

拉伸到大核间距的分子离子谐波辐射谱上 复杂干涉结构的物理起源*

李卫艳^{1)†} 刘娜¹⁾ 王赏^{2)‡}

1) (河北地质大学数理学院, 河北省光电信息与地球探测技术重点实验室, 石家庄 050031)

2) (河北师范大学物理学院, 河北省光物理研究与应用重点实验室, 石家庄 050024)

(2022 年 12 月 20 日收到; 2023 年 2 月 3 日收到修改稿)

通过数值和解析的方法研究了拉伸到大核间距的分子离子的高次谐波辐射, 重点研究了与短轨道贡献相关的谐波辐射谱的精细结构. 研究表明, 大核间距分子离子的短轨道谐波辐射谱呈现了复杂的干涉结构. 通过利用一个考虑了电荷共振效应的强场近似模型, 可以分辨这些复杂的干涉结构的物理起源: 谐波辐射谱上一些干涉最小来源于电离过程中的两中心干涉效应, 而另外一些干涉最小来源于再结合过程中的两中心干涉效应, 电离干涉最小与再结合干涉最小交替出现. 与电离过程不同, 再结合过程中, 库仑加速会显著改变再结合电子的德布罗意波长, 从而改变干涉最小的位置.

关键词: 高次谐波产生, 拉伸的分子离子, 两中心干涉, 电荷共振效应**PACS:** 31.15.V-, 42.65.Ky, 42.50.-p**DOI:** 10.7498/aps.72.20222410

1 引言

阿秒科学为探索原子、分子^[1]和固体^[2]的超快过程带来了崭新的机遇, 可在原子空间尺度和阿秒时间尺度上探测微观系统的结构以及追踪微观系统的动力学^[3–7]. 阿秒超快探测的工具之一是基于再碰撞物理的高次谐波产生 (high-order harmonic generation, HHG)^[8], 其在分子轨道成像^[9–13]和测量分子键长^[14–18]方面显示了较大的潜力. 最近, 高次谐波产生已经应用到实时观测化学反应^[19–21]、重构再散射轨道^[22,23] (包括再散射电子的电离时间和返回时间) 和探测不对称分子中电子的亚周期动力学^[24–27]等. 在阿秒物理中基于高次谐波产生的超快探测方法称为高次谐波光谱学 (high harmonic

spectroscopy, HHS).

高次谐波光谱学以强场近似 (strong-field approximations, SFA)^[28]为理论基础. 强场近似理论指出除了电子基态, 其他束缚态对高次谐波的贡献可忽略. 因此, 研究者们可以通过高次谐波谱读取目标分子的结构信息. 强场近似的相关假设只适用于小核间距分子, 因为对小核间距的分子, 其基态和第一激发态的能量差通常远大于实验上使用的激光频率, 因此基态电子一般不会耦合到激发态. 然而, 对被拉伸到大核间距的分子离子, 例如 H_2^+ , 情况与小核间距分子离子不同. 对于大核间距分子离子, 最低的两个能级 (基态和第一激发态) 出现简并现象, 这两个简并的能级与其他高激发态能级可很好地分离. 在强激光场的作用下, 这两个简并的态会强烈的耦合在一起, 导致了激发态对电

* 国家自然科学基金 (批准号: 11904072)、河北省教育厅青年基金 (批准号: QN2019074, QN2022143) 和河北省省级科技计划 (批准号: A2022205002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liwy157@126.com

‡ 通信作者. E-mail: phywangshang@163.com

离^[29–31]和高次谐波产生^[32–37]的重要贡献. 考虑到激发态的影响, 被拉伸到大核间距的分子离子结构是否可以用高次谐波来探测是本文研究的主要内容.

最近的研究结果表明^[19], 通过调节泵浦和探测激光脉冲之间的延迟, 然后测量不同延迟下高次谐波谱的干涉最小可以实时观察中性分子Br₂在解离过程中的拉伸. 实现利用高次谐波追踪广泛的化学反应, 研究者们自然会考虑能否将这一实验思想应用到激发态起重要作用的分子离子的光解离过程.

为了回答这一问题, 本文通过数值求解含时薛定谔方程 (time-dependent Schrödinger equation, TDSE) 研究了不同激光参数下H₂⁺的高次谐波产生. 对大核间距的H₂⁺, 如果只考虑短轨道贡献, 高次谐波谱上会显示出具有多个干涉最小的精细结构, 这些干涉最小的位置对激光强度敏感, 且对不同的核间距 R 干涉最小的位置也不同. 本文利用考虑第一激发态效应的强场近似模型, 结合量子轨道理论, 并考虑再结合过程中库仑效应对鞍点动量的修正, 研究了被拉伸到大核间距H₂⁺模型分子离子的高次谐波辐射. 本文研究结果表明, 谐波谱上呈现的干涉最小部分是电离过程的两中心干涉效应造成的, 部分干涉最小起源于再结合过程中受到库仑势影响的两中心干涉效应. 通过解码与特定量子轨道相关的高次谐波谱上的干涉最小, 可以追踪被拉伸分子离子的键长.

2 数值计算和理论模型

2.1 数值计算

假设激光场 $E(t)$ 的极化方向平行于 x 轴, 分子轴固定在 xoy 平面内. 氢分子离子H₂⁺的哈密顿可表示为: $H(t) = \mathbf{p}^2/2 + V(\mathbf{r}) + \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)$ (本文除非特别说明, 均采用原子单位, 即 $\hbar = e = m_e = 1$). 哈密顿中势能表示为 $V(r) = -Z/\sqrt{\xi + r_1^2} - Z/\sqrt{\xi + r_2^2}$, 其中 $r_{1,2}^2 = (x \pm R/2 \cos \theta)^2 + (y \pm R/2 \sin \theta)^2$, $\xi = 0.5$ 是光滑参数, θ 表示分子轴与激光极化之间的夹角, Z 是有效电荷. 为方便比较, 除非特别说明, 通过调节参数 Z 使具有不同核间距 R 的H₂⁺模型的基态能量均为 $E_0 = -1.11$ a.u. 本文使用的激光场的形式为: $\mathbf{E}(t) = e f(t) E \sin(\omega_0 t)$, 其中 e 是沿激光极化方向的单位矢量, $f(t)$ 是包络

函数, E 和 ω_0 分别为激光场的振幅和频率. 计算中采用10个周期的梯形激光脉冲, 其中线性上升沿和下降沿各为3个周期. 最后采用谱方法^[38]数值求解含时薛定谔方程: $i\dot{\psi}(t) = H(t)\psi(t)$.

