

“西光所建所六十周年暨《光子学报》创刊五十周年”专辑

引用格式: WU Tong, QIAN Chen, WANG Zishao, et al. High Harmonic Generation from Solids: the Phenomena, Mechanisms and Applications (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(8):0851515

吴桐, 钱晨, 汪子劭, 等. 固体高次谐波: 现象、机制及应用(特邀)[J]. 光子学报, 2022, 51(8):0851515

固体高次谐波: 现象、机制及应用(特邀)

吴桐, 钱晨, 汪子劭, 张翔宇, 余超, 陆瑞锋

(南京理工大学 理学院, 南京 210094)

摘要: 固体材料在超快强激光驱动下的高次谐波辐射是凝聚态物理、材料学、光学与光子学等学科领域的交叉研究方向。目前固体高次谐波研究已经从金属、半导体、普通绝缘体等块体材料拓展到低维纳米结构, 并且在拓扑绝缘体和拓扑表面态上也成功探测到非微扰的高次谐波信号。与气相原子、分子相比, 固体材料具有更高的原子密度, 且固体高次谐波的产生机制更为复杂, 在新型光源、材料物性和微观动力学表征等方面拥有良好的应用前景。本文主要回顾了近年来固体高次谐波的实验和理论进展, 并对其机制及潜在应用进行探讨和展望。

关键词: 高次谐波; 布洛赫振荡; 带间极化; 跃迁偶极矩; 超快动力学; 极紫外光源

中图分类号: O437

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20225108.0851515

0 引言

光与物质相互作用是物理学研究的重要领域, 在科学技术的发展中扮演着至关重要的角色。光与物质相互作用的过程, 主要通过电子的量子跃迁描述, 伴随着光子的发射、吸收或散射。原子、分子、固体等物质的光吸收和光发射现象, 正是许多科学技术的基石, 例如激光、现代光谱学、X射线源、光电二极管和太阳能电池等^[1]。而激光具有良好的单色性、方向性和相干性, 是人们探测物质结构、研究物质性质强有力的工具。自 1960 年第一台红宝石激光器激光面世^[2]以来, 得益于调 Q 技术、锁模技术、啁啾脉冲放大技术等方面的突破, 目前可以获得的激光聚焦功率密度可以达到 10^{22} W/cm^{2[3]}, 峰值功率达到拍瓦 (10^{15} W) 量级, 激光的脉冲宽度也从纳秒 (10^{-9} s) 压缩到飞秒 (10^{-15} s) 量级。随着激光强度不断增强, 当激光脉冲的电场强度达到甚至超过原子分子内部库伦势的电场强度时, 把激光场看作对电子在原子库伦场约束下运动的微扰观念不再适用, 一系列高度非线性的复杂动力学过程也随之出现, 如多光子与阈上电离、隧穿电离、非次序双电离和高次谐波产生 (High-Harmonic Generation, HHG)。在此背景下, 超短超强脉冲的出现逐渐开启了强场物理研究。其中, 高次谐波作为一种极有发展潜力的极紫外光源产生方式和实时探测物质内部超快动力学的可能手段, 成为强场物理领域中一个备受关注的研究方向。

1 实验进展

1961 年, 在激光器刚面世不久后, FRANKEN P A 及其合作伙伴就将一束强度约为 10^5 V/cm、波长为 694.3 nm 的单色光聚焦在石英晶体内从而获得了二次谐波^[4]。随后的几十年内, 高次谐波的研究主要停留在微扰领域 (激光强度通常在 10^8 W/cm² 左右)。1987 年, MCPHERSON A 等使用脉宽为 1 ps、中心波长 248 nm 的脉冲激光与氦气相互作用, 首次观察到了最高 17 级次的高次谐波信号^[5]。1992 年, KRAUSE J L 等基于单电子近似, 通过求解含时薛定谔方程模拟不同波长的强激光场作用下 He 原子和 He 离子的高次谐

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 11974185, 12174195)

第一作者: 吴桐 (1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为强激光和固体相互作用。Email: tongwu@njust.edu.cn

通讯作者: 余超 (1988—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为强场超快动力学。Email: chaoyu@njust.edu.cn

陆瑞锋 (1982—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为超快光物理。Email: rfl@njust.edu.cn

收稿日期: 2022-06-30; 录用日期: 2022-07-26

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

波信号,得到气体谐波截止能量的普适公式: $E_{\text{cutoff}} = I_p + 3.17 U_p$,其中 I_p 是电离能, U_p 是有质动力能^[6]。1993年,CORKUM P B指出原子电离的产物是等离子体的基本成分,强场物理和等离子体物理的关系密不可分,并将等离子体物理中的概念应用到强场原子物理中,提出了半经典的三步模型^[7]:电子的隧穿电离、电子在强激光场中运动加速以及电子与母核的复合。这一模型非常直观地给出了高次谐波的产生过程并解释了截止频率的存在。近三十年来,基于三步模型的物理图像,气体高次谐波得到了极大的发展,例如分子轨道探测、孤立阿秒脉冲产生、阿秒瞬态吸收等,这都为阿秒物理学奠定了坚实的基础。在气体高次谐波飞速发展的同时,强激光与等离子体相互作用产生的高次谐波由于其高峰值强度、高光子能量和宽光谱宽带的等特点也倍受关注,并且等离子体不用考虑作用媒介的离化阈值,可以承受相对论强度的激光辐照,是产生高品质阿秒脉冲辐射的有效技术途径^[8-10]。

虽然气体高次谐波已经被广泛研究并应用到了诸多领域,考虑到气相谐波需要真空泵、真空靶室及相应的约束器件等实验装置来保证严格的真空条件和气体靶材的稳定性,在极紫外光源应用时不易于器件的小型化^[11]。固体高次谐波为探索凝聚态体系的电子结构提供了新的途径,同时为了寻找更易集成、更紧凑的极紫外光源,人们逐渐将目光转向固体靶材。固体高次谐波研究实际上也经历了很多年的发展。2001年,CHIN A H等^[12]将中红外激光作用在ZnSe、ZnS、ZnTe、GaAs等半导体上,观察到了高阶谐波信号。激光峰值强度达到 10^8 V/cm时,由于多光子吸收和隧穿电离引发的材料不可逆损伤和对高能光子的吸收,使得研究者对固体高次谐波的探测受到了极大的限制^[13],而随着可见光、中红外和太赫兹(10^{12} Hz)波段超快激光技术的发展,使得固体靶材可以无损伤地暴露在远远超过其静态介电强度的激光场下,并且使其在该强度的激光作用下可以产生高度可逆的诱导极化,固体领域的高阶非线性光学效应研究得到了极大的发展^[14]。2011年,GHIMIRE S等^[13]使用少周期中红外飞秒激光脉冲与ZnO块状晶体相互作用,观察到非微扰的透射高次谐波。如图1(a)所示,光谱中有明显的平台结构和高达25阶次截止频率的高次谐波。实验观察到的谐波能量远远超过介质的带隙能量,且与气体高次谐波不同,它的截止频率与驱动激光峰值振幅成线性关系,如图1(b)所示,其中 $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$,而不是气体高次谐波三步模型预测的与电场振幅的平方成正比。除此以外,固体高次谐波还表现出了不同于气体高次谐波的其他特征,例如,固体高次谐波对晶体取向的依赖性,不同取向的高次谐波光谱可能会出现偶次谐波信号,如图1(c)所示。同时,低阶的固体谐波信号对于激光的椭偏率并不敏感。因此固体高次谐波既不能通过传统的微扰非线性光学描述,也不能通过简单的三步模型来解释。他们认为该实验中的高次谐波来源于隧穿电子的布洛赫振荡(Bloch oscillation)。基于这一物理

