腔中分子荧光过程中光子泵浦、光解离与耗散的相互作用

M. Gopalakrishna[1],E. Vi˜nas Bostr¨om[2],C. Verdozzi[3*]

1 物理系，隆德大学物理学部数学物理分部，瑞典隆德 221002 马克斯·普朗克物质结构与动力学研究所，Luruper Chaussee 149，德国汉堡 227613 物理系，隆德大学数学物理分部及 ETSF，瑞典隆德 22100 * Claudio.Verdozzi@teorfys.lu.se

arXiv:2302.08966v1 [quant-ph] 17 Feb 2023

2023年2月20日

摘要

我们提出一种光学腔中双原子分子的模型描述，其中包含泵浦场和荧光场，并对电子和核运动一视同仁地进行精确处理。该模型涵盖了若干光学响应的时间演化情形：受电子关联抑制的莫洛谱、谐波产生与分子解离之间的竞争，以及荧光对光子泵浦速率和耗散的依赖。因此，它为理解量子光子限制、泄漏、核运动与电子关联相互作用的实验提供了一种通用且灵活的框架。

目录

1 引言 2 2 哈密顿量、初始态与荧光光谱 32.1 共振频率与荧光光谱 **3 3 刚性分子的荧光与初态制备 4**3.1 对初始条件的依赖 **5 4 腔泄漏与原子运动 6**4.1 核运动 **7 5 分子解离与光学响应 8 6 结论 8 A 补充细节与其他结果 9**A.1 二聚体分子的共振频率 9 A.2 相互作用参数 10

A.3 二能级系统的泵浦速率与共振区间 11 A.4 通过 Caldeira-Leggett 热浴实现的腔泄漏：一些细节 11 A.5 指数耗散与经典耗散 13

参考文献 14

1 引言

二次谐波产生（SHG）是某些材料系统将两个频率为 ω 的光子转换为一个频率为 2ω 的光子的过程。作为非线性光学行为的经典标志，[1]，二次谐波产生在发现六十年后 [2]，，仍是物理学 [3]、、工程学 [4]、、化学 [5]、、生物学 [6]，和医学 [7]领域广泛研究的焦点。这种关注部分源于技术应用 [8,9]：二次谐波产生是对表面或界面敏感的光学器件和成像技术的工作机制 [10–12]。另一个原因是，二次谐波产生仍有一些方面和机制尚未得到充分理解，因此它是衡量非线性光学进展的宝贵基准。

人们采用多种理论方法来描述二次谐波产生 [13]，，从频域中的非线性响应 [14] 到布洛赫-麦克斯韦方程 [15]以及实时第一性原理方法 [13,16–19]。研究中常使用经典辐射场，这在强场极限下是合适的。然而，二次谐波产生（以及一般的荧光）中一些极具研究价值的效应出现在低光子数区域 [20–23]，，此时量子效应通常占主导地位 [24]，而所谓的旋波近似（RWA）[25–29] 可能并不适用 [30–32]。

光学腔能够精确选择受限的电磁模式 [33–35]，并可研究二次谐波产生的低光子区间 [36]。然而，许多关于少能级系统的理论工作未能涵盖的关键要素，是对电子关联和核动力学的显式描述，尽管这些因素会显著影响谐波信号 [37–39]。第一性原理描述包含这些贡献 [13,14,16,19],，但在数值实现中通常会作出近似。因此，鉴于二次谐波产生的广泛相关性，考虑能够以精确且同等的方式处理光子泵浦、腔泄漏、电子关联和核运动的模型系统，有助于获得对它们相互作用的一般性且准确的理解。

在这项工作中，我们提出了一个简单而灵活的理论框架，用于描述嵌入光学腔中的单个分子，并研究其荧光特性。在这一框架中，我们考虑了上述所有效应和相互作用，并得出以下图景：(1) 光子泵浦越快，二次谐波产生信号越强；(2) 电子-电子相互作用会大幅减弱荧光信号；(3) 原子质量较小时会发生光解离，从而抑制荧光和二次谐波产生；原子质量较大时则相反；(4) 共振信号和二次谐波产生信号都会因腔泄漏而随时间减弱。我们的结果并不局限于任何特定分子，而是揭示了低光子区间中多面向的光-物质情景，其中多光子效应十分重要。同时，这些结果也为更深入地研究具有直接实验关注价值的系统，提供了定性而严谨的初步认识。

2 哈密顿量、初态与荧光光谱

我们考虑一个嵌入腔中的同核双原子分子，其中每个原子的质量为 M ，并具有一个 s轨道。该分子包含两个自旋相反的电子，它们与频率为 ω_0 的腔场以及频率为 ω的荧光场相互作用。假设分子和腔均为一维，且分子轴与腔轴对齐。总哈密顿量写作 $H(t) = H_s(t) + V_{\rm ext}(t)$，其中系统哈密顿量为 $H_s(t) = H_{\rm mol} + H_{\rm rad} + H_{\rm int}(t)$，而 $H_{\rm mol}$、 $H_{\rm rad}$和 $H_{\rm int}(t)$分别描述分子、光子场和光-物质相互作用 [33]。外场项$\hat{}V_{\rm ext}(t)$将在后文具体说明。更具体地说，我们采用的分子哈密顿量为

$$H_{\rm mol} = \frac{\hat{P}^2}{2(2M)} + \frac{\hat{p}^2}{2(M/2)} + \frac{C}{\hat{x}^4} + U\sum_i \hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow} - Ve^{-\lambda\hat{x}}\sum_\sigma (c^\dagger_{1\sigma}c_{2\sigma} + c^\dagger_{2\sigma}c_{1\sigma}),$$

其中前两项分别给出分子质心的动能（动量为 P）和原子相对运动的动能（动量为 $\vec{p}$）。第三项表示强度为 C 的原子间排斥作用，x 原子间坐标。最后， $H_{\rm mol}$ 的其余各项通过强度为 U 的轨道内排斥相互作用，以及一个源于电子在原子间跃迁的动能项，描述电子动力学。这里，$n_{i\sigma} = c^\dagger_{i\sigma}c_{i\sigma}$ 和 $c^\dagger_{i\sigma}$ 在原子 i 处产生自旋投影为 σ 的电子。该项的强度与 V 成正比，但也通过算符 $e^{-\lambda\hat{x}}$ 依赖于核间距（其中 λ 为衰减参数）。这便构成了电子与原子间运动之间一种现象学的（但直观上具有物理合理性的 [40–43]）全量子力学相互作用。在数值计算中，我们设置 $V = -2$、 $C = 0.6$ 和 $\lambda = 0.6$，从而得到原子间运动的类莫尔斯势能面，以及平衡位置 $r_0 = 1.156$。如此一来，有效跃迁 $V_{\rm eff} = V\exp(-\lambda r_0) \approx -1$ 在平衡位置处。