计算中只考虑短轨道对谐波谱的贡献^[36]. x 轴和 y 轴的格点为 $L_x \times L_y = 409.6 \text{ a.u.} \times 102.4 \text{ a.u.}$. 为了计算沿着短轨道运动的电子对谐波辐射的贡献, 在用 $\cos^{1/8}$ 滤波方案在边界处对波函数进行滤波的过程中, 沿着 x 轴方向的边界选取 $x_0 = E/\omega_0^2$, 沿着 y 轴方向的边界选取 $y_0 = L_y/8$. 与激光场极化方向平行的谐波谱用公式 $F(\omega) = \int \langle \psi(t) | \mathbf{e} \cdot \nabla \mathbf{V} | \psi(t) \rangle e^{i\omega t} dt$ 计算, 其中 ω 为辐射的谐波的频率.

2.2 发展的强场近似模型

在文献^[34]中, 考虑到激发态对高次谐波的贡献, 强场近似模型已被推广到大核间距的分子离子. 在基态和第一激发态发生强耦合时, 使用发展的强场近似模型, H₂⁺的偶极矩 $D_g(t) = \langle \psi(t) | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \psi(t) \rangle$ 可以写为^[35,36]

$$D_g(t) \propto \int d\mathbf{p} \int_0^t dt' [\mathbf{E}(t') \cdot \mathbf{d}_i(t')] [\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_r(t)] e^{-iS}, \quad (1)$$

式中

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_i(t') &\equiv 2\mathbf{d}_a[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t')] \cos\left(\mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{R}}{2}\right) + i\mathbf{R}\varphi_a[\mathbf{p} \\ &\quad + \mathbf{A}(t')] \sin\left(\mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{R}}{2}\right), \\ \mathbf{d}_r(t) &\equiv 2\mathbf{d}_a^*[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] \cos^*\left(\mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{R}}{2}\right) \\ &\quad - i\mathbf{R}\varphi_a^*[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] \sin^*\left(\mathbf{p} \cdot \frac{\mathbf{R}}{2}\right), \end{aligned}$$

其中, $\mathbf{d}_a(\mathbf{v}) = \langle \mathbf{v} | \mathbf{r} | \phi_a(\mathbf{r}) \rangle$ 是原子的偶极矩, $\varphi_a(\mathbf{v}) = \langle \mathbf{v} | \phi_a(\mathbf{r}) \rangle$. $\mathbf{d}_a^*(\mathbf{v})$ 和 $\varphi_a^*(\mathbf{v})$ 是 $\mathbf{d}_a(\mathbf{v})$ 和 $\varphi_a(\mathbf{v})$ 的共轭函数. $|\phi_a(\mathbf{r})\rangle$ 是原子的波函数, $|\mathbf{v}\rangle$ 是平面波. $S \equiv S(\mathbf{p}, t', t) = \int_{t'}^t dt'' \left[\frac{1}{2}(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t''))^2 + I_p \right]$ 表示准经典作用量, 其中电离能 $I_p = |E_0|$. $\mathbf{A}(t)$ 是电场 $\mathbf{E}(t)$ 的矢势.

对方程(1)进行简单介绍. 方程(1)包含以下三点假设: 1) 除了基态 $|0\rangle$ 和第一激发态 $|1\rangle$, 其他束缚态对系统演化的贡献可忽略; 2) 基态和第一激发态的衰减可忽略; 3) 连续态电子的波函数 $|\mathbf{p}\rangle$ 可以用平面波描述. 在满足条件 $|E_0 - E_1|/\omega_0 \approx 0$ 的强耦合区域, 两能级模型可以精确求解^[35], 此处 E_0 和 E_1 分别为 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 的本征能量. 连续态 $|\mathbf{p}\rangle$ 的

幅可以通过求解强场近似模型获得^[28]. 方程 (1) 适用于基态和第一激发态近简并的情况. 对于 H_2^+ , 一般在核间距大于 10 a.u. 时, 上述条件可满足.

在方程 (1) 包含的项 d_i 和 d_r 的表达式中, $\cos(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}/2)$ 表示两中心干涉, 而与 \mathbf{R} 成比例项可忽略^[30,35,39]. 使用鞍点法^[28], 高次谐波谱 $F_g(\omega) = \int dt D_g(t) e^{i\omega t}$ 可以用下面的公式近似计算:

$$F_g(\omega) \propto \sum_s G[\mathbf{E}(t'_s) \cdot \mathbf{d}_a[\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t'_s)]] \cos(\mathbf{p}_{st} \cdot \mathbf{R}/2) \times [\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_a^*[\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t_s)]] \times \cos^*(\mathbf{p}_{st} \cdot \mathbf{R}/2) e^{-iS_s + i\omega t_s}, \quad (2)$$

其中, $t'_s(t_s)$ 是鞍点方法中的电离 (再结合) 时间. $\tau_s = t_s - t'_s$ 是返回时间. $G \equiv G(t_s, \tau_s) = [1/(\varepsilon + i\tau_s/2)]^{3/2} \times [1/\det(t_s, \tau_s)]^{1/2}$, 其中 ε 表示小量, $\det(t_s, \tau_s)$ 表示由作用量对 t 和 τ 求二阶导数构成的 2×2 矩阵^[40]. 式中

$$S_s \equiv S(\mathbf{p}_{st}, t'_s, t_s),$$

$$\mathbf{p}_{st} \equiv \mathbf{p}_{st}(t'_s, t_s) = - \int_{t'_s}^{t_s} \mathbf{A}(t'') dt'' / \tau_s, \quad (3)$$

\mathbf{p}_{st} 表示鞍点动量. 方程 (3) 中, $\mathbf{p}_{st} = e\mathbf{p}_{st}$. 方程 (2) 的求和包括所有与 (t'_s, t_s) 相关的鞍点, 这些鞍点通常称为量子轨道或电子轨道, 包括长轨道、短轨道和多次返回. 鞍点 (量子轨道) 可以通过下列两个方程求得:

$$\begin{aligned} [\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t'_s)]/2 + I_p &= 0, \\ [\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t'_s)]/2 + I_p &= \omega. \end{aligned} \quad (4)$$

在方程 (4) 中, 第 1 个 (第 2 个) 方程描述了隧穿电离 (再结合) 过程, 方程中动量 $\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t'_s)$ ($\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t_s)$) 是虚数 (实数). 在方程 (2) 中, 两个 \cos 函数项分别对应电离 (\cos) 和再结合 (\cos^*) 过程, 其与分子结构紧密相关. 与文献^[17] 中相似, 提取出 (2) 式中的 \cos 函数项, 并且表示成两项乘积平方的形式, 即 $N(\omega, R, \theta) = [\cos(\mathbf{p}_{st} \cdot \mathbf{R}/2) \cos^*(\mathbf{p}_{st} \cdot \mathbf{R}/2)]^2$. 其中 θ 是取向角, 即激光场极化方向与分子轴之间的夹角, p_{st} 的值为复数. p_{st} 的虚部与隧穿有关而实部导致了干涉现象^[41]. 我们只考虑 p_{st} 的实部 p_{st}^r , 并且考虑到库仑效应, 对再结合过程中的动量 p_{st}^r 进行修正, 可得

$$M(\omega, R, \theta) = [\cos(p_{st}^r R/2 \cos \theta) \cos^*(p_k^r R/2 \cos \theta)]^2, \quad (5)$$