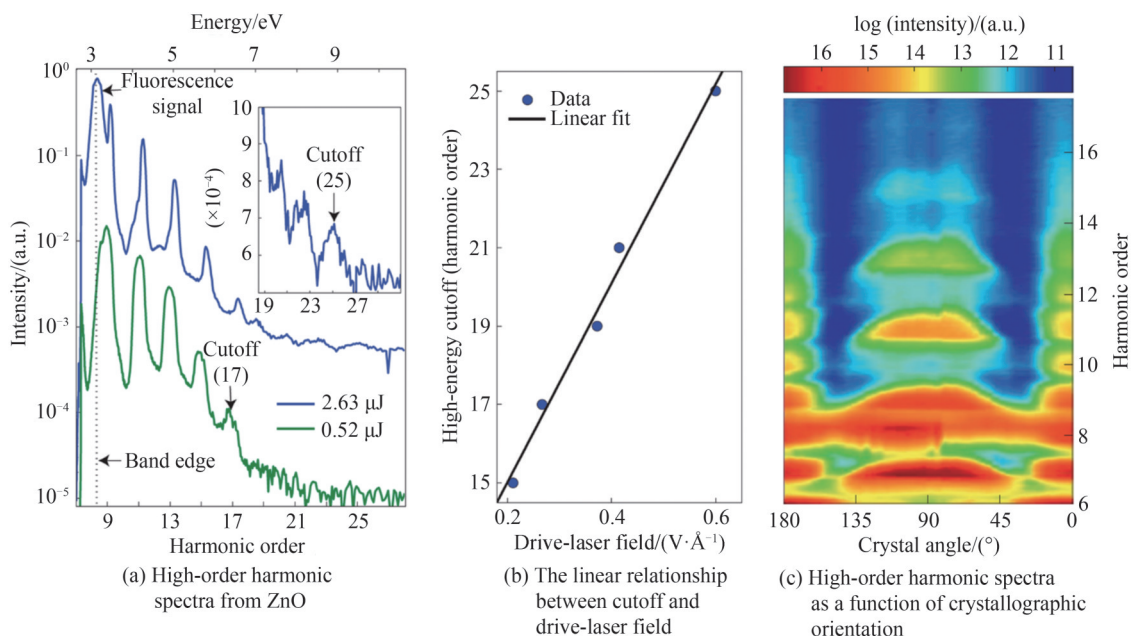


图1 ZnO晶体的高次谐波实验结果^[13]

Fig.1 Experimental data of HHG from ZnO crystal^[13]

图像,可以得到截止能量和驱动激光峰值电场大小呈线性关系。

自从 ZnO 晶体的非微扰高次谐波信号被观察到以后,研究者们^[15-43]也相继从其他块状晶体^[15-18,20-22,38-41]、稀有气体固体^[23]、单层材料^[24-27]、纳米结构^[19,28-29,43]、非晶固体^[30]、掺杂体系^[31,42]和拓扑绝缘体^[32-33]等体系中观测到高次谐波信号。此外,基于固体靶材产生的高次谐波在新型紧凑阿秒光源^[19,28-29,33-34]、探测能带结构^[21,35-36]、贝里曲率^[21,25]和拓扑效应^[32-33,37]等领域也有令人惊喜的突破。本章节着重叙述固体高次谐波研究在实验方面的进展。

2014年,SCHUBERT O等^[15]研究了 GaSe 在太赫兹场驱动下的高次谐波辐射过程,并比较了不同载波包络相位(Carrier Envelope Phase, CEP)下的谐波信号,他们认为带内的布洛赫振荡结合相干的带间激发是高次谐波产生的原因,通过改变驱动激光场可以实现载流子不同电离路径间的量子相干。2015年,HOHENLEUTNER M等^[38]利用强太赫兹激光脉冲作用在 GaSe 上,在时域上得到高次谐波信号,发现高次谐波光谱是由一系列亚周期的谐波发射构成,并在时域上与驱动激光的波峰相一致,证明多个能带间电子带间跃迁的非微扰量子干涉在高次谐波辐射中起着重要作用。与此同时,LUU T T等^[21]利用少周期的强激光作用在 120 nm 厚的 SiO₂ 薄片上(实验装置如图 2(a)所示),得到了高达 40 eV 的紫外辐射(图 2(b)),并通过理论计算与实验数据对比,发现谐波信号主要来源于带内电流。同一年,VAMPA G等^[16]利用 0.25×10^8 V/cm 的中红外激光作用在 ZnO 晶体上,并用一束非常弱的二次谐波去扰动这个过程,通过改变两束光之间的相位差成功调制奇偶谐波的强度和相位,他们类比气相原子、分子的高次谐波产生过程,提出广义的电子-空穴碰撞模型,并用此解释了双色场调制下的 ZnO 高次谐波光谱,同时指出能带色散关系和退相过程是影响谐波信号的重要因素。

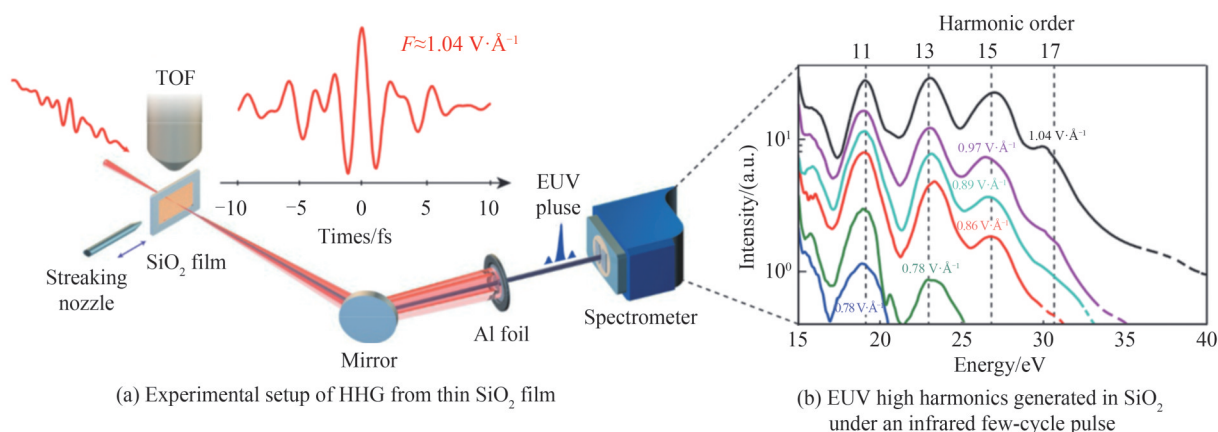


图 2 SiO₂ 薄膜产生相干 EUV 辐射的实验装置和高次谐波谱^[21]

Fig. 2 Experimental setup for coherent extreme ultraviolet (EUV) radiation from SiO₂ thin film and the measured high-harmonic spectra^[21]

2016年,LANGER F等^[39]利用飞秒激光作用在层状 WSe₂ 上,得到了 22 阶的高次谐波,并通过全量子的计算拟合,认为高阶光谱的带边激发以及准粒子碰撞、湮灭、相干、退相干的动力学过程是高次谐波产生的主要机制。2017年,WANG Z等^[40]通过泵浦-探测实验在时域上控制注入的光载流子,成功识别了不同级次高次谐波的带内和带间跃迁的贡献,证明了在强中红外激光脉冲的驱动下,带间跃迁在 ZnO 晶体的带隙以下和带隙以上的高次谐波发射中的重要作用。同一年,YOU Y S等^[17]成功探测到 MgO 的高次谐波信号,发现线偏光的极化方向沿着 Mg-O 键方向即晶体的 $\langle 100 \rangle$ 方向时,高次谐波信号有极大的增强。他们还发现,MgO 的高次谐波信号对驱动激光的椭圆偏率有很强的依赖性,并通过半经典轨迹模拟,证明了原子间的相互作用和近邻原子的散射效应对高次谐波信号的影响。随后,YOU Y S等^[30]对非晶熔融 SiO₂ 的高次谐波信号进行了测量,说明周期性结构并不是产生相干 XUV (Extreme Ultraviolet) 的必要条件,同时谐波信号对 CEP 的强依赖性说明了谐波信号与驱动激光的锁相机制。2018年,SCHLAEPFER F等^[41]利用阿秒瞬态吸收光谱来探测 GaAs 对近红外激光的响应,实验表明半导体对共振泵浦激发的早期响应主要来源于电子的带内运动,而带间极化和带内运动的耦合明显增强了载流子从价带注入到导带这一过程。

2019年,HAN S等^[20]在研究蓝宝石高次谐波的实验中,通过测量角度依赖的高次谐波谱,成功提取出了材料取向依赖的高阶非线性极化率,并强调了带间跃迁对高次谐波产生的重要性。同一年,YANG Y 等^[42]

利用近零介电常数材料产生了高达9阶的高次谐波信号。他们将波长为2 080 nm、脉冲宽度为60 fs的激光以一定的角度掠入射到75 nm厚的In掺杂CdO薄膜上,探测到了高次谐波信号有明显的光谱红移和谱线展宽,并将其归因于材料中导带电子的光致发热和相应的随时间变化的近零介电常数。2020年,VAMPA G等^[18]利用强近红外激光与200 μm 厚的MgO晶体相互作用,用双色场研究产生的XUV波段高次谐波信号,发现反射谐波的双色光谱与广义的电子-空穴复碰撞模型相吻合,而透射谐波的双色光谱则被明显调制,并将其归因于传播效应对透射信号的影响。

