

# 双电子 CO<sub>2</sub> 模型及其高次谐波模拟

付宁 于川 代春燕 张贵忠 姚建铨

(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要** 根据三原子 CO<sub>2</sub> 分子的电子结构, 建立了双电子一维模型, 采用对称分裂算符法求解含时薛定谔方程, 计算了 CO<sub>2</sub> 分子模型体系在 800 nm 波长脉冲激光激发下的高次谐波(HHG)谱。结果发现, 该模型计算量适中, 可很好地描述 CO<sub>2</sub> 分子的 HHG 谱性质, 用于激发 HHG 的激光脉冲宽度对 HHG 谱性质影响很大, 多正电中心导致 HHG 谱呈现干涉相消现象。

**关键词** 光电子学; 高次谐波; 含时薛定谔方程; 干涉相消

**中图分类号** O437.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.1017001

## Dual-Electron CO<sub>2</sub> Model and Its High-Order Harmonic Generation Simulation

Fu Ning Yu Chuan Dai Chunyan Zhang Guizhong Yao Jianquan

(Key Laboratory of Optoelectronic Information Technology, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** One-dimensional dual-electron model for CO<sub>2</sub> is suggested on the basis of the electron configuration. Time-dependent Schrödinger equation is numerically solved by deploying symmetric split-operator technique for high-order harmonic generation (HHG) spectra of the CO<sub>2</sub> model that is exposed to 800 nm wavelength laser pulses. The computed results show that the present model for CO<sub>2</sub> is moderate for computational load, and is able to elucidate the HHG characteristics. Laser pulse parameters play an important role in HHG, and the multi-cation nature of molecule may be responsible for the destructive interference in HHG spectra.

**Key words** optoelectronics; high-order harmonic generation; time-dependent Schrödinger equation; destructive interference

**OCIS codes** 270.6620; 260.5210; 320.7110; 300.6410; 250.4390

## 1 引言

在原子分子光物理领域, 超短超强脉冲激光技术已使实验室获得了激光光强高达  $10^{22}$  W/cm<sup>2</sup> 的激光脉冲, 其电场已超过原子的库仑场强, 由此出现了许多新的高阶非线性物理现象。其中, 高次谐波(HHG)可能是未来产生远紫外线(XUV)和阿秒脉冲的有效途径, 引起了人们极大的研究兴趣。关于 HHG 过程, Corkum<sup>[1]</sup> 提出著名的“三步模型”理论, 成功地解释了 HHG 谱特征。另外, 1994 年 Lewenstein 等<sup>[2]</sup> 提出全量子理论, 也成功地解释了

HHG 的发射效率和截止规则。

然而, 分子体系相对于原子体系而言, 具有非球对称结构和更多的空间自由度以及多正电中心等特征。在分子体系中, 电离电子不仅可以与自己的母离子复合, 还可以与其他离子复合, 突破了“三步模型”理论的截止频率。近年来国内外对强场与双原子分子作用产生 HHG 进行了大量研究, 例如 Zhou 等<sup>[3,4]</sup> 将 Lewenstein 模型推广到分子体系, 研究了 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 在强光场中产生的 HHG 对分子取向的依赖。但是, 对于多原子分子如 CO<sub>2</sub> 分子等与强场作

收稿日期: 2012-05-10; 收到修改稿日期: 2012-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(10674100)资助课题。