其中 $p_k^r = \sqrt{p_{st}^{r2} + 2I_p}$ 为考虑库仑效应的修正鞍点

动量. 包含鞍点动量 p_{st} 的 (5) 式反映了高次谐波辐射的电离以及再结合过程中连续态波包与激光缀饰态之间的干涉现象. 不同的量子轨道 (长轨道, 短轨道和多次返回) 对同一频率 ω 谐波辐射都有贡献. 对同一谐波, 不同量子轨道对应的鞍点动量 p_{st} 值不同, 相应 (5) 式的值也不同, 即不同量子轨道对应的干涉效应不同.

方程 (5) 适用于较小的取向角 θ ($\theta \leq 20^\circ$). 当取向角较大时, 在激光场的作用下, 除了第一激发态 $1s\sigma_u$ 外, H_2^+ 的 $2p\pi_u$ 态也与基态 $1s\sigma_g$ ^[31] 耦合, 方程 (1) 中没有考虑这种耦合. 为了减弱高激发态对高次谐波产生的影响, 使用较长的激光波长. 另外需要注意的是在外场的作用下, 对称的分子离子的基态和激发态会发生强烈的耦合^[42], 而对于对称的中性分子, 由于电子-电子相关^[43], 基态和激发态的耦合效应消失. 所以方程 (5) 不能用于描述大核间距中性分子如 H_2 的高次谐波辐射.

需要进一步说明的是, 对被拉伸的分子离子系统, 如果只考虑基态的贡献而不考虑基态和第一激发态之间的耦合, 那么 (5) 式不再适用, 这时应使用通常的强场近似模型^[28] 描述高次谐波谱, 即用下述公式描述:

$$\begin{aligned} F_s(\omega) \propto \sum_s G[\mathbf{E}(t'_s) \cdot \mathbf{d}_a[\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t'_s)]] \\ \times \cos[(\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t'_s)) \cdot \mathbf{R}/2] [\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_a^*[\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t_s)]] \\ \times \cos^*[(\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t_s)) \cdot \mathbf{R}/2] e^{-iS_s + i\omega t_s}, \end{aligned} \quad (6)$$

式中, 与分子结构相关的部分同样是两个 \cos 项. 第 1 个 \cos 项与隧穿电离有关. 这一项中的动量 $p_{st} + A(t'_s)$ 按照 (4) 式是虚部, 即 $p_{st} + A(t'_s) = \pm i\sqrt{2I_p}$. 这个虚动量不引起干涉, 而是导致了分子相较于具有同样电离能的原子系统电离产量的显著增长^[44]. 第 2 个 \cos 项与再结合有关. 这一项中的动量 $p_{st} + A(t_s)$ 按照 (4) 式是实部, 即 $p_{st} + A(t_s) = \pm\sqrt{2(\omega - I_p)}$. 这一项导致谐波辐射过程中的两中心干涉效应. 与 (5) 式对应, 可以把这些干涉项写作:

$$\begin{aligned} M'(\omega, R, \theta) = \\ [|\cos(p_i R/2 \cos \theta)| \cos^*(p_k R/2 \cos \theta)]^2. \end{aligned} \quad (7)$$

此处, $p_k = \sqrt{(p_{st} + A(t_s))^2 + 2I_p} = \sqrt{2\omega}$ 考虑了库仑修正的动量^[9]. (7) 式中第 1 个 \cos 项具有虚动量 $p_i = i\sqrt{2I_p}$, 其不描述两中心干涉效应, 而 (5) 式的

第 1 个 \cos 项中动量 $p_{\text{st}}^t = \text{Re}(p_{\text{st}})$ 是实数, 反映了电离过程中的两中心干涉效应, 这是 (7) 式和 (5) 式的第 1 个重要区别. 此外, (7) 式中第 2 个 \cos 项具有有效动量 p_k , 反映了再结合过程中的两中心干涉效应, 这一点与 (5) 式中的第 2 个 \cos 项类似. 但是该项中有效动量 $p_k = \sqrt{2\omega}$ 与电子轨道无关, 而只与谐波能量 ω 有关, 在 (5) 式中的有效动量 $p_k^t = \sqrt{p_{\text{st}}^2 + 2I_p}$ 与量子轨道相关 (因鞍点动量 p_{st} 与量子轨道有关). 这是 (7) 式和 (5) 式的第 2 个重要区别. 这些区别反映了被拉伸到大核间距的分子离子基态和第一激发态之间的强耦合对高次谐波辐射的重要影响. 需要强调的是, 在激光波长较短 (频率较高) 从而单光子或者几光子电离主导的情况下, 如文献 [45–49] 所述情况, 即使不考虑激发态贡献, 电离过程中电子波在两个原子核之间的干涉 (即两中心干涉) 以实波方式进行. 这种干涉类似于杨氏双缝干涉, 将导致光电子动量分布呈现清晰的干涉条纹. 本文讨论长波长 (低频) 强激光场作用下隧穿电离机制主导的情况, 即束缚电子波包

穿过激光场和库仑场形成的势垒而电离的情况. 这时如果仅考虑基态贡献, 隧穿电子的动量是虚的, 从形式上看两中心干涉以“虚波”方式进行, 如 (7) 式第 1 个 \cos 项所示. 这种“虚波”干涉不会导致干涉条纹, 反映了分子隧穿电离的性质 [41,44,50,51].

还需要说明的是本文研究被拉伸到大核间距的分子离子的高次谐波辐射, 相关拉伸过程对应到分子的解离-电离过程, 而这一过程中的谐波辐射有望用于解离-电离过程分子结构的超快探测. 从数值和解析两方面分析核间距对两中心干涉效应的影响, 为方便讨论, 图 1—图 5 中, 选择的模型分子离子系统在不同的核间距都具有同样的电离能 (即氢分子离子在平衡核间距 $R = 2$ a.u. 时的电离能 1.1 a.u.). 对于真实的 H_2^+ 系统, 随着核间距的拉伸, 系统的电离能将降低 (图 6 所示情况), 直到核间距很大时电离能趋向 0.5 a.u.. 此外, 拉伸过程中, 当核间距很大时, 还可能出现局域化现象, 即电荷并非等概率分布于两个核附近. 这些问题需要在实验研究中充分考虑.