研究者们对于固体高次谐波的研究并没有局限于传统的半导体和绝缘体靶材。2016年,NDABASHIMIYE G等^[23]发现稀有气体固体(Ar、Kr)的高次谐波谱呈现多个平台结构。他们用波长为1 333 nm的驱动激光聚焦在固体氩上产生高次谐波辐射,在中等峰值强度的激光激发下,截止位置平滑增加,直到27次谐波。当激光的峰值强度增强到20 TW/cm^2 左右时,光谱截止位置突然增加到35次谐波。第一个平台区域在所有强度上都比第二个平台区域要亮,如图3(a)所示。通过与气体高次谐波的对比,表明了周期性势能的影响,也说明多能带耦合、电子-空穴对的复合对于固体谐波产生的重要性。通过求解含时薛定谔方程的理论结果如图3(b)所示。稀有气体固体是连接原子高次谐波和固体高次谐波的桥梁,对于研究固体谐波和气体谐波的机制有重要的参考意义。

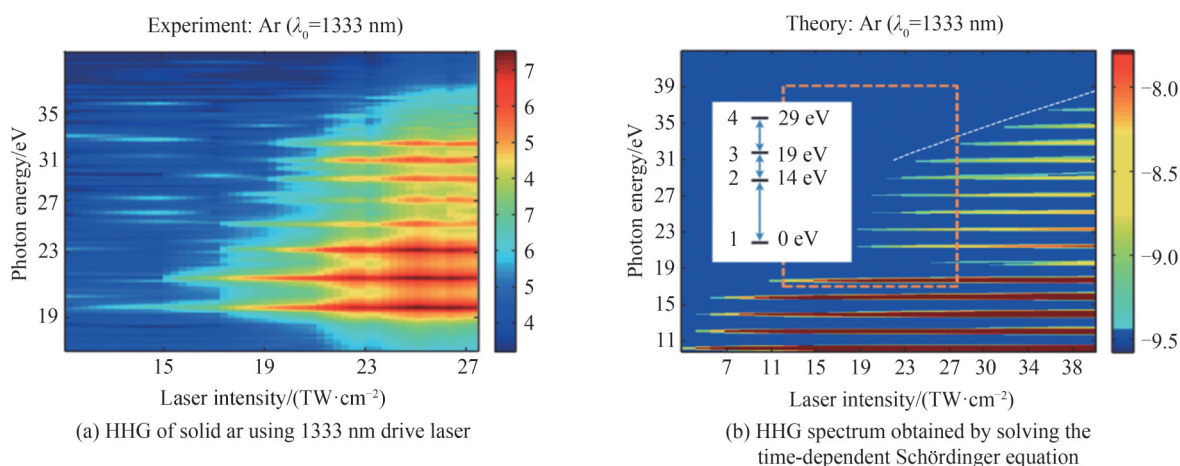


图3 固体Ar的高次谐波谱^[23]
Fig.3 High-harmonic spectra from solid Ar^[23]

二维材料,由于其独特的结构、优越的光电性能备受关注。同时,二维材料由于电子运动的空间约束以及谷、轨道、自旋、转角等多种自由度之间的相互耦合,使其具有独特的量子效应与性质。二维材料的高次谐波辐射等非线性光学响应也引起研究者的注意。2017年,YOSHIKAWA N等^[24]利用中红外(mid-infrared, MIR)激光脉冲激发石墨,观测到高达9阶的高次谐波信号,并发现石墨的高次谐波信号在椭圆偏振的激光激发下得到增强,产生的高次谐波具有反常的椭圆偏振依赖。2017年,斯坦福大学的LIU H等^[25]探测到了单层 MoS_2 在中红外激光驱动下谐波信号可以扩展到13阶。他们分析了平行和垂直于基频场的谐波辐射分量随晶体取向的变化,如图4(a)(c)所示。他们改变泵浦激光与晶体镜像平面之间的夹角,分别测量得到高次谐波信号的垂直和平行分量随之变化的规律,如图4(b)(d)所示。他们发现垂直分量只有偶次谐波信号,并且其强度以 60° 为周期变化,而平行分量上探测到的奇偶次谐波信号,同样表现出了6重旋转周期性,但是相比于垂直分量,谐波的强度极值平移了 30° 。他们将高次谐波谱展现出的这些特性归因于晶体的对称性,说明了对称性破缺和贝利曲率对于垂直于激光极化方向的偶次谐波的增强效应。2018年,HAFEZ H A等^[26]利用峰值电场强度为12~85 kV/cm 、中心频率为0.3~0.68 THz的激光作用在石墨上,观察到石墨能非常高效地产生太赫兹波段的高次谐波,并指出狄拉克电子对驱动太赫兹场的集体热响应是产生这一现象的关键。与此同时,YOSHIKAWA N等^[27]对四种单层过渡金属硫化物材料(MoSe_2 , MoS_2 , WSe_2 , WS_2)的高次谐波信号进行探测,他们将偶次谐波的增强归因于能带嵌套结构之间的共振,而谷动力学的不对称性和各向异性的能带结构导致了高次谐波的极化,并强调非线性带间极化对固体中的高次谐波产生有重要的贡献。二维材料表现出的独

特的非线性响应现象,为人们进一步理解光与物质的相互作用提供了新机遇。

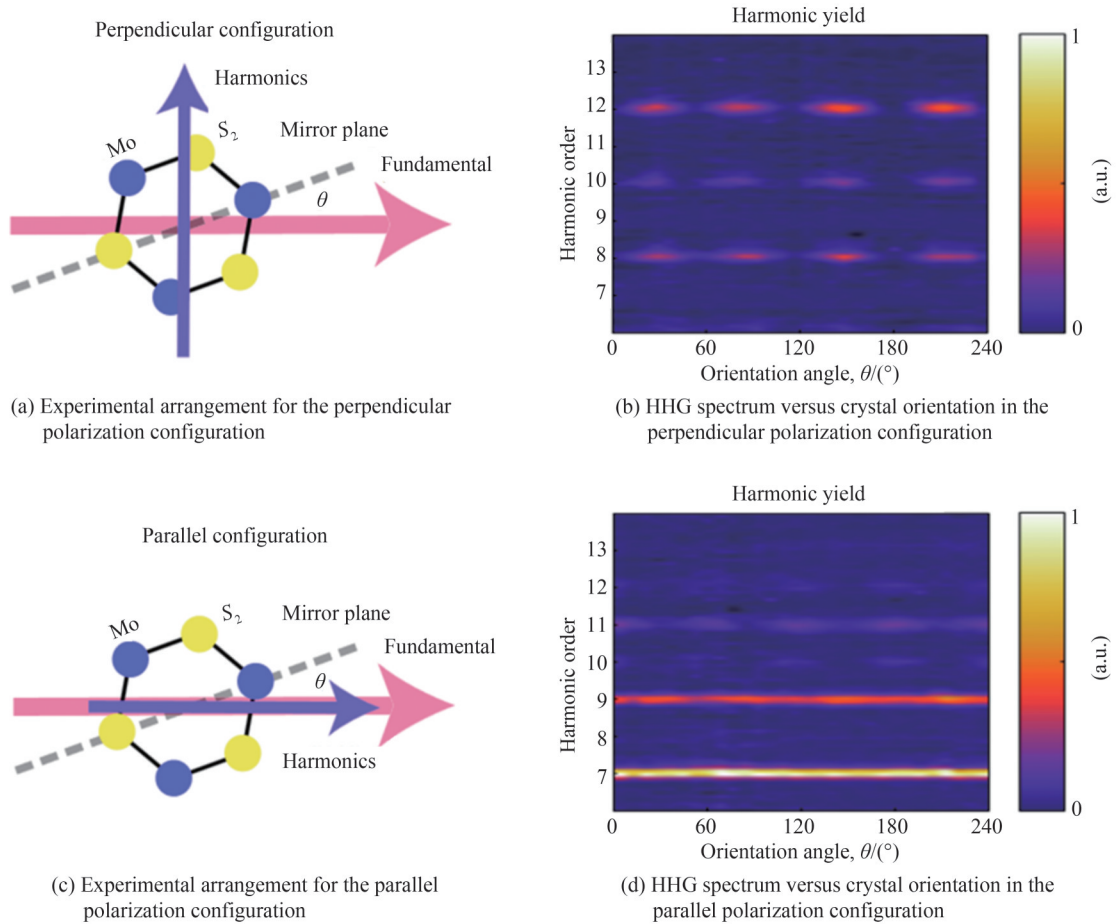


图4 单层MoS₂晶体取向依赖的高次谐波谱^[25]

Fig.4 Crystallographic orientation dependent harmonic spectra from monolayer MoS₂^[25]

