

二氧化硅晶体中高次谐波产生的电子动力学研究¹

中文摘要

激光和物质相互作用时会产生各种非线性效应，例如高次谐波、阈上电离、隧穿电离。其中高次谐波（High-order Harmonic Generation, HHG）可以深入了解强激光和物质的相互作用，为突破飞秒极限获得阿秒脉冲奠定基础。随着科学技术的发展人们发现原子与分子体系产生的阿秒光源产率太低，制约了非线性阿秒科学发展。最近科学家发现与气相系统对比，固体系统具有高密度、多样空间结构等特点。所以依靠固体系统产生高强度的阿秒光源，已成为强场物理领域新的研究热点方向之一。本文基于半导体布洛赫方程研究了强激光与二氧化硅晶体的相互作用，研究内容包括以下两个方面：

(1)研究了二氧化硅晶体中非整数阶谐波产生的电子动力学过程。计算结果表明谐波辐射在高阶中表现出非整数阶的原因是激光强度的变化使得能带中电子布居数对称性的破坏以及随着激光强度的变化在相邻的半个周期内的谐波辐射存在的周期干涉这两种机制的共同作用，此外我们继续探究了不同的退相时间对谐波辐射的影响，进一步证明了上述中周期干涉存在的正确性。

(2)研究了强激光与二氧化硅两种构型 P3121 和 P3221 相互作用的谐波辐射特性。计算结果表明二氧化硅两种构型的能带差别是微乎其微的，进一步探究发现两种构型谐波特性的不同归因于跃迁偶极矩，偶极矩在 Γ 点附近的窄谷将导致不规则激发，这种振荡的不规则电子与后面的激发态电子会产生非线性谐波干涉。随后通过时频分析进一步探究了不同构型在双色场和三色场情况下的谐波干涉也是影响谐波强度的因素。

关键词： 二氧化硅；非整数阶谐波；偶极矩；电子布居数

¹ 本研究得到以下基金的资助：国家自然科学基金(11974229, 12204291, 11404204)，原子分子和材料光谱测量与分析山西省重点实验室。

Electronic dynamics study of high-order harmonic generation in SiO₂ crystals

ABSTRACT

The interaction between laser and substance will produce a variety of nonlinear effects, such as high-order harmonics, above threshold ionization, tunnel ionization, Among them, high-order harmonics can deeply understand the interaction between strong laser and matter, laying the foundation for breaking through the femtosecond limit to obtain the second pulse. With the development of science and technology, it is found that the yield of attosecond light source produced by atomic and molecular systems is too low, which restricts the development of nonlinear attosecond science. Recently, scientists found that compared with the gas phase system, the solid system has the characteristics of high density and diverse spatial structure. Therefore, the high intensity attosecond light source generated by solid system has become a new research direction in the field of strong field physics. Based on the semiconductor Bloch equation, the interaction between high intensity laser and SiO₂ is studied in this paper, including the following two aspects:

(1) The electron dynamics of non-integer harmonic generation in SiO₂ crystals is studied. The results show that the non-integer order of harmonic radiation in the higher order is caused by the destruction of symmetry of electron population number in the energy band caused by the change of laser intensity and the periodic interference of harmonic radiation in the adjacent half period with the change of laser intensity. In addition, we continue to explore the influence of different phase-out time on harmonic radiation. It is further proved that the existence of medium-periodic interference above is correct.

(2) The harmonic radiation characteristics of high intensity laser interaction with P3121 and P3221 SiO₂ configurations are studied. The results show that the difference between the two configurations is very small. Further exploration reveals that the harmonic characteristics of the two configurations are different due to the transition dipole moment, which leads to

irregular excitation due to the narrow valley near the Γ point, and the irregular oscillating electrons and the excited state electrons behind produce nonlinear harmonic interference. Then the harmonic interference of different configurations in two-color field and three-color field is also a factor affecting the harmonic intensity through time-frequency analysis.

KEYWORDS: SiO₂; non-integer order harmonic; dipole moment; electron population

目 录

中文摘要	I
ABSTRACT	III
1 绪论	1
1.1 高次谐波的产生和发展	1
1.2 固体高次谐波的研究进展	3
1.3 本论文的主要内容	9
2 半导体布洛赫方程的求解	11
3 二氧化硅晶体中非整数阶谐波产生的理论研究	13
3.1 引言	13
3.2 理论方法	14
3.3 计算结果与讨论	15
3.4 小结	24
4 二氧化硅不同构型下高次谐波的理论研究	27
4.1 引言	27
4.2 理论方法	28
4.3 计算结果与讨论	29
4.4 小结	33
5 结论与展望	35
参考文献	37
在学期间的研究成果	43
致 谢	45

1 绪论

1.1 高次谐波的产生和发展

1960年，世界上第一台红宝石激光器在美国加州诞生。从此，激光技术飞速发展，脉宽不断减小，激光强度不断提高。随着超快激光技术的发展，激光与物质相互作用已经成为揭示物质内部亚原子尺度超快运动规律、探索在极端强场条件下物理新现象的重要研究方向。尤其是近年来孤立阿秒脉冲的出现，有望在阿秒尺度探测电子动力学过程。

激光和物质相互作用时会产生各种非线性效应，例如高次谐波^[1-12]、多光子电离^[13]、阈上电离^[14]、隧穿电离^[15]等。其中高次谐波（high-order Harmonic Generation, HHG）可以深入了解强激光和物质的相互作用，为突破飞秒极限获得阿秒脉冲奠定基础，高次谐波辐射是强激光与物质相互作用时辐射出的能量为几十阶甚至数百阶驱动激光频率倍数的光子辐射^[16]。高次谐波的产生不仅具有重要的理论研究价值，而且还有很重要的实用价值，它可以作为台式化相干极紫外光源、X射线源。此外，高次谐波光谱携带着体系的结构和电子动力学信息，在直接成像物质的结构和电子轨道等方面有非常重要的应用。

1987年 B. W. Shore 和 P. L. knight 在理论上预言了高次谐波的产生^[17]。随后，McPherson 利用波长为 248 nm 的紫外光源首次在惰性气体中观测到高次谐波辐射^[18]。接着后续的众多科研工作者的总结归纳发现。如图 1-1 所示：

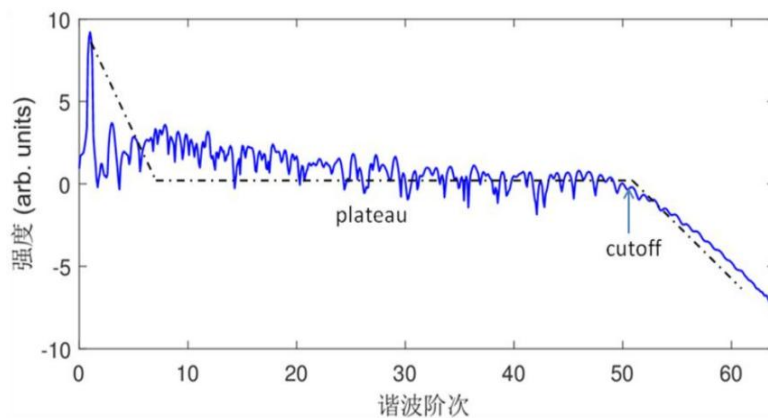


图 1-1 典型的高次谐波谱图。(取自文献[19])

如图 1-1 所示，典型的高次谐波具有如下特征，整个谐波谱划分为三个区域，依次为“下降区”，“平台区”和“截至区”。在最初的几阶谐波强度有一个明显的下降对应微扰非线性区域，随后谐波强度基本保持稳定不变对应“平台区”，随后在“平台区”某一特定谐波阶次谐波强度再次出现明显的下降即“截至区”。经过大量实验总结和理论的研究，Krause 等人得出谐波的截止能量满足 $E_{cutoff} = I_p + 3.17U_p$ 的关系，其中 I_p 为原子电离能， U_p 为有质动力能： $U_p = I_0 / 4\omega_0^2$ ， I_0 为激光电场强度， ω_0 为激光角频率。增大激光强度或减小频率可以使得原子有质动力能增大，进一步得到更高的截止频率^[20]。由于成 E_0 与 $\sqrt{I_0}$ 正比例， E_0 为激光电场振幅。因此，截止位置与激光电场振幅的平方成正比。但是随着激光强度的增大关于平台区的出现仍然无法用经典的微扰理论去解释，而且辐射出的光子能量远大于体系的电离能，直到 1993 年，P. B. Corkum 等人提出了半经典的“三步模型”如图 1-2 所示^[21-22]：