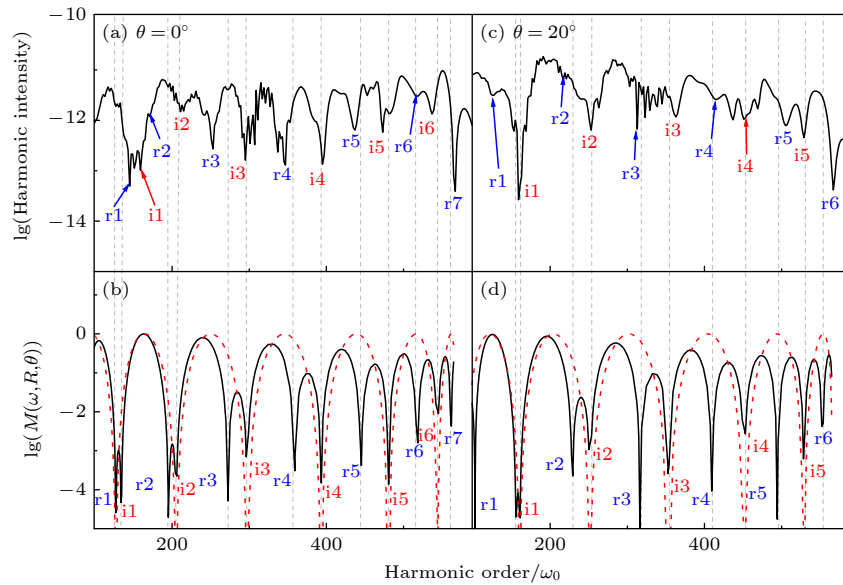


图 1 $R = 16$ 的 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波谱与模型预测结果, 激光场强度 $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 激光波长 $\lambda = 1600 \text{ nm}$ (a), (c) $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 20^\circ$ 时 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波谱; (b), (d) (5) 式在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 20^\circ$ 的短轨道计算结果, 包括考虑电离干涉和再结合干涉的结果 (黑色实线) 和仅考虑电离干涉的结果 (红色虚线). 红色和蓝色的数字分别表示电离干涉和再结合干涉最小的位置. 短箭头指示 TDSE 结果中一些干涉最小的位置, 竖直线指示 (5) 式预期的干涉最小的位置

Fig. 1. Harmonic spectra of H_2^+ with $R = 16$, obtained for short-trajectory TDSE simulations and relevant predictions of Eq. (5), laser parameters used are $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ and $\lambda = 1600 \text{ nm}$: (a), (c) Short-trajectory TDSE simulations at $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 20^\circ$, respectively; (b), (d) relevant predictions of Eq. (5) at $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 20^\circ$, respectively, with considering the contributions of both ionization and recombination (black solid curves) and considering only the contributions of ionization (red dashed curves). The red and blue numbers indicate minima related to ionization and recombination, respectively. Arrows indicate some minima in TDSE results and use the vertical dashed lines to indicate minima in predictions of Eq. (5).

3 结果与讨论

3.1 模型预测

首先计算核间距为 $R = 16$ a.u. 的 H_2^+ 模型分子离子的联系与短轨道的高次谐波辐射. 该核间距下, 利用虚时演化方法计算出的基态和第一激发态的本征能量分别为 $E_0 = -1.1146743$ a.u. 和 $E_1 = -1.1146742$ a.u., 这意味着系统的两个最低能级接近简并. 从图 1(a), (c) 可以看出, 谐波谱呈现了具有多个干涉最小的精细结构. 在不同取向角下, 谐波谱上干涉最小的位置也不同. 与小核间距 H_2^+ 谐波谱上的干涉最小 (仅起源于再结合过程中的两中心干涉)^[37] 不同, 图 1 中大核间距 H_2^+ 谐波谱上的干涉最小是由电子在电离过程以及再结合过程中的两中心干涉造成的 (2.2 节讨论), 采用红色和蓝色数字将这两种情况分别标记出来. 在图 1(b), (d) 中, 给出了 (5) 式的短轨道计算结果. 黑色的实线是考虑 (5) 式中对电离 (\cos) 和再结合 (\cos^*) 过程的两个 \cos 函数项的结果; 红色虚线是仅考虑 (5) 式中对电离 (\cos) 的 \cos 函数项的结果. 从图 1 可以看出: 首先, 图 1(b) 中 (5) 式的预测结果 (黑色实线) 与图 1(a) 中谐波谱上的干涉最小基本一致, 意味着 (5) 式可预测谐波谱的干涉精细结构; 然后对于高阶谐波, (5) 式的预测结果与谐波谱上干涉最小对应得很好, 对于较低阶谐波, 理论和 TDSE 结果存在一些偏差; 最后, 图 1(a) 中低能区域谐波对应的电离和再结合干涉最小几乎重合, 在图 1(b) 中 (5) 式的预测结果显示对于低能区域谐波, 电离和再结合干涉最小的位置同样很接近, 如 i1 和 r1 所示情况.

3.2 时频干涉图像

为了更直观地观察干涉最小与能量的关系, 图 2 给出了核间距 $R = 16$ a.u. 的 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波在 $\theta = 0^\circ$ 的时频分布. 图 2 的激光参数与图 1 相同, 且图 2 的纵轴以与激光参数相关的有质动能 $U_p = E^2/(4\omega_0^2)$ 为单位. 从图 2 可以看出: 能量分布上有一些明显的能隙, 其具有较小的振幅; 能隙的位置与 (5) 式预测的最小位置基本一致. 此处 (5) 式中预测的电离干涉最小和再结合干涉最小分别用红色和黑色空心圆圈表示出来.

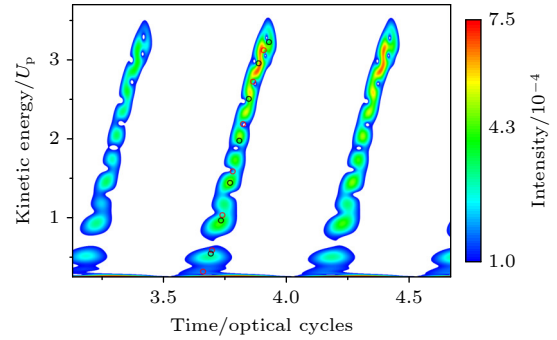


图 2 核间距 $R = 16$ 的 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波在 $\theta = 0^\circ$ 的时频分布以及相应 (5) 式预期的干涉最小, 包括联系于电离的干涉最小 (红色空心圆圈) 和联系于再结合的干涉最小 (黑色空心圆圈), 激光参数同图 1(a)

Fig. 2. Time-frequency distribution of HHG for H_2^+ with $R = 16$ obtained with short-trajectory TDSE simulations at $\theta = 0^\circ$ and the corresponding predictions of Eq. (5) for the interference minima, including minima related to ionization (red hollow circle) and recombination (black hollow circle), respectively. The laser parameters used are as in Fig. 1(a).