固体高次谐波在纳米结构方面的发展为超快电子学、超高频电子信号处理器件的设计提供了基础,也为实现新型极紫外光源提供了思路。2016年,HAN S等^[28]设计了一个金属-蓝宝石纳米结构,该纳米结构是一种三维锥形波导,波导结构如图5(a)(b)所示,通过表面等离子体极化激元(Surface Plasmon Polaritons, SPPs)在蓝宝石尖端沿金属-蓝宝石界面增强电场,在强度为0.1 TW/cm²的飞秒脉冲作用下产生了60 nm的极紫外奇次谐波信号,如图5(c)所示。2017年,VAMPA G等^[19]使用中心波长为2 100 nm的红外飞秒激光脉冲聚焦在500 nm厚硅薄膜上的金纳米棒天线阵列,观察到了在等离子体场增强辅助下产生的非微扰高次谐波,他们发现平行于硅薄膜[100]方向的阵列的高次谐波信号弱于平行于[110]方向。通过与没有天线阵列的块体Si的谐波信号相比较,尽管表面天线覆盖稀疏,但谐波辐射比没有天线时要强10倍。同年,SIVIS M等^[29]利用ZnO表面突出的锥状、楔形的纳米结构和离子注入硅形成菲涅尔圆盘来限制驱动激光场,增强了谐波发射信号。他们发现ZnO表面的锥状光栅导致锥壁上的全反射局部增强场,最终在光栅尖处的聚光区形成高次谐波的增强发射,并指出在远场处的衍射图样来源于3、5阶谐波的空间干涉。同时,他们还通过ZnO表面平行的楔形光栅得到了衍射角分辨的高次谐波谱,发现沿着光栅顶端的发射增强。除此之外,他们通过在硅样品内注入镓离子形成菲涅尔圆盘的图样,证明了高次谐波的增强发射来源于镓注入的区域。他们指出,通过改变固体的化学成分和形貌,可以局部地定制高次谐波的产生介质和驱动场。2018年,LIU H等在^[43]225 nm厚的单晶硅薄膜上制备了由条形天线和圆盘谐振器组成的周期性结构单元,并形成Si的超表面结构。这种结构构成了典型的三能级法诺共振系统,导致出现类似于经典的电磁波诱导透明现象。他们利用2 320 nm、70 fs的激光聚焦在该器件上,观测到了高次谐波信号。他们发现,与没有图样的样品相比,谐波发射的强度增加了两个数量级以上,且增强的高次谐波由于共振特性而具有激发波长的选择性。因此,随着

电子工程技术和纳米工程技术的发展,固体高次谐波的空间分布、强度和相位有望实现进一步调控。

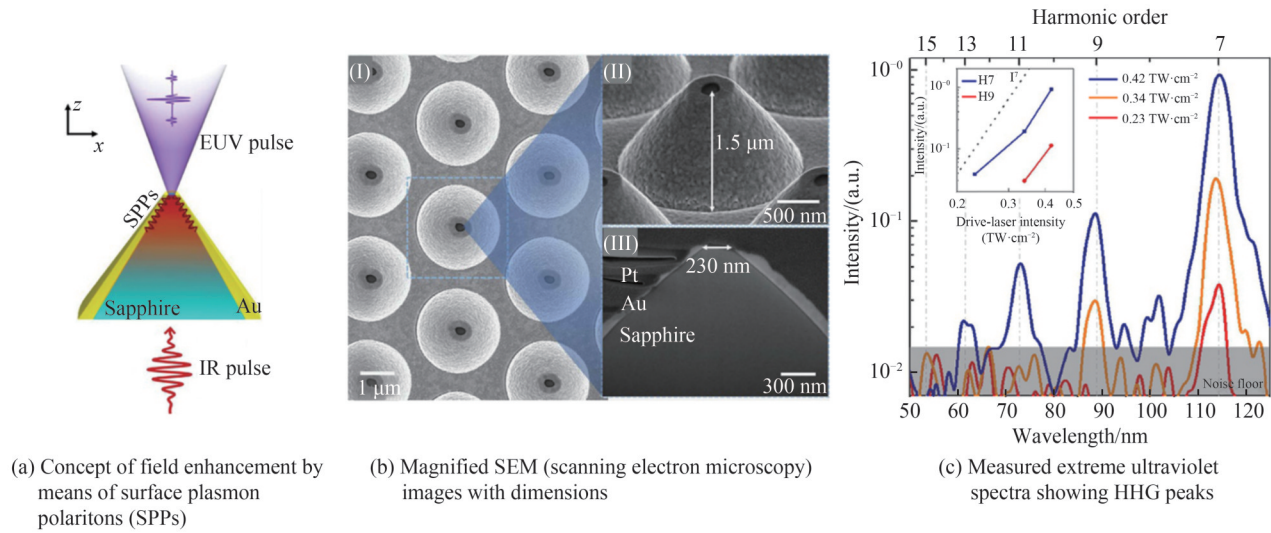


图5 金属-蓝宝石纳米结构及其高次谐波光谱^[28]

Fig.5 Fabrication of the metal-sapphire nanostructure and the measured high harmonic spectra^[28]

拓扑绝缘体具有丰富且有趣的电子态特征,利用全光学手段来探测其本征载流子的输运问题有望观测到不同于普通半导体材料的现象。近期,对拓扑材料的高次谐波实验方兴未艾,研究从一维的拓扑链到三维拓扑材料的表面态或体态电子结构不断展开。固体高次谐波为探究拓扑绝缘体和拓扑表面态提供了新的途径。2018年,SILVA R E F等^[44]利用高次谐波的螺旋度的反转实现了Haldane模型的拓扑相变表征,推动了利用全光学探测拓扑相变的可能。2021年,BAI Y等^[32]在本征拓扑绝缘体BiSbTeSe₂中,观察到了表面态电流和光场引起的非平衡表面自旋流,这两者分别是通过打破体系表面的空间反演对称性和时间反演对称性引起的,并证明了偶次谐波可以表征拓扑表面态上被强场驱动的螺旋狄拉克费米子。而BAYKUSHEVA D等^[45]从理论上阐明了强场驱动的高谐波辐射对能带结构拓扑以及自旋轨道相互作用表现的敏感性,并且在他们后续的实验工作中得到验证^[46],实现了基于圆偏振激光器驱动的三维拓扑绝缘体的高次谐波的反常椭圆偏依赖。SCHMID C P等^[33]也在实验上观察到了拓扑绝缘体材料Bi₂Te₃在太赫兹场驱动下的高次谐波信号,发现在体态和拓扑表面态产生谐波辐射有明显的区别。他们指出,Bi₂Te₃表面的非整数阶高次谐波辐射是由体系非平庸的表面狄拉克费米子在强激光诱导下群速度的突然反向引起的,是线性色散的电子态能够产生高阶非线性光学现象的证明。

固体高次谐波现象为人们探索光与物质相互作用的微观动力学过程提供了全新的手段。在气体高次谐波领域,早有利用高次谐波信号探测分子轨道和动力学信息的实验被报道。2006年,BAKER S等^[47]通过高次谐波谱探测了氢分子和氖分子离子中的核运动信息。2010年,HAESSLER S等^[48]也成功利用谐波信号重构了N₂的HOMO和HOMO-1轨道。而在带内布洛赫振荡的模型下,固体高次谐波的产率和能带色散关系直接关联,因此,固体高次谐波可为测量晶体电子的色散关系提供新的途径。2015年,LUU T T等^[21]成功从SiO₂高次谐波谱中重构出晶体的导带结构。同年,VAMPA G等^[35]也通过高次谐波的带间发射机制和双色场技术重构了ZnO的能带结构。他们利用一束弱的二阶谐波去扰动高次谐波的产生过程,产生了偶次谐波光谱,如图6(a)所示。然后提取不同阶次谐波信号中被二次谐波调制后的相位 Φ_{osc} ,如图6(b)所示。采用许多组不同能带带隙来模拟计算得出 Φ_{osc} 并与实验比较,最后找到与实验得到的 Φ_{osc} 吻合最好的一组能带,从而实现能带重构,如图6(c)所示。2017年,LANIN A A等^[49]通过高次谐波强度和驱动激光强度的关系,利用带内谐波模型拟合色散关系傅里叶变换后的系数,成功重构了ZnSe的电子能带结构。2020年,UZAN A J等^[36]引入动态联合态密度并确定其与光谱的映射关系,成功探测了多个未占据的导带结构。高次谐波光谱技术拥有高的光子能量与高精度的时空分辨能力,可探究物质结构和性质在外场影响下的动态变化,将成为扫描隧道显微镜、电子衍射和角分辨光电子能谱等实验技术之外的一项重要光学方案。