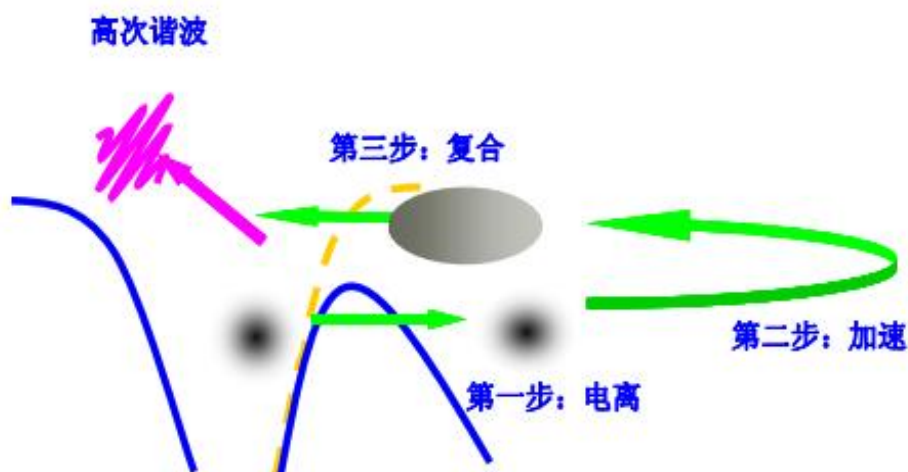


图 1-2 经典三步模型解释高次谐波的产生过程。(取自文献[21])

强激光与原子相互作用，当激光强度为零时原子库仑势两侧高低相等，电子被束缚势阱内，如图第一步过程对应电离，在激光场的作用下势阱一侧被压低形成势垒，此时，电子通过多光子电离、隧穿电离或越垒电离形成自由电子；第二步过程对应加速，自由电子在激光场的作用下在外场中加速运动并且获取一定的动能；第三步过程对应复合，当激光场反向时，电子反向加速，有一定的几率回到母核并释放出能量，这部分能量以

高能光子的形式释放，即为高次谐波。因此高次谐波辐射可以理解为强激光场与物质相互作用时辐射出的能量为几十阶甚至数百阶驱动激光频率整倍数的光子辐射。

1.2 固体高次谐波的研究进展

随着技术的发展人们发现原子和分子体系产生的阿秒光源产率太低，制约了非线性阿秒科学发展。后来科学家发现超快激光与固体系统相互作用时也能辐射高次谐波，且与气相系统对比，固体系统具有高密度、多样空间结构等特点。所以固体系统中产生高强度的阿秒光源，已成为强场物理领域新的研究方向。

最早发现高次谐波是在强激光与固体相互作用的等离子体中发现的。直到 2011 年，Ghimire 等人使用中红外飞秒激光与大块晶体氧化锌(ZnO)相互作用在固体材料中观察到了 HHG，如图 1-3 所示，他们测量到截止阶次达到 25 阶的高次谐波谱，并证明 ZnO 高次谐波谱的截止能量与电场振幅几乎成正比，这与气体中截止频率正比于电场振幅的平方有所区别^[23]。这说明 P. B. Corkum 等人提出的半经典“三步模型”可能不适用于固体 HHG 机制的解释。

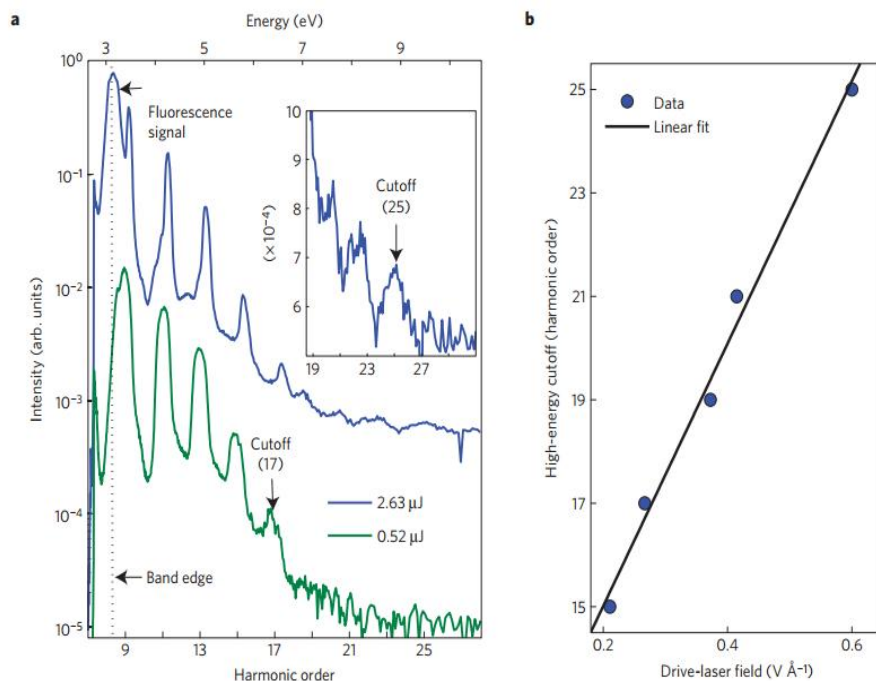


图 1-3 固体 ZnO 高次谐波截止位置与激光场强依赖关系。(a)激光波长为 3250 nm，绿色实线和蓝色实线分别对应脉冲能量为 $0.52 \mu\text{J}$ 和 $2.63 \mu\text{J}$ 作用下的谐波谱；(b)谐波截止位置随着激光强度的变化规律。(取自文献^[23])

为了解释 ZnO 高次谐波谱的实验现象, Ghimire 等人提出了带内模型: 激光作用下, 电子由价带(Valence Band, VB)顶跃迁到导带(Conduction Band, CB)底, 之后在激光场的驱动下, 电子和空穴分别在 CB 和 VB 中进行振荡^[24]。带内电流包含 Bloch 频率 $\Omega_B = qaE_0/\hbar$, q 表示电荷, a 为晶体的晶格常数, E_0 表示激光电场振幅。使用这个模型, 可以很好地解释谐波的截止和激光电场振幅的线性关系。但也有一定的局限, 那就是不能用来解释谐波截止能量大小。

Vampa 等人在 2017 年类比原子当中 P. B. Corkom 提出的电离、加速、回碰三步模型, 提出了固体中的经典重碰模型如图 1-4 所示即: 1. 在激光电场峰值附近, 电子在 k 空间带隙最小的位置附近从价带垂直隧穿到导带, 此时 $k=0$ 处电子隧穿概率最大^[25-27]。电子从价带隧穿到导带, 在价带中留下空穴, 电子与空穴之间存在库伦吸引形成电子-空穴对, 且释放一定的能量。2. 电子激发到导带后, 电子-空穴对随后被强场超快激光加速。但在固体中被加速的电子能量取决于能带, 电子和空穴电性相反, 其在坐标空间沿相反方向运动。3. 在每半个激光周期内, 电子与空穴在坐标空间复合辐射高次谐波。半经典的重碰模型为解释固体高次谐波提供了一定的理论依据。

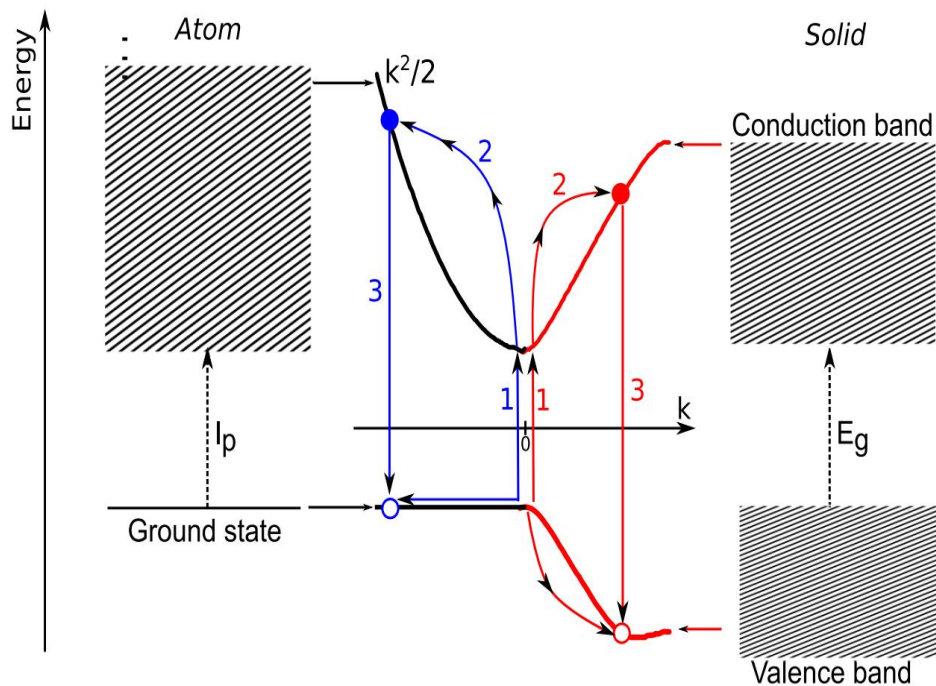


图 1-4 原子能级、固体能带示意图与半经典重碰模型。(取自文献[25])