从图 2 还可以看出, 在低能区域, (5) 式预测的最小位置与分布上能隙的位置不如高能部分对应得好, 这点在图 1 中也有体现. 出现这种现象的原因可能是谐波谱在阈值 (对应电子具有零动能) 附近存在振幅较大的“分子平台”, 该平台的能量宽度可以用公式 $ER \cos \theta$ 预测^[36], 其起源超出了鞍点理论的描述. 从图 2 还可以看出, 低能区 TDSE 和模型预期均显示同样阶次的电离干涉最小和再结合干涉最小位置很接近, 这个现象也与图 1 一致.

3.3 其他激光参数和分子参数的计算结果

为了进一步验证本文的结果, 在图 3 和图 4 中展示了激光强度 $I = 5 \times 10^{14}$ W/cm², 激光波长分别为 $\lambda = 1800$ nm 和 $\lambda = 1200$ nm 的短轨道 TDSE 谐波谱和 (5) 式的预测结果. 图 3(b), (d) 中 (5) 式对干涉位置的预测与图 3(a), (c) 中 TDSE 结果一致. 尤其是对于较高阶谐波, (5) 式的预测结果较好, 如对 $\theta = 0^\circ$ 时电离干涉最小 i2—i7 和再结合干涉最小 r2—r6 的预测. 然而对于波长较短的情况, 如图 4 所示, 高次谐波谱的整个谐波平台较短, 谐波谱上出现的干涉最小较少, 当 $\theta = 0^\circ$ 时, (5) 式只能较好地预测高阶谐波的干涉最小位置, 如 i4, i5 和 r4, r5. 受分子平台的影响, (5) 式对低阶谐波干涉精细结构的预测不太理想. 但是对于图 4(c)

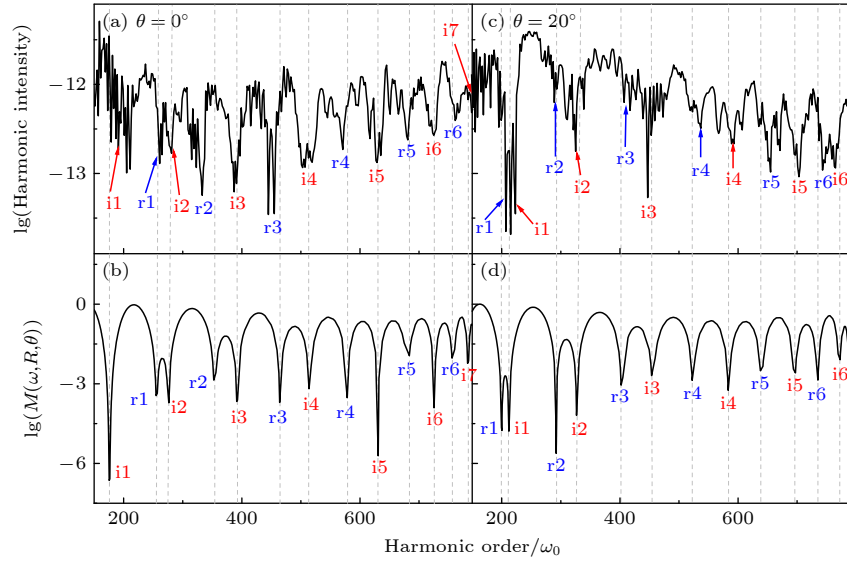


图 3 $R=16$ 的 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波谱与模型预测结果, 激光场强度 $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 激光波长 $\lambda = 1800 \text{ nm}$ (a), (c) $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 20^\circ$ 时 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波谱; (b), (d) (5) 式在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 20^\circ$ 的短轨道计算结果, 包括考虑电离干涉和再结合干涉的结果 (黑色实线) 和仅考虑电离干涉的结果 (红色虚线). 红色和蓝色的数字分别表示电离干涉和再结合干涉的最小位置. 短箭头指示 TDSE 结果中一些干涉最小的位置, 竖直虚线指示 (5) 式预期的干涉最小的位置

Fig. 3. Harmonic spectra of H_2^+ with $R=16$, obtained for short-trajectory TDSE simulations and relevant predictions of Eq. (5), laser parameters used are $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ and $\lambda = 1800 \text{ nm}$: (a), (c) Short-trajectory TDSE simulations at $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 20^\circ$, respectively; (b), (d) relevant predictions of Eq. (5) at $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 20^\circ$, respectively, with considering the contributions of both ionization and recombination (black solid curves) and considering only the contributions of ionization (red dashed curves). The red and blue numbers indicate minima related to ionization and recombination, respectively. Arrows indicate some minima in TDSE results and use the vertical dashed lines to indicate minima in predictions of Eq. (5).

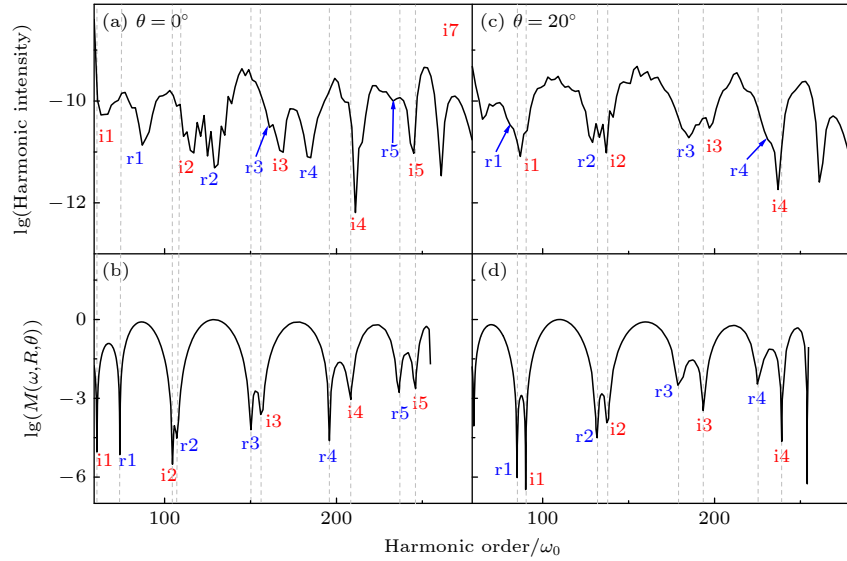


图 4 $R=16$ 的 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波谱与模型预测结果, 激光场强度 $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 激光波长 $\lambda = 1200 \text{ nm}$ (a), (c) $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 20^\circ$ 时 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波谱; (b), (d) (5) 式在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 20^\circ$ 的短轨道计算结果, 包括考虑电离干涉和再结合干涉的结果 (黑色实线) 和仅考虑电离干涉的结果 (红色虚线). 红色和蓝色的数字分别表示电离干涉和再结合干涉的最小位置. 短箭头指示 TDSE 结果中一些干涉最小的位置, 竖直虚线指示 (5) 式预期的干涉最小的位置

