

引用格式: YU Shujuan, LIU Zhuqin, CAO Dongmei, et al. Internal Relationship between Symmetrical and Asymmetric Molecular Harmonic Radiation and Its Structure[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(3):0302001

于术娟,刘竹琴,曹冬梅,等. 对称和不对称分子谐波辐射与其结构的内在关系[J]. 光子学报, 2022, 51(3):0302001

# 对称和不对称分子谐波辐射与其结构的 内在关系

于术娟,刘竹琴,曹冬梅,刘艳峰,李雁鹏

(延安大学 物理与电子信息学院, 陕西 延安 716000)

**摘 要:**通过数值和解析相结合的方法研究了对称和不对称分子谐波辐射与其结构的内在关系。首先应用虚实演化法得到了对称分子  $H_2^+$  和不对称分子  $HeH^{2+}$  的基态波函数的数值表达式,从基态波函数出发,计算了束缚-连续态跃迁偶极矩,并与纯解析方法得到的跃迁偶极矩进行了比较。结果表明:对于对称分子  $H_2^+$ ,用虚实演化方法计算得到的基态波函数显著改善了奇次偶极矩和奇次谐波谱的一致性;对于不对称分子  $HeH^{2+}$ ,得到的基态波函数显著改善了奇偶偶极矩最小值和奇偶谐波极化最大值之间的一致性;结果验证了高次谐波谱与跃迁偶极矩之间的一一对应关系。通过跃迁偶极矩可重构分子轨道,从而深入了解对称分子高次谐波与对称分子轨道之间的相互关系及不对称分子奇偶高次谐波与不对称分子轨道之间的相互关系。

**关键词:**高次谐波;跃迁矩阵元;数值法;解析法;对称分子;不对称分子

中图分类号:O562

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225103.0302001

## 0 引言

原子和分子的高次谐波产生<sup>[1-2]</sup>是实验和理论研究的热点。高次谐波在阿秒科学中有重要应用<sup>[3-4]</sup>,如对电子结构和动力学的阿秒探测等<sup>[5-6]</sup>。高次谐波产生过程可以用一个半经典的三步模型来很好地理解<sup>[7]</sup>:1)通过隧穿使活性电子电离;2)电子在激光场中的传播;3)释放的电子通过发射高能光子复合到束缚态。

以往对高次谐波的研究主要集中在双原子分子上。如  $H_2^{+}$ <sup>[8-9]</sup> 和  $N_2^{+}$ <sup>[10-11]</sup>,由于势的中心对称性,只释放奇次谐波。尤其是,对称双原子分子的高次谐波谱展示了一个显著的最小值<sup>[12-13]</sup>,对应于束缚-连续态跃迁偶极矩中的最小值,并在分子高次谐波谱中有重要应用。在分子轨道层析成像过程中,它可以用来探测双原子分子的核间距<sup>[14-15]</sup>并判断偶极矩相位的标志<sup>[10]</sup>。对于不对称分子<sup>[16-17]</sup>,由于没有反转对称性,奇次谐波和偶次谐波都会释放<sup>[18-19]</sup>。已有研究表明,奇偶谐波拥有不同谱的性质<sup>[20-21]</sup>,并携带不同靶的信息<sup>[22-23]</sup>,因此需要被分别研究。奇偶高次谐波谱在重构不对称分子轨道<sup>[24]</sup>、探测不对称分子的电子动力学<sup>[13,25-28]</sup>、核动力学<sup>[29]</sup>、取向度<sup>[17,30-31]</sup>及分子结构<sup>[32]</sup>等方面显示了良好的应用前景。由于分子轨道不对称引起的不同复合路径的相互作用<sup>[33]</sup>,显著的最小值在奇次或偶次高次谐波谱中消失,幸运的是,当不能直接从奇偶高次谐波谱中读出最小值时,可以通过奇偶高次谐波的极化测量<sup>[34-36]</sup>来探测。特别地,奇偶偶极矩中的最小值位置对应于奇偶谐波最大极化的谐波阶。这种奇偶高次谐波的极化测量用于探测不对称分子振动运动已经显示出前景<sup>[29]</sup>。

然而,对于对称分子  $H_2^+$ ,基态和连续态之间的跃迁偶极矩中的最小值与高次谐波谱中的最小值并不完全一致,对于不对称分子  $HeH^{2+}$ ,用极化测量法预测的偶极矩最小值与理论计算结果也并不完全一致。在

基金项目:国家自然科学基金(No.11904310),延安市专项基金(No.2019-03)

第一作者:于术娟(1986—),女,讲师,博士,主要研究方向为强场物理。Email: yushujuan1129@163.com

通讯作者:李雁鹏(1989—),男,讲师,博士,主要研究方向为强场物理和阿秒光学。Email: liyanpeng1107@163.com

收稿日期:2021-07-06;录用日期:2021-09-23

<http://www.photon.ac.cn>

某些情况下,还观察到显著差异<sup>[28]</sup>。这种显著差异可能来自于超出简单模型描述范围的其他机制,也可能仅仅由于一些粗略近似的相关理论导致偶极矩的不准确计算。

本文通过改进偶极矩的计算来探讨这个问题。随着有效电荷和核间距等分子参数变化,本文选择最简单的对称双原子分子 $H_2^+$ 和不对称双原子分子 $HeH^{2+}$ 作为靶分子。通过虚实演化方法,得到了对称分子 $H_2^+$ 和不对称分子 $HeH^{2+}$ 精确的基态波函数数值表达式。利用数值的基态波函数,计算了基态和连续态之间的跃迁偶极矩。对于对称分子 $H_2^+$ ,比较计算得到的奇次偶极矩与谐波频谱,对于不对称分子 $HeH^{2+}$ ,比较计算得到的奇次偶极矩与奇次谐波频谱及谐波极化。并都与纯解析方法得到的跃迁矩阵元进行对比。

## 1 数值和解析方法

首先讨论对称分子 $H_2^+$ 的情况,然后扩展到不对称分子 $HeH^{2+}$ 。原子单位下,数值模拟假定激光场沿着 $x$ 轴,而分子轴在 $xy$ 平面内。在长度规范下,对称双原子分子 $H_2^+$ 和不对称双原子分子 $HeH_2^+$ 的哈密顿量为

$$H(t) = \mathbf{p}^2/2 + V(\mathbf{r}) + \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1)$$