第二个贡献$H_{\rm rad} = \omega b^\dagger b + \omega b'^\dagger b'$，其中$\hat{H}_s(t)$描述以频率 ω_0 的模式，ω 的光子模式，一个腔光子（荧光光子）。为简化计算，我们排除了模式与原子核之间的直接相互作用，并忽略质心运动 [44]。因此，腔-分子相互作用为 $\hat{}H_{\rm int} = \hat{}M\left[g_c(b^\dagger + b) + g'(t)(b'^\dagger + b')\right]$，其中 $\hat{}M = \sum_\sigma (c^\dagger_{b\sigma}c_{a\sigma} + c^\dagger_{a\sigma}c_{b\sigma})$ 和 $c_{b/a} = (c_1 \pm c_2)/\sqrt{2}$ 会湮灭分子成键态或反键态中的一个电子。在计算中，荧光耦合受到阻尼，即 $g'(t) = g_f\exp(-\Gamma t)$（我们设定 $\Gamma = 0.02$），以唯象地描述腔损耗 [22, 36]。我们还将通过将系统耦合到 $\hat{}$ 谐振子浴，来考虑对腔泄漏更严格的描述。由于 $V_{\rm ext}(t)$ 的时间变化仅限于模拟区间最初的一个短暂部分，$\hat{}\hat{}$ $H(t)$ 和 $H_s(t)$ 在长时间下与时间无关。我们将考虑两种初始光-物质态：i）乘积态 $|\Psi'_0\rangle \equiv |g_m\rangle|\beta\rangle_c|0\rangle_f$，其中分子处于其基态 $|g_m\rangle$ ，对应 $g_c = g_f = 0$；腔场处于相干态 $|\beta\rangle_c$，荧光场处于真空态 $|0\rangle_f$。ii）全哈密顿量 $\hat{}H_s(t=0)$ 的基态 $|\Psi''_0\rangle \equiv |g\rangle$ 。

2.1 共振频率与荧光光谱

我们考虑频率为 $\omega_0 = \Omega_R$ 、与分子的电子跃迁共振的腔模，或频率为 $\omega_0 = \Omega_R/2$ 的腔模。由于空间和自旋对称性，分子的电子基态是偶宇称自旋单重态。由于总电子自旋 S 在吸收和发射过程中守恒，$\Omega_R = E^{\rm ex}_{{\rm odd},\ S=0} - E^g{}_{偶\ S=0} = U/2 + [4V^2_{\rm eff} + (U/2)^2]^{1/2}$ [45] (见

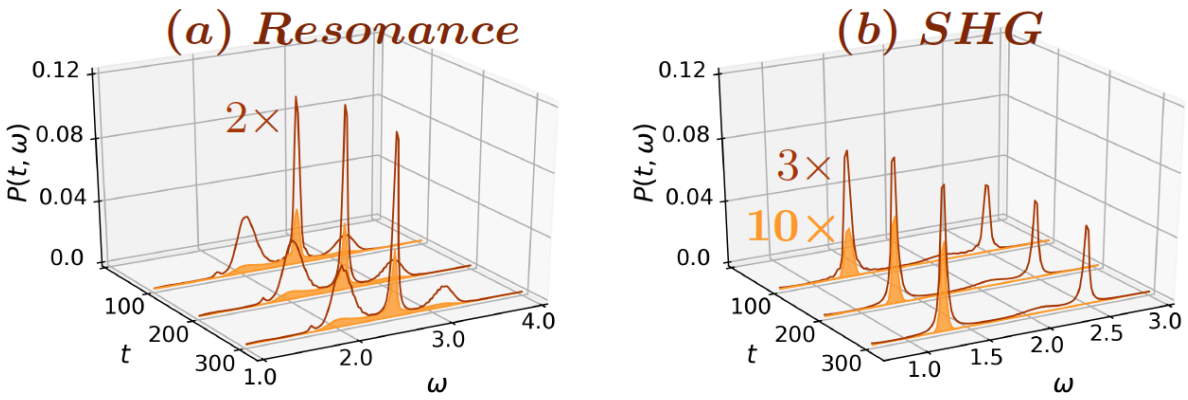

图 1：（a）刚性分子从相干态 $|\Psi_0'\rangle$ 出发时的 $\omega_0 = \Omega_R$ 共振响应，以及（b）其 $\omega_0 = \Omega_R/2$ 二次谐波产生响应；相干态中 $\beta^2 = 9$（空心曲线），以及从腔+分子的基态 $|\Psi_0''\rangle$ 出发并经泵浦后（实心曲线）。对于受泵浦腔，驱动持续开启，直到 $\langle b^\dagger b\rangle \approx 9$ $t_1 = \frac{6\pi}{\omega_0}$ 和 $t_2 = \frac{31\pi}{\omega_0}$，其中（a）和（b）中分别为 $g_d = 0.229$ 和 0.0996。所有面板中均有 $U = 1.0$、$g_c = 0.08$、$g_f = 0.01$ 和 $\Omega_R = 2.56$。为便于观察，对图进行了缩放，缩放系数以颜色标示。

附录 A.1)。关于所选的电子间相互作用取值，我们在附录 A.2 中展示，随着电子关联增强，荧光会减弱。因此，在本文其余部分，我们聚焦于弱相互作用区，其中 $U = 1.0$且 Ω $_R = 2.56$。

我们用以下形式表征荧光光谱：

$$\mathcal{P}(\omega', t) = \sum_{\lambda r_i n} \sum_{m>0} |\langle \lambda r_i n m | \mathcal{T}\left[e^{-i\int_0^t \hat{H}(t')dt'}\right] |\Psi_0\rangle|^2, \tag{1}$$

其中，$\mathcal{P}$ 表示在时间t [22]时，荧光模 ω' 中存在一个或多个光子的概率。这里，$|\Psi_0\rangle$ 是给定的初始态（即上文的 $|\Psi_0'\rangle$ 或 $|\Psi_0''\rangle$），而 ω'依赖关系ˆ包含在 $H(t)$中。对 λ、r_i 和 n 求和，即可消去电子、核和腔模自由度；对 m 求和则确保至少发射一个荧光光子。系统（包含耦合的电子、原子和光子自由度）的实时动力学通过短迭代 Lanczos 算法求得，具体方法是从 $|\Psi_0\rangle$出发，计算精确的多体态随时间演化的结果 $|\Psi(t)\rangle$ 。该问题的构型空间大小为 $N = 4N_cN_fN_R$，其中 4 是电子子空间的维数；N_c、N_f和 N_R 分别是腔光子数、荧光光子数以及核坐标 x的网格点数上限。我们已确保这些参数下的数值收敛性。

3 刚性分子的荧光与初态制备

在低光子数的腔中，二次谐波产生对系统的初始态极为敏感。通过比较前文介绍的不同初始态 $|\Psi_0'\rangle$ 和 $|\Psi_0''\rangle$ 所产生的光谱，可以说明这一重要问题。对于 $|\Psi_0'\rangle$（这是一个具有 β^2 个光子的相干态ˆ ˆ，而不是 $H_s(t)$的本征态），系统在全哈密顿量 $H_s(t)$下演化，并

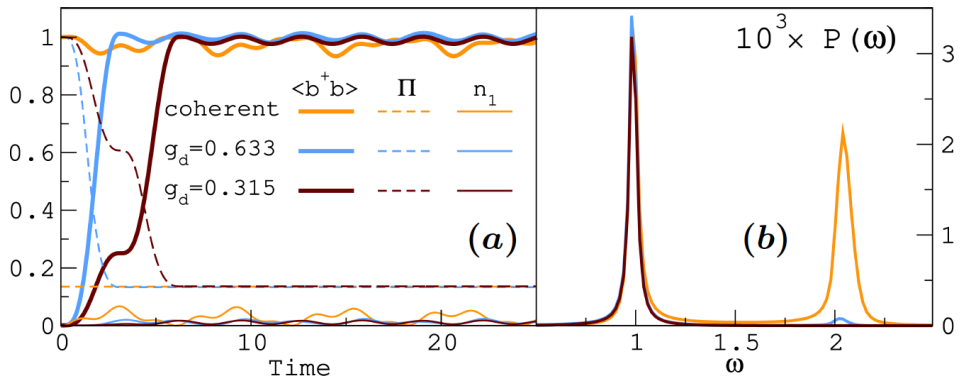

图2：二能级系统中的腔泵浦，参数为 $g_c = 0.1$，$g_f = 0.01$，$\Gamma = 0.02$ 和 $\omega_0 = \Omega_R/2 = 1$。从相同的基态出发，分别考察泵浦速度为 $t_s = \frac{\pi}{\omega_0}$ 和 $t_s = \frac{2\pi}{\omega_0}$ 的情况。同时还展示了从初始相干态（$\beta^2 = 1$）出发且无泵浦时的参考结果。(a) 腔光子平均数的时间演化、总宇称和激发态布居。(b) 长时间下相应的二次谐波产生光谱。