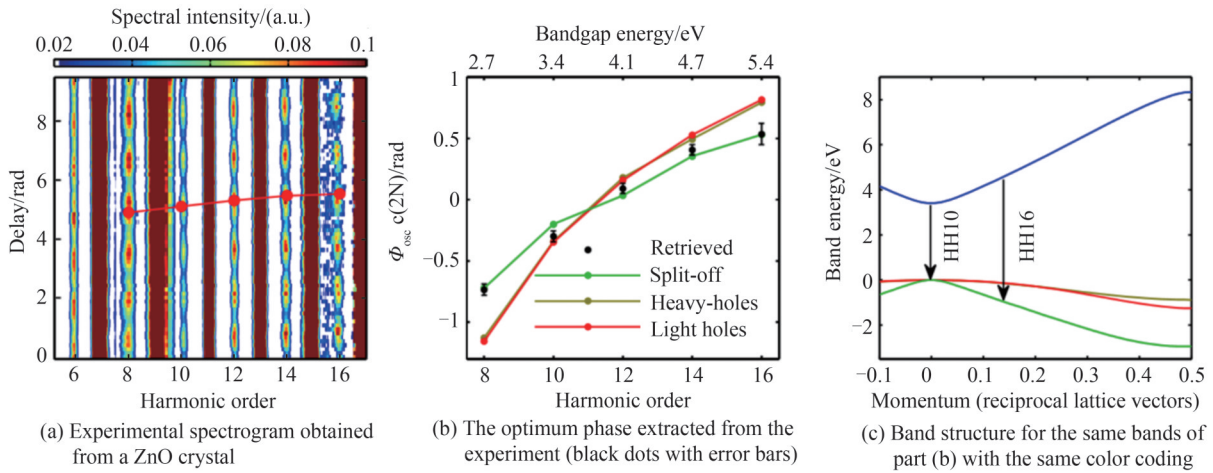


图6 固体高次谐波用于能带重构^[35]

Fig.6 Reconstruction of the energyband by means of HHG-solid^[35]

利用带内电流模型,同样可以获取晶体的贝利曲率和贝利相位。2017年,LIU H等^[25]将MoS₂的谐波信号垂直分量角分辨图谱与贝利曲率相联系。2018年,LUU T T等^[50]成功通过高次谐波信号重构了SiO₂的贝利曲率。除此以外,利用高次谐波信号重构电子势能曲线、探测电荷分布方面也有所突破。2020年,LAKHOTIA H等^[51]利用高次谐波信号成功实现了皮米(picometre)尺度分辨的价电子成像。基于散射理论,他们证明晶体最小原子和离子半径的尺寸与高次谐波信号截止能量之间的直接联系,同时得到了平行于激光偏振方向高次谐波的强度和相应晶体周期势能之间的关系,并成功重构了MgF₂和GaF₂价带电子势和价电子密度。当激光偏振矢量分别与[110]和[100]轴一致时,重构的价带势能一维截面(蓝色曲线)如图7(a)(b)所示。灰色和橙色的球体分别代表F⁻和Mg²⁺离子。基于图7(a)(b)中的数据,以及沿晶体[120]方向测量的数据,他们重构了MgF₂晶体(001)平面的电位,如图7(c)所示。对固体价电子的超快时间分辨成像拓展了现代原子尺度显微镜的范围,为固体的电子性质、化学性质、拓扑性质的直接探测提供了新的可能。

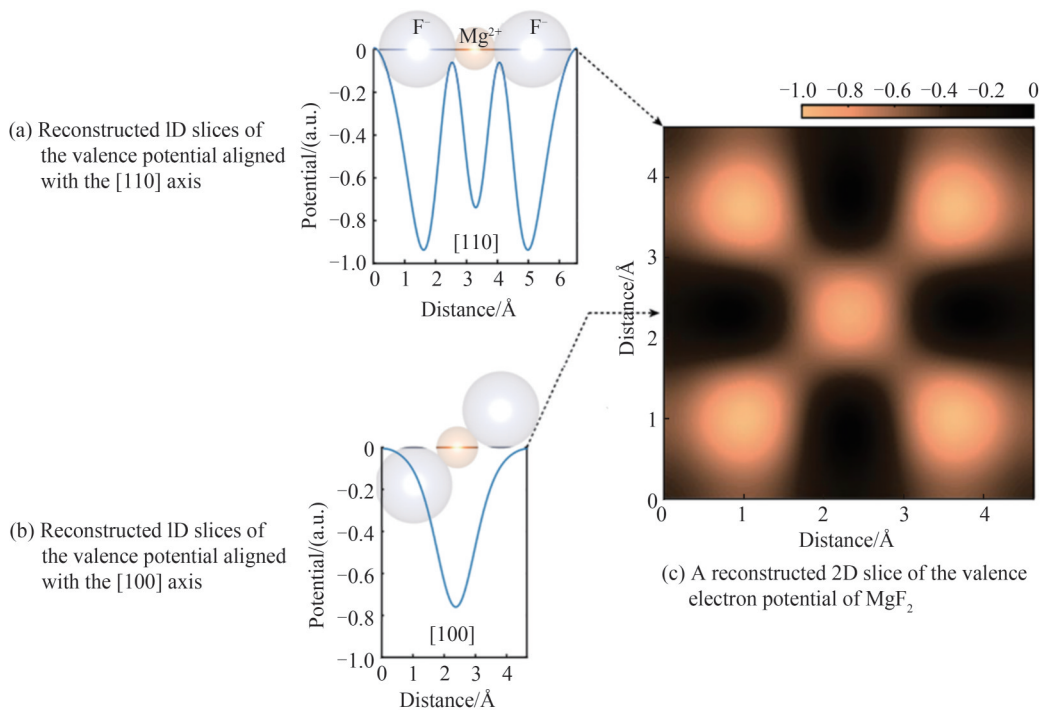


图7 MgF₂价带电子势和电子密度的重构^[51]

Fig.7 Reconstruction of the valence electron potential and density of MgF₂^[51]

从上述一系列实验中可以发现,人们对固体高次谐波的探索是螺旋上升、波折前进的,仍存在许多争议和未解之处。总的来说,固体对强激光场的响应受到许多因素的共同影响,固体中高次谐波的产生可以归因于总电流的带间和带内分量,而它们的相对贡献大小强烈地依赖于材料固有特性、驱动激光参数以及所观测谐波的光谱范围。

2 理论进展

关于固体高次谐波的理论研究可以追溯至上个世纪90年代^[52]。迄今为止涌现出许多优秀的理论工作,为实验观测、分析与预测提供了坚实的理论基础。本章节总结了固体高次谐波相关的理论数值方法和理论研究成果,并着重探讨固体高次谐波的理论机制。

2.1 Keldysh理论

物质对光的吸收和辐射过程往往伴随着电子的跃迁。对于光强较弱的激发过程,电子的跃迁可以基于静态哈密顿量构建的基组,通过微扰理论进行计算。当激光强度足够大时,微扰理论失效。1965年,KELDYSH L V提出了描述原子和电介质在强电磁场作用下非线性电离行为的理论,即Keldysh理论(也被称为Keldysh模型)^[53],他假设电子的初态由不受激光场扰动的波函数 $\Psi_0(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) \exp(iI_p t/\hbar)$ 描述,其中 $\psi_0(\mathbf{r})$ 是原子势场下的基态波函数, I_p 是电离能;而末态 Ψ_p 则仅考虑光场和电子的相互作用,忽视母核离子的库仑力对其的影响,由对应于电子正则动量 \mathbf{p} 的 Volkov 函数得到。基于此,可以得到原子的束缚态和光电子动量为 \mathbf{p} 的连续态之间的跃迁概率振幅: $M(\mathbf{p}) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Psi_p | V_{int}(t) | \Psi_0 \rangle dt$,其中 V_{int} 是电子和场的相互作用算符^[142]。有许多相关的工作继续完善和拓展这一理论,并在它的基础上发展出来一系列经典和量子力学的研究方法。这一理论在气体高次谐波领域,发展出了强场近似理论^[54-55](Strong-Field Approximation, SFA)。将此推广到固体材料的光激发研究中,忽略被激发到导带的电子与遗留在价带的空穴之间的相互作用,可以通过Keldysh参数来判断带间跃迁的过程^[56]

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_g}{4U_p}} \quad (1)$$

式中, E_g 是带隙, U_p 是有质动能。如果 $\gamma \ll 1$,那么光激发电子跃迁过程可用隧穿机制来解释,这一过程是近似绝热的;如果 $\gamma \approx 1$,电子跃迁过程则是非绝热的^[57],多光子跃迁和隧穿跃迁相互竞争,过程变得更加复杂; $\gamma \gg 1$,多光子激发占主导地位。Keldysh理论对于探讨高次谐波产生过程中的跃迁行为有非常重要的意义,也对我们选择合适的模型处理实际问题有指导作用。

2.2 广义“三步模型”