式中, $\mathbf{p}$ 为电子动量, $\mathbf{r}$ 为相对于质心的电子坐标, $V(\mathbf{r}) = -Z_1/\sqrt{\xi + r_1^2} - Z_2/\sqrt{\xi + r_2^2}$ , $Z_1$ 和 $Z_2$ 是有效电荷,对于 $H_2^+$ 分子, $Z_1 = Z_2 = 1$ , $\xi = 0.5$ 是软心势参数, $r_1 = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)^2 = (x - R_1 \cos \theta)^2 + (y - R_1 \sin \theta)^2$ , $r_2 = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)^2 = (x + R_2 \cos \theta)^2 + (y + R_2 \sin \theta)^2$ ,其中 $R_1 = Z_2 R / (Z_1 + Z_2)$ 和 $R_2 = Z_1 R / (Z_1 + Z_2)$ 分别是两个核的位置, $R$ 是核间距;激光的电场分量 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{e}_x f(t) E \sin \omega_0 t$ , $f(t)$ 为包络函数, $E$ 和 $\omega_0$ 分别为激光场的振幅和频率, $\mathbf{e}_x$ 是激光电场方向的单位向量。 $H_2^+$ 分子和 $HeH^{2+}$ 分子的电离能 $I_p = |\overline{E}_0| = 1.11$  a.u.。

在数值计算中,采用10个周期的激光脉冲,其中前三个周期是线性上升的,中间四个周期保持一个常数不变,最后三个周期线性下降。采用激光强度和波长分别是 $I = 8 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>和 $\lambda = 800$  nm。用谱方法求解含时薛定谔方程,计算中空间格子的大小为 $L_x \times L_y = 204.8$  a.u.  $\times$  204.8 a.u.,空间步长为0.4 a.u.。为消除边界处对波包的反射作用,从边界到 $x_0 = L_x/8$ 处采用滤波函数 $W(x) = \cos^{1/8}[\pi(|x| - x_0)/(L_x - 2x_0)]$ 对波函数进行滤波。对 $y$ 轴的处理与对 $x$ 轴的处理相似。在此激光参数下,电子沿激光偏振方向的最大经典位移为 $x_{\max} = 2E/\omega_0^2 \approx 93$  a.u.,可以用数值网格表示。吸收方案 $x_0 = L_x/8$ 足以保留长短轨道和多次返回对高次谐波的贡献。

设置沿 $x$ 方向(即激光方向)边界的吸收方案 $x_0 = 1.1E/\omega_0^2$ ,在 $y$ 方向保持 $y_0 = L_y/8$ 不变,这种处理方法消除了长轨道和多次返回的贡献,而短轨道贡献不受影响。因此,分析谐波谱和谐波的极化仅来自于短轨道贡献。 $x_0 = 1.1E/\omega_0^2$ 对应于电子沿短轨道在激光场中运动时的最大位移。

根据三步模型,在每个激光周期中,电子的长、短轨道对高次谐波产生都有重要的贡献,可以通过传播效应或通过相位稳定的驱动脉冲来调制。结果表明,长短电子轨道的干涉对谐波的极化有很大的影响,导致不对称分子的奇偶谐波极化表现出强烈的振荡,很难确定谐波极化的角度依赖性。基于这些原因,只考虑短轨道含时薛定谔方程的结果,其中奇偶高次谐波谱的极化与取向角有明显的相关性。

激光与靶分子相互作用过程中所产生的总的平行和垂直谐波产量计算公式为<sup>[8]</sup>

$$F_{\parallel(\perp)}(\omega) = \int \langle \psi(t) | \mathbf{e}_{\parallel(\perp)} \cdot \nabla V | \psi(t) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (2)$$

式中, $\psi(t)$ 为与哈密顿 $H(t)$ 对应的含时波函数。高次谐波的椭圆率由平行和垂直谐波的振幅率和相位差决定,即

$$\epsilon = \frac{\sqrt{1 + \mu^2 - \sqrt{1 + 2\mu^2 \cos(2\delta) + \mu^4}}}{\sqrt{1 + \mu^2 + \sqrt{1 + 2\mu^2 \cos(2\delta) + \mu^4}}} \quad (3)$$

式中, $\mu = S_{\perp}/S_{\parallel}$ 是垂直和平行谐波的强度比, $\delta = \phi_{\perp} - \phi_{\parallel}$ 是相位差。 $S_{\parallel(\perp)} = |F_{\parallel(\perp)}(\omega)|^2$ , $\phi_{\parallel(\perp)}(\omega) = \arg[F_{\parallel(\perp)}(\omega)]$ ,极化范围 $0 \leq \epsilon \leq 1$ 。从式(3)可以看出,当平行和垂直谐波的强度接近且相位差 $\delta$ 为 $\pi/2$ 时,高的极化就显示出来。

基于强场近似,高次谐波辐射与分子结构的关系为<sup>[10]</sup>

$$S_{\parallel(\perp)}(\omega, \theta) \sim |a(\omega) \mathbf{e}_{\parallel(\perp)} \cdot \mathbf{D}(\omega, \theta)|^2 \quad (4)$$

式中,  $a(\omega)$  是电子连续态的谱振幅, 且不依赖于分子取向角的变化,  $\mathbf{D}(\omega, \theta) = \langle \psi_0(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \mathbf{p}_k \rangle$  是连续态  $|\mathbf{p}_k\rangle$  和基态  $|\psi_0(\mathbf{r})\rangle$  之间的偶极子矩阵元, 连续态由平面波函数  $|e^{i\mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r}}\rangle$  近似得到, 动量  $\mathbf{p}_k = |\mathbf{p}_k| = \sqrt{2\omega}$ , 考虑了库伦效应<sup>[10]</sup>。

对于  $\text{H}_2^+$  分子, 假设基态波函数有形式  $\psi_0(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | 0 \rangle = N_f (e^{-\kappa r_a} + e^{-\kappa r_b})$ , 沿着激光极化方向的偶极子矩阵元计算公式为

$$D_{\parallel}(\omega, \theta) = G(\omega, \theta) D(\mathbf{p}_k) - G'(\omega, \theta) \tilde{\psi}(\mathbf{p}_k) \quad (5)$$