$\hat{V}_{\rm ext} = 0$。因此，荧光光子会随时间发射出来。对于 $|\Psi_0''\rangle$，在我们所考虑的参数下，腔模的初始占据可以忽略不计（$< 10^{-3}$）。因此，为了与 $|\Psi_0'\rangle$的结果进行有意义的比较，腔由频率为 ω_0的驱动场泵浦，直到达到平均光子数为 $\langle b^\dagger b\rangle \approx \beta^2$ 的近似相干态 [46]。两种初始构型以及低光子极限 $\beta = 3$ [47]下的光谱，分别针对共振（$\omega_0 = \Omega_R$）和二次谐波产生（$\omega_0 = \Omega_R/2$）情形，展示于图1中。在共振情形下，从 $|\Psi_0'\rangle$（图1a）开始，早期时刻便已出现具有清晰莫洛夫特征的光谱，并在较长时间后趋于类似的轮廓。由于腔模与一个宇称允许跃迁发生共振，这些特征可以通过缀饰能级图像 [22,36] 来理解。有趣的是，从 $|\Psi_0''\rangle$ 开始并将腔泵浦至$\beta = 3$（图1b）时，长时间下的光谱在定性上与图1a相似，尽管莫洛夫边带的强度相较于主峰有所降低。在二次谐波产生区则呈现出明显不同的图像：对于初始态 $|\Psi_0'\rangle$（图1c），光谱迅速形成两个尖锐特征（中间带有宽阔的肩部），对应于 ω_0 ($2\omega_0$)处的瑞利（二次谐波产生）贡献。然而，当从完整基态$|\Psi_0''\rangle$ 开始并对腔进行泵浦时，二次谐波产生信号在所有时刻都受到强烈抑制（图1d）。

3.1 对初始条件的依赖

上述结果的原因在于，二次谐波产生信号强烈依赖于泵浦速率。为支持这一观点，我们简单考察二能级系统（TLS）中的二次谐波产生，其中能级为 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$，且 $\omega_0 = \Omega_R/2$。图6a展示了总宇称$\Pi = \langle e^{i\pi b^\dagger b}(\hat{n}_0 - \hat{n}_1)e^{i\pi b'^\dagger b'}\rangle$、腔模占据数以及 TLS 激发态的占据数 n_1 随时间的演化。动力学过程分别从以下初态出发：腔模处于相干态（$\beta^2 = 1$）的乘积态，或精确基态；在后一种情况下，腔模以不同速度泵浦，直至 $\langle b^\dagger b\rangle \approx 1$。

图6b显示了相应的长时间极限二次谐波产生信号。从 $|\Psi_0'\rangle$出发时，Π 具有恒定的混合宇称 $\Pi_{\rm coh} \approx 0.17$。相比之下，从 $|\Psi_0''\rangle$出发时，最初 Π 是

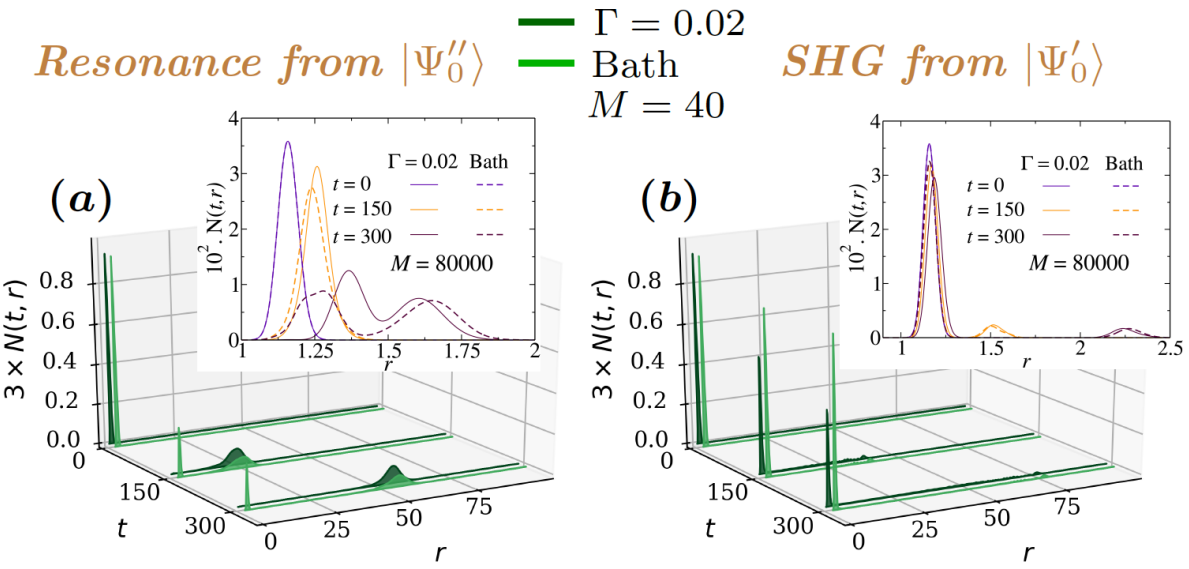

图3：共振（a）和二次谐波产生（SHG）（b）条件下原子间相对距离的动力学，其中原子质量为 $M = 40$（主图）和 $M = 8 \times 10^4$（插图）。所有面板中，$U = 1$ 和 $r_0 = 1.156$。在共振条件下（a），计算从相互作用基态$|\Psi_0''\rangle$出发，通过泵浦腔直至 $\langle b^\dagger b\rangle \approx 9$ 进行，参数为 $g_c = 0.03$、$g_f = 0.01$ 和 $g_d = 0.151$。对于二次谐波产生（SHG）（b），计算从乘积态 $|\Psi_0'\rangle$ 出发，腔场处于相干态且 $\beta^2 = 9$，参数为 $g_c = 0.08$、$g_f = 0.01$ 和 $\omega_0 = 1.28$。所有面板中的腔耗散均通过指数阻尼（$\Gamma = 0.02$ 曲线）或与经典振子热浴耦合（“热浴”曲线）来描述，其中 $C_k = A$（Δk）^{a}个振子，$N_B = 1000$、$A = 0.01$、$a = 0.6$ 和 $\Delta k = 0.01$。

1，但随后随着泵浦降至 $\Pi_{\rm coh}$。因此，在这两种情况下，几乎所有时刻系统都具有混合宇称（这是二能级系统中产生二次谐波所必需的 [36]）。然而，慢速泵浦时没有二次谐波产生信号，快速渐变时信号也非常微弱。考察激发能级布居数 n_1 随时间的变化，可以进一步了解这一现象：泵浦情况下的布居数非常小，而相干情况下则明显较大。因此，腔泵浦速度会强烈影响激发能级布居数和二次谐波产生强度；驱动越快，二次谐波产生强度越高。在共振区间也观察到了类似趋势（见附录 A.3）。虽然这里以二能级系统为例，但我们的分析同样适用于本文其余部分研究的分子。