随后的研究中, 国内外有很多研究小组对激光驱动固体中产生的高次谐波典型特征进行了深入的研究。

中国科学院精密测量科学与技术创新研究院的卞学滨小组通过数值求解模型晶体的一维含时薛定谔方程(TDSE)和真实材料氧化锌(ZnO)的半导体布洛赫方程(SBE),从理论上研究了固体高次谐波产生(HHG)中带间和带内电流之间的干涉效应。如图 1-5 所示发现当带间电流和带内电流具有良好的同步性时,会发生相长干涉,此时带内谐波和带间谐波的相位差接近于 0。当它们失去同步性时,会发生相消干涉,此时带内谐波和带间谐波的相位差接近于 π [28]。随后研究发现块状蓝宝石高次谐波产生中观察到的光谱调制和增宽的异常现象是由于长、短量子路径之间的干涉引起的,通过改变退相时间进而控制长短量子路径,进一步验证了长量子路径在量子干涉中的作用[29]。

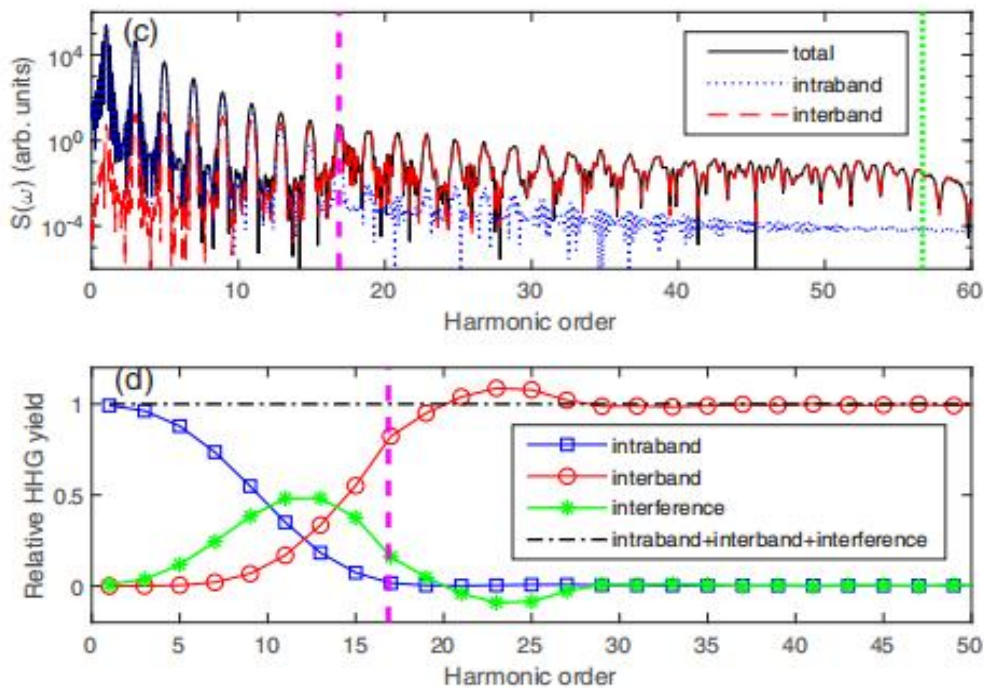


图 1-5 带内电流和带间电流产生的干涉对谐波的影响。(取自文献[28])

随后他们又结合固体能带结构引入准经典模型来解释高次谐波的产生机制。该模型很好地解释了高次谐波谱中的多平台结构以及截止能量与激光场矢量势振幅 A_0 的线性依赖关系,并对高次谐波的发射时间进行了预测。接下来还从理论上研究了固体高次谐波产生的带间跃迁中的量子路径干涉。通过求解半导体布洛赫方程,分离了短量子路径和长量子路径,证明极小值是由短量子路径和长量子路径之间的干涉造成的[30]。通过调节激光参数可以调制晶体内电子和空穴的时间动力学。此外,通过控制量子路径干涉,可以选择性地增强或抑制特定的谐波,利用能带色散可以精确地提取能带结构,为重构

带结构提供了方法。最后他们研究了固体中高次谐波的产率随激光强度和波长的变化关系，其机理可以通过两个相邻齐纳隧穿事件引起的固体内部电流的干涉来解释^[31]。并且退相时间在这种子周期干涉中起着关键作用，可以通过控制通道间的重叠来开启或关闭它，为优化固体中超快电子动力学和高次谐波发射过程提供了一条新的途径。

兰州大学的杜洪川小组利用密度泛函理论，研究了非绝热条件下激光脉冲对固体高次谐波产生的载波包络相位(Carrier Envelope Phase, CEP)效应。研究发现，当入射激光频率较大时，改变 CEP 对谐波影响较小，而入射激光频率较小时，HHG 对 CEP 的依赖性较强^[32]。通过进一步的研究表明，当入射激光频率较大时，电子主要以多光子电离的形式贡献谐波的产生。在这种情况下，HHG 对 CEP 的依赖性较低；而隧穿电离主要贡献谐波时，HHG 对 CEP 的依赖性较强。随后，该小组将关注点放在谐波的奇偶次特征上，研究发现，奇数阶谐波主导谐波谱是由于不同晶体动量的电子产生的谐波之间存在干涉效应导致的。

接下来的研究中他们研究了单电子近似相关 Schrödinger 方程(TDSE)在固体高次谐波产生(HHG)研究中的局限性。通过比较 TDSE 和半导体布洛赫方程(SBE)在相同条件下计算的谐波谱，发现了两个主要区别：一是从 SBE 得到的谱只包含明确的奇次谐波，而从 TDSE 得到的谱同时包含奇偶次谐波^[33]。二是两种方法得到的截止能量对电场强度和激光场波长的线性依赖性不同。如图 1-6 所示其中在第一个平台中，单通道的谐波谱与 TDSE 的谐波谱一致，但在第二个平台中出现非整数阶谐波。虽然单个通道的谐波谱包含偶次谐波和非整数次谐波，但总的谐波谱主要由奇次谐波组成。这表明不同通道发出的谐波之间的干涉有效地抑制了附加的偶次谐波和非整数阶谐波。这些差异可以归因于 TDSE 中使用的单活性电子近似。最后，提出了进一步扩大 TDSE 适用范围的方法。结果表明，在固体 HHG 模拟中必须考虑多体效应，尽管电子之间的库仑相互作用在某些情况下可以忽略。

中国地质大学的杜桃园等人通过求解二维含时薛定谔方程研究了跃迁规律在线偏振激光场驱动固体产生高次谐波中的作用^[34]。发现与取向相关的跃迁偶极子可以调节多平台结构的出现。然而，与先前报道的分步激发机制不同，发射时间和取向相关的产率分别表现出同步和更精细的模式。随后证明取向相关的产率及其精细图案可归因于跃迁规律和量子路径干涉的共同贡献。为了更好地理解内在的电子动力学过程，提出了一种将周期间干涉与取向相关的跃迁偶极子相结合的方案，以深入研究 HHG 产率的取向相

