varphi_i(x, y, z) = \frac{1}{h^2} \sum_{-N}^N C_{N,n}^2 [\varphi_i(x + nh, y, z) + \varphi_i(x, y, z + nh)] \quad (9)$$

为便于与其他模型比较,我们采用与文献[29]中频率、强度和波形相同的飞秒激光脉冲. 该脉冲沿分子轴向  $Z$  方向偏振, 频率为  $\omega_0 = 1.6\text{eV}$ , 强度为  $I_0 = 1.0 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$ . 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、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  $\tau_0 = 37.5\text{fs}$ .

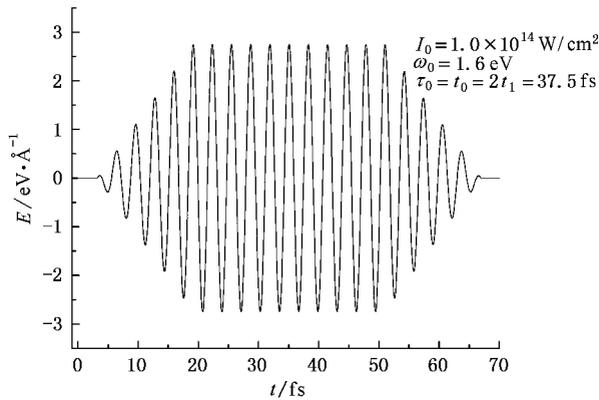


图 1 斜坡激光脉冲场强演化图

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.

## 4. 计算结果和讨论

图 2 是计算所得  $\text{H}_2$  分子 HHG 谱线,其中插图是文献[29]中,采用一维软化库仑势模型模拟的结果. 我们从三个方面来讨论 TDDFT 的计算结果: 1) 当离子实固定的时候,在上述超强飞秒脉冲作用下,  $\text{H}_2$  分子的 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

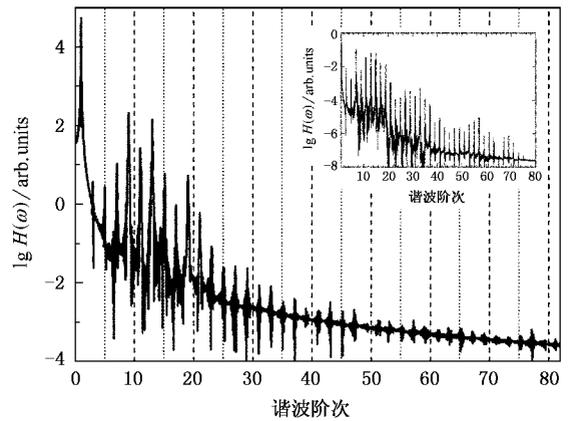


图 2 在  $\omega_0 = 1.6\text{eV}$ ,  $I_0 = 10^{14}\text{W/cm}^2$ ,  $z$  方向偏振的 fs 激光脉冲作用下  $\text{H}_2$  分子的 HHG 谱线

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) 将 TDDFT 计算结果与一维经典模型结果比较发现,两者得到的 HHG 谱线结构是定性一致的: 它们的最强谐波都分布在 9—19 阶之间;不同的是 TDDFT 计算得到的截止阶数为 47, 小于经典模型的结果 75. 根据原子 HHG 截止频率计算的公式  $E_c = I_p + 3.17U_p$ , 可以计算在本文条件下  $\text{H}_2$  分子的截止阶数为 29. 但是分子隧穿电离势比原子高,相对电离难度大,因此可以预期实际的截止阶次应大于 29,与 TDDFT 计算结果比较接近. 文献[30]给出的 Born-Oppenheimer 经典轨迹模型成功计算了 H 原子和  $\text{H}_2^+$  离子的 HHG 行为. 但是将该方法运用于  $\text{H}_2$  分子,给出的结果却比 29 小一些. 与原子相比,由于分子结构的各向异性,分子 HHG 的实验条件较原子复杂得多,目前对分子 HHG 截止频率的实验报道还不够充分. 3) TDDFT 计算得到的谐波谱线呈现出偶次强度很弱、奇次非常强的阶次选择性. 这一现象和经典模型的结果相同. 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  $\text{H}_2$  分子 HHG 谱线的阶次选择现象也是由  $\text{H}_2$  分子中电子最高占据轨道 (HOMO)  $\sigma_g$  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,将上述脉冲改为沿  $X$  方向偏振. 计算结果如图 3 所示,图中已经略去一些很弱的谐波信号. 比较两种不同偏振方向激光诱导的  $\text{H}_2$  分子 HHG 发现: 1) 它们导致的 HHG 谱线结构相似,最强谐波区