气相原子的高次谐波辐射可以通过一个半经典的“三步模型”^[7]来描述,包括隧穿电离、电子在电场中的加速和电子与母核的复碰撞,如图8(a)所示。晶体材料具有周期性的晶格结构、更高的原子和电子密度,相邻原子之间耦合更强,使得固体高次谐波的物理图像更为复杂,需要对周期性势中的电子动力学建立新的模型。对周期性势场中的粒子的成功描述,是量子力学最伟大的成就之一,固体能带理论在此基础上被逐渐完善。

在固体能带理论框架中,光激发晶体材料产生电子-空穴对,从而诱导材料的光电特性。基于Bloch定理,使得我们可以在动量空间中更加便利地分析周期势场下载流子的运动。因此,类比原子高次谐波的“三步模型”^[7],固体高次谐波的产生机制主要是通过动量空间中的广义“三步模型”进行解释^[11,58-59],图8(d)所示。考虑两能带模型,在强激光场的作用下,价带电子通过多光子过程或者Zener隧穿^[60](Zener tunneling)跃迁到导带。根据Houston绘景^[61],电子的准动量可以表示为: $k(t) = k_0 + A(t)$,电子的晶格动量随着驱动激光的矢势含时变化,这导致载流子在非抛物线型的能带中运动,电子的有效质量随 $k(t)$ 变化,因此激光场驱动下的电子沿能带的运动是非谐的,这会导致非微扰的带内谐波发射。电子在激光的驱动下会有一定的概率从价带跃迁到导带,形成电子-空穴对,电子在导带上运动的过程中随时可能和空穴复合,释放出高能光子,其中高能光子的频率和瞬时的带隙相对应,这就是高次谐波产生的带间机制。如今,两能带模型也已经拓展到多能带模型,带间极化和带内电流之间的干涉和耦合对高次谐波的产生有十分重要的影响^[41,105]。在动量空间中,空穴和电子的位置始终一一对应。在实空间中,固体高次谐波的“三步模型”^[11,62-63]仍然为:电子隧穿产生电子-空穴对;电子

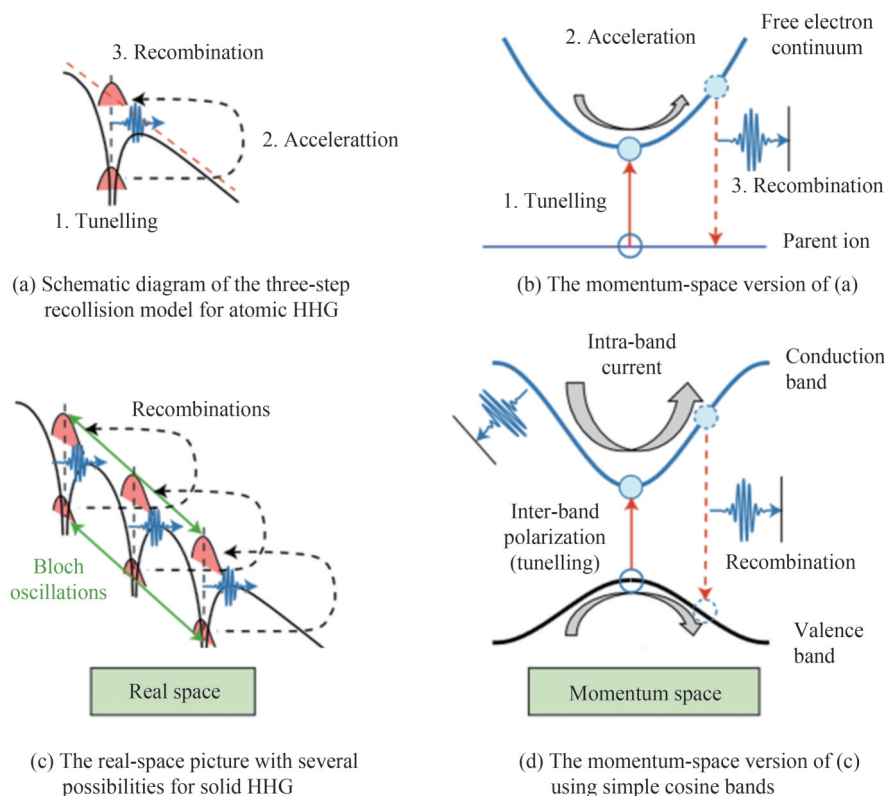


图8 原子和固体高次谐波产生的微观机制^[11]
 Fig. 8 Microscopic mechanisms for atomic and solid-state HHG^[11]

和空穴在空间加速分离导致带内发射;电子和空穴在空间中再次相遇复合产生带间发射,如图8(c)所示。最近,LIL和SONG X等相继提出了固体高次谐波的四步模型^[64-65],他们认为固体中价带电子在发生隧穿激发之前存在预加速过程。YUE L等^[66-67]对广义三步模型的隧穿和复碰撞过程采用多种模型分析,认为谐波发射的主要来源并不是最小带隙处的隧穿,而是由于布里渊区不同对称点附近隧穿区域的集体效应,导致不同的谐波能量和发射分布。同时他们还指出,非完美复碰撞过程(电子-空穴在空间上并没有完全重合)对于单层和块体材料都非常重要。可见,固体高次谐波的理论模型仍然有探讨和完善的空间。

在强场条件下,带间极化和带内布洛赫振荡是紧密耦合的,固体高次谐波中很多独特的现象都与这两种机制有关。GOLDE D等^[68]通过理论计算证明了带内电流的存在对带间机制产生的谐波有影响。和带间机制相比,带内发射基本和激光场的相位同步^[69]。而带间图像则成功解释了包含啁啾的高次谐波信号^[16,18],啁啾的产生取决于激光参数和能带结构,同时传播效应还能通过激光脉冲的色散^[70]和自相位调制增加额外的啁啾。理论和实验表明,带间和带内分量都可以产生低于和高于晶体带隙的高次谐波信号,带间和带内分量都具有截止频率随激光电场峰值强度线性变化的特征^[13,21,35,38],且与电子能带结构密切相关。根据带间模型,截止能量受能带间最大带隙的限制^[35,69]。当被驱动的电子获得足够的能量爬升到更高的导带时,有望出现一个新的平台和截止能量^[71]。在带内模型中,不存在带隙极限^[13,21,68]。然而,对于足够强的驱动激光场,电子仍然可以隧穿到高导带^[11,60]。这也阻碍了对主要贡献的明确识别,因此真正区分两者的贡献仍有许多问题亟待解决。带内或带间成分是否会在实验中主导高次谐波的产生,主要取决于所研究的材料、所采用的激光参数以及发射的谐波能量。

2.2.1 带内机制和布洛赫振荡

电子或空穴在每个光周期内不断重复的布洛赫振荡是强太赫兹场下产生高次谐波信号的潜在机制之一^[13,21]。这一机制得到了诸多实验和理论的验证^[15,17,22]。

在激光场的驱动下,一旦外场将电子驱动到布里渊区边界,电子的德布罗意波长就等于晶格周期的两倍

$$|\mathbf{K}(t)| = \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow \lambda = 2a \quad (2)$$

此时,电子将在布里渊区边界发生布拉格散射。在简约布里渊区中,电子的运动轨迹终止于第一布里渊区边界,并在对应的另一侧穿出。如果电子被限制在一个特定能带内,并且在每半个光周期内周期性穿越布里渊区,那么我们就称电子进行布洛赫振荡。如果忽略晶体中声子、杂质、缺陷等引起的散射效应,振荡的峰值频率为 $\omega_B = eE_0 a / \hbar$ ^[13],电子的加速度和群速度表示为为^[72]

$$\dot{\mathbf{K}} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{F}(t) \quad (3)$$

$$\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{K}} E_m(\mathbf{K}) \quad (4)$$

式中, $F(t)$ 是激光场的振幅, $E(\mathbf{K})$ 是能带色散关系。如图所示。一般情况下, $E(k)$ 可通过傅里叶变换展开为^[21] $E(k) = 2 \sum_{n=1}^{n_{\max}} \epsilon_n \cos(nka)$ 。其中, a 是晶格常数, n 是谐波的阶数, n_{\max} 是描述能带色散关系且满足精度要求的最高阶数, ϵ_n 是傅里叶变换的系数。在此表述下,电子或空穴在带内能运动的最大特征距离为 $R_{\max} = n_{\max} a$,从而电子或者空穴在外场中可以获取的最大能量为 $E_{\max} = eE_0 R_{\max} = n_{\max} \hbar \omega_B$ 。第 N 阶谐波的强度和频率为 ω_L 的驱动电场的关系为^[21]

$$I_N(\omega_L, E_0) \propto (N\omega_L)^2 \left| \sum_{n=1}^{n_{\max}} n \epsilon_n J_N \left[\frac{n\omega_B}{\omega_L} \right] \right|^2 \quad (5)$$