关和精细调制，从而映射系统的对称性和二维能带结构。

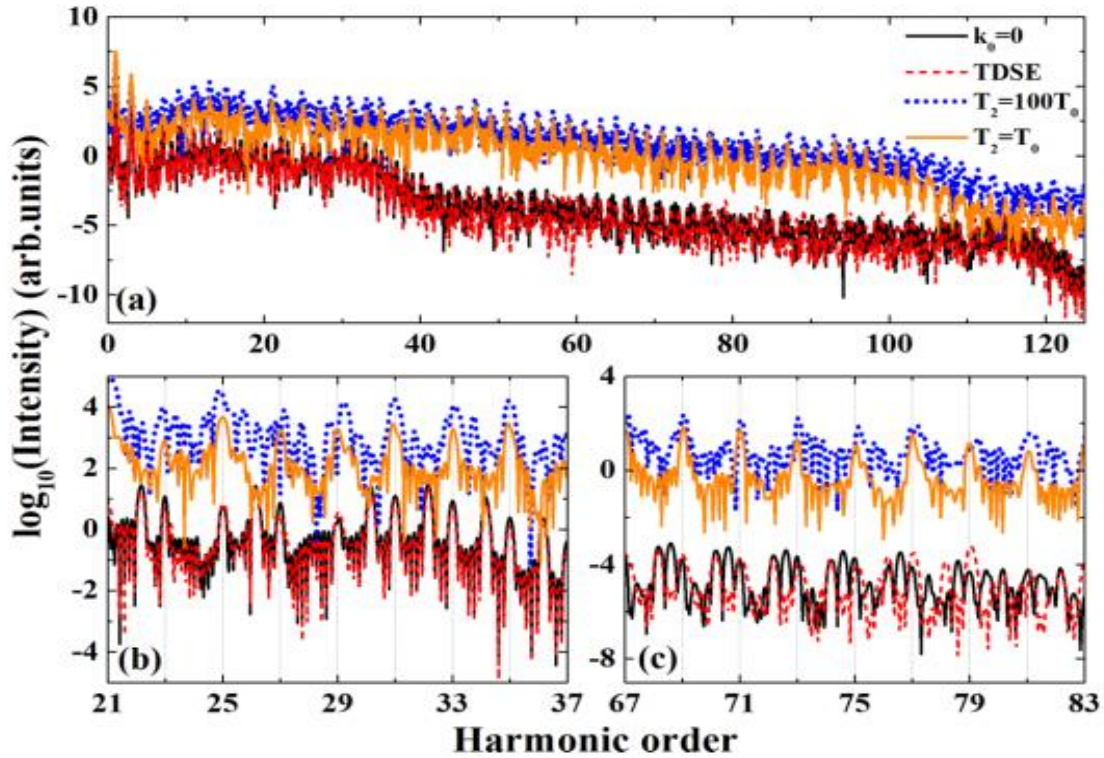


图 1-6 (a)利用 TDSE 和 SBE 计算的 ($I = 8.77 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$, $\lambda = 3200 \text{ nm}$)谐波谱；(b)和(c)为(a)在不同能量范围的部分放大图；橙色实线和蓝色虚线(上下两条曲线)表示不同退相时间下 SBE 的结果；红色虚线曲线和黑色实心曲线(下面两条曲线)分别表示 $T_2 = 100T_0$ (T_0 为激光脉冲周期)下 $k_0=0$ 通道的 TDSE 和 SBE 得到的结果。(取自文献[33])

来自吉林大学原子与分子物理研究所的刘学深小组从理论上研究了线偏振激光脉冲在一维模型固体中的高次谐波产生^[35]。通过晶体动量分辨，证明了奇次谐波主导谐波谱的原因是不同晶体动量通道产生的谐波之间的干涉。对称性分析表明，奇次谐波之间的相长干涉和偶次谐波之间的相消干涉是由激光场的时间平移对称性和能带色散的反转对称性决定的。随后还提出了一种选择固体中 HHG 短、长量子路径的方法，并进行了数值模拟，结果表明准经典模型所预测的经典轨道与单晶体动量通道的量子轨道有关。然而再回碰模型预测的经典轨迹与整个第一布里区渊的所有晶体动量通道有关。此外还发现退相时间影响的是流，而不是改变谐波相位。

吉林大学的杨玉军等人通过求解半导体布洛赫方程模拟中红外线偏振激光与 MgO 晶体产生高次谐波，证明了带隙以下的谐波是由带内和带间电流的干涉引起的^[36]。此外，还发现随着入射激光强度的增加，带隙以下的谐波强度明显增强。通过分析 MgO 晶体

的能带色散关系和跃迁偶极矩，可以将其归因于两个导带之间的带间极化，随后研究了超短中红外激光脉冲与晶体相互作用产生的谐波谱表现出库珀极小值特性。根据第一性原理计算的精确能带色散关系和依赖 k 的跃迁偶极矩，通过检验谐波强度在 k 空间的分布，得出了极小值源于跃迁偶极矩的形状^[37]。晶体高次谐波中的库珀极小值特征为利用超短中红外激光脉冲高次谐波获取固体材料的能带信息提供了新的途径。

来自日本东京大学固体物理研究所的 *k. kaneshima* 利用线偏振中红外激光脉冲研究了硒化镓高次谐波的偏振特性。在强激光电场条件下，奇次谐波的垂直偏振分量出现，而在弱激光电场条件下，奇次谐波的垂直偏振分量无法用微扰非线性光学解释^[38]。文章建立了一个二维单带模型，证明了固体能带的各向异性曲率，即在布里渊区外围的各向异性曲率，诱导了垂直奇次谐波的产生。通过三维量子力学模拟验证了该模型的有效性，模拟再现了奇次谐波的方向依赖性，量子力学模拟还揭示了奇次谐波和偶次谐波分别主要由带内电流和带间极化产生。这些实验和理论证明清楚地显示了固体的带结构和奇次谐波的极化特性之间的联系。

美国路易斯安那州立大学物理与天文系的 *M. Gaarde* 等人用 *Mathieu-type* 势进行的二维计算结果表明，能带结构确实可以用来推断谐波发射的许多性质，如与取向有关的产率、截止能量和时间分布，并且将这一规律直接应用于 *MgO* 晶体，其中第二平台中的谐波相对于第一平台中的谐波偏移了四分之一个周期^[39]。同样地，在任何系统中，类似的能量导带的形状是沿一个晶体方向和另一个晶体方向的凸面，将允许通过相对于激光偏振旋转晶体来对极紫外发射时间进行子周期控制。结果表明，通过精确测量高次谐波的光谱和时间特性，可以获得关于最低导带以外能带结构的额外信息。

韩国科学技术院的 *S. W. kim* 等人在研究激光与块状蓝宝石相互作用的高次谐波产生中观察到的光谱调制和增宽的异常现象是由于长、短量子路径之间的干涉引起的^[40]。具体而言是因为长量子路径引起的红移和短量子路径引起的蓝移相互干涉导致的谱的分裂，随着激光强度的增加，这种量子干涉可能扩展到更高阶次的谐波，从而为相位匹配和调制的精确控制奠定了基础，甚至在极端紫外线和软 X 射线环境中也是如此。随后的研究中进一步发现通过改变退相时间进而控制长短量子路径，进一步验证了长量子路径在量子干涉中的作用。此外，该方法可作为探测任意晶体的新工具，从而调节阿秒光谱中高次谐波的电子动力学。

普朗克物质结构和动力学研究所的 *A. Rubio* 等人用量子主方程方法研究了石墨烯

中的高次谐波产生。模拟再现了椭圆偏振光下石墨烯中高次谐波的增强现象^[41]。提出了一种基于多通道间的相消干涉的微观机制；由于带内和带间跃迁的非线性耦合，来自不同微观路径的多个信号叠加产生高次谐波。基于此微观机制对高次谐波的辐射过程进行了微观分解，发现高次谐波的增强源于椭圆偏振光电场的正交分量引起的带内跃迁和带间跃迁之间的非线性耦合。又进一步假设了不同的通道之间会产生相消干涉，可以通过阻断部分通道或改变带隙或化学势消除相消干涉，增强高次谐波。

综上所述，国内外的研究基本都是研究的模型势并没有涉及到具体的研究材料，而且理论方法是求解一维或者二维的含时薛定谔方程，随着科研工作的发展基于半导体布洛赫的求解更能反映具体材料的物理性质或者化学性质。所以本篇文章的研究主要是基于半导体布洛赫方程来研究二氧化硅晶体与强激光相互作用的谱的特征，并对谐波辐射中干涉机制进行了深入的理论研究，为固体高次谐波辐射的实验研究提供理论指导，进一步推动阿秒科学的发展。

1.3 本论文的主要内容

本论文基于半导体布洛赫方程，研究了激光脉冲驱动固体产生高次谐波的产生机理、电子的动力学过程。本论文的主要内容如下：

1. 简要阐述固体高次谐波的产生和发展；
2. 主要介绍激光与固体相互作用产生高次谐波所使用的计算模型和理论方法；
3. 通过数值求解半导体布洛赫方程，分析谐波辐射在高阶中表现出非整数阶的原因是激光强度的变化使得能带中电子布居数对称性的破坏以及随着激光强度的变化在相邻的半个周期内的谐波辐射存在的周期干涉这两种机制的共同作用，这表明激光强度在此扮演至关重要的角色。此外我们继续探究了不同的退相时间对谐波辐射的影响，进一步证明了上述中周期干涉存在的正确性；
4. 通过数值求解半导体布洛赫方程，探究了强激光与二氧化硅晶体相互作用，发现针对于二氧化硅的两种构型谐波表现出不同的特性，通过分析背后的电子动力学过程得知是由于不同构型下跃迁偶极矩的不同形状导致能带耦合能力的不同；
5. 全文的总结和展望。

2 半导体布洛赫方程的求解

通过求解长度规范下的双能带半导体布洛赫方程对固体处在不同激光参数的强激光驱动下产生的高次谐波进行模拟和研究。我们考虑激光轴沿晶体传播的线偏振激光场。激光-晶体与激光偏振 Γ -M 方向相互作用的 SBE 可以写为^[42-46]:

$$i \frac{\partial}{\partial t} p_k = \left(\varepsilon_c(k) - \varepsilon_v(k) - i \frac{1}{T_2} \right) p_k + (f_k^c - f_k^v) d(k) E(t) + i E(t) \nabla_k p_k, \quad (2-1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} f_k^{c(v)} = -2 \text{Im} [d(k) E(t) p_k^*] + E(t) \nabla_k f_k^{c(v)}, \quad (2-2)$$