式中,  $G(\omega, \theta) = 2\cos[p_k R / 2\cos\theta]$ ,  $D(\mathbf{p}_k) = \int d\mathbf{r} [e^{-\kappa r} \mathbf{e}_{\parallel} \cdot \mathbf{r} \sin(\mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r})]$  为原子的偶极子矩阵元,  $G'(\omega, \theta) = R \cos\theta \sin[p_k R / 2\cos\theta]$ ,  $\tilde{\psi}(\mathbf{p}_k) = \int d\mathbf{r} [e^{-\kappa r} \exp(i\mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r})]$  是动量空间中的波函数。由于第二项  $G'(\omega, \theta) \tilde{\psi}(\mathbf{p}_k)$  (与核间距  $R$  成比例的项) 是一个小量, 在偶极子的计算中将其去掉, 则沿着激光极化方向的偶极子矩阵元可以由式(6)<sup>[13, 27-28]</sup>计算。

$$D_{\parallel}(\omega, \theta) \propto G(\omega, \theta) D(\mathbf{p}_k) \quad (6)$$

对于对称分子, 高次谐波的产生和偶极矩项  $\mathbf{D}(\omega, \theta) = \langle \psi_0(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \mathbf{p}_k \rangle$  紧密相关, 偶极矩对应连续态  $|\mathbf{p}_k\rangle$  向基态  $|\psi_0(\mathbf{r})\rangle$  跃迁的耦合过程。这个关系也可以推广到不对称分子, 不对称分子高次谐波的产生是一个多通道过程, 如  $\text{HeH}^{2+}$  分子, 基态  $|0\rangle$  没有确定的宇称, 结果奇偶谐波谱都会释放, 这种情况下基态可以分解为偶宇称和奇宇称, 即  $|0\rangle = |0_g\rangle + |0_u\rangle$ 。因此有两条高次谐波产生路径贡献到不对称分子奇次谐波的释放, 可以通过  $L_{gg}^o = \langle \mathbf{p}_u | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | 0_g \rangle_i \langle 0_g | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \mathbf{p}_u \rangle_r$  和  $L_{uu}^o = \langle \mathbf{p}_g | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | 0_u \rangle_i \langle 0_u | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \mathbf{p}_g \rangle_r$  表示, 第一个路径  $L_{gg}^o$  对应电子从初始态的偶宇称  $|0_g\rangle$  电离并与之复合, 第二个路径  $L_{uu}^o$  对应电子从初始态的奇宇称  $|0_u\rangle$  电离并与之复合。

类似地, 当电子从基态的不同宇称电离并返回到基态的不同宇称时, 偶次谐波就会释放。通过  $L_{gu}^e = \langle \mathbf{p}_u | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | 0_g \rangle_i \langle 0_u | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \mathbf{p}_g \rangle_r$  和  $L_{ug}^e = \langle \mathbf{p}_g | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | 0_u \rangle_i \langle 0_g | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \mathbf{p}_u \rangle_r$  表示这两个偶次路径。数值模拟表明基态的偶宇称  $|0_g\rangle$  更容易通过隧穿电离, 因此, 路径  $L_{gg}^o$  ( $L_{gu}^e$ ) 在奇(偶)次谐波的释放中起主导作用。此外, 在电离过程中, 激光场使库仑势发生了严重扭曲, 导致电离过程对分子结构不敏感。对于高次谐波的产生, 只有返回过程与分子结构紧密相关。第一条路径  $L_{gg}^o$  ( $L_{gu}^e$ ) 在大部分能量区域的奇(偶)次谐波释放中占主导地位。然而, 在两中心干涉起重要作用的特定能量区域, 路径  $L_{gg}^o$  ( $L_{gu}^e$ ) 被显著抑制(这种强烈的抑制对应返回偶极矩中的最小值)。在这种情况下, 第二条路径  $L_{uu}^o$  ( $L_{ug}^e$ ) 在谐波释放中非常明显。因此, 与路径  $L_{gg}^o$  ( $L_{gu}^e$ ) 相关的干涉引起的最小值被来自路径  $L_{uu}^o$  ( $L_{ug}^e$ ) 的贡献所掩盖, 不对称分子奇偶谐波谱中没有干涉诱导的最小值。假设不对称分子的基态波函数有形式  $\psi_0(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | 0 \rangle = N_f (a_1 e^{-\kappa r_a} + a_2 e^{-\kappa r_b})$ , 类似地, 不对称分子  $\text{HeH}^{2+}$  在奇偶偶极矩的计算中也减去了与核间距  $R$  成比例的项, 故在沿着激光极化方向, 与奇偶谐波释放有关的偶极矩项可以写为

$$D_{\text{odd}}(\omega, \theta) \propto G_{\text{odd}}(\omega, \theta) D(\mathbf{p}_k) \quad (7)$$

表示奇次谐波的释放, 偶次谐波的释放表示为

$$D_{\text{even}}(\omega, \theta) \propto G_{\text{even}}(\omega, \theta) D(\mathbf{p}_k) \quad (8)$$

干涉项为  $G_{\text{odd}}(\omega, \theta) = a_1 \cos(p_k R_1 \cos\theta) + a_2 \cos(p_k R_2 \cos\theta)$ ,  $G_{\text{even}}(\omega, \theta) = a_1 \sin(p_k R_1 \cos\theta) - a_2 \sin(p_k R_2 \cos\theta)$ , 这里  $D(\mathbf{p}_k) = \int d\mathbf{r} [e^{-\kappa r} \mathbf{e}_{\parallel} \cdot \mathbf{r} \sin(\mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r})]$ ,  $a_1 = Z_1/B$ ,  $a_2 = Z_2/B$  及  $B = (Z_1^2 + Z_2^2)^{1/2}$ ,  $r_a = |r - R_1|$ ,  $r_b = |r - R_2|$  及  $\kappa = \sqrt{2I_p}$ 。  $N_f$  是归一化系数且  $I_p$  是基态  $|0\rangle$  的电离能。

通过式(6)~(8)计算的对称和不对称分子的解析偶极矩的最小值与理论结果存在很大偏差, 因此, 通过虚实演化方法得到了对称分子  $\text{H}_2^+$  和不对称分子  $\text{HeH}^{2+}$  基态波函数的数值表达式  $|\psi_0(\mathbf{r})\rangle$ , 利用数值的基态

波函数,计算了基态和连续态之间的跃迁偶极矩  $D(\omega, \theta) = \langle \psi_0(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \mathbf{p}_k \rangle$ 。基于解析偶极矩的研究,发现解析偶极矩没有考虑与核间距  $R$  成比例这项,因此,在数值偶极矩计算中去掉该项。