Fig. 4. Harmonic spectra of H_2^+ with $R=16$, obtained for short-trajectory TDSE simulations and relevant predictions of Eq. (5), laser parameters used are $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ and $\lambda = 1200 \text{ nm}$: (a), (c) Short-trajectory TDSE simulations at $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 20^\circ$, respectively; (b), (d) relevant predictions of Eq. (5) at $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 20^\circ$, respectively, with considering the contributions of both ionization and recombination (black solid curves) and considering only the contributions of ionization (red dashed curves). The red and blue numbers indicate minima related to ionization and recombination, respectively. Arrows indicate some minima in TDSE results and use the vertical dashed lines to indicate minima in predictions of Eq. (5).

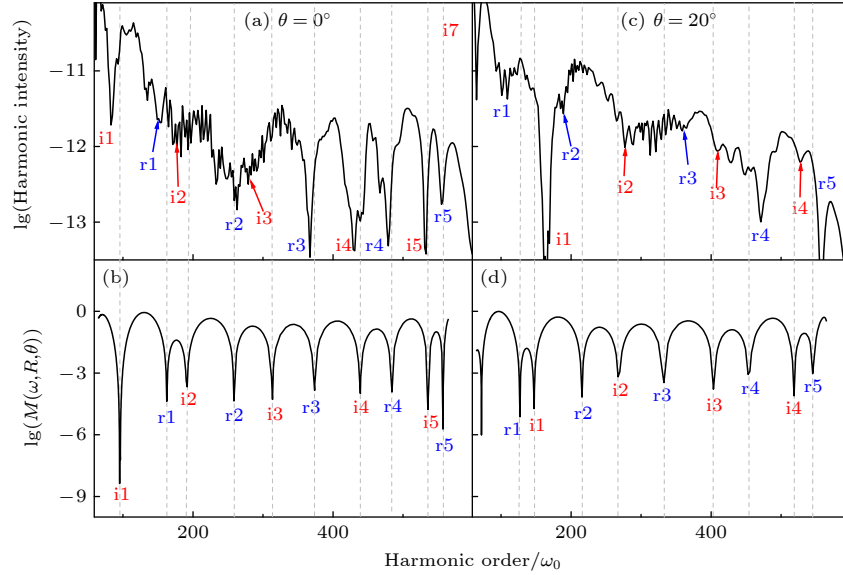


图 5 $R = 12$ 的 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波谱与模型预测结果, 激光场强度 $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 激光波长 $\lambda = 1600 \text{ nm}$ (a), (c) $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 20^\circ$ 时 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波谱; (b), (d) (5) 式在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 20^\circ$ 的短轨道计算结果, 包括考虑电离干涉和再结合干涉的结果 (黑色实线) 和仅考虑电离干涉的结果 (红色虚线). 红色和蓝色的数字分别表示电离干涉和再结合干涉的最小位置. 短箭头指示 TDSE 结果中一些干涉最小的位置, 竖直虚线指示 (5) 式预期的干涉最小的位置

Fig. 5. Harmonic spectra of H_2^+ with $R = 12$, obtained for short-trajectory TDSE simulations and relevant predictions of Eq. (5), laser parameters used are $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ and $\lambda = 1600 \text{ nm}$: (a), (c) Short-trajectory TDSE simulations at $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 20^\circ$, respectively; (b), (d) relevant predictions of Eq. (5) at $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 20^\circ$, respectively, with considering the contributions of both ionization and recombination (black solid curves) and considering only the contributions of ionization (red dashed curves). The red and blue numbers indicate minima related to ionization and recombination, respectively. Arrows indicate some minima in TDSE results and use the vertical dashed lines to indicate minima in predictions of Eq. (5).

所示的 $\theta = 20^\circ$ 情况, 由于该角度的分子平台比 $\theta = 0^\circ$ 短, 图 4(d) 中 (5) 式预测的最小位置与图 4(c) 的 TDSE 结果符合得较好. 从图 4(d) 还可以看出, 对短波长的模拟结果, 谐波谱上能量较低部分成对的电离干涉与再结合干涉最小位置也很接近.

本文还计算了其他核间距时的谐波谱, 如图 5 所示. 在图 5 中, H_2^+ 的核间距为 $R = 12 \text{ a.u.}$, 激光强度为 $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 激光波长 $\lambda = 1600 \text{ nm}$. 从图 5 可以看出, 激光场和分子轴的夹角为 0° 时, (5) 式的计算结果如图 5(b) 所示, 可以预测图 5(a) 中 TDSE 谐波谱上的干涉精细结构, 尤其是对于高阶谐波预测得很好. 与图 1 的结果相似, 方程 (5) 的计算结果不能很好地预测阈附近谐波的干涉精细结构. 激光场与分子轴的夹角为 20° 的情况与 0° 的情况相似, 图 5(c) 所示的 TDSE 谐波谱上的较高阶干涉精细结构基本可以被图 5(d) 中的模型结果预测. 比较图 1 和图 5 还可以看出, 方程 (5) 在较大核间距 $R = 16 \text{ a.u.}$ 时对于干涉精细结构的预言比在 $R = 12 \text{ a.u.}$ 时更好. 从图 1—图 5 还可看出, 总体上 (5) 式对电离干涉最小的预测比对再结合干涉最小的预测更准确. 这是因为再结合过程中

存在库仑加速, 而理论上对该加速的精确描述目前还不易实现.

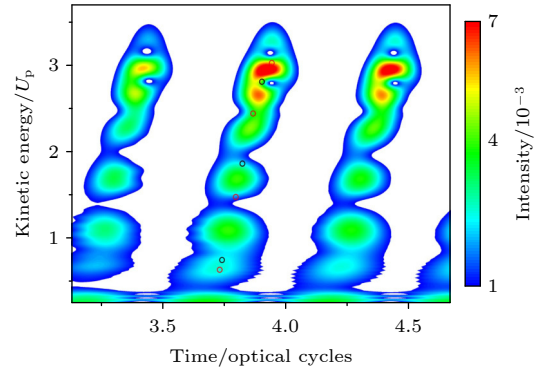


图 6 核间距 $R = 16$ 的 H_2^+ 的短轨道 TDSE 谐波在 $\theta = 0^\circ$ 的时频分布以及相应 (5) 式预期的干涉最小, 包括联系于电离的干涉最小 (红色空心圆圈) 和联系于再结合的干涉最小 (黑色空心圆圈). 其中, 电离能 $I_p = 0.562 \text{ a.u.}$. 激光场强度 $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 激光波长 $\lambda = 1800 \text{ nm}$

Fig. 6. Time-frequency distribution of HHG for H_2^+ with $R = 16$ obtained with short-trajectory TDSE simulations at $\theta = 0^\circ$ and the corresponding predictions of Eq. (5) for the interference minima, including minima related to ionization (red hollow circle) and recombination (black hollow circle), respectively. Ionization energy $I_p = 0.562 \text{ a.u.}$. Laser parameters used are $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ and $\lambda = 1800 \text{ nm}$.