作者简介: 付宁(1988—), 女, 本科, 主要从事强光与物质相互作用等方面的研究。E-mail: fn1103@163.com

导师简介: 张贵忠(1963—), 男, 教授, 主要从事光电子技术与强光和物质相互作用等方面的研究。

E-mail: gui242201@yahoo.com

用产生 HHG 过程的研究较少,在理论方面,多使用含时密度泛函理论(TDDFT)模拟计算。加拿大的 Fowe 等<sup>[5]</sup>利用 TDDFT 方法理论计算并分析了 CO<sub>2</sub> 分子的 HHG 过程,发现当激光场与分子轴成  $\theta=45^\circ$  时 HHG 谱最好;Jin 等<sup>[6]</sup>理论研究了线性 CO<sub>2</sub> 分子中,最高占据分子轨道(HOMO)对 HHG 谱的影响;Le 等<sup>[7]</sup>使用 Lewenstein 模型研究了强激光场中 CO<sub>2</sub> 分子产生的 HHG 谱;Wagner 等<sup>[8]</sup>实验测量了从排列有序的 CO<sub>2</sub> 分子中辐射出的 HHG 的相位和强度;Torres 等<sup>[9]</sup>实验研究了通过中红外激光场中 CO<sub>2</sub> 分子的 HHG 谱来解释分子结构和动力学干涉间的相互作用;Kanail 等<sup>[10]</sup>在实验上观测了从排列有序的 CO<sub>2</sub> 分子中辐射的 HHG 与激光脉冲的椭圆偏振率有密切的关系。在国内,刘鹏等<sup>[11,12]</sup>实验测量了从排列有序的 CO<sub>2</sub> 分子中辐射出的 HHG,发现调节激光脉冲强度可使 HHG 辐射性质发生逆向变化,同时也观察到 HHG 的角分布与谐波级次和脉冲强度均有关;武娱乐<sup>[13]</sup>利用静态真空靶室和软 X 射线光谱仪对线性 CO<sub>2</sub> 分子的 HHG 进行实验测量,发现气体压强、激光焦斑位置均会对 CO<sub>2</sub> 分子的 HHG 谱有影响;郭静<sup>[14]</sup>用耦合干涉态理论研究了三维 CO<sub>2</sub> 分子多光子电离及分子取向分布。

迄今为止,尚无一个完善理论能够解释三原子分子体系的 HHG 现象。本工作主要采用对称分裂算符法求解一维双电子 CO<sub>2</sub> 分子体系模型的含时薛定谔方程,研究了 CO<sub>2</sub> 分子在 800 nm 波长脉冲激光激发下 HHG 的产生过程和 HHG 谱性质。数值模拟了激光场作用下双电子的平均位置的时变特性和体系的 HHG 谱性质,探究了 HHG 谱的质量随激光脉冲宽度的变化规律。结果表明,所建立的模型计算量适中,可以很好地模拟 CO<sub>2</sub> 分子体系的 HHG 谱的产生过程,也发现了多正电中心产生 HHG 谱的干涉相消现象。该模型有望为分子体系的 HHG 谱的产生机理细节提供一个深入研究的新思路。

## 2 模拟计算理论与方法

数值模拟计算采用的一维双电子 CO<sub>2</sub> 分子模型如图 1 所示,3 个原子实和 2 个电子均位于 X 轴上,C—O 键长为  $R$ 。充分考虑真实 CO<sub>2</sub> 分子的电子构型, $e_1$  电子代表 CO<sub>2</sub> 分子左半边的共价键有效电子, $e_2$  电子代表 CO<sub>2</sub> 分子右半边的共价键有效电

子, $e_1$  和  $e_2$  各等于 3 个等效电子。

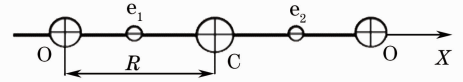


图 1 一维双电子 CO<sub>2</sub> 分子模型

Fig. 1 One-dimensional dual-electron CO<sub>2</sub> molecular model

假定在 Born-Oppenheimer 近似下,原子实位置保持不动,两个电子沿 X 轴运动。激光电场和电子的相互作用采用偶极近似,该量子体系的一维含时薛定谔方程为(原子单位制)

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x_1, x_2, t) = \hat{H}(x_1, x_2, t) \psi(x_1, x_2, t). \quad (1)$$

该分子模型的哈密顿算符为

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2Q_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{1}{2Q_2} \frac{d^2}{dx_2^2} - \frac{Q_1 Q_0}{\sqrt{a + (x_1 + R)^2}} - \frac{Q_1 Q_c}{\sqrt{a + x_1^2}} - \frac{Q_2 Q_0}{\sqrt{a + (x_2 - R)^2}} - \frac{Q_2 Q_c}{\sqrt{a + x_2^2}}, \quad (2)$$

$$\hat{H}_1 = \epsilon(t)(Q_1 x_1 + Q_2 x_2), \quad (3)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (4)$$

式中  $a$  为软化库仑势参数, $\epsilon(t)$  为脉冲激光场, $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_c$ 、 $Q_0$  分别为两电子及 C、O 原子所带的电荷数, $x_1$ 、 $x_2$  为电子坐标。由哈密顿算符可见,该模型的关键是成功分割价电子,左边的有效电子只与左半边的氧原子实和碳原子实发生库仑作用,右边的有效电子只与右半边的氧原子实和碳原子实发生库仑作用。计算表明,该模型切实可行。在计算中,激发 HHG 的激光脉冲激光场的表达式为

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 f(t) \sin \omega_0 t, \quad (5)$$

式中  $\epsilon_0$  为电场峰值, $\omega_0$  为激光脉冲频率, $f(t)$  为激光脉冲的包络,取高斯型,激光中心波长取 800 nm。