其中 f_k^c 和 f_k^v 分别是最低导带和最高价带的布居数,我们假设电子占据最初的价带, p_k 是导带和价带之间的带间极化, T_2 是退相时间, $\varepsilon_c(k)$ 和 $\varepsilon_v(k)$ 分别对应最低导带和最高价带。a 是晶格常数, 沿着 Γ -M 方向分别是 7.917 a.u. 和 8.042 a.u. 分别对应它的两种构型 P3121 和 P3221。

$d(k)$ 为第一性原理计算得到的跃迁偶极矩。在以往的大多数工作中, 所采用的 $d(k)$ 用一阶 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 理论表示为:

$$d(k) = \frac{i d_0 [\varepsilon_c(0) - \varepsilon_v(0)]}{[\varepsilon_c(k) - \varepsilon_v(k)]}, \quad (2-3)$$

本文我们所用到的跃迁偶极矩都是基于第一性原理计算得到的, 公式表示为:

$$d(k) = \frac{i \langle \phi_c(k) | \hat{p} | \phi_v(k) \rangle}{[\varepsilon_c(k) - \varepsilon_v(k)]}, \quad (2-4)$$

$\phi_\lambda(k)$ 是给定能带内每个 \mathbf{k} 点的归一化波函数, \mathbf{P} 是动量算符, 与一阶 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 理论相比, 第一性原理情况下的跃迁偶极矩沿 \mathbf{k} 方向的变化更大。在本文中, 与二氧化硅晶体相互作用的激光场的表达式为:

$$E(t) = E_0 f(t) \sin(\omega_0 t + \varphi), \quad (2-5)$$

其中 E_0 表示入射激光电场的振幅, $f(t)$ 为相应的包络形式, φ 为载波包络相位(Carrier Envelope Phase, CEP), ω 为入射激光频率。

由于载流子在激光场作用下的带内运动, 给出了带内电流 $\mathbf{J}(t)$ 和宏观带间极化 $\mathbf{P}(t)$

的表达式^[47-48],

带内电流:

$$J(t) = \sum_{\lambda} \int_{BZ} e v_k^{\lambda} f_k^{\lambda}(t) dk, \quad (2-6)$$

带间电流:

$$P(t) = \int_{BZ} [d(k) p_k(t) + c.c] dk, \quad (2-7)$$

v_k^{λ} 是群速度, λ 是带指数, 通过对随时间变化的带内电流 $J(t)$ 和宏观带间极化 $P(t)$ 进行傅里叶变换, 高次谐波谱的计算公式为:

$$S(\omega) = \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^T \left[J(t) + \frac{d}{dt} P(t) \right] e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (2-8)$$

这里的 ω 为高次谐波的频率。为了清晰地描述高次谐波在不同时间和不同阶次下的强度分布, 我们还利用带内总电流和带间极化的小波变换进行时频分析^[49-50]:

$$F(t, \omega) = \int \left(J(t') + \frac{d}{dt} P(t') \right) \sqrt{\omega} W(\omega(t' - t)) dt', \quad (2-9)$$

其中 $W(\omega(t' - t)) dt'$ 是小波变换核^[51],

$$\text{计算公式为 } W(x) = (1/\sqrt{\tau}) e^{ix} e^{-x^2/2\tau^2},$$

此外了获得固体中能带电子的含时分布图像, 取本征态的时间作投影的模平方得到的:

$$|C_n(t)|^2 = |\langle \phi_n | \psi(t) \rangle|^2, \quad (2-10)$$

通过这种方法, 我们得到了固体中各带电子分布的随时间变化的图像, 可以更好地分析电子的动力学过程, 最后, 通过叠加适当的谐波可以得到阿秒脉冲, 阿秒脉冲的计算表达式为:

$$I_q(t) = \left| \sum_q \left(\int_0^t \left[J(t') + \frac{d}{dt} P(t') \right] e^{-i\omega t'} dt' \right) e^{-iq\omega t} \right|^2, \quad (2-11)$$

其中 q 是谐波阶次。

3 二氧化硅晶体中非整数阶谐波产生的理论研究

3.1 引言

激光和物质相互作用时会产生各种非线性效应^[52-55], 例如产生高次谐波、阈上电离、隧穿电离等。这些过程可以用三步骤模型来解释, 即电离、加速和回碰。根据量子轨道理论, 电离电子波包具有多种不同的传播路径。它们可以直接到达探测器(称为直接电子)或返回到母离子进行重散射(称为重散射电子)取决于电离时间, 在不同电离时间电离出的最终动量相同的会相互干涉。光电子动量分布中存在着各种有趣的干涉结构。ATI 环、时间双缝干涉和光电子全息已被理论和实验证明。高次谐波的产生不仅具有重要的理论研究价值, 而且还有很重要的实用价值。它可以作为台式化相干极紫外光源、X 射线源。此外, 高次谐波光谱携带着体系的结构和电子动力学信息, 在直接成像物质的结构和电子轨道等方面有非常重要的应用^[56-57]。

随着技术的发展, 人们发现原子和分子体系产生的阿秒光源产率太低, 制约了非线性阿秒科学发展。后来科学家发现超快激光与固体系统相互作用时也能辐射高次谐波, 且与气相系统对比, 固体系统具有高密度、多样空间结构等特点。所以固体系统中产生高强度的阿秒光源, 已成为强场物理领域新的研究方向之一。目前, 激光与实体固体材料相互作用的模拟主要通过求解半导体布洛赫方程(SBEs)和含时密度泛函理论(TDDFT)来实现^[58-62]。含时薛定谔方程(TDSE)主要用于模型固体, 不能代表真实的固体材料^[63-65]。SBE 方法需要预先计算能带结构和跃迁偶极矩, 而这些通常是用密度泛函理论(DFT)计算的。

近几年来, 国内外有研究小组对激光驱动固体中产生的非整数阶高次谐波典型特征进行了深入的研究。中国科学院精密测量科学与技术创新研究院的卞学滨等人基于电子波函数的模型势方法可以计算无场石墨烯的物理性质, 并模拟激光-石墨烯相互作用过程, 包括电子的谐波产生、激发和电离。通过调节激光脉冲的啁啾系数来改变激光场的不对称性使得辐射出非整数阶的谐波^[66]。中国地质大学的杜桃园系统地研究了单电子 TDSE 在计算固体 HHG 中的局限性, 发现单电子 TDSE 和 SBEs 的结果有明显的差异。进而证明不同通道发射的谐波之间的干涉可以有效地抑制附加的偶数次谐波和非整数

阶谐波^[67]。中国科学院上海光学精密机械研究所的李儒新等人采用基于速度规范下的密度矩阵方程的理论模型来计算单层 MoS_2 的高次谐波，分析表明多带耦合效应是产生平行偶次谐波的根源，而动量矩阵元素沿两个正交方向的相位差的逆对称性的破坏决定了垂直偶次谐波的产生^[68]。迄今为止虽然对非整数阶谐波的研究已经很全面，但是不难发现都是基于模型势得到的理论计算结果。所以对于实际材料的理论研究是很迫切的并且对于高阶部分的谐波的研究也是很有必要的。

本章通过求解双能带半导体布洛赫方程从理论上研究了二氧化硅 P3221 构型的高次谐波，与以往的工作相比此次的计算是基于实际材料进行的而不是基于模型势。本章的组织结构如下：第二节为理论方法，包含了求解半导体布洛赫方程的方法以及小波变换等。在第三节中我们展示了结果与讨论部分，结果表明随着激光强度的变化谐波谱中高阶部分会表现出非整数阶的特性，原因的分析是从导带中的电子布居数和小波变换得到的时频分析图两个方面进行展开讨论的。为了验证讨论结果的科学性，随后又探究了退相时间的变化对谐波谱的影响，最后一节总结了主要的计算结果。

3.2 理论方法

本文通过求解长度规范下的双能带半导体布洛赫方程进行计算模拟强激光与二氧化硅晶体相互作用。这里的含时哈密顿量采用长度规范下的表达式，即为 $H(t) = H_0 - xF(t)$ 。不加外场时，哈密顿量 H_0 的布洛赫态其本征能量为 $E_{m,k} = E_m(k)$ ，在激光脉冲的驱动下，电子的函时波函数可以用布洛赫本征态展开，即：

$$\psi(x,t) = \sum_{m=c,y} \int_{BZ} a_m(k,t) \varphi_{m,k}(x) d^3k, \quad (3-1)$$