此外,还模拟了核间距为 16 a.u.但是电离能为 0.562 a.u.的 H_2^+ 系统的高次谐波辐射. 该电离能接近真实情况下 $R = 16$ a.u.时系统的电离能. 因为此时电离能较低,模拟中使用较低的激光强度,同时为了增大谐波阶数,采用较长的激光波长,相关结果呈现在图 6 中. 从图 6 可以看出,此时 (5) 式依然较好地预测了谐波辐射过程中的干涉现象.

4 结 论

综上所述,通过数值计算和模型分析的方法研究了大核间距 H_2^+ 的高次谐波谱上的干涉精细结构,揭示了激光诱导的基态和激发态强耦合在高次谐波产生过程中的重要作用. 基态和激发态的强耦合导致了高次谐波辐射的一些新的效应,如谐波谱上干涉精细结构对量子轨道和激光参数的依赖,以及干涉精细结构(包括干涉最小的数目和位置等)对高次谐波电离和再结合过程的依赖等. 可以用考虑激发态效应的强场近似模型结合量子轨道理论来预测谐波谱上的干涉精细结构. 本文提出的方案可以用于探测分子离子在解离-电离过程中的结构和动力学. 例如,在分子离子系统的光解离实验中,当分子离子拉伸到大核间距 R 时,由于不同量子轨道之间的干涉,导致精确谐波谱上干涉最小精细结构消失. 在本文中,仅考虑短轨道贡献的高次谐波谱上仍然可以清晰地观测到由于电离和再结合过程中的两中心干涉导致的精细结构. 通过测量短轨道干涉最小值并借助发展的强场近似模型,仍然可以实时追踪拉伸的分子离子在化学反应中键长的变化,并捕捉原子核位置随时间的变化. 此外,在某些情况下,中性分子先电离后解离,本文提出的方案也可以用于实时监测中性分子电离后的解离过程.

参考文献

- [1] Corkum P B, Krausz F 2007 *Nat. Phys.* **3** 381
- [2] Tao Z, Chen C, Szilvasi T, Keller M, Mavrikakis M, Kapteyn H, Murnane M 2016 *Science* **353** 62
- [3] Neutze R, Woutts R, van der Spoel D, Weckert E, Hajdu J 2000 *Nature* **406** 752
- [4] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann Ch, Reider G A, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, Heinzmann U, Drescher M, Krausz F 2001 *Nature* **414** 509
- [5] Ihee H, Lobastov V A, Gomez U M, Goodson B M, Srinivasan R, Ruan C Y, Zewail A H 2001 *Science* **291** 458

- [6] Baltuska A, Udem Th, Uiberacker M, Hentschel M, Goulielmakis E, Gohle Ch, Holzwarth R, Yakovlev V S, Scrinzi A, Hänsch T W, Krausz F 2003 *Nature* **421** 611
- [7] Eckle P, Smolarski M, Schlup F, Biegert J, Staudte A, Schöffler M, Müller H G, Dörner R, Keller U 2008 *Nat. Phys.* **4** 565
- [8] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [9] Itatani J, Zeidler D, Levesque J, Spanner M, Villeneuve D M, Corkum P B 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 123902
- [10] Le V H, Le A T, Xie R H, Lin C D 2007 *Phys. Rev. A* **76** 013414
- [11] McFarland B K, Farrell J P, Bucksbaum P H, Gühr M 2008 *Science* **322** 1232
- [12] Shafir D, Mairesse Y, Villeneuve D M, Corkum P B, Dudovich N 2009 *Nat. Phys.* **5** 412
- [13] Vozzi C, Negro M, Calegari F, Sansone G, Nisoli M, De Silvestri S, Stagira S 2011 *Nat. Phys.* **7** 822
- [14] Lein M, Hay N, Velotta R, Marangos J R, Knight P L 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 183903
- [15] Kanai T, Minemoto S, Sakai H 2005 *Nature* **435** 470
- [16] Vozzi C, Calegari F, Benedetti E, Caumes J P, Sansone G, Stagira S, Nisoli M, Torres R, Heesel E, Kajumba N, Marangos J P, Altucci C, Velotta R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 153902
- [17] Chen Y J, Liu J, Hu Bambi 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 044311
- [18] Smirnova O, Mairesse Y, Patchkovskii S, Dudovich N, Villeneuve D, Corkum P, Ivanov M Yu 2009 *Nature* **460** 972
- [19] Wörner H J, Bertrand J B, Kartashov D V, Corkum P B, Villeneuve D M 2010 *Nature* **466** 604
- [20] Salières P, Maquet A, Haessler S, Caillat J, Taïeb R 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 062401
- [21] Lépine M, Ivanov M Yu, Vrakking M J J 2014 *Nat. Photon.* **8** 195
- [22] Shafir D, Soifer H, Bruner B D, Dagan M, Mairesse Y, Patchkovskii S, Ivanov M Yu, Smirnova O, Dudovich N 2012 *Nature* **485** 343
- [23] Zhao J, Lein M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 043901
- [24] Etches A, Madsen L B 2010 *J. Phys. B* **43** 155602
- [25] Frumker E, Kajumba N, Bertrand J B, Wörner H J, Hebeisen C T, Hockett P, Spanner M, Patchkovskii S, Paulus G G, Villeneuve D M, Naumov A, Corkum P B 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 233904
- [26] Kraus P M, Rupenyan A, Wörner H J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 233903
- [27] Kraus P M, Baykusheva D, Wörner H J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 023001
- [28] Lewenstein M, Balcou Ph, Ivanov M Yu, L' Huillier A, Corkum P B 1994 *Phys. Rev. A* **49** 2117
- [29] Zuo T, Bandrauk A D 1995 *Phys. Rev. A* **52** R2511
- [30] Becker W, Chen J, Chen S G, Milošević D B 2007 *Phys. Rev. A* **76** 033403
- [31] Chen Y J, Zhang B 2012 *J. Phys. B* **45** 215601
- [32] Zuo T, Chelkowski S, Bandrauk A D 1993 *Phys. Rev. A* **48** 3837
- [33] Ivanov M Yu, Corkum P B 1993 *Phys. Rev. A* **48** 580
- [34] Chen Y J, Chen J, Liu J 2006 *Phys. Rev. A* **74** 063405
- [35] Chen J, Chen S G 2007 *Phys. Rev. A* **75** 041402(R)
- [36] Li W Y, Dong F L, Yu S J, Wang S, Yang S P, Chen Y J 2015 *Opt. Express* **23** 31010
- [37] Li W Y, Wang S, Shi Y Z, Yang S P, Chen Y J 2017 *J. Phys. B* **50** 085003