模拟计算参数为(原子单位): $a = 1.0$ ,  $Q_1 = Q_2 = 3.0$ ,  $Q_c = 2.0$ ,  $Q_0 = 2.0$ ,  $R = 3.0$ , 电场峰值  $\epsilon_0$  与光强有关。首先在不同的电子运动范围内计算 HHG 谱,保证数值计算的 X 轴范围大于电子的震颤半径<sup>[15]</sup>。调节激光包络中载波周期数和时间步长以满足计算精度要求。

具体计算过程为:先用虚拟时间松弛法,通过哈密顿算符求得体系的初态波函数。然后采用对称分裂算符法求传播波函数,即求解含时薛定谔方程得到任意时刻的波函数。为了消除波包在边界上的非物理反射,加入了  $\cos^{1/8}$  形式的吸收网罩函数。最后,求出任意时刻电子的时变位置,再作傅里叶变换就得到了本模型体系的 HHG 谱。

### 3 计算结果与讨论

在上述模拟条件下,取激光电场振幅为 0.07,激光脉冲包络中的载波数目为 10 到 21,计算获得的 HHG 谱如图 2 所示。为清楚起见,图 2 只给出 3 个 HHG 谱图,横坐标的单位是载波频率,并将图中各曲线竖直平移。这些 HHG 谱的结构和形状都很相似:1) HHG 谱中的峰位都对应奇数次谐波;2) 在中心频率位置约为 20 和 40 次谐波的一定频率范围内都出现谐波变得不明显的干涉相消现象。

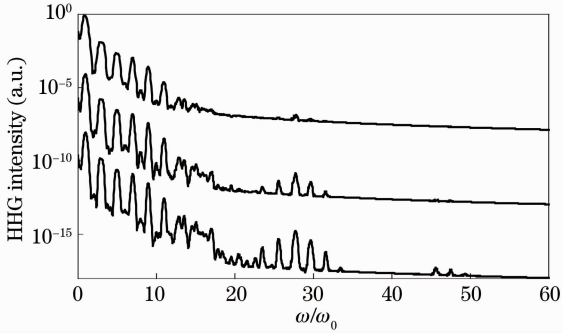


图 2 CO<sub>2</sub> 模型分子体系的 HHG 谱。曲线从上到下: 载波周期分别为 15, 19, 21

Fig. 2 HHG spectra computed for the CO<sub>2</sub> molecular model. From top curve to bottom curve: carrier periods are 15, 19 and 21, respectively

与原子情形不同,在分子中存在多个原子实或离子的正电中心,当电离的电子在反向激光电场作用下返回这些正电中心时就会与之复合而发射光波,这些发射的光波有确定的相位关系,因此会相互干涉,而这些干涉就表现为 HHG 谱上出现的某些谱峰强度变弱的现象。初步认为,图 2 中在中心频率约为 20 和 40 次谐波的小频率范围内出现的谐波明显减弱的现象就是干涉相消的反应。对图中从上到下的 HHG 曲线,激光脉冲所包含的载波数目逐渐增加,这意味着激光场与分子的作用时间增加,HHG 光场相互干涉效应更明显。

Fowe 等<sup>[5]</sup>利用 TDDFT 计算了 CO<sub>2</sub> 分子在 800 nm 波长脉冲激光激发下的 HHG 谱。结果显示:在 30 到 50 次谐波位置范围和 70 到 90 次谐波范围也有 HHG 谱明显变差的现象。本文采用双电子的一维模型,上述的 TDDFT 或其他基于分子轨道的理论模型较为复杂,计算量较大。在强光与原子分子相互作用研究领域,人们往往采用一维模型研究分子体系的主要物理特征。本模型抓住了 CO<sub>2</sub> 分子化学键的主要特征,得到了该分子体系的 HHG 谱的重要特性,而且计算量适中,可在一般实

验室条件下完成。由该模型算得的 HHG 谱与 TDDFT 的结果的相似性表明,所建立的模型是恰当和实用的。用其他参数条件模拟计算得到的 HHG 谱的截止频率约为 80,也有明显的相干相消现象出现。

