

# 脉冲激光偏振方向对氮分子高次谐波的影响<sup>\*</sup>

## ——基于含时密度泛函理论的模拟

崔磊<sup>1)</sup> 顾斌<sup>2)</sup> 滕玉永<sup>1)</sup> 胡永金<sup>1)</sup> 赵江<sup>1)</sup> 曾祥华<sup>1)†</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)

(2006 年 1 月 17 日收到, 2006 年 2 月 21 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, 模拟了氮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氮分子高次谐波的影响. 结果表明氮分子的高次谐波谱具有典型原子谐波谱的特征, 谐波谱强度随着  $\theta$  (激光偏振方向与分子轴向夹角) 的增大而减小. 这与 J. Itatani 在 Nature 上报道的实验结果基本一致.

关键词: 含时密度泛函理论, 激光偏振方向, 高次谐波, 氮分子

PACC: 4265K, 3120

## 1. 引言

原子与分子在强激光场的作用下, 会出现一系列用传统的微扰理论无法解释的物理现象, 高次谐波 (high order harmonic generation, HHG) 就是其中之一<sup>[1-3]</sup>. 原子高次谐波具有“下降—平台—截止”的结构, 转化效率从基频开始先是迅速下降; 随后是一个谐波平台区, 其中各次谐波的强度差别不大; 最后是一个很陡的截止<sup>[4]</sup>. 由于平台区的存在, 高次谐波可能是产生真空远紫外线 (XUV) 和软 X 射线的重要方法, 因此引起人们极大的兴趣<sup>[5,6]</sup>. 对于高次谐波, 人们提出一个半经典的解释<sup>[7,8]</sup>, 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在随外场的振荡, 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.

对原子 HHG 的研究, 无论从理论上还是实验上都已取得了巨大的成功, 但对分子 HHG 的研究还很不成熟. 目前不同分子构形和激光偏振空间取向对 HHG 产生的影响已成为国际的热点问题, 受到广泛

的关注<sup>[9,10]</sup>. 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氢分子高次谐波的影响<sup>[11]</sup>, 得出激光偏振方向与分子轴向夹角  $\theta = 0$  时的 HHG 谱线强度比  $\theta = 90^\circ$  时明显增强的结论.

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  $N_2$  的 HHG 现象. 模拟发现  $N_2$  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,  $N_2$  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.

<sup>\*</sup> 江苏省普通高校自然科学研究计划资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: xhzheng@yzu.edu.cn

根据含时密度泛函理论<sup>[12]</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

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

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

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

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

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

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赝势作用, 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  $\phi_{lm}(r)$  是原子角动量子数为  $l, m$  对应的赝势波函数,  $\delta V_l(r)$  是产生  $\phi_{lm}(r)$  的赝势与  $V_{\text{local}}$  的差.

在具体参数化表示时, 本文采用 Troullier 和 Martins 的方法产生上式中的局域和非局域部分<sup>[13]</sup>.  $V_{\text{xc}}(\rho; r, t)$  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<sup>[14]</sup>, 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. 结果和讨论

计算主要采用 Miguel 等人开发的自由软件

octopus<sup>[15,16]</sup>, 计算中  $\text{N}_2$  分子中心在坐标原点处, 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, 均匀格点间隔为  $0.2\text{\AA}$ , 边界是吸收性的. 为便于与实验结果比较, 我们采用与文献 [9] 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  $I_0 = 3.0 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , 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  $\tau_0 = 37.5\text{fs}$ .

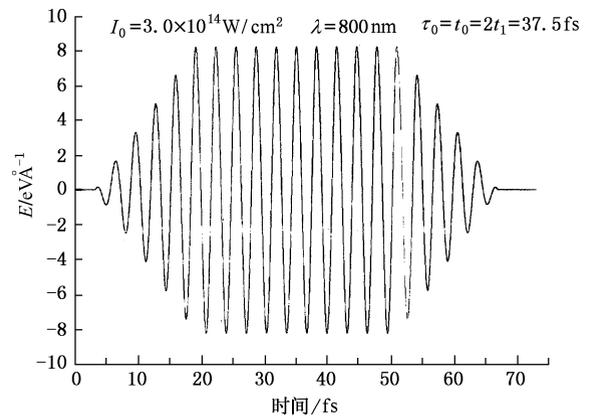


图 1 斜坡激光脉冲场强演化图

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.

图 2 是计算所得  $\text{N}_2$  分子 HHG 谱线, 结果表明:

1) 当离子实固定时, 在上述超强飞秒脉冲作用下,  $\text{N}_2$  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  $\text{N}_2$  分子 HHG 谱线的阶次选

择现象也是由  $N_2$  分子中电子最高占据轨道 (HOMO)  $\sigma_g$  的空间对称性引起的.