其中 $a_m(k,t)$ 为几率振幅，并在动量空间的最小单位细胞(第一布里渊区)中积分，为了获得激光外场驱动作用下的电子动力学过程，把式子 3-1 带入含时薛定谔方程

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H}(t) \psi(t), \text{ 然后乘以布洛赫态的复共轭 } \varphi_{m,k}^*(x) \text{ 后通过积分就可以得到:}$$

$$a_m = (-iE(k) + F(t)\nabla k) a_m + iF(t) \sum_{m' \neq m} d_{mm'}(k) a_{m'}, \quad (3-2)$$

导带与价带间跃迁偶极矩为 $d(k)$ ，然后把带内贡献和带间贡献分别进行计算。带内带间的推导以及后续的分析在第二章理论方法里已经具体展开说明。

为了更好的描绘激光和物体相互作用的电子动力学的物理图像，使用准经典模型来分析谐波发射过程中的电子跃迁。准经典模型可以描述为：在强激光作用下，电子从价带(VB)顶部隧穿到导带(CB)底部，然后价带中的空穴和导带中的电子会在激光场的作用下沿着能带振荡；一旦电子到达布里渊区(the Brillouin zone, BZ)的边界，电子将会被激发到更高的 CB。电子从一个导带到另一个导带的跃迁过程是一个逐步激发的过程；导带中运动的电子将与价带中的空穴复合，并辐射出高次谐波。此时，高次谐波的辐射条件是电子与空穴的动量相等，即 $k_e - k_h = 0$ 。辐射出的谐波能量为某一 k 点导带和价带的能量差。

$$\varepsilon_n(t) = \varepsilon_n[k(t)] = \varepsilon_n[k_0 + A(t)], \quad (3-3)$$

其中 $\varepsilon_n(k)$, k , k_0 和 $A(t)$ 分别代表谐波能量，晶格动量，初始晶格动量和激光场的矢势。在本文中晶格动量的单位均为 π/a 。其中：

$$A(t) = -\int_0^t E(t') dt', \quad (3-4)$$

3.3 计算结果与讨论

在本章中，使用单色激光场与二氧化硅晶体相互作用，使用的激光场强度为 1.0×10^{13} W/cm² 远低于 SiO₂ 的损伤阈值，波长为 2400 nm，总持续时间为 $8T_0$ ，退相时间为 $T_2 = 4$ fs，等于 $T_0/2$ (T_0 为基频场的光周期)，所采用的激光包络是 \sin^2 型，因此分别包含了四个光周期的上升沿和下降沿。

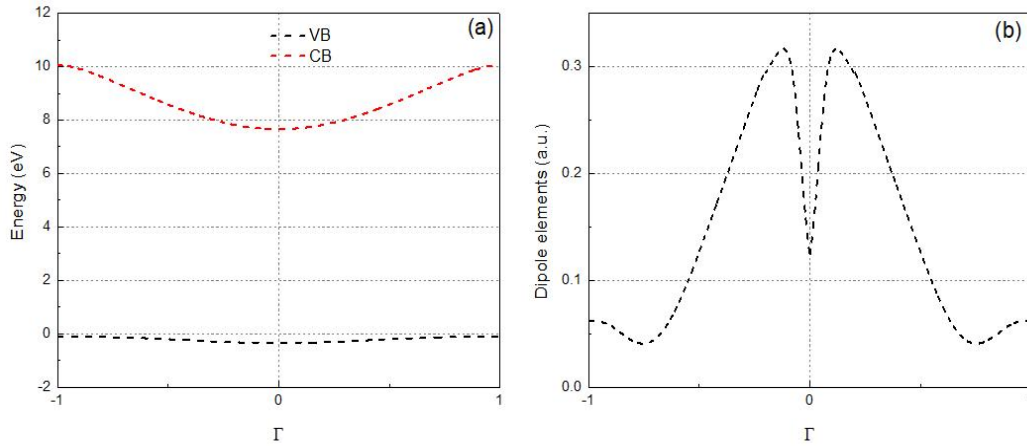


图 3-1 (a)二氧化硅晶体 P3221 型沿着 Γ -M 方向的能带图；(b)基于第一性原理计算得到的关于图(a) 双能带的跃迁偶极矩。

3-1(a)表示二氧化硅晶体 P3221 型沿 Γ -M 方向的能带图，红色的虚线代表最低的导带，黑色的虚线代表最高的价带，可以看到价带 VB 和导带 CB 之间的最小带隙值为 7.9 eV，最大的带隙值为 12 eV。图 3-1(b)表示基于第一性原理计算得到的二氧化硅晶体的跃迁偶极矩，可以看到在 $k=0$ 时有一个波谷的存在使得它与其它晶体的电子布居数有很大不同。

计算结果表明在激光场的作用下辐射出的谐波最高阶次可以达到 140 阶左右，这与能带之间的能量关系不符合，我们认为依赖于 k 的跃迁偶极子元素的形状可能是导致高光子能量发射的关键因素，而扩展的高能谐波主要来自带间跃迁电子和带内激发电子在激光电场峰值处的非线性简谐干涉。其次我们发现随着阶数的增加谐波的宽度也在增加，从傅里叶变换的角度看，是由于高阶的时域信号持续时间较短，导致频谱越宽。

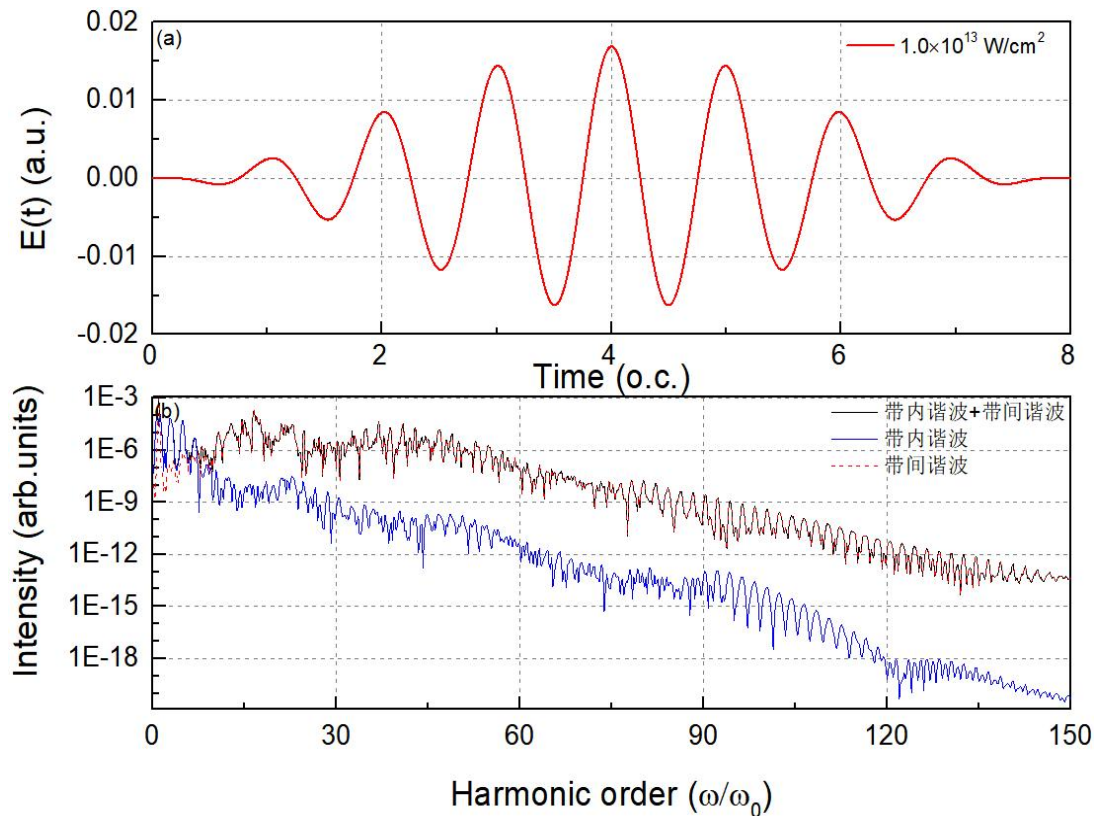


图 3-2 (a)激光强度为 $1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 单色激光场；(b)二氧化硅晶体的谐波谱图。

为了研究带内谐波和带间谐波对总的谐波谱的贡献，在图 3-2(b)分别画出来其对应的谐波谱，其中红色的虚线代表带间谐波，蓝色的实线代表带内谐波，黑色的实线为带内谐波和带间谐波的总和。从图 3-2(b)中可以看到在低阶的部分三条谐波谱线有一个交点，这个交点对应的位置刚好是能带带隙最小值的位置，交点之前的谐波也被成为阈下