美国的 Jin 等<sup>[6]</sup>运用分子轨道理论研究了 CO<sub>2</sub> 系统在 800 nm 波长激光激发下产生的 HHG 谱性质。他们只给出了 25 eV 以上的 HHG 谱,HHG 谱中相干相消的位置在 23 到 27 次谐波范围。同一研究组运用 Lewenstein 模型研究的 CO<sub>2</sub> 系统的 HHG 性质,发现干涉极小出现在约 20 次谐波的位置处<sup>[7]</sup>。Wagner 等<sup>[8]</sup>通过实验证实,CO<sub>2</sub> 系统存在由两中心干涉模型造成的干涉极小现象,国内中国科学院上海光学精密机械研究所的研究人员<sup>[12]</sup>也从实验上证明,在 CO<sub>2</sub> 系统中,可以用激发激光参数来调控 HHG 谱的干涉过程。所有这些理论和实验工作都表明,CO<sub>2</sub> 分子的 HHG 谱中存在干涉相消现象。

关于分子在强激光作用下产生的 HHG 谱中出现的相消干涉现象,人们一直在探索一个完善的理论或公式以定量描述干涉过程<sup>[16,17]</sup>。这不仅可以通过 HHG 反求分子结构等微观信息,还可通过 HHG 反求分子结构等微观信息。然而,迄今只有关于同核双原子氢分子离子的 HHG 谱的干涉理论的研究报道,该体系有两个正电中心。在 HHG 的干涉理论方面,Lein 等<sup>[16]</sup>将基态和连续态叠加作为含时波函数,作类似固体能带论中的紧束缚近似,求得氢分子离子的 HHG 谱的干涉项可近似表述为

$$\sum_j \psi_0(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \int_{\Omega_j} V(\mathbf{r}) d^n r, \quad (6)$$

由此得到的干涉相消条件为

$$R \cos \theta = (2m + 1)\lambda/2, \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

当  $R$  确定后,由(7)式可求得电子的德布罗意波长,从而求得电子的动量和能量。最后由该能量可求得光子的频率,该频率就是 HHG 谱中的干涉极小位置。采用一维和二维模型对 H<sub>2</sub><sup>+</sup> 系统的 HHG 谱做模拟计算,得到的 HHG 谱干涉极小的位置约在 20 次谐波处,对应的核间距  $R=2.2$ 。有趣的是该位置也与他们提出的理论预言并不相符<sup>[18]</sup>。

在本文提出的三核 CO<sub>2</sub> 模型中,正电中心是 3 个,有关 3 个正电中心系统的 HHG 谱的干涉理论未见报道。对 CO<sub>2</sub> 系统,3 个正电中心的环境不一样,难以获得类似(7)式的结论。本文在模拟计算中

取  $R=3$ , 而 Lein 等<sup>[16]</sup> 关于  $H_2^+$  系统的 HHG 谱的模拟结果是在  $R=2.2$  时得到的, 但 HHG 谱中均出现干涉极小的现象, 可以定性说明本模型的合理性。

与原子情形类似, 当分子受到强激光电场作用时, 电子被电离而离开原子实, 电子再通过有质动力能机理从激光场获得能量, 当该电子被反向的激光电场拉回到原子实位置时, 与原子实复合发出 HHG 光波。因此, 电子与激光场间的相互作用一定在 HHG 过程中扮演着重要角色。在模拟计算中, HHG 谱就是通过电子随时间变化的位置的傅里叶变换得到的。故有必要探究电子在激光场下时变位置的性质。

图 3 绘出了电子位移随时间变化的曲线, 横坐标时间单位为激光电场的载波周期。取激光场载波周期为 21, 上升沿截止约在第 10 个载波周期处, 由图可知, 电子位置剧烈振动的时间在激光脉冲包络的上升沿范围。每当电子趋于平衡位置时(位移为零), 就可能与原子实复合而发射 HHG。针对该电子的时变位置, 进行了 Gabor 变换计算。计算表明, HHG 谱中的 HHG 出现的时刻对应电子时变位移的较大值时间, 而大的电子位移就意味着电子受原子实的影响较小, 此时只有激光场对电子起作用。所以, HHG 谱的产生过程是电子充分有效地吸收激光电场的能量并再次转化为光场的过程。

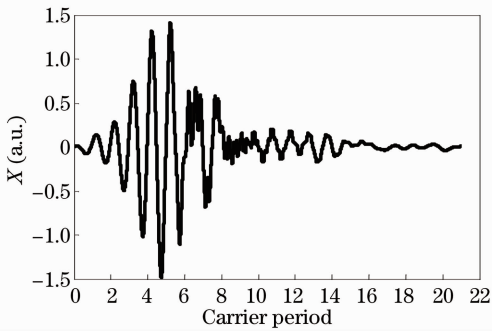


图 3 电子位移随时间的变化曲线

Fig. 3 Temporal displacement for electron in the  $CO_2$  model

## 4 结 论

在分析三原子  $CO_2$  分子的电子结构的基础上, 建立了  $CO_2$  的双电子一维模型。采用对称分裂算符法求解含时薛定谔方程计算了该模型在 800 nm 波长脉冲激光激发下的高次谐波即 HHG 谱。结果表明, 该模型切实可行, 可以描述  $CO_2$  分子的 HHG 谱性质, 同时也发现了多正电中心产生 HHG 谱的