对于对称分子  $\text{H}_2^+$ ,沿着激光极化方向的偶极子矩阵元的计算公式为

$$D(\omega, \theta) \propto \langle \psi_0(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \mathbf{p}_k \rangle - S_1 \alpha G'(\omega, \theta) \tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{p}_k) \quad (9)$$

式中,  $\alpha = \int \psi_0^* \psi_0 d\tau = 1$ ,  $\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{p}_k) = \int d\mathbf{r} [\psi_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r}}]$ ,  $G'(\omega, \theta) = R \sin(p_k R / 2 \cos \theta)$ ,  $\psi_0(\mathbf{r})$  是通过虚实演化方法得到的 H 原子数值基态波函数,其中 H 原子的电离能与对称分子  $\text{H}_2^+$  和不对称模型分子  $\text{HeH}_2^+$  电离能相同,为  $I_p = 1.11$  a.u.。  $S_1 = 1/\sqrt{2 + 2S_{ab}}$  是解析对称波函数的归一化系数,  $S_{ab} = \left[ 1 + \kappa \cdot R + \frac{1}{3} \cdot (\kappa \cdot R)^2 \right] / e^{\kappa \cdot R}$ 。

对于不对称分子  $\text{HeH}^{2+}$ ,有

$$D_{\text{odd}}(\omega, \theta) \propto \langle \psi_0^g(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \mathbf{p}_k \rangle - S_1 \alpha G'(\omega, \theta) \tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{p}_k) \quad (10)$$

$$D_{\text{even}}(\omega, \theta) \propto \langle \psi_0^u(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \mathbf{p}_k \rangle + S_2 \beta G'(\omega, \theta) \tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{p}_k) \quad (11)$$

式中,  $G'(\omega, \theta) = R \sin(p_k R / 2 \cos \theta)$ ,  $\alpha = \int \psi_0^{g*} \psi_0^g d\tau$ ,  $\beta = \int \psi_0^{u*} \psi_0^u d\tau$ ,  $S_1 = 1/\sqrt{2 + 2S_{ab}}$  是解析对称波函数的归一化系数,  $S_2 = 1/\sqrt{2 - 2S_{ba}}$  是解析反对称波函数的归一化系数,  $S_{ab} = S_{ba} = (1 + \kappa \cdot R + \frac{1}{3} \cdot (\kappa \cdot R)^2) / e^{\kappa \cdot R}$ , 其中  $\psi_0^{g(u)}(\mathbf{r}) = [\psi_0(\mathbf{r}) \pm \psi_0(-\mathbf{r})] / 2$  对应对称(反对称)波函数。

## 2 数值结果和讨论

将计算数值偶极矩的方法应用到不同核间距的对称分子  $\text{H}_2^+$  和不同分子参数下的不对称模型  $\text{HeH}_2^+$  分子中。为了便于比较,不同核间距的  $\text{H}_2^+$  分子具有相同的电离能  $I_p = 1.11$  a.u.,不同分子参数的不对称模型  $\text{HeH}_2^+$  分子也具有相同的电离能  $I_p = 1.11$  a.u.。为研究  $\text{H}_2^+$  分子和  $\text{HeH}_2^+$  分子谐波对取向的依赖性,以下讨论主要关注三个典型的角度  $\theta = 10^\circ, 40^\circ, 70^\circ$ 。

图 1 中,比较了核间距  $R = 1.7$  a.u. 的对称分子  $\text{H}_2^+$  在  $\theta = 10^\circ$  (实线)、 $\theta = 40^\circ$  (虚线) 和  $\theta = 70^\circ$  (点虚线) 的奇次谐波谱及对应的数值和解析偶极矩曲线。其中,图 1(a) 的精确谐波谱是通过二维含时薛定谔方程得到,精确谐波谱展示一个显著的最小值,这个最小值是由两中心干涉效应引起的,在谐波谱最小值对应的谐波阶上,通过式(9)得到的图 1(b) 中改进偶极矩曲线也显示了一个显著的最小值,如垂直箭头所示。相比之

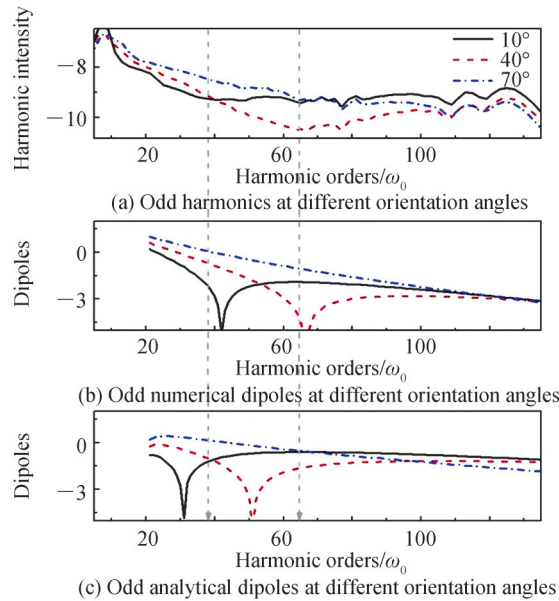


图 1 核间距  $R = 1.7$  a.u. 的对称分子  $\text{H}_2^+$  的谐波谱、数值和解析偶极子的比较

Fig. 1 The comparison of the harmonic spectra and corresponding numerical and analytical dipoles for symmetrical molecule  $\text{H}_2^+$  with the internuclear distance  $R = 1.7$  a.u.

下,通过式(6)得到的图1(c)中解析偶极矩的最小值位置与谐波谱上的最小值有显著差异,且随着取向角增大,差异更明显。这些结果证明了数值方法计算的偶极矩是适用的。同时,对其他核间距进行了模拟,结果如图2和图3所示,随着核间距 $R$ 的改变,改进的数值偶极矩曲线上显著的最小值都与奇次谐波谱上最小值对应的谐波阶符合得很好。然而,在某些情况下,纯解析偶极矩曲线上最小值的位置与谐波谱上最小值对应的谐波阶有显著不同。

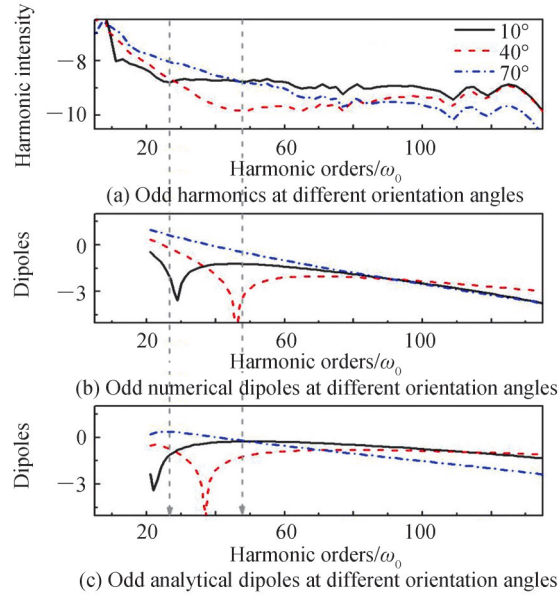


图2 核间距 $R = 2$  a.u.的对称分子 $H_2^+$ 的谐波谱、数值和解析偶极子的比较

Fig.2 The comparison of the harmonic spectra and corresponding numerical and analytical dipoles for symmetrical molecule  $H_2^+$  with the internuclear distance  $R = 2$  a.u.