4 腔泄漏与原子运动

为了以更微观的方式处理腔泄漏，我们现在令 $g'(t) = g_f$，并将两个光子模都耦合到由独立振子构成的热浴，其哈密顿量为 $H_{\rm bath} = (1/2)\sum_{k=1}^{N_B}(\hat{p}_k^2 + \omega_k^2\hat{x}_k^2)$。热浴与腔模之间的耦合属于 Caldeira-Leggett 类型 [48–50]，，即 $\hat{H}_{\rm diss} = -\sum_{k=1}^{N_B} C_k\hat{x}_k[(b^\dagger + b) + (b'^\dagger + b')]$，，振子的分布由态密度 $J(\omega) = \sum_{k=1}^{N_B}(C_k^2/\omega_k)\delta(\omega - \omega_k)$决定。实际计算中，$\omega_k = k\Delta$ 和 $C_k = A\omega^a$。N_B、A、Δ 和 a 的取值决定了光子的衰减率（腔品质）。热浴变量通过以下方式传播：

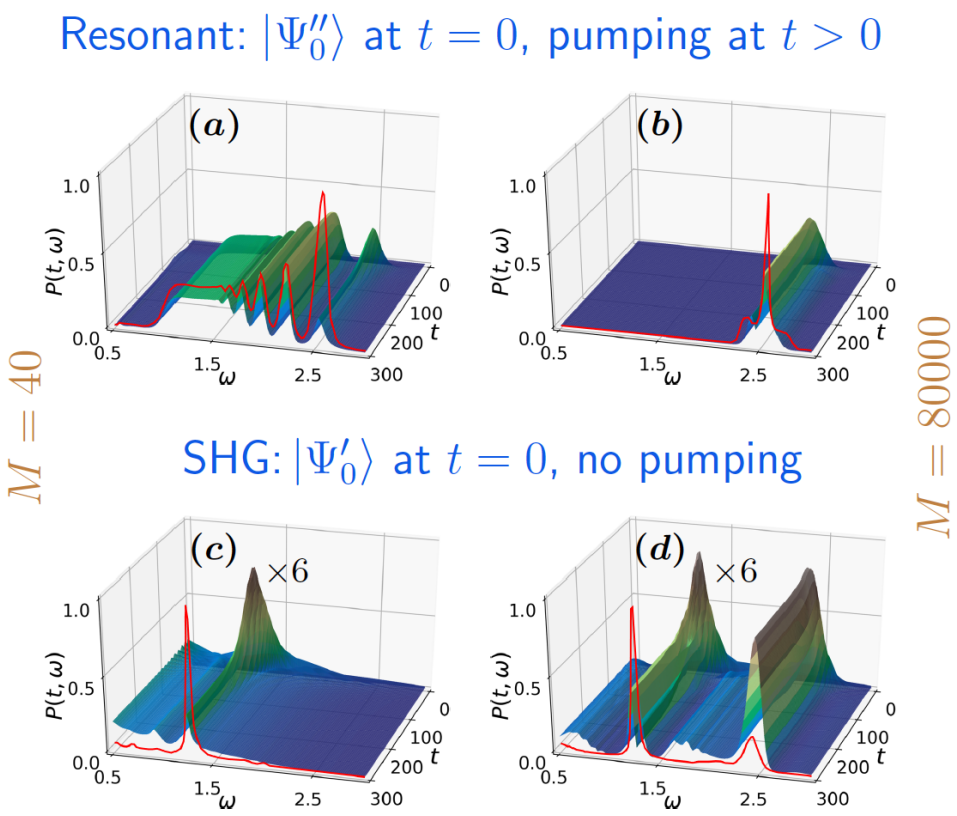

图4：原子质量为 $M = 40$ （a、c）和 $M = 8\times10^4$ （b、d）时随时间变化的荧光。时间演化是在含有 $N_B = 1000$ 个振子的热浴中进行的，其中 $C_k = A(\Delta k)^a$、 $A = 0.01$、 $a = 0.6$ 和 $\Delta k = 0.01$。红色曲线表示指数耗散条件下 $\mathcal{P}(\omega', t)$ 的长时间极限，耗散参数为 $\Gamma = 0.02$。（a、b）共振情形：从 $|\Psi_0''\rangle$ 开始，对腔进行泵浦直至 and $\langle b^\dagger b\rangle \approx 9$，其中 $t_1 = \frac{6\pi}{\omega_0}$、$t_2 = \frac{41\pi}{\omega_0}$、 $g_c = 0.03$、 $g_f = 0.01$、 $\omega_0 = 2.56$、 $g_d = 0.151$。（c、d）二次谐波产生情形：从$|\Psi_0'\rangle$ 开始，其中 $\beta^2 = 9$、 $g_c = 0.08$、 $g_f = 0.01$ 和 $\omega_0 = 1.28$。为便于观察，时间演化图进行了放大；所有情形下均有 $U = 1$ 和 $r_0 = 1.156$。

Ehrenfest动力学， $\ddot{x}_k(t) = -\omega_k^2 x_k(t) + C_k[\langle b^\dagger + b\rangle_{\bar{x},t} + \langle b'^\dagger + b'\rangle_{\bar{x},t}]$，其中 $\bar{x} \equiv \{x_k\}$。反过来，坐标 $\bar{x}$ 以参数形式进入 $|\Psi(t)\rangle$。尽管计算成本较低，这种热浴处理方式仍能保持动力学的幺正性和厄米性（更多细节参见附录A.4）

4.1 核运动

此前，分子被固定在原子间距 r_0 处，该距离对应于核相对坐标r的平衡概率分布 $N(r, t = 0)$ 的最大值。光-物质相互作用如何影响原子间距（反之亦然），如图3所示；图中展示了共振区间和二次谐波产生区下 $N(r, t)$随时间变化的快照。我们通过指数衰减（$g'(t) = g_f e^{-\Gamma t}$）或与振子浴相互作用来纳入腔泄漏。在共振区间，系统最初处于基态 $|\Psi_0''\rangle$，随后对腔模进行泵浦。在这种情况下，分子会解离

对于 $M = 40$，解离发生得相当迅速，与所考虑的阻尼过程类型无关。相反，对于较大的质量，在模拟区间内不会发生解离，原子保持在平衡构型附近，但其分布变宽了 $N(r,t)$。

在二次谐波产生区，系统的初始态在 $|\Psi_0'\rangle$ 的两种取值下均为 M。在这里，分子在任何时刻都主要保持在平衡构型附近，尤其是在场阻尼由振子浴描述时。采用指数阻尼时，离域化倾向会增强，这表明腔泄漏也发挥着作用。接下来将展示，不同的原子动力学会以不同方式影响光学响应。

5 分子解离与光学响应

图4展示了有限 M下的荧光光谱，其中综合考虑了前文讨论的各项因素（光子泵浦速率、原子动力学和腔泄漏）。面板(a,b)和(c,d)中的光谱分别对应于图3a和图3b中的原子概率 $N(r,t)$。在共振条件下，荧光光谱强烈依赖于原子质量的取值：对于 $M = 40$，分子会解离（见图3a），而 $\mathcal{P}(\omega', t)$呈现出尖锐的特征以及一个平台，这与刚性分子极限下的莫洛夫型结构截然不同。相反，对于 $M = 8 \times 10^4$，分子会局域在平衡位置附近（图3a插图），而在长时间下，$\mathcal{P}(\omega', t)$会在共振值（$\Omega_R = 2.56$）附近形成峰值。总体而言，长时间下指数阻尼与浴耗散对应的 $\mathcal{P}(\omega', t)$形状相似。不过，浴耗散下 $\mathcal{P}(\omega', t)$的强度明显较弱。这在较大的 M 情况下表现得尤为明显：指数阻尼下莫洛夫三重峰清晰可辨，而系统在振子浴作用下演化时，该结构仅部分重现（且强度较低）。