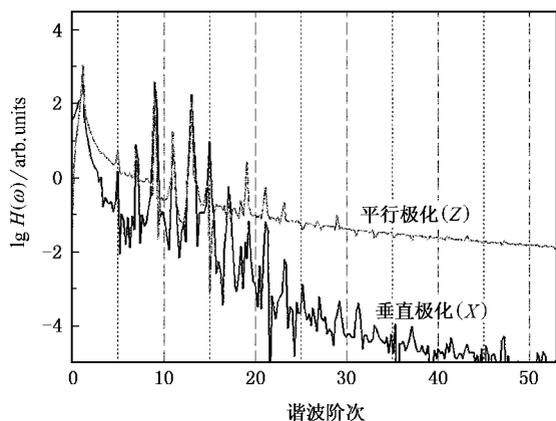


图3 激光脉冲沿  $X$  方向偏振和  $Z$  方向偏振导致的  $H_2$  分子 HHG 谱线的比较

分布相同,且都呈现出奇阶强、偶阶弱的选择规律。这表明在  $X$  方向分子的电荷分布具有与  $Z$  方向类似的对称性。事实上  $H_2$  分子中两个电子基态时所处的  $\sigma_g$  分子轨道,对于  $x=0$  和  $z=0$  两平面,的确具有相同的平面对称性。<sup>2)</sup>两种情况下谐波截止频率和强度分布有明显不同: $X$  方向偏振脉冲导致的 HHG 截止频率较高,但是其强度相对较低。最近 Nature 杂志报道了 Itatani 等人实验观测的  $N_2$  和  $O_2$  分子 HHG 行为<sup>[12]</sup>。设诱导激光偏振取向与分子轴向夹角为  $\theta$ ,其实验表明: $N_2$  分子 HHG 谱线强度与  $\theta$  的大小成反相关,平行( $\theta=0$ )时 HHG 谱线强度比

垂直( $\theta=90^\circ$ )时明显增强,与这里计算的  $H_2$  分子的结果类似;而对  $O_2$  分子则是在  $\theta=45^\circ$  时 HHG 信号最强。理论分析<sup>[12,31]</sup>认为: $N_2$  的 HOMO 为  $\sigma_g$  轨道,在沿分子轴线方向电子分布最密集;而  $O_2$  的 HOMO 是  $\pi_g$  轨道,其电子分布恰好在  $\theta=45^\circ$  方向最密。根据 HHG“隧穿—加速—重碰”的三步产生机理,系统电子隧穿的概率和 HHG 谱线强度是正相关的。由于在分布最密集的方向电子隧穿电离的概率最大,当诱导激光偏振方向与此方向相同时,产生的 HHG 谱线也应当是最强的。考虑到  $H_2$  分子的 HOMO 为  $\sigma_g$  轨道(特别是部分叠加上 LUMO 的  $\sigma_g^*$  轨道后)具有与  $N_2$  分子 HOMO 轨道类似的电子分布图像,就可以用同样的理论来解释这里 TDDFT 的计算结果。

以上分析比较表明 TDDFT 方法能给出  $H_2$  分子 HHG 的直观图像,并能提供谱线的许多特征细节,验证了 TDDFT 方法处理强非线性光学响应行为的能力。在此基础上更重要的工作是用该方法进一步研究响应过程中系统电子密度的动态演化,给出非线性响应的微观解释。另外 HHG 本身不是孤立的,它与其他非线性行为(尤其是复杂的多光子电离行为)紧密联系在一起,有许多因素会影响到谐波谱线的具体性质。针对更加复杂的系统和外界条件,我们的模型还需要进一步优化。目前我们正把 TDDFT 方法运用到更广泛的系统,以期得到更好的实验验证,并期望其能为新的实验提供理论依据。

[1] Connerade J P 1998 *Highly Excited Atoms* (Cambridge:Cambridge University Press)