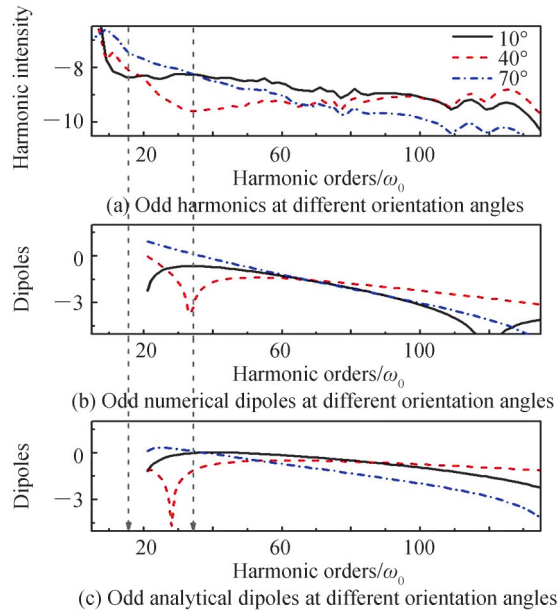


图3 核间距 $R = 2.3$  a.u.的对称分子 $H_2^+$ 的谐波谱、数值和解析偶极子的比较

Fig.3 The comparison of the harmonic spectra and corresponding numerical and analytical dipoles for symmetrical molecule  $H_2^+$  with the internuclear distance  $R = 2.3$  a.u.

值得注意的是,图3中夹角为 $10^\circ$ 时,偶极矩未出现最小值,但是在谐波谱中标出了最小值,由于高次谐波产生过程可用半经典三步模型来很好地理解<sup>[7]</sup>,在复合过程中,电子将降低其能量并释放出高能光子 $\omega$ 。

这个过程被称为高次谐波产生,如果电子的返回制动能为 $E_p$ ,则光子的能量为 $\omega = E_p + I_p$ ,由于电子的制动能大于零,那么光子的返回能量总是接近或大于 $I_p$ (阈上谐波),跃迁偶极矩符合半经典三步模型的描述,夹角为 $10^\circ$ 时,偶极矩只计算了与阈上谐波对应的跃迁偶极矩数据,因此未出现最小值。然而,在实验和数值模拟中,发射的光子能量 $\omega$ 可以小于 $I_p$ ,称之为阈下谐波,因此谐波谱既包括阈上谐波也包括阈下谐波,图3谐波谱是通过数值模拟得到的,并且谐波谱上的最小值位置位于阈下谐波,所以在谐波谱中标出了最小值。

不对称模型 $\text{HeH}^{2+}$ 分子的相关结果如图4~6所示。已有研究结果表明,对于具有小核间距 $R$ 的模型 $\text{HeH}^{2+}$ 分子,式(7)预言的奇次偶极矩展示出显著的最小值。然而,这个最小值在奇次谐波谱中消失。相反,奇次谐波的极化曲线上的最大值对应的谐波阶却出现在奇次偶极矩最小值处。因此,谐波的极化可以作为探测偶极矩中最小值位置的工具有。偶极矩上的最小值解码了分子结构的信息,在不对称分子轨道成像中有潜在的应用。然而,在某些情况下,偶极矩曲线中最小值的位置与最大极化的谐波阶并不一致,应用谐波的极化测量作为判断偶极矩最小值的工具对其进行研究。

比较了有效电荷比为 $Z_1/Z_2 = 1.5$ 、核间距 $R = 2$  a.u.的不对称模型 $\text{HeH}^{2+}$ 分子在不同角度的奇次谐波谱、谐波极化和偶极矩曲线,如图4。其中,图4(a)的精确谐波谱通过二维含时薛定谔方程得到,并且精确谐波谱曲线没有显著的最小值,由于谐波的极化可以作为探测偶极矩中最小值位置的工具有,图4(c)的谐波极化曲线出现了一个显著的最大值。尤其是,最大极化对应的谐波阶,在该谐波阶上,通过式(10)得到的图4(b)中改进的偶极矩曲线上显示了一个显著的最小值,如垂直箭头所示。相比之下,通过式(7)得到的图4(c)中解析偶极矩上的最小值位置与谐波极化最大值有显著差异,且随着取向角增大,差异更明显。这些比较揭示了偶极矩曲线上最小值和极化最大值之间存在着——对应的关系。由于式(7)中的基态波函数有一个粗略的近似,导致通过式(7)计算得到的偶极矩曲线上最小值的位置低估了10到30谐波阶。

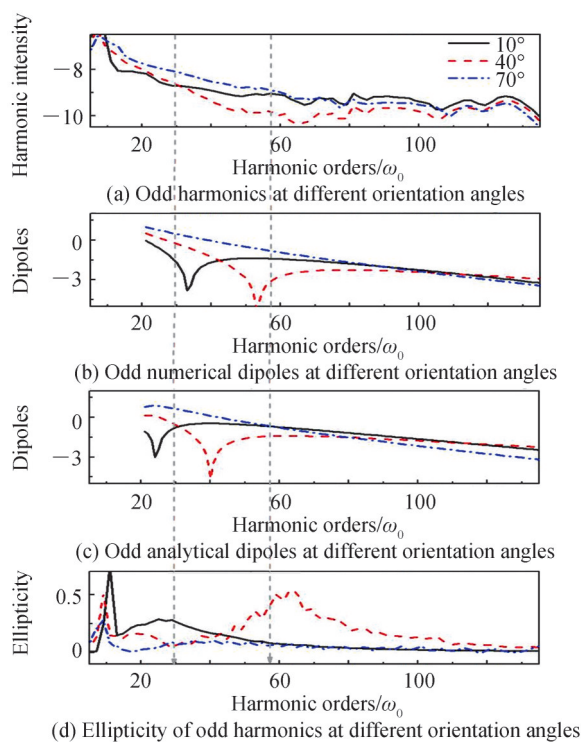


图4  $Z_1/Z_2 = 1.5$ 及核间距 $R = 2$  a.u.的不对称分子 $\text{HeH}_2^+$ 谐波的极化、谐波谱和偶极子的比较  
Fig.4 The comparison of the ellipticity of harmonic, harmonic spectra and corresponding dipole for asymmetric molecule  $\text{HeH}_2^+$  with  $Z_1/Z_2 = 1.5$  and internuclear distance  $R = 2$  a.u.