干涉相消现象。该模型有望为  $CO_2$  分子的 HHG 过程的深入研究提供一个新思路。

## 参 考 文 献

- 1 P. B. Corkum. Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1933, **71**(13): 1994~1997
- 2 M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov *et al.*. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields[J]. *Phys. Rev. A*, 1994, **49**(3): 2117~2132
- 3 X. X. Zhou, X. M. Tong, Z. X. Zhao *et al.*. Role of molecular orbital symmetry on the alignment dependence of high-order harmonic generation with molecules[J]. *Phys. Rev. A*, 2005, **71**(6): 061801
- 4 X. X. Zhou, X. M. Tong, Z. X. Zhao *et al.*. Alignment dependence of high-order harmonic generation from  $N_2$  and  $O_2$  molecules in intense laser fields[J]. *Phys. Rev. A*, 2005, **72**(3): 033412
- 5 E. P. Fowe, A. D. Bandrauk. Nonlinear time-dependent density-functional-theory study of ionization and harmonic generation in  $CO_2$  by ultrashort intense laser pulses; orientational effects[J]. *Phys. Rev. A*, 2010, **81**(2): 023411
- 6 C. Jin, A. T. Le, C. D. Lin. Analysis of effects of macroscopic propagation and multiple molecular orbitals on the minimum in high-order harmonic generation of aligned  $CO_2$  [J]. *Phys. Rev. A*, 2011, **83**(5): 053409
- 7 A. T. Le, X. M. Tong, C. D. Lin. Evidence of two-center interference in high-order harmonic generation from  $CO_2$  [J]. *Phys. Rev. A*, 2006, **73**(4): 041402
- 8 N. Wagner, X. B. Zhou, R. Lock *et al.*. Extracting the phase of high-order harmonic emission from a molecule using transient alignment in mixed samples[J]. *Phys. Rev. A*, 2007, **76**(6): 061403(R)
- 9 R. Torres, T. Siegel, L. Brugnera *et al.*. Revealing molecular structure and dynamics through high-order harmonic generation driven by mid-IR fields[J]. *Phys. Rev. A*, 2010, **81**(5): 051802
- 10 T. Kanail, S. Minemoto, H. Sakai. Ellipticity dependence of high-order harmonic generation from aligned molecules[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**(5): 053002
- 11 P. Liu, P. F. Yu, Z. N. Zeng *et al.*. Laser intensity dependence of high-order harmonic generation from aligned  $CO_2$  molecules[J]. *Phys. Rev. A*, 2008, **78**(1): 015802
- 12 P. F. Wei, P. Liu, J. Chen *et al.*. Laser-field-related recombination interference in high-order harmonic generation from  $CO_2$  molecules[J]. *Phys. Rev. A*, 2009, **79**(5): 053814
- 13 Wu Yule. Research on the Alignment and High-Order Harmonic Generation of Linear Molecules by Ultrashort Laser Pulses[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011. 56~61  
武娱乐. 超短脉冲激光作用下的线性分子排列与高次谐波辐射研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011. 56~61
- 14 Guo Jing. The Theoretical and Computational Development to the Dynamics of Multi-electron Atomic and Molecular Systems in Intense Laser Fields[D]. Jilin: Jilin University, 2010. 54~58  
郭 静. 强场下多电子原子与分子系统动力学的理论研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2011. 54~58
- 15 A. D. Bandrauk, Hengtai Yu. High-order harmonic generation by one-and two-electron molecular ions with intense laser pulses [J]. *Phys. Rev. A*, 1999, **59**(1): 539~548
- 16 M. Lein, N. Hay, R. Velotta *et al.*. Interference effect in high-order harmonic generation with molecules[J]. *Phys. Rev. A*, 2002, **66**(2): 023805
- 17 M. F. Ciappina. Influence of Coulomb continuum wave functions in the description of high-order harmonic generation with  $H_2^+$  [J]. *Phys. Rev. A*, 2007, **75**(4): 043405
- 18 C. C. Chirila, M. Lein. Strong-field approximation for harmonic generation in diatomic molecules [J]. *Phys. Rev. A*, 2006, **73**(2): 023410