对于二次谐波产生区（图 4c 和 d），呈现出截然不同的图景：在振子浴的情况下，$\mathcal{P}(\omega', t)$明显较弱。此外，当分子发生解离时（图 4c），无论耗散类型如何，都不会出现二次谐波产生信号。相反，对于较大的 M，若系统与振子浴接触演化，则会出现二次谐波产生信号，但其强度低于指数耗散的情况。这表明，在失谐条件下，多光子腔场受耗散的影响远大于共振时的情况。在考察不同耗散形式下驱动场强度的影响时（见附录 A.5），这一图景依然成立。

总之，在解离区间，共振 Mollow 信号和二次谐波产生信号都会受到抑制。此外，对于通过振子浴产生的耗散，在很宽的原子质量值范围内，荧光始终大幅减弱。最后，即使不存在腔泄漏，二次谐波产生响应的强度也由腔泵浦速率决定。

6 结论

数十年来的非线性光学研究使我们对二次谐波产生有了扎实的概念性认识，并推动了其在技术领域的实际应用。然而，一些二次谐波产生区仍鲜少得到探索，不同物理机制和相互作用对荧光的贡献也未必总是明了。在这项工作中，我们以光学腔中的一个模型分子为研究对象，采用精确的含时组态相互作用

（TDCI）方法，对其中一个区间（即低光子数区间）进行了理论研究。该方法将所有量子自由度（电子、光子和原子的相对运动）平等纳入考量，并辅以对腔耗散的半经典处理。

我们的研究揭示了荧光此前未知且复杂的变化图景：电子相互作用和腔泄漏会使荧光减弱，快速腔泵浦会增强荧光，而分子光解离则会使荧光猝灭。这些相互竞争的趋势很可能也存在于真实分子中，因此有望在低光子区间的实验中探测到它们。我们的理论和计算框架可通过多种方式应用和扩展，例如研究更逼真的分子，或含有多个分子的腔。其他可能的方向包括研究腔中的少数超冷玻色子，以深入了解 Gross-Pitaevskii 极限下的二次谐波产生（SHG）；或者结合其他尺寸标度行为优于 TDCI 的技术（如非平衡格林函数），研究（相互作用）Dicke 模型中的费米子。其中一些研究正在进行中。

致谢

我们感谢 A. D'Andrea 与我们进行讨论。

作者贡献 M.G. 在 E.V.B. 和 C.V. 的指导下完成了所有计算并对结果进行了阐释。该项目由 E.V.B. 和 C.V. 构思。C.V. 负责项目的总体指导。M.G. 和 E.V.B. 均参与了代码编写。所有作者共同参与了论文写作。

资金信息 M.G. 和 C.V. 感谢瑞典研究理事会提供支持（资助编号 2017-03945）。

A 补充细节与额外结果

A.1 二聚体分子的共振频率

讨论光吸收的选择定则时，只需考虑一个固定的分子。哈密顿量为

$$H_e = -t\sum_{\sigma}(\hat{c}^{\dagger}_{1\sigma}\hat{c}_{2\sigma} + \hat{c}^{\dagger}_{2\sigma}\hat{c}_{1\sigma}) + U\sum_{i=1,2}\hat{n}_{i+}\hat{n}_{i-}, \tag{2}$$

其中 $t > 0$。两个腔模的分子-光相互作用取为

$$\begin{aligned} H_{int} &= \left[\sum_{\sigma} g_1(\hat{b}^{\dagger}_{\sigma}\hat{a}_{\sigma} + \hat{a}^{\dagger}_{\sigma}\hat{b}_{\sigma})\right](\beta^{\dagger}_1 + \beta_1) + (1 \to 2) \\ &\equiv \hat{M}_1(\beta^{\dagger}_1 + \beta_1) + \hat{M}_2(\beta^{\dagger}_2 + \beta_2). \end{aligned} \tag{3}$$

对于两个自旋相反的电子，H_e 有三个单重态本征态（$S = S_z = 0$）和一个三重态本征态（$S = 1$, $S_z = 0$）。对于 $S = 1$ 和 U，$U/2 \mp \sqrt{4t^2 +}$ 的本征值为 0；对于 $S = 0$，本征值为 $U/2$（^{2}）。基态是能量为 $U/2 - \sqrt{4t^2 +}$（$U/2$）^{2}, 的单重态，并且具有偶

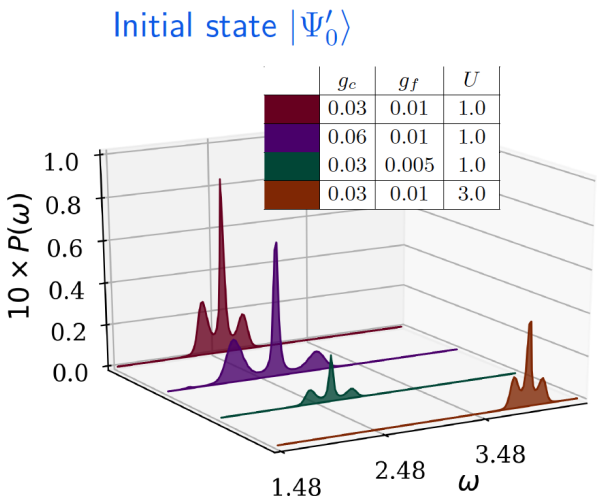

图5：刚性分子的荧光光谱，初始为相干态，其中 $\beta = 3$、 $r_0 = 1.156$、 $\Gamma = 0.02$、$\Omega_R = 2.56$ 和 $\omega_0 = \Omega_R$。

空间宇称。在宇称变换下具有奇宇称的本征态，其能量在$S = 0$ 时为 0，在 $S = 1$时为 U。

容易证明，两个偶宇称（E）多体态之间或两个奇宇称（O）多体态之间的光学跃迁都是禁阻的（例如， $\langle E_1|M_{1,2}|E_2\rangle$ =0），唯一允许的跃迁发生在奇宇称态与偶宇称态之间（即具有相反宇称）。此外，利用上面的 $\hat{}\, M_{1/2}$ 和 $\hat{}\mathbf{S}^2$，的矩阵表达式，可以证明 $[\, \hat{}M_{1/2}, \hat{}\mathbf{S}^2] = 0$。因此，从基态出发唯一允许的跃迁是偶—奇跃迁，其中系统经历 $|g, S = 0\rangle \to |O, S = 0\rangle$，能量差为 $\Omega_R = E_{O,S=0} - E_{g,S=0} = U/2 + \sqrt{4t^2 + (U/2)^2}$,，这在微扰理论中定义了 ω_1 场的“多体”共振条件，类似于两能级单粒子情形。更一般地，对于这里关注的多光子情形，裸电子多体能级会被光子重整化，宇称发生混合，从而可能出现更多跃迁；最重要的是，必须考虑完整电子+光子系统的宇称。在存在核动力学时，二聚体中的有效跃迁参数值随时间变化，Ω_R 也是如此。

A.2 相互作用参数

在确定论文中使用的参数 g_c、 g_f 和 U 的取值之前，我们进行了计算，以观察它们对光谱的影响。图 5 给出了部分计算结果。由于光与分子之间的耦合，分子能级将发生劈裂，且劈裂能为 $\propto g_c$ [36]。因此，发射光子频率的范围将受到入射场耦合的影响，这一点如图 5 所示。随着 g_c 的增加，荧光光谱会变宽，因为这涉及发射光子的较大频率范围。另一方面，增加耦合 g_f 会提高荧光光谱的强度。电子相互作用 U 阻碍了分子两个位点之间的电子跃迁。荧光光子的发射需要在成键分子能级与反键分子能级之间发生跃迁，因此涉及电子在