为了验证本文结果,固定核间距 $R$ 的值,改变有效电荷比 $Z_1/Z_2$ 的值,对其他分子参数进行了模拟,如图5所示。改进偶极矩中最小值的位置与最大极化出现的谐波阶基本一致。相比之下,在某些情况下,纯解析偶极矩中最小值的位置与最大极化的谐波阶有显著不同。对于图5(b)中 $\theta = 40^\circ$ 的中间角情况,改进的数值偶极矩曲线上最小值位置与最大极化出现的谐波阶不对应,在这种情况下,改进的数值偶极矩与谐波极

化之间的对应关系不是很明显。但是与纯解析偶极矩相比,改进的数值偶极矩的最小值更接近极化最大值出现的谐波阶。此外,固定  $Z_1/Z_2$  的值,改变核间距  $R$  的值,如图 6 所示。在扩展模拟中也观察到了偶极矩、

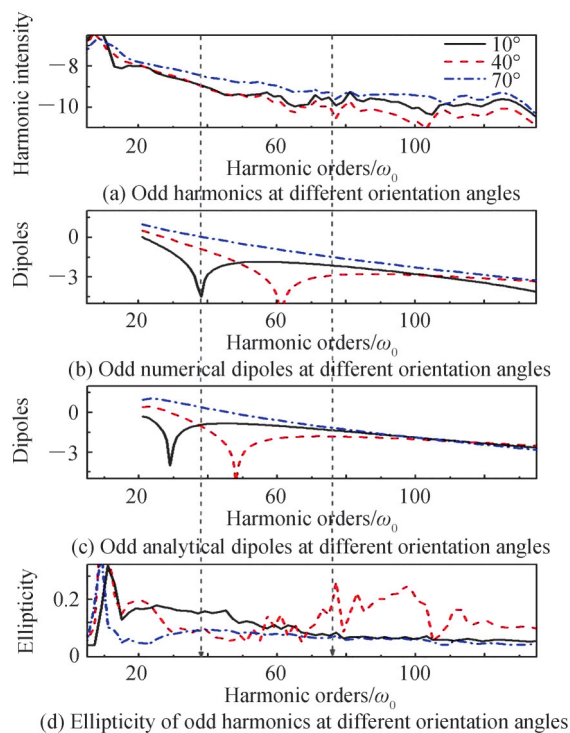


图 5  $Z_1/Z_2 = 2$  及核间距  $R = 2$  a.u. 的不对称分子 HeH<sub>2</sub><sup>+</sup> 谐波的极化、谐波谱和偶极子的比较

Fig.5 The comparison of the ellipticity of harmonic, harmonic spectra and corresponding dipole for asymmetric molecule HeH<sub>2</sub><sup>+</sup> with  $Z_1/Z_2 = 2$  and internuclear distance  $R = 2$  a.u.

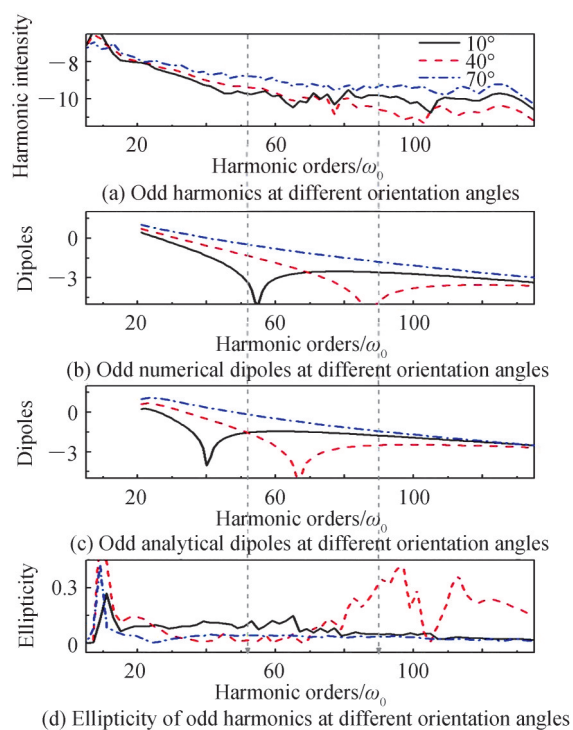


图 6  $Z_1/Z_2 = 2$  及核间距  $R = 1.7$  a.u. 的不对称分子 HeH<sub>2</sub><sup>+</sup> 谐波的极化、谐波谱和偶极子的比较

Fig.6 The comparison of the ellipticity of harmonic, harmonic spectra and corresponding dipole for asymmetric molecule HeH<sub>2</sub><sup>+</sup> with  $Z_1/Z_2 = 2$  and internuclear distance  $R = 1.7$  a.u..