式中, J_N 是贝塞尔函数。

因此,带间高次谐波的截止能量和截止频率分别表示为^[21]

$$\begin{cases} E_{\text{cutoff}} = n_{\text{cutoff}} \hbar \omega_B \\ N_{\text{cutoff}} = n_{\text{cutoff}} \frac{\omega_B}{\omega_L} \end{cases} \quad (6)$$

结果表明,带内图像能够再现固体高次谐波发射对载波包络相位的弱敏感性^[21-22,34],并能合理解释高次谐波谱的平台结构以及截止能量和驱动激光峰值电场强度的线性关系^[13,71]。如上一章节所提到的,带内电流和能带色散关系的联系,是通过谐波信号重构能带的重要依据^[21,49],而从时频分析上看,带内谐波发射主要发生在激光场的峰值强度处^[69]。

2.2.2 带间机制

带间机制和广义“三步模型”成功解释了固体高次谐波的啁啾发射——谐波的发射时间随谐波阶数的变化而变化,并且与驱动场波峰不同步^[16,18]。根据 VAMPA G 等的预测,由于带间跃迁的存在,带间谐波的最大截止能量受不同能带间最大跃迁能量的限制,并且与激光场的峰值强度成线性关系^[73]。由于固体中有多个能带存在,并且电子可以通过在导带间的逐步跃迁爬升到更高的能级^[23,36,74-75],因此这两能级系统并不能完备地描述固体高次谐波。如果电子被激发到能量更高的能带,截止能量就将得到扩展,并在光谱中表现出第二个平台区^[69,74-75]。直接带间跃迁及由于多个价带和导带的存在而产生的多跃迁通道干涉^[38,71,75-76]丰富了固体高次谐波的带间机制。最近,二维半导体中红外高次谐波实验的准经典分析也指出了带间机制对最小带隙能量以上谐波的重要性^[27]。

2.2.3 贝利曲率和贝利相位

自从发现贝利相位以来,它的概念已经几乎渗透到物理学的所有分支。在过去的三十年中,人们逐渐认识到电子波函数的贝利相位可以对材料的物理性质产生深远的影响,并与一系列现象紧密相关,如极化、轨道磁性、量子(反常或自旋)霍尔效应和量子电荷泵浦^[77]。当一个用 $\hat{H}(t) = \hat{H}[\mathbf{R}(t)]$ 描述的量子系统,在由一组绝热参数 $\mathbf{R}(t) = [R_1(t), R_2(t), \dots]$ 构成的参数空间中沿着封闭的环形路径 C 绝热演化,那么在它回到初始位置 $\mathbf{R}(t_0)$ 时,除了会累积一个固有的动力学相位 $-iE_n t / \hbar$ 外,还会获得一个几何相位 $\gamma_n(C)$,此时几何相位是参数空间中一个闭合回路的线积分,这个几何相位就是贝利相位^[77-78],相应的路径积分为

$$\gamma_n(C) = \int_C \mathcal{A}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R} \quad (7)$$

式中,被积函数 $\mathcal{A}_n(\mathbf{R})$ 就是贝利联络,是一个向量,维度和参数空间的维度相同,一般定义为

$$\mathcal{A}_n(\mathbf{R}) = i \langle n(\mathbf{R}) | \partial_{\mathbf{R}} | n(\mathbf{R}) \rangle \quad (8)$$

式中, $|n(\mathbf{R})\rangle$ 满足 $\hat{H}(\mathbf{R})|n(\mathbf{R})\rangle = \epsilon_n(\mathbf{R})|n(\mathbf{R})\rangle$, 是量子系统的本征态。在三维空间中, 对于一个封闭路径, 利用斯托克斯定理, 可以将贝利相位写为

$$\gamma_n(C) = \oint_C \mathcal{A}_n(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R} = \iint_{S(C)} [\nabla_{\mathbf{R}} \times \mathcal{A}_n(\mathbf{R})] \cdot d\mathbf{S} \quad (9)$$

式中, $S(C)$ 表示路径 C 所围成的曲面, 而贝利曲率就是面积分中的被积函数

$$\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathcal{A}_n(\mathbf{R}) \quad (10)$$

值得注意的是, 贝利联络是依赖于规范选取的, 如果对基函数做规范变换 $|n(\mathbf{R})\rangle \rightarrow e^{i\zeta(\mathbf{R})}|n(\mathbf{R})\rangle$, 那么贝利联络会变为 $\mathcal{A}_n(\mathbf{R}) \rightarrow \mathcal{A}_n(\mathbf{R}) - \nabla_{\mathbf{R}}\zeta(\mathbf{R})$ 。因此, 可以得到系统因绝热演化累积的相位改变量为 $\zeta(\mathbf{R}(t_0)) - \zeta(\mathbf{R}(t))$; 长期以来, 人们认为这种由波函数在绝热演化过程中积累的相位因子在物理上是没有意义的, 似乎总可以通过规范变换使得该相位变为 0^[56,77-79]。直至 1984 年 BERRY M V 指出^[80], 在该参数空间中, 只有 $\mathbf{R}(t)$ 的路径保持开放时, 相位因子是可以规范变换消除的; 但如果路径封闭, 即返回到起始点 $\mathbf{R}(t_0)$, 这就意味着 $\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}(t_0)$ 。此时再进行规范变换, 那么 $\zeta(\mathbf{R}(t_0)) - \zeta(\mathbf{R}(t))$ 必须等于 0 或者 2π 的整数倍, 那么累积的相位变化是规范不变的, 因此呈现一个物理可观测量。贝利曲率与晶格对称性有紧密的联系。倘若系统具有中心反演对称性, 那么 $\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) = \boldsymbol{\Omega}_n(-\mathbf{k})$; 倘若晶格具有时间反演对称性, 则 $\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) = -\boldsymbol{\Omega}_n(-\mathbf{k})$; 倘若晶格同时具有中心对称性和时间反演对称性, 那么 $\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) = 0$ 。如果贝利曲率不为 0, 那么在无磁场的情况下, 被电场驱动的波包将会获得一个额外的速度分量, 即反常速度^[77]

$$\mathbf{v}_n = -\dot{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) = \frac{e}{\hbar} \mathbf{F}(t) \times \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) \quad (11)$$

在不考虑磁场的情况下, 反常速度与电场正交。几乎所有的物理和化学过程都受到选择定则的支配, 而选择定则是对称原理的直接体现^[81]。贝利曲率对固体性质的影响, 本质上也是对称原理的直接体现。纯奇次谐波是中心反演对称体系和具有 C_2 对称性的驱动光相互作用的结果^[82]。固体中空间反演对称破缺导致 Berry 曲率在动量空间中不再是偶函数^[77], 这是固体中垂直于激光极化方向上偶次谐波辐射的可能原因之一^[25]。此外, 空间对称性的破缺也可能导致平行方向上偶次谐波出现, 这是由于非中心反演对称的体系中位移矢量的作用^[83]。

如上文所述, LIU H 等认为贝利曲率导致的反常速度分量是 MoS_2 产生垂直于激光偏振方向的偶次谐波信号的原因^[25]。而 LUUTT 等在后续的实验通过高次谐波信号成功重构了 SiO_2 的贝利曲率^[50], 如图 9(b) 所示。为了重构贝利曲率, 他们将晶体定向到 Γ -M 方向, 并且线偏激光的偏振方向与之平行, 此时, 只能在垂直于该方向上探测到偶次谐波信号, 他们对该方向上的偶次谐波信号进行了充分地测量, 如图 9(a) 所示, 每个光谱是在相同的实验条件下四次测量的平均值, 图 9(a) 中的图例为晶体内峰值电场强度的估计值, 范围为 $(0.54 \sim 0.83) \times 10^8 \text{ V/cm}$ 或 $(1.1 \sim 2.7) \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 。基于固体高次谐波的带内辐射机制, 通过贝利曲率做傅里叶变换后得到的系数与偶次谐波信号的关系, 他们重构出了 SiO_2 第一条导带的贝利曲率, 并和第