谐波，在图 3-2(b)中可以发现蓝色实线和黑色实线基本吻合，故可以看到总的谐波谱在阈下主要是由带内谐波贡献的，而在阈上的谐波主要是由带间谐波贡献的，这也符合高次谐波的辐射特性。在本文中由于主要研究了阈上部分的高次谐波谱，因此我们用带间谐波代替总的谐波进行分析。

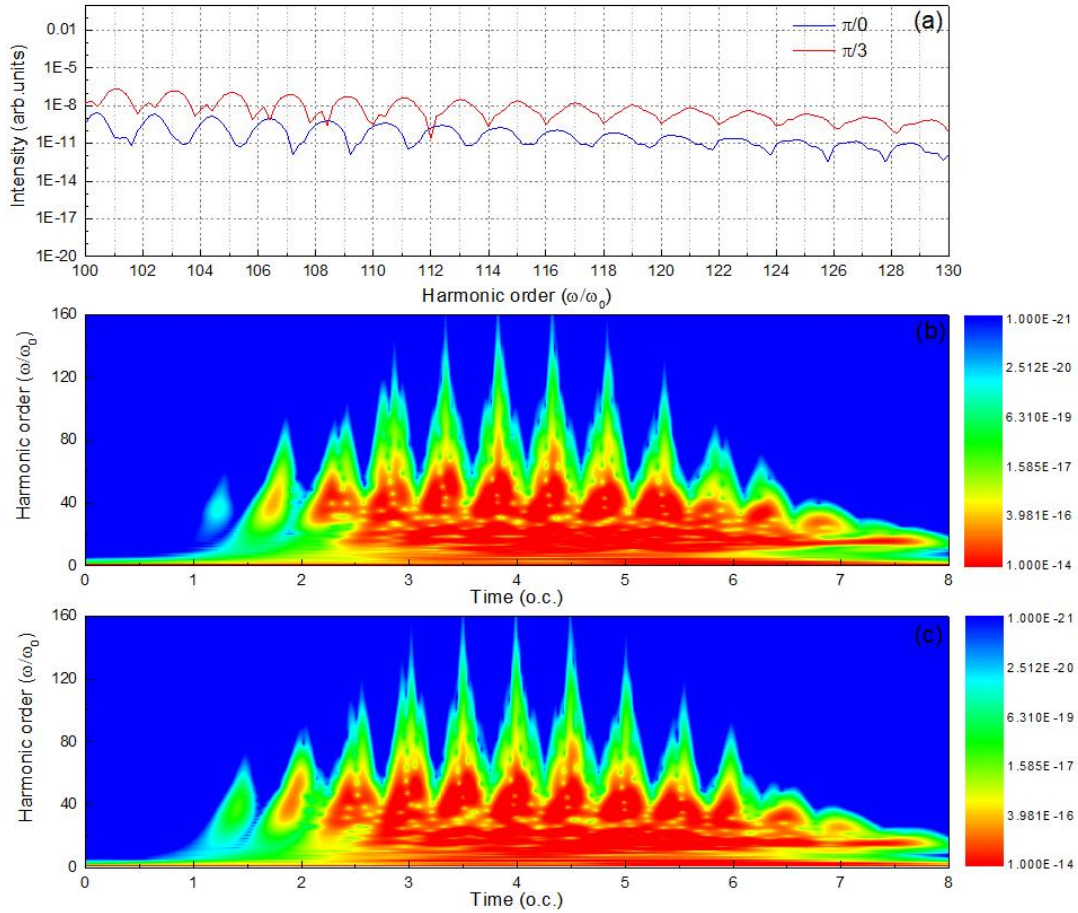


图 3-3 (a)不同相位条件下的谐波谱图；(b)、(c)分别为(a)相位条件下的时频分析图。

通过研究发现，如图 3-3(a)所示为不同相位条件下谐波阶次为 100-130 阶的谐波谱，其中红色的实线代表相位为 0π ，蓝色的实线代表相位为 $\pi/3$ 。我们发现在相位为 0π 时，在图 3-3(a)中可以看到我们所选的高阶部分即 100-130 阶只有奇次谐波并且伴有红移现象，当我们在激光场加上一个 $(1/3)\pi$ 的相位时谐波的红移现象被消除。我们知道红移来自于电子运动相对于激光场的非绝热响应，为了分析造成谐波红移的原因，我们通过求解得到了对应的时频分析如图 3-3(b)、(c)所示。通过以往的研究结论我们可以知道红移和蓝移出现的原因是由于激光上升沿和下降沿的谐波贡献比值来决定的，当激光上升沿的贡献大于激光下降沿的贡献时谐波表现为红移，当激光下降沿的贡献大于激光上升沿

的贡献时谐波表现为蓝移。以 4.0 o.c. 为上升沿和下降沿的分界点，根据图 3-3(b)、(c) 中激光上升沿和下降沿的谐波贡献情况可知，当加入 $\pi/3$ 相位以后在高阶部分对应的 4.0 o.c.-6.0 o.c. 谐波下降沿的谐波贡献被减弱，谐波辐射都是在激光场振幅峰值处被激发导致上升沿和下降沿的贡献情况基本相同，导致了红移现象的消失。

当我们把激光场的强度由 $1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 依次减小到 $7.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 时所得到的谐波谱图如图 3-4(a) 所示，当激光强度减小为 $9.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 时可以发现谐波中出现了除奇次谐波外的非整数阶谐波。随后我们继续降低激光强度，当强度为 $6.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 时非整数阶谐波的特性被明显的抑制。

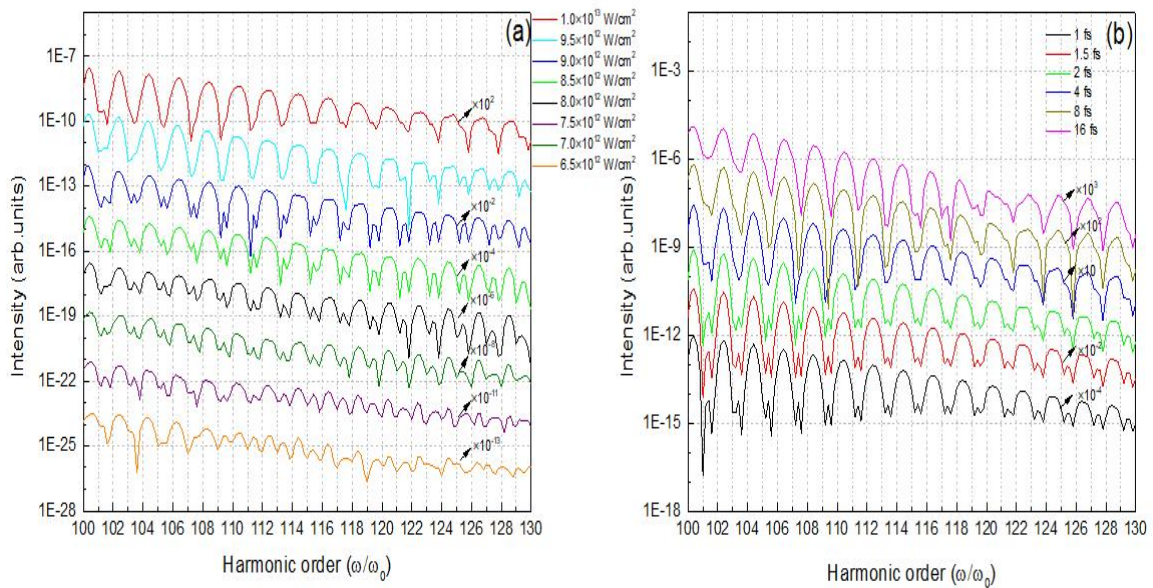


图 3-4 (a)不同激光场强度下的谐波谱图；(b)不同退相时间下的谐波谱图。

在与激光场的相互作用下，二氧化硅晶体中的电子在电场的每一个峰值处被激发，并在两个能带之间振荡，当电场强度接近零时，一些被激发的电子可以与价带中的空穴复合。为了更好的展现我们所研究的现象背后的物理机制，在图 3-5 给出了不同强度下对应的导带的电子布居数，这里我们选取的光周期是 4.0 o.c.-6.0 o.c.，这是因为激光脉冲在此时刚好对应振幅的最大值也就是对应电子激发的最大时刻，由图 3-5 可以看出激光场强度的变化会影响到电子的跃迁，使得导带中电子布居数的对称性表现出差异。如图 3-5(e)和(f)所示，在激光强度高于 $9.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 时，可以看到导带中的电子布居数在 $k=0$ 时的对称性很好，但是在强度低于 $9.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 时，可以看到图 3-5(a)-(d)导带中的电子布居数在 $k=0$ 时的对称性被破坏，这是由于激光强度的平方与电场振幅成正比，