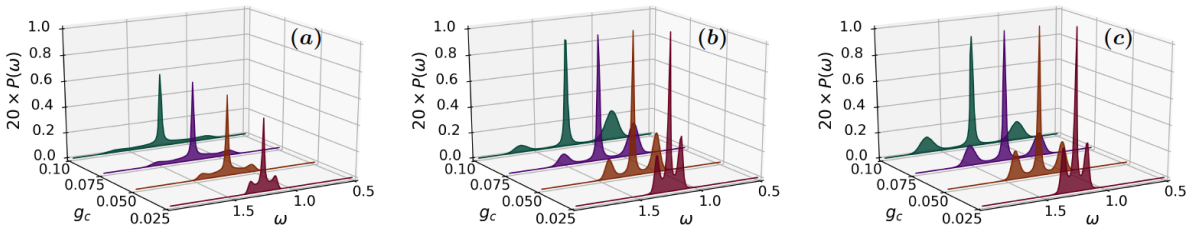

图 6：共振区域中二能级系统荧光光谱的长时间极限，以及腔内受泵浦时的情况：$g_d = 0.232$, $t_1 = \frac{6\pi}{\omega_0}$, $t_2 = \frac{31\pi}{\omega_0}$，(a) 和 $g_d = 5.150$, $t_s = \frac{\pi}{\omega_0}$ (b)。腔内的泵浦持续至 $\langle b^\dagger b\rangle \approx 16.0$，初始态为 $|\Psi_0''\rangle$。图中还展示了参考结果：从初始相干态 $|\Psi_0'\rangle$（$\langle b^\dagger b\rangle = 16.0$）开始进行时间演化，但不施加泵浦 (c)。光谱强度以任意单位表示，所有面板共用的参数为 $g_f = 0.01, \Gamma = 0.02$ 和 $\omega_0 = \Omega_R = 2.0$。

分子位点之间的跃迁。因此，增加电子相互作用会降低发射光子的强度，这一点可以在图 5 中观察到。

A.3 二能级系统的泵浦速率与共振区

在图 6 中，我们展示了 $\mathcal{P}(\omega)$ 关于 $\omega_0 = \Omega_R$ 的结果，分别对应两种驱动速度，以及初始光子处于相干态的情况。我们观察到与图 2 所讨论的二次谐波产生区相似的趋势，即快速泵浦会使结果与相干态光谱更加一致。由于光子在驱动过程中会与二能级系统相互作用，随着系统-腔相互作用 g_c 减弱，相干态光谱与快速驱动光谱会变得越来越相似。

A.4 通过 Caldeira-Leggett 热浴实现腔泄漏：一些细节

为了使驱动场阻尼，我们借鉴了与 Caldeira-Leggett 模型相关的物理学中的一些思路 CLM)。CLM 定义如下：

$$H = \frac{p^2}{2M} + V(x) + \sum_{k=1}^{N}\left[\frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2}m_k\omega_k^2\left(x_k - \frac{C_k}{m_k\omega_k^2}x\right)^2\right]. \tag{4}$$

对式（4）进行经典处理，得到解

$$M\ddot{x}(t) + M\int_{t_0}^{t}\gamma(t-t')\dot{x}(t')dt' = -M\gamma(t-t_0)x(t_0) + F_L(t), \tag{5}$$

其中 $\gamma(t)$ 决定热浴的耗散特征（例如，对于 $\gamma(t) \to \gamma_0\delta(t)$，我们有一个标准的摩擦项）。利用傅里叶/拉普拉斯变换，在连续热浴极限下，我们得到

$$\gamma(t) = \frac{2}{\pi}\int\frac{J(\omega)}{M\omega}\cos\omega t\ d\omega, \tag{6}$$

其中 $J(\omega) = \frac{\pi}{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{C_k^2}{m_k\omega_k}\delta(\omega-\omega_k)$ 是热浴的谱密度。在实际应用中，通常取 $J(\omega) \propto \omega^\alpha$ 在区间范围 $[0,\omega_c]$ 内成立，其他情况下为零。为描述腔模的耗散/泄漏，我们采用一种经过修正的 CLM 形式，其中 i)

腔模采用二次量子化表象，ii）不考虑平移不变性的要求。这里仅以一个腔模为例，我们有

$$H = \omega b^\dagger b + \sum_{k=1}^{N} \omega_k b_k^\dagger b_k + \sum_{k=1}^{N} C_k (b_k^\dagger + b_k)(b^\dagger + b). \tag{7}$$

对于数值实现，我们将最后一个方程改写为

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M\omega^2 x^2 - \sum_{k=1}^{N} \tilde{C}_k x_k x \tag{8}$$

$$+ \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 x_k^2 \right) - \sum_{k=1}^{N} \frac{\hbar\omega_k}{2} - \frac{\hbar\omega}{2} \tag{9}$$

其中 $\tilde{C}_k = C_k \left[\frac{4mm_k\omega\omega_k}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}}$，$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{k=1}^{N} \frac{\tilde{C}_k^2 \delta(\omega-\omega_k)}{m_k\omega_k}$。为选择集合 $\{\tilde{C}_k\}$，我们注意到，将 $J(\omega)$ 从 0 积分到一个很大的频率 Ω，得到 $\int_0^\Omega J(\omega)d\omega = \sum_{j=1}^{N} \frac{\tilde{C}_k^2}{m_k\omega_k}$。因此，通过用黎曼和离散化该积分（离散化的频率步长为 Δ），我们得到近似式

$$\sum_{j=1}^{N} \frac{\tilde{C}_k^2}{m_k\omega_k} = \int_0^\Omega J(\omega)d\omega \approx \sum_{j=1}^{N} J(\omega_k)\Delta \tag{10}$$

因此 $\frac{\tilde{C}_k^2}{m_k\omega_k} \approx J(\omega_k)\Delta$。反过来说，这意味着 [48, 49]

$$\frac{C_k^2}{m_k\omega_k} \frac{2m_k\omega_k}{\hbar} \frac{2m\omega}{\hbar} \approx J(\omega_k)\Delta \Rightarrow C_k \approx \sqrt{J(\omega_k)}. \tag{11}$$

需要通过数值方法实现的方程是

$$H = \omega b^\dagger b - \sum_{k=1}^{N} \tilde{C}_k x_k (b^\dagger + b) + \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 x_k^2 \right), \tag{12}$$

因此，我们必须实现 $\tilde{C}_k \approx \sqrt{J(\omega_k)}\sqrt{\omega_k}$。

为了进行实际动力学模拟，我们采用量子-经典（埃伦费斯特）近似，其中玻色子系统是量子的，而热浴则变为经典的。运动方程如下：

$$i\frac{d|\psi_{bos}(t)\rangle}{dt} = \tilde{H}(\{x_k(t)\})|\psi_{bos}(t)\rangle \tag{13}$$

$$m_k\ddot{x}_k(t) = -m_k\omega_k^2 x_k(t) + C_k(t)\langle b^\dagger + b\rangle_t, \tag{14}$$

$$\dot{x_k} = p_k/m_k \tag{15}$$

其中

$$|\psi_{bos}(t)\rangle = \sum_{l=0}^{M} \beta_l(t) \frac{(b^\dagger)^l}{\sqrt{l!}}|vac\rangle = \sum_{l=0}^{M} \beta_l(t) \ |l\rangle \tag{16}$$

$$\tilde{H}(\{x_k(t)\}) = \omega b^\dagger b - (b^\dagger + b)\sum_{l=1}^{N} C_k x_k(t) \tag{17}$$