- [38] Feit M D, Fleck J A, Jr., Steiger A 1982 *J. Comput. Phys.* **47** 412
- [39] Milošević D B 2006 *Phys. Rev. A* **74** 063404
- [40] Lewenstein M, Salières P, L'Huillier A 1995 *Phys. Rev. A* **52** 4747
- [41] Chen Y J, Hu B 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 244109
- [42] Mulliken R S 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 20
- [43] Lein M 2005 *Phys. Rev. A* **72** 053816
- [44] Chen Y J, Hu Bambi 2010 *Phys. Rev. A* **81** 013411
- [45] Cohen Howard D, Fano U 1966 *Phys. Rev.* **150** 30
- [46] Zuo T, Bandrauk A D, Corkum P B 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 313
- [47] Yang W F, Sheng Z H, Feng X P, Wu M L, Chen Z J, Song X D 2014 *Opt. Express* **22** 2519
- [48] Li Y, Qin M Y, Zhu X S, Zhang Q B, Lan P F, Lu P X 2015 *Opt. Express* **23** 10687
- [49] Grundmann S, Trabert D, Fehre K, Strenger N, Pier A, Kaiser L, Kircher M, Weller M, Eckart S, Schmidt L, Trinter F, Jahnke T, Schöffler-Markus S, Dörne R 2020 *Science* **370** 339
- [50] Gao F, ChenY J, Xin G G, Liu J, and Fu L B 2017 *Phys. Rev. A* **96** 063414
- [51] Ren D X, Wang S, Chen C, Li X K, Yu X T, Zhao X N, Ma P, Wang C C, Luo S Z, Chen Y J, Ding D J 2022 *J. Phys. B* **55** 175101

Physical origins of complex interference structures in harmonic emission from molecular ions stretched to large internuclear distances*

Li Wei-Yan^{1)†} Liu Na¹⁾ Wang Shang^{2)‡}

1) (*School of Mathematics and Science, Hebei Key Laboratory of Optoelectronic Information and Goe-detection Technology, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China*)

2) (*College of Physics, Hebei Key Laboratory of Photophysics Research and Application, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China*)

(Received 20 December 2022; revised manuscript received 3 February 2023)

Abstract

High-order harmonic generation (HHG) from the molecular ions stretched to large internuclear distances is studied numerically and analytically in this work. We focus on the fine structure of the HHG spectrum related to the contribution of short electron trajectory. In our numerically solving the time-dependent Schrodinger equation (TDSE), we use a trajectory-dependent filtering procedure to separate the short-trajectory contribution from other contributions of long trajectory and multiple returns. Our TDSE results reveal that the short-trajectory HHG spectra of molecular ion with larger internuclear distance show some complex interference structures characterized by some remarkable dips, and that the position of the dip is sensitive to the laser parameters. With a developed model arising from strong-field approximation (SFA), we are able to identify the physical origins of the complex interference structures. In this model considered is the charge-resonance effect which induces the strong coupling between the ground state and the first excited state of the molecular ion at large internuclear distance. In this model, the well-known effect of two-center interference occurs in the form of the canonical momentum instead of the momentum related to the instantaneous velocity of the electron in the general SFA. It is shown that some dips in TDSE results arise from two-center interference of the electronic wave between these two atomic cores of the molecule in the ionization process, while others come from that in the recombination process. These ionization and recombination dips alternately appear in the HHG spectra from the formed complex interference structures. The main differences between the interference effects in the ionization process and the recombination process are twofold. Firstly, in the ionization process, the destructive two-center interference strongly suppresses the forming of the continuum wavepacket, while in the recombination process, the recombination of the rescattering electron with other bound eigenstates with small weights can also contribute to HHG besides the recombination of the ground state with the first excited state with large weights. As a result, in TDSE results, the ionization dips are deeper and more remarkable than the recombination ones. Secondly, in the recombination process, the Coulomb acceleration remarkably changes the de Broglie wavelength of the rescattering electron and therefore changes the position of the interference-induced dip. While in the ionization process, the Coulomb potential plays a small role in the interference effect. As a result, the interference dips in the ionization process and the recombination process differ from each other.

Keywords: high-order harmonic generation, stretched molecular ions, two-center interference, charge resonance effects

PACS: 31.15.V-, 42.65.Ky, 42.50.-p

DOI: 10.7498/aps.72.20222410

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11904072), the Science and Technology Project of Hebei Education Department for Young Scholar, China (Grant Nos. QN2019074, QN2022143), and the S&T Program of Hebei, China (Grant No. A2022205002).

† Corresponding author. E-mail: liwy157@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: phywangshang@163.com

拉伸到大核间距的分子离子谐波辐射谱上复杂干涉结构的物理起源

李卫艳 刘娜 王赏

Physical origins of complex interference structures in harmonic emission from molecular ions stretched to large internuclear distances

Li Wei-Yan Liu Na Wang Shang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 083101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222410

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222410>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

固体高次谐波产生、调控及应用

Generation, manipulation, and application of high-order harmonics in solids

物理学报. 2022, 71(23): 234205 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221319>

极性分子CO高次谐波产生过程中的不对称性

Asymmetry in high-order harmonic generation of polar molecule CO

物理学报. 2022, 71(23): 234204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221714>

准直的O₂分子高次谐波谱中的干涉效应

Interference effect in high order harmonic generation by aligned O₂

物理学报. 2021, 70(20): 204206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210433>

基于高次谐波产生的极紫外偏振涡旋光

Extreme ultraviolet polarization vortex beam based on high harmonic generation

物理学报. 2020, 69(4): 044203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190834>

优化组合激光场驱动原子产生高次谐波及单个超短阿秒脉冲理论研究

Theoretical study of high-order harmonics and single ultrashort attosecond pulse generated by optimized combination of laser field

物理学报. 2022, 71(23): 233204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221298>

优化双色近红外激光及其二次谐波场驱动原子产生孤立阿秒脉冲

Generation of isolated attosecond pulses from atoms driven by optimized two near-infrared pulses and their second harmonic fields

物理学报. 2022, 71(23): 233207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221375>