因此当激光强度减弱后，相应的矢势振幅也会减小，就会影响到电子的跃迁。又因为电子的跃迁主要发生在 k 空间中 $k=0$ 的点，由于跃迁偶极矩在 $k=0$ 处存在波谷，这使得低强度下导带中的电子布居数分布的对称性被破坏，所以激光与二氧化硅晶体作用辐射出的谐波既包含奇次谐波又包含偶次谐波，并且在低强度时电子布居数对称性被破坏使得谐波辐射在时间尺度上也不是完全对称，这进一步导致了对应的偶次谐波辐射在谱中表现为非整数阶。

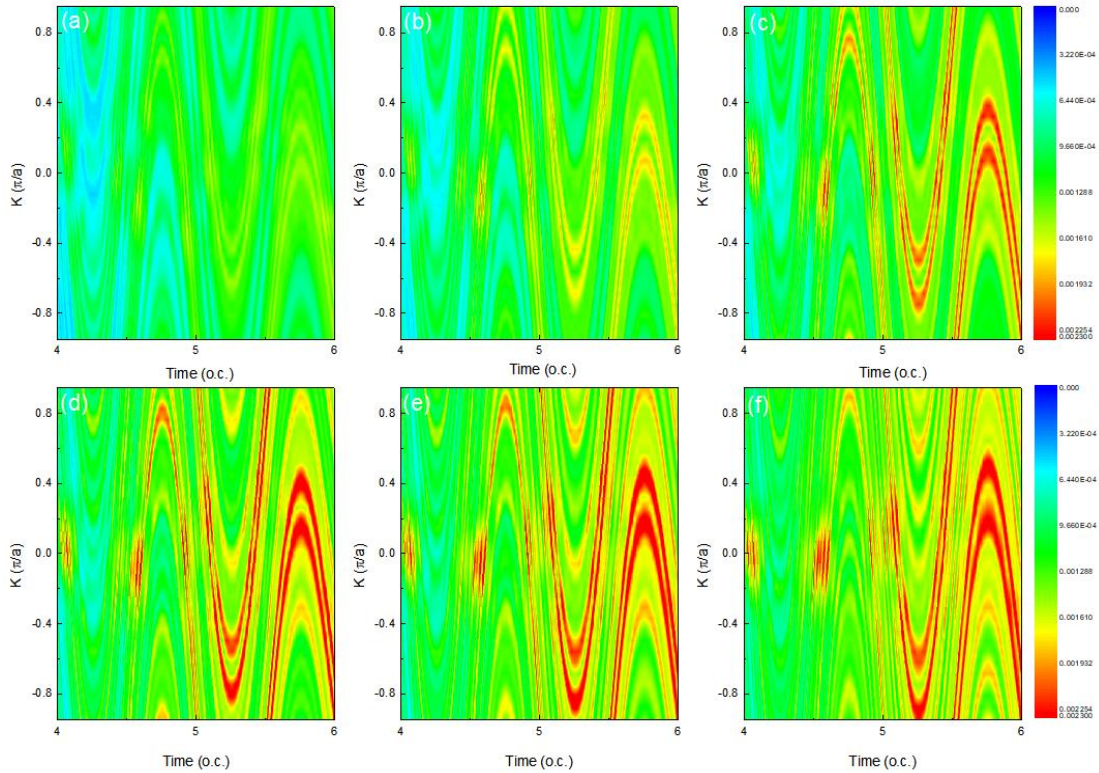


图 3-5 不同激光场强度对应下的导带的电子布居数。(a)激光强度为 $7.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$; (b)激光强度为 $8.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$; (c)激光强度为 $8.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$; (d)激光强度为 $9.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$; (e)激光强度为 $9.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$; (f)激光强度为 $1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 。

经过以上的分析我们可以知道：在激光强度低于 $9.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 时，非整数阶谐波的出现是由于导带中电子布居数在 $k=0$ 位置的对称性被破坏。进一步的研究我们发现，通过对带间电流进行小波变换得到如图 3-6 所示的时频分析，在图 3-6 中时频分析只展示了激光场正峰值最大处对应的部分。由于谱中非整数阶谐波的出现只在 100-130 阶，所以我们的时频分析选择的是范围更大的 100-150 阶。从图 3-6(b)、(d)、(f)上的放大区域可以看到，随着激光强度的增大谐波强度不仅没有增强反而在减弱，放大区域的位置所对应的的时间范围为 $t=4.0 \text{ o.c.}-4.1 \text{ o.c.}$ 。因为谐波阶次的高阶部分是上述提出的在激光场

峰值处的非线性简谐干涉导致的，所以不难发现随着激光强度的增大谐波辐射的周期内干涉也是谐波谱中非整数阶谐波的消失的一个原因。综上所述，可以得出谐波辐射在高阶中表现为非整数阶的原因是激光强度的变化使得能带中电子布居数对称性的破坏以及随着激光强度的变化在相邻的半个周期内的谐波辐射存在的周期内干涉这两种机制的共同作用，这表明激光强度在此扮演至关重要的角色。

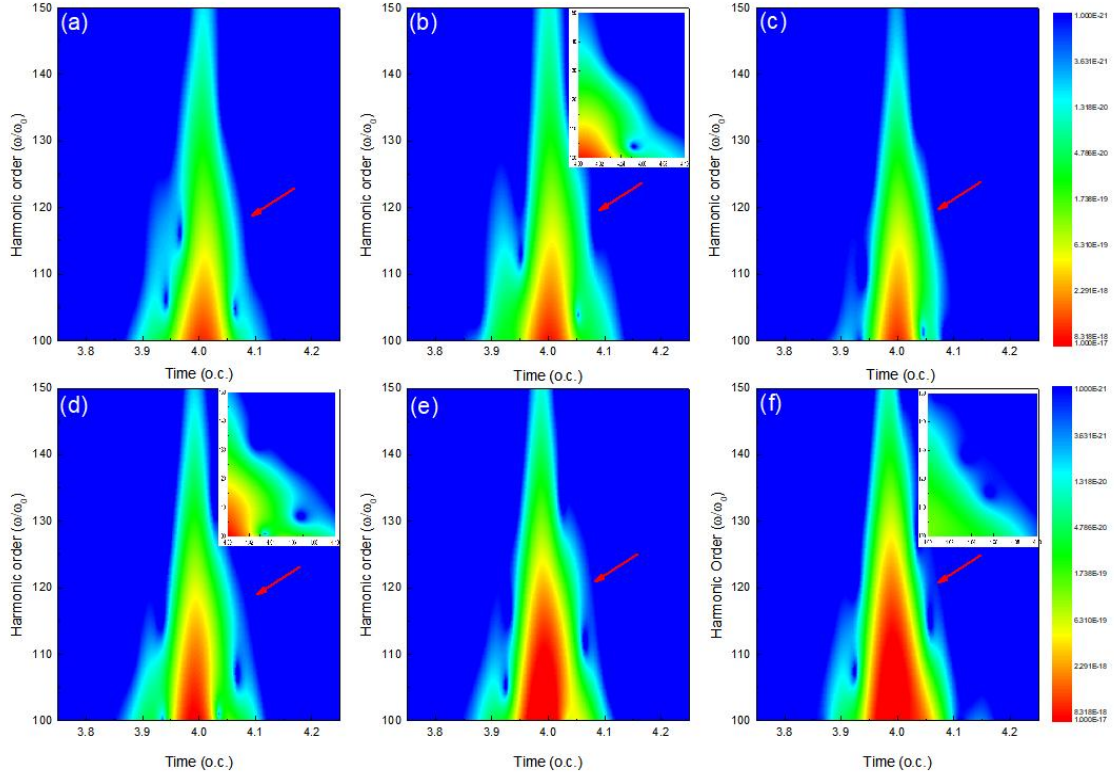


图 3-6 依次为图 3-5 对应强度下的时频分析图。

为了验证非整数阶谐波的出现与激光场峰值处相邻半个周期内谐波辐射的周期内相消干涉有关，我们改变了一项特别的参数退相时间，通过改变退相时间可以控制能带中电子的漂移时间 $T = t_r - t_i$ ，进而影响谐波发射的长短量子路径，最终改变谐波谱的结构。图 3-4(b) 为不同退相时间下的谐波谱图，(由于谐波谱效率相差不大，谐波谱均已做平移处理)，退相时间选取的范围为 1 fs-16 fs。观察图中的谐波谱可以发现，在退相时间为 1 fs-4 fs 的范围内有非整数阶谐波的出现，而在退相时间为 4 fs-16 fs 的范围内没有非整数阶谐波的出现。在本文中我们选取的波长为 2400 nm，4 fs 的退相时间为有无非整数阶谐波的一个临界点，刚好等于 $(1/2)T_0$ 。

图 3-7 为不同退相时间情况下的电子布居数，可以看到电子布居数在时间 $t=4$ o.c.

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/546112135014011011>