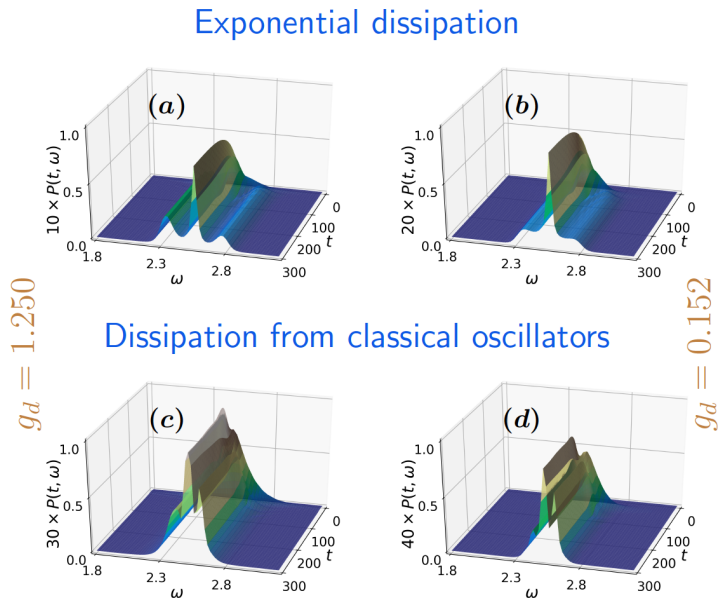

图 7：计算对应于无限核质量。其他参数为 $g_c = 0.03$、$U = 1.0$、$g_f = 0.01$，共振频率为 $= \omega_0 = 2.56$，初始态为 $|\Psi_0''\rangle$。驱动持续至 $\langle b^\dagger b\rangle \approx 9$，$(\boldsymbol{a})$ 快速驱动，其中 $g_d = 1.250$、$t_s = \frac{4\pi}{\omega_0}$ 和 $\Gamma = 0.02$ $(\boldsymbol{b})$ 慢速驱动，其中 $g_d = 0.152$、$t_1 = \frac{6\pi}{\omega_0}$、$t_2 = \frac{41\pi}{\omega_0}$ 和 $\Gamma = 0.02$ $(\boldsymbol{c})$ 快速驱动并伴有经典耗散（即 $\Gamma = 0.00$），其中 $C_k = A(\Delta k)^a$。共有 N_B =1000 个经典振子，$A = 0.01$、$a = 0.8$ 和 $\Delta k = 0.01$。$(\boldsymbol{d})$ 伴有经典耗散的慢速驱动。

玻色薛定谔方程按常规方法求解，而对于热浴场，我们使用坐标 Verlet 算法。所选形状为 $J(\omega_k) \approx A\omega_k^a$，且 $C_k \approx \sqrt{k^a}$。

A.5 指数耗散与经典耗散

图 4 中非刚性分子的共振计算是在驱动场作用下进行的，该驱动场将光子泵入腔中。研究了指数型热浴和经典振子热浴所引起的耗散对驱动的影响。图 7 的结果显示了不同耗散形式下驱动场强度的影响。在图 7a 中，我们可以观察到与相干光子情形类似的类莫洛谱；而在图 7b 中，类莫洛谱的边带强度较弱。

通过经典振子浴引入耗散后，对于所考虑的两种强度，谱不再呈现莫洛谱的特征，如图 7c 和 7d 所示。由于经典振子浴描述的是腔泄漏的影响，即发射光子从腔中消失得更快，因此相应谱的强度低于指数耗散情形。

参考文献

[1] N. Bloembergen 和 P.S. Pershan, 《非线性介质边界处的光波》, Physical Review 128, 606 (1962), doi:10.1103/PhysRev.128.606。[2] P. Franken、A. Hill、C. Peters、G. Weinreich, 《光学谐波的产生》, Physical Review Letters 7, 118 (1961), doi:10.1103/PhysRevLett.7.118。[3]M. F. Ciappina、J. A. Perez-Hernandez、M. Lewenstein, 《纳米尺度的阿秒物理》, Reports on Progress in Physics, 80, 054401 (2017), doi: 10.1088/1361-6633/aa574e。[4] X.J. Fu 和 T. J. Cui, 《超材料研究进展：从有效介质模型到实时信息处理系统》, Prog. Quant. Electron. 67, 100223 (2019), doi:10.1016/j.pquantelec.2019.05.001。[5]C. Andraud 和 O. Maury, 《用于非线性光学的镧系配合物：从基础问题到应用》, European Journal of Inorganic Chemistry, 29, 4537(2009), doi:10.1002/ejic.200900534。[6] S.H. Yue、M.N. Slipchenko 和 J. X. Cheng, 《多模态非线性光学显微术》, Laser & Photonics Reviews. 5, 496 (2011), doi:10.1002/lpor.201000027。[7]G.F Combes、A.M. Vuckovic、K. Trajkovic, 《肿瘤生物标志物检测中的纳米技术：配体修饰纳米簇作为分子诊断癌症的非线性光学造影剂的潜力》, Cancers bf 13, 4206 (2021), doi:10.3390/cancers13164206。[8] Y. Miyazaki 和 K. Kudo, 载于《非线性光学》, 爱思唯尔 (1992)。[9] S. Liu、P. P. Vabishchevich、I. Brener, 《全介质超表面作为宽带光学频率混频器》, Nature Communications 9, 2507 (2018), doi:10.1038/s41467-018-04944- 9。[10]Y. R. Shen, 《表面非线性光学》, Journal of the Optical Society of America B 28, A56 (2011), 10.1364/JOSAB.28.000A56。[11] Y. R. Shen, 《表面和频产生的基本理论》, Journal of Physical Chemistry C 116, 15505 (2012), doi:10.1021/jp305539v。[12] 例如, 参见《Epioptics：表面与界面的线性与非线性光学光谱学》, J. F. McGlip、D. Weaire 和 C. H. Patterson 编, 施普林格 (1995)。[13] C. Attaccalite、D. Sangalli、M. Gr¨uning, 《固体与纳米结构的非线性响应：实时视角》2022, pp.154. hal-03622296。[14] E. Luppi、H. H¨ubener 和 V. V´eniard, 《固体中的从头算二阶非线性光学：基于含时密度泛函理论的二次谐波产生光谱》, 《物理评论 B》82, 235201 (2010), doi:10.1103/PhysRevB.82.235201。[15] S. Hughes, 《面积定理的失效：飞秒光脉冲的载波拉比振荡》, Physical Review Letters 81, 3363 (1998), doi:10.1103/PhysRevLett.81.3363。

[16] A. Babaze、R. Esteban、J.Aizpurua 和 A.G.Borisov，《与金属纳米天线耦合的量子发射体的二次谐波产生》ACS Photonics《7》，701（2020），doi:10.1021/acsphotonics.9b01569。

[17] C. Attaccalite 和 M. Gr¨uning，利用动态贝里相位从头算研究非线性光学：在半导体二次和三次谐波产生中的应用，Physical Review B **88**，235113（2013），10.1103/PhysRevB.88.235113。

[18] Chao Yu、Shicheng Jiang 和 Ruifeng Lu，《固体中的高次谐波产生：近期数值方法综述》，Advances in Physics: X，4:1，1562982（2019），DOI：10.1080/23746149.2018.1562982