谐波谱和极化之间的密切关系。应该强调的是,尽管虚实演化法的使用改善了奇偶谐波极化和数值奇偶极矩之间的一致性,但是在偶极矩最小值的位置上仍有一些区别。原因是在计算偶极矩时,这些差异起源于具有有效动量  $p_x$  的连续电子的平面波近似,库仑效应没有得到很好地描述。

对于不对称分子,有两种高次谐波产生路径导致奇(偶)次谐波的释放,可以用  $L_{gg}^o$  和  $L_{uu}^o(L_{gu}^e$  和  $L_{ug}^e)$  来表示,通常,奇(偶)次谐波的主要贡献来自路径  $L_{gg}^o(L_{gu}^e)$ 。然而,当沿激光偏振方向的两中心干涉效应导致奇(偶)次平行谐波在  $L_{gg}^o(L_{gu}^e)$  路径上被强烈抑制时,另一条路径  $L_{uu}^o(L_{ug}^e)$  开始对这些谐波的产生有显著影响,导致两条路径  $L_{gg}^o$  和  $L_{uu}^o(L_{gu}^e$  和  $L_{ug}^e)$  相互干涉,这种干涉改变了平行谐波的相位,并将其与垂直谐波区分开来。奇(偶)次谐波展示出高的椭圆率,但本文模拟的不同参数下的  $\text{HeH}^{2+}$  分子,偶次谐波通常整体较弱,并且偶次跃迁偶极矩不显示最小值,只在低阶谐波观察到偶次谐波高的椭圆率,偶次谐波的极化峰现象不显著,只有奇次谐波谱在特定的谐波阶展示了显著的极化最大。因此本文只关注奇次谐波。

### 3 结论

本文主要通过数值和解析相结合的方法研究了对称和不对称分子谐波辐射与其结构的内在关系。应用虚实演化法得到了对称分子  $\text{H}_2^+$  和不对称分子  $\text{HeH}^{2+}$  的基态波函数的数值表达式。利用数值的基态波函数,计算了基态和连续态之间的跃迁偶极矩,进一步将跃迁偶极矩减去跟核间距成比例这项。模拟结果表明,对于对称分子,用虚实演化方法计算得到的基态波函数显著地改善了奇次偶极矩和奇次谐波谱的一致性,尤其在不同的核间距下,改进的偶极矩最小值与高次谐波谱上的最小值符合地很好。对于不对称分子  $\text{HeH}^{2+}$ ,由于在不对称分子的高次谐波谱中通常不存在最小值,谐波的极化测量可以作为探测最小值位置的工具有效,得到的基态波函数显著地改善了奇偶偶极矩最小值和奇偶谐波极化最大值之间的一致性。这些现象揭示了再结合过程在对称分子和不对称分子的谐波辐射中起着关键作用,研究结果对奇偶谐波辐射在不对称分子超快探测中的作用具有一定意义。

#### 参考文献

- [1] HUILIER L A, SCHAFFER K J, KULANDER K C. Theoretical aspects of intense field harmonic generation[J]. Journal of Physics B, 1991, 24(15): 3315-3341.
- [2] MCPHERSON A, GIBSON G, RHODES C K, et al. Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1987, 4(4): 595-601.
- [3] CORKUM P B, KRAUSZ F. Attosecond science[J]. Nature Physics, 2007, 3(22): 381-387.
- [4] KRAUSZ F, IVANOV M. Attosecond physics[J]. Review of Modern Physics, 2009, 81(1): 163-234.
- [5] LÉPINE F, IVANOV M Y, VRAKING M J J. Attosecond molecular dynamics: fact or fiction[J]. Nature Photonics, 2014, 8(9): 195-204.
- [6] CHEN Jigen, YANG Yujun, WANG Bingbing, et al. Probing dynamic information and spatial structure of Rydberg wave packets by harmonic spectra in a few-cycle laser pulse[J]. Physical Review A, 2015, 91(4): 043403.
- [7] CORKUM P B. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization[J]. Physical Review Letters, 1993, 71(13): 1994-1997.
- [8] LEIN M, HAY N, KNIGHT P L, et al. Role of the intramolecular phase in high-harmonic generation[J]. Physical Review Letters, 2002, 88(18): 183903.
- [9] LI Weiyan, DONG Fulong, CHEN Yanjun, et al. Ellipticity of near-threshold harmonics from stretched molecules[J]. Optics Express, 2015, 23(24): 31010-31025.
- [10] ITATANI J, LEVESQUE J, ZEIDLER D, et al. Tomographic imaging of molecular orbitals[J]. Nature, 2004, 432(51): 867-871.
- [11] ZHOU Xiaoxin, TONG X M, LIN C D, et al. Alignment dependence of high-order harmonic generation from  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  molecules in intense laser fields[J]. Physical Review A, 2005, 72(3): 033412.
- [12] LI Yanpeng, YU Shujuan, CHEN Yanjun, et al. Wavelength dependence of high-harmonic yield from aligned molecules: roles of structure and electron dynamics[J]. Journal of Physics B, 2016, 49(7): 075603.
- [13] CHEN Yanjun, ZHANG Bing. Tracing the structure of asymmetric molecules from high-order harmonic generation[J]. Physical Review A, 2011, 84(5): 053402.
- [14] CHEN Yanjun, LIU Jie, HU Bambi. Reading molecular messages from high-order harmonic spectra at different orientation angles [J]. Journal of Chemical Physics, 2009, 130(4): 044311.
- [15] LI Weiyan, WANG Shang, CHEN Yanjun, et al. Probing the structure of stretched molecular ions with high-harmonic spectroscopy[J]. Journal of Physics B, 2017, 50(8): 085003.