[2] Robert J L, Getahun M Menkir, Herschel Rabitz 2001 *Science* **292** 709

[3] Yamanouchi K 2002 *Science* **295** 1659

[4] Bartels R, Backus S, Zeek E et al 2000 *Nature* **406** 164

[5] Ebberly J H, Javanainen J, Rzazewski R 1991 *Phys. Rep.* **204** 331

[6] Brabec T, Krausz F 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 545

[7] Protopapas M, Keitel C H, Knight P L 1997 *Rep. Prog. Phys.* **60** 389

[8] Wang Y S, Xu Z Z 1999 *Laser Optoelectro. Prog.* **5** 1 (in Chinese) [王迎松、徐至展 1999 激光与光电子学进展 **5** 1]

[9] Chang Z, Rundquist A R, Wang H et al 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2967

[10] Gibson E A, Paul A, Wagner N et al 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 3001

[11] Nalda R de, Heesel E, Lein M et al 2004 *Phys. Rev. A* **69** 031804(R)

[12] Itatani J, Levesque J, Zeidler D et al 2004 *Nature* **432** 867

[13] Lein M, Hay N, Velotta R et al 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 3909

[14] Lein M, Malda R de, Heesel E et al 2005 *J. Mod. Opt.* **52** (2-3) 465

[15] Alon O E, Averbukh V, Moiseyev N 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3743

[16] Milosevic N, Scrinzi A, Brabec T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 3905

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

[18] Liu X Y 2001 *Doctor Thesis* (Jilin University) (in Chinese) [刘晓艳 2001 博士论文(吉林大学)]

[19] Kulander K C 1987 *Phys. Rev. A* **35** 445

[20] Yuan F, Ding S L 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 23 (in Chinese) [袁峰、丁世良 1996 物理学报 **45** 23]

[21] Nurhuda M, Faisal F H M, Schwengelbeck U 2001 *Comput. Phys. Commun.* **134** 291

[22] Calvayrac F, Reignard P G, Suraud E et al 2000 *Phys. Rep.* **337** 493

- [ 23 ] Wang F , Zhang F S , Xiao G Q , Zhu Z Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 667 ( in Chinese ) [ 王 锋、张丰收、肖国青、朱志远 2001 物理学报 **50** 667 ]
- [ 24 ] Wang F , Zhang F S , Eric Suraud 2003 *Chin. Phys.* **12** 164
- [ 25 ] Chelikowsky J R , Kronik L , Vasiliev I 2003 *J. Phys. Condens. Matter.* **15** R1517
- [ 26 ] Dreizler R M , Gross E K U 1990 *Density Functional Theory* ( Berlin : Springer )
- [ 27 ] Troullier N , Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [ 28 ] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [ 29 ] Miguel A L M , Alberto C , George F *et al* 2003 *Comp. Phys. Comm.* **151** 60
- [ 30 ] Chaohong Lee , Yiwu Duan *et al* 2001 *Phys. Rev. A* **64** 043410
- [ 31 ] Zhou X X , Tong X M , Zhao Z X *et al* 2005 *Phys. Rev. A* **71** 061801( R )

# High-order harmonic generation of hydrogen molecule irradiated by ultra-strong femto-second laser pulse ——a simulation via TDDFT \*

Gu Bin<sup>1</sup>✉† Cui Lei<sup>1</sup>) Zeng Xiang-Hua<sup>1</sup>) Zhang Feng-Shou<sup>2</sup>)

1 ✉ *College of Physics Science and Technology , Complexity Science Center , Yangzhou University , Yangzhou 225002 , China* )

2 ✉ *Institute of Low Energy Nuclear Physics , Beijing Normal University , Beijing Radiation Center , Beijing 100875 , China* )

( Received 11 October 2005 ; revised manuscript received 9 December 2005 )

## Abstract

The high order harmonic generation ( HHG ) of hydrogen molecule irradiated by ultra-strong femto-second laser pulse is simulated by the TDDFT method with the classical and quantum combination technique. The results indicate that the HHG spectra of  $H_2$  have a “ decrease-plateau-cutoff ” structure. A kind of “ odd allowed , even forbidden ” selective phenomenon of the order number of HHG is observed. Change in polarization direction of laser beam may change the cut-off order and spectrum intensity of HHG simultaneously.

**Keywords** : TDDFT , ultra-strong femto-second laser , HHG , hydrogen molecule

**PACC** : 7220H , 4265K , 3120 , 3300

\* Project supported by the Foundation of the Education Bureau of Jiangsu Province , China.

† E-mail : xhzeng@yzu.edu.cn