[19] N. Tancogne-Dejean, O.D.M¨ucke, F.X.K¨artner, A. Rubio 电子能带结构对固体高次谐波产生光谱的影响，Physical Review Letters **118**，087403（2017），10.1103/PhysRevLett.118.087403。

[20]M. Orszag，P. Carrazana 和 H. Chuaqui，二次谐波产生的量子理论，Optica Acta: International Journal of Optics，**30**，259（1983），doi:10.1080/713821173。

[21]G. Chesi, M. M. Wauters, N. Fasola, A. Allevi 和 M. Bondani，二次谐波再探：解析量子方法，《应用科学》**9**，1690（2019），doi:doi.org/10.3390/app9081690。[22] M. Cini、A. D'Andrea 和 C. Verdozzi，非弹性光散射中的多光子效应，Phys. Lett. A **180**，430（1993），doi:10.1016/0375-9601(93)90294-A。[23] M. Cini、A. D'Andrea 和 C. Verdozzi，非弹性光散射中的多光子效应：理论与模型应用，Int. Jour. Mod. Phys.**B9**，1185（1995），doi:10.1142/S0217979295000501。[24] G. D. Camacho、E. Z. Casalengua、J. C. L. Carre˜no、S. Khalid、C. Tejedor、E. del Valle 和 F. P. Laussy，多光子发射，arXiv:2109.12049（2021）。[25]E. T. Jaynes 和 F. W. Cummings，Proc. 量子与半经典辐射理论的比较及其在束式微波激射器中的应用，IEEE**51**，89（1963），doi:10.1109/PROC.1963.1664。[26] H. J. Carmichael 和 D. F. Walls，动态斯塔克效应的量子力学主方程处理，J. Phys. B **9**，1199（1976），doi:10.1088/0022-3700/9/8/007。[27] Bruce W. Shore 和 Peter L. Knight，*Jaynes-Cummings* 模型，《现代光学杂志》，**40**，1195（1993），DOI: 10.1080/09500349314551321。[28] K. Fujii，与激光场相互作用的原子 *N* 能级系统的动力学，J. Math. Sci.，**153**，57（2008），doi:10.1007/s10958-008-9120-5。[29] Q. Xie、H. Zhong、M. T. Batchelor 和 C. Lee，《物理学杂志 A：数学与理论》**50**，113001（2017），doi:10.1088/1751-8121/aa5a65。[30]E. Perfetto 和 G. Stefanucci，瞬态光吸收非平衡响应函数的一些精确性质，《物理评论 A》**91**，033416（2015），doi:10.1103/PhysRevA.91.033416。

[31]C. O'Brien 和 M. O. Scully，现代光学杂志，**63**，27（2015），doi:10.1080/09500340.2015.1066457。

[32] 半经典与量子拉比模型：纪念*80*周年，《物理学杂志 A：数学与理论》（2017），doi:10.1088/1751-8113/49/30/300301。

[33]W. P. Schleich，相空间量子光学 （Wiley-VCH，柏林，2001），doi:10.1002/3527602976。

[34] C. Cohen-Tannoudji 和 D. Gu´ery-Odelin，原子物理学进展：概述，（世界科学出版社，2011），doi:doi.org/10.1142/6631。

[35] H. Walther, B. T. H, Varcoe, B.-G. Englert 和 T. Becker，《腔量子电动力学》，Reports on Progress in Physics 69, 1325 (2006), doi:10.1088/0034-4885/69/5/R02。[36] E. Bostr¨om, A. D'Andrea, M. Cini 和 C. Verdozzi，《静止与运动二能级系统荧光光谱中的时间分辨多光子效应》，《物理评论 A》102, 013719 (2020), doi:10.1103/PhysRevA.102.013719。[37]T. Hansen, S. V. B. Jensen 和 L. B. Madsen，《有限系统高次谐波产生中的关联效应》，《物理评论 A》105, 053118 (2022), doi:10.1103/PhysRevA.105.053118。[38] Houk Jang, Krishna P. Dhakal, Kyung-Il Joo, Won Seok Yun, Sachin M. Shinde, Xiang Chen, Soon Moon Jeong, Suk Woo Lee, Zonghoon Lee, JaeDong Lee, Jong-Hyun Ahn 和 Hyunmin Kim，《MoS_2纳米片超快载流子动力学的瞬态二次谐波成像》，《先进材料》30, 1705190 (2018), doi:10.1002/adma.201705190。[39] A. T´oth, A. Csehi, G. J. Hal´asz 和 ´A. Vib´ok，《利用太赫兹脉冲诱导的动态斯塔克效应控制光解离》，《物理评论研究》2, 013338 (2020), doi:10.1103/PhysRevResearch.2.013338。[40]F. Liu，《自洽紧束缚方法》，《物理评论 B》52, 10677 (1995), doi:10.1103/PhysRevB.52.10677。[41] A. N. Andriotis 和 M. Menon，《铁磁团簇的紧束缚分子动力学研究》，《物理评论 B》57, 10069 (1998), doi:10.1103/PhysRevB.57.10069。[42] Y. Xie 和 J. A. Blackman，《过渡金属的紧束缚模型：从团簇到固体》，《物理评论 B》63, 125105 (2001), doi:10.1103/PhysRevB.63.125105。[43] E. Bostr¨om, A. Mikkelsen 和 C. Verdozzi，《表面时间分辨光谱学与吸附物动力学：来自模型系统方法的见解》，《物理评论 B》93, 195416 (2016), doi:10.1103/PhysRevB.93.195416。[44] 对于刚性分子，这不会造成影响，但一般情况下可能发挥作用。我们目前正在开发一种半经典描述，用于描述腔模与核电荷之间的相互作用，并将其对原子核运动的影响纳入考虑。[45] 另一种方案是，不论 U 的值如何，都考虑一个与单粒子能级共振的入射频率，即 $\omega_0 = 2|V_{eff}|$。按照本文采用的观点，这相当于使用一个非共振入射场，其失谐为 $\pm|2V_{eff} - \Omega_R|$。

[46] 我们取 $\hat{} V_{\rm ext}(t) = g_d(b^\dagger + b)[f(t)\sin\omega_0 t]$，其中 a) $f(t) = \theta(t_s - t)$ 为阶跃包络，并在时间 t_s 后消失；或 b) $f(t)$ 为平滑化的矩形脉冲。矩形脉冲 $f(t)$ 大致在 t_1 至 t_2 之间作用，其包络为 $f(t) = [1 - \mathcal{F}_1(t)]\mathcal{F}_2(t)$，其中 $\mathcal{F}_i(t) = [\exp((t - t_i)/\tau_i) + 1]^{-1}$。在所有计算中，$\tau_1 = \tau_2 = 2.0$，而 t_1、t_2 的取值因具体情况而异，并在图注中报告。[47] 即使有 $\beta = 3$，入射光子子空间的大小 N_i 也必须大得多（具体而言，$N_i = 60$），才能实现良好的数值收敛。[48] A.O Caldeira 和 A.J Leggett, 《耗散系统中的量子隧穿》, Annals of Physics 149 374-456 (1983), doi:10.1016/0003-4916(83)90202-6。[49] V. Venkataraman, A. D. K. Plato, T. Tufarelli 和 M. S. Kim, 《通过改变浴结构影响非马尔可夫行为》, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 47, 015501 (2014), doi:10.1088/0953-4075/47/1/015501。[50] H. Grabert 和 M. Thorwart, 《对驱动的 Caldeira-Leggett 热浴的量子力学响应》, Phys. Rev. E 98, 012122 (2018), doi:10.1103/PhysRevE.98.012122。