- [16] RUPENYAN A, KRAUS P M, WÖRNER H J, et al. Quantum interference and multielectron effects in high-harmonic spectra of polar molecules[J]. *Physical Review A*, 2013, 87(3): 031401.
- [17] SHI Yingzhe, ZHANG Bing, CHEN Yanjun, et al. Probing degrees of orientation of polar molecules with harmonic emission in ultrashort laser pulses[J]. *Physical Review A*, 2017, 95(3): 033406.
- [18] PAN Yun, ZHAO Songfeng, ZHOU Xiaoxin. Generation of isolated sub-40-as pulses from gas-phase CO molecules using an intense few-cycle chirped laser and a unipolar pulse[J]. *Physical Review A*, 2013, 87(3): 035805.
- [19] MIAO Xiangyang, DU Huini. Theoretical study of high-order-harmonic generation from asymmetric diatomic molecules[J]. *Physical Review A*, 2013, 87(5): 053403.
- [20] BIAN Xuebin, BANDRAUK A D. Multichannel molecular high-order harmonic generation from asymmetric diatomic molecules[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(9): 093903.
- [21] HESLAR J, TELNOV D, CHU SHIH-I. High-order-harmonic generation in homonuclear and heteronuclear diatomic molecules: exploration of multiple orbital contributions[J]. *Physical Review A*, 2011, 83(4): 043414.
- [22] FRUMKER E, HEBEISEN C T, CORKUM P B, et al. Oriented rotational wave-packet dynamics studies via high harmonic generation[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(11): 113901.
- [23] KRAUS P M, RUPENYAN A, WÖRNER H. High-harmonic spectroscopy of oriented OCS molecules: emission of even and odd harmonics[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(23): 233903.
- [24] CHEN Yanjun, FU Libin, LIU Jie. Asymmetric molecular imaging through decoding odd-even high-order harmonics[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(7): 073902.
- [25] YU Shujuan, ZHANG Bing, LI Yanpeng, et al. Ellipticity of odd-even harmonics from oriented asymmetric molecules in strong linearly polarized laser fields[J]. *Physical Review A*, 2014, 90(5): 053844.
- [26] KRAUS P M, BAYKUSHEVA D, WÖRNER H J. Two-pulse field-free orientation reveals anisotropy of molecular shape resonance[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113: 023001.
- [27] FRUMKER E, KAJUMBA N, CORKUM P B, et al. Probing polar molecules with high harmonic spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109: 233904.
- [28] ZHANG Bing, YU Shujuan, CHEN Yanjun, et al. Time-resolved dynamics of odd and even harmonic emission from oriented asymmetric molecules[J]. *Physical Review A*, 2015, 92(5): 053833.
- [29] LI Weiyan, YU Shujuan, CHEN Yanjun, et al. Probing nuclear dynamics of oriented HeH<sup>+</sup> with odd-even high-order harmonics[J]. *Physical Review A*, 2016, 94(5): 053407.
- [30] PHAN N L, NGUYEN K N H, LE V H, et al. General characterization of partially oriented polar molecules by the time-frequency profile of high-order harmonic generation[J]. *Physical Review A*, 2020, 102: 063104.
- [31] YU Shujuan, LI Weiyan, CHEN Yanjun, et al. Probing degrees of orientation of top molecules with odd-even high-order harmonics[J]. *Physical Review A*, 2017, 96: 013432.
- [32] SU Ning, YU Shujuan, CHEN Yanjun, et al. Probing the structure of multi-center molecules with odd-even high harmonics[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(5): 054213.
- [33] ZHANG Bing, CHEN Yanjun, SUN Xudong, et al. Identifying the interference effect in different harmonic-emission channels from oriented asymmetric molecules[J]. *Physical Review A*, 2013, 88(5): 053428.
- [34] SON S K, TELNOV D A, CHU S I. Probing the origin of elliptical high-order harmonic generation from aligned molecules in linearly polarized laser fields[J]. *Physical Review A*, 2010, 82(4): 043829.
- [35] LEVESQUE J, MAIRESSE Y, VILLENEUVE D M, et al. Polarization state of high-order harmonic emission from aligned molecules[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(24): 243001.
- [36] SHERRATT P A J, RAMAKRISHNA S, SEIDEMAN T. Signatures of the molecular potential in the ellipticity of high-order harmonics from aligned molecules[J]. *Physical Review A*, 2011, 83(5): 053425.

## Internal Relationship between Symmetrical and Asymmetric Molecular Harmonic Radiation and Its Structure

YU Shujuan, LIU Zhuqin, CAO Dongmei, LIU Yanfeng, LI Yanpeng  
(College of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China)

**Abstract:** For symmetric molecules, only odd harmonics are emitted. In particular, the high-order harmonic spectrum shows a significant minimum which corresponds to the minimum in the dipole moment of the bound-continuous state transition. For asymmetric molecules, both odd and even harmonics are

emitted. However, in many cases, the striking minimum disappears in the odd or even harmonic spectrum. Fortunately, when the minimum cannot be read from the harmonic spectra directly, it can be probed through the polarization measurement of the odd-even high-order harmonic generation. Specifically, the position of the minimum in the odd or even dipole corresponds to the harmonic order for the maximal ellipticity of the odd or even harmonics. However, for symmetric molecules  $H_2^+$ , the minimum in the transition dipole is not completely consistent with the minimum of the harmonic spectra. For asymmetric molecules  $HeH^{2+}$ , the prediction of the dipole minimum by the polarization measurement does not always agree well with the theoretical evaluation. In some cases, a remarkable difference is also observed. This remarkable difference may arise from other mechanisms beyond the description of the simple model, or the inaccurate calculation of dipole moment may be caused only by some rough approximate in relevant theoretical treatments. In this paper, this question is explored by improving the calculation of the dipole moment. The intrinsic relationship between harmonic radiation and the structure of symmetric and asymmetric molecules is studied by a combination of numerical and analytical methods. First, the numerical expressions of the ground state wave functions of symmetric and asymmetric molecules are obtained using the virtual time evolution method. Starting from the accurate ground state wave functions of symmetric and asymmetric molecules, the bound-continuous state transition dipole moments are calculated. The term proportional to the nuclear separation is further subtracted from the transition dipole moment. For symmetric molecules  $H_2^+$ , the calculated odd dipole moment is compared with the harmonic spectrum and the transition dipole moments obtained by the pure analytical method. For asymmetric molecules  $HeH^{2+}$ , the calculated odd dipole moment is compared with the harmonic spectrum, the ellipticity of the harmonics and the transition dipole moments obtained by the pure analytical method. Simulation results show that the minimum in the improved odd dipole moments agree more well with that predicted by odd harmonics compared with the transition dipole moments obtained by the pure analytical method for symmetric molecules  $H_2^+$ . For asymmetric molecules  $HeH^{2+}$ , the calculated dipole moment shows a clear minimum, which arises from the effect of two-center interference. However, there is usually no minimum value appearing in the high-order harmonic spectrum of asymmetric molecules. A further comparison between the ellipticity of the harmonics and the corresponding dipole moments shows that the harmonic order at which the ellipticity is maximal corresponds to the order at which the dipole has a minimum. The polarization measurement of harmonics can be used as a tool to detect the position of the minimum value of dipole moment. The obtained ground state wave function significantly improves the consistency between the minimum odd-even dipole moment and the maximum odd-even harmonic polarization at different molecular parameters. These phenomena reveal that the recombination process plays a key role in the harmonic radiation of symmetric and asymmetric molecules and verifies the one-to-one matching between the high-order harmonic spectra and the corresponding dipoles. And molecular orbitals can be reconstructed by transition dipole elements. The research results provide deep insights into the relation between odd high-order harmonic generation and symmetric molecular orbital and the relation between odd-even high-order harmonic generation and asymmetric molecular orbital. The research results have some significance for the role of odd-even harmonic radiation in the ultrafast detection of asymmetric molecules.

**Key words:** High-order harmonic generation; Transition matrix elements; Numerical method; Analytical method; Symmetric molecules; Asymmetric molecules

**OCIS Codes:** 020.2649; 260.5210; 260.5740; 270.4180