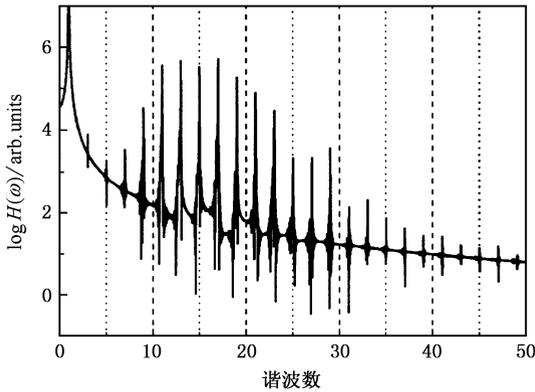


图2 在波长  $\lambda = 800\text{nm}$ ,  $I_0 = 3 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ ,  $z$  方向偏振 ( $\theta = 0$ ) 的  $f_s$  激光脉冲作用下  $N_2$  分子的 HHG 谱线

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  $N_2$  分子 HHG 谱发现:三种情况下谐波强度分布有明显不同,谱线强度与  $\theta$  的大小成反相关, $\theta = 0$  时的谱线强度最大,随着  $\theta$  的增大,谱线强度逐渐降低, $\theta = 90^\circ$  时的谱线强度最小.这与 Itatanl 等人实验观测的  $N_2$  分子 HHG 现象<sup>[9]</sup>相一致,并且与 Zhou 用 Lewenstein 模型模拟的理论结果相符合<sup>[10]</sup>.理论上认为这主要是由于  $N_2$  的 HOMO 为  $\sigma_g$  轨道,在沿分子轴线方向电子分布最密集引起的.根据图 4 给出的  $N_2$  分子的  $\sigma_g$  轨道电子分布,我们也可以清楚地看出沿分子轴线方向电子分布是最密集的.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沿  $N_2$  分子轴线方向时,产生的 HHG 谱线是最强的.

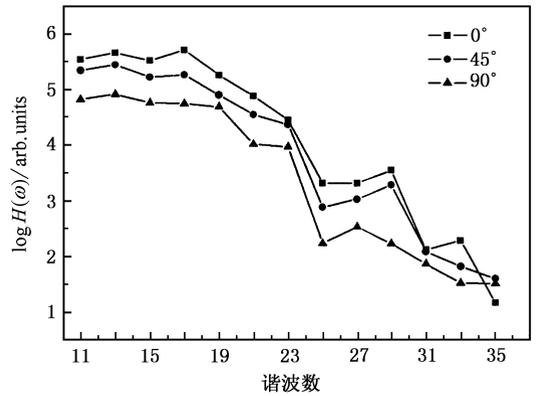


图3 激光偏振方向与分子轴向成不同角度导致的  $N_2$  分子 HHG 谱线的比较

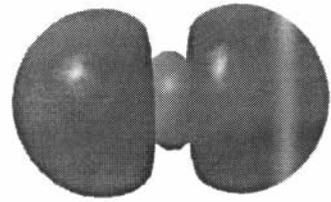


图4  $N_2$  分子的  $\sigma_g$  轨道电子分布

## 4. 结 论

我们首先通过 TDDFT 模拟了  $N_2$  分子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  $N_2$  分子 HHG 的关系:谱线强度随着激光偏振方向与分子轴向夹角  $\theta$  的增大而减小, $\theta = 0$  时的谱线强度最大, $\theta = 90^\circ$  时的谱线强度最小, $\theta = 45^\circ$  时的谱线强度介于两者之间.

[1] Li X F, Huillier L, Ferray M et al 1989 *Phys. Rev. A* **39** 5751  
 [2] Chang Z, Rundquist Andy, Wang H W et al 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2967  
 [3] Brabec T, Krausz F 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 545  
 [4] Gauthier F I, Keitel C H, Knight P L et al 1997 *Phys. Rev. A* **55** 615  
 [5] Brabec T, Krausz F 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 545  
 [6] Protopapas M, Keitel C H, Knight P L 1997 *Rep. Prog. Phys.* **60** 389  
 [7] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994

[8] Schafer K J, Yang B R, Dimauro L F et al 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1599  
 [9] Itatanl J, Levesque J, Zeidler D et al 2004 *Nature* **432** 867  
 [10] Zhou X X, Tong X M, Zhao Z X et al 2005 *Phys. Rev. A* **71** 061801(R)  
 [11] Gu B, Cui L, Zeng X H *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) [ 顾 斌、崔 磊、曾祥华 物理学报 ] 已接受  
 [12] Dreizler R M, Gross E K U *Density Functional Theory* (Springer Berlin) 1990

- [ 13 ] Troullier N , Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993 *Comm.* **151** 60
- [ 14 ] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 [ 16 ] Lee C H , Duan Y W , Liu W K *et al* 2001 *Phys. Rev. A* **64**
- [ 15 ] Miguel A L M , Alberto C , George F *et al* 2003 *Comp. Phys.* 043410

# Effect of different laser polarization direction on high order harmonic generation of nitrogen molecule<sup>\*</sup>

## ——A simulation via TDDFT

Cui Lei<sup>1)</sup> Gu Bin<sup>2)</sup> Teng Yu-Yong<sup>1)</sup> Hu Yong-Jing<sup>1)</sup> Zhao Jiang<sup>1)</sup> Zeng Xiang-Hua<sup>1)</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 17 January 2006 ; revised manuscript received 21 February 2006 )

### Abstract

The high order harmonic generation ( HHG ) of nitrogen molecule irradiated by ultra-intense femto-second pulsed laser is simulated by the time dependent density functional theory ( TDDFT ) method with the general gradient approximation of the exchange-correlation energy. The effect of different laser polarization direction on HHG is discussed. The results indicate that the HHG spectrum of N<sub>2</sub> has similar characteristics as the typical atom HHG spectrum. With the increase of the angle  $\theta$  between laser polarization direction and molecular axis , the spectral intensity of HHG decreases , which is in agreement with the experimental result by J. Itatan published in Nature .

**Keywords :** TDDFT , laser polarization direction , HHG , nitrogen molecule

**PACC :** 4265K , 3120

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province .