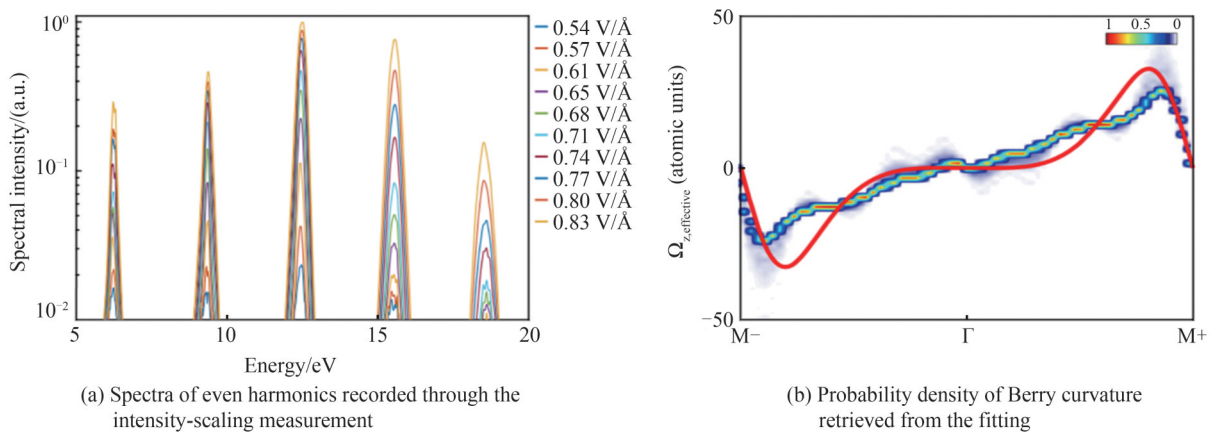


图 9 单晶 SiO_2 (α -quartz) 贝利曲率的重构^[50]
Fig.9 Retrieval of Berry curvature in single-crystal α -quartz^[50]

一性原理计算得到的结果相比较,两者在数值上近乎一致。

通过对几何相位或布里渊区内贝里曲率的积分可以得到布洛赫带的拓扑不变量。布洛赫带的几何和拓扑性质丰富了在电磁场驱动下电子运动的物理现象,而高次谐波为探索贝里曲率和贝里相位提供了全新的手段。

2.2.4 退相干和弛豫过程

在基于密度矩阵的理论框架下,载流子的相互作用主要包括与声子的相互作用、与光子的相互作用、载流子之间的相互作用等,这些相互作用引起了相位相干和弛豫,并影响着非平衡动力学过程。对于光激发系统,在求解密度矩阵的过程中,各个态上的分布概率并不是静态的,而是存在弛豫的过程,由此引起求解混合态密度矩阵演化方程的困难。一方面为了更好地反映实验结果,另一方面为了让求解过程比较简便,我们往往会引入两个参量来描述系统的弛豫过程,即布居弛豫时间 T_1 和相位退相干时间 T_2 。在研究半导体体系中弛豫现象的实验中,测量得到的退相时间 T_2 从几十飞秒到数百飞秒不等^[84-86]。但是,将理论计算结果与固体中高次谐波实验数据进行比较^[13,15-16,21],结果表明,往往需要选择很短的退相时间 $T_2 \sim 1 \sim 3$ fs,才能去除一些非谐波信号对高次谐波谱的影响。诸多理论工作都对退相干过程进行了讨论^[22,87-90]。2016年,GARG M等采用含Hartree-Fock项的半导体Bloch方程模拟SiO₂高次谐波的信号并与实验的结果相比较^[22],结果表明,有电子-电子相互作用时的带间极化明显小于单电子近似时的极化,说明了电子-电子相互作用在带间相干衰减中的重要作用。DU T等基于含时薛定谔方程引入声子和电子的相互作用,探讨了声子对退相干时间的影响^[89]。有相关的理论研究认为,传播效应也会影响退相干过程^[91]。然而,在少周期的强激光脉冲与固体相互作用的过程中,超快的退相时间是否有物理意义,以及如何平衡计算的复杂性和理论描述的完整性,仍然有许多问题亟待解决。

2.3 计算方法

随着固体高次谐波实验的快速进展,许多优秀的理论工作^[15,23,35,38-39,52,58-59,62,65,68-69,73-74,76,92-116]接连涌现。基于含时薛定谔方程^[23,52,69,71,88-89,96,99-103,117-119]、半导体Bloch方程^[15,22,35,38-39,62,68,73,93,97-98,105-107,110,112,120]、含时密度泛函理论^[87,94-95,113,115,121-125]的数值方法被广泛应用于固体高次谐波的模拟研究。理论计算不仅仅在探索固体高次谐波的内在机制上有许多突破,在预测新的实验现象、新奇材料的非线性光学响应^[125-127]和更多物理问题如电声子耦合^[89,128]、强关联体系^[129]、拓扑相变^[83,94,130-131]等方面也有广泛的应用。

2.3.1 含时薛定谔方程

含时薛定谔方程(Time-Dependent Schrödinger Equation, TDSE)一直被广泛用于描述激光与物质相互作用的系统。在偶极近似和单电子近似的基础上,采用原子单位制,含时薛定谔方程一般可以写作

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (12)$$

式中, $\hat{H}(t)$ 是包含激光场含时演化的哈密顿量。早在1992年,PLAJA L等^[52]就通过求解Bloch基组下的TDSE计算了Si的高次谐波信号。许多理论研究者通过求解TDSE对固体高次谐波的产生机制进行了深入的探讨。

基于Bloch基组和Houston基组,WU M等^[69]通过求解速度规范下的TDSE得到固体高次谐波谱的多平台结构。图10(a)为一维周期性有效势下单电子的能带结构,他们通过计算包含全部51条能带的高次谐波谱和只包含第4、5两条能带的高次谐波谱并进行比较,如图10(b)所示,发现初级平台来源于价带和较低的导带,而二级平台来源于更高导带的贡献。随后,他们^[23]采用TDSE方法成功模拟并解释了固体Ar的高次谐波实验结果。2017年,LIU L等^[132]通过求解TDSE,研究了不同实空间产生的高次谐波的相干现象。2016年,LI L等^[100]采用二维的Kronig-Penney势,通过求解TDSE研究了近红外激光场中二维准周期性结构的电离和高次谐波产生过程,发现光电子动量谱明显受二维准周期势的控制。2018年,通过与一维情况比较,JIN J等^[101]发现由于二维能带结构中存在许多交叉点,特别是能量更高的导带可以通过这些交叉点逐步激发,谐波的总贡献是由不同导带簇之间混合跃迁到价带得到的。

近年来,BIAN X等还利用TDSE计算了水分子链^[117]和准晶的高次谐波谱^[118]。WANG G等^[90]在TDSE的哈密顿量中引入了虚势来描述固体高次谐波产生过程中的退相过程,并与实验和求解半导体布洛赫方程的结果相比较,验证了该非厄米的哈密顿量的有效性。最近,DU T等^[89]利用晶格振动模型探究了电

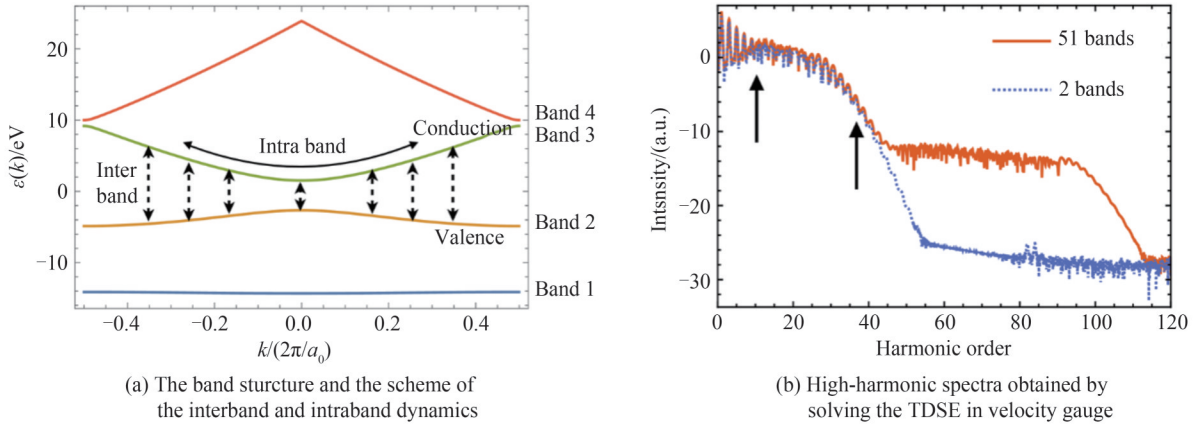


图10 能带模型和 Bloch 基组下求解速度规范的 TDSE 得到的高次谐波谱^[69]
 Fig.10 Band structure and high-harmonic spectra calculated by solving the TDSE in velocity gauge^[69]

子-声子散射对高次谐波谱的影响,并估算了电子-声子散射的时间尺度。虽然 TDSE 计算仅考虑模型体系,但是能非常直观地阐明物理图像。

2.3.2 半导体布洛赫方程和密度矩阵方程

强激光与半导体相互作用的动力学可以用固体能带理论描述。近年来,半导体布洛赫方程(Semiconductor Bloch Equations, SBE)模型已被成功地用于研究固体中谐波发射和电流的性质。本节中介绍 SBE 方法及其在固体高次谐波研究中的改进。基于 Bloch 基组的长度规范和 Houston 基组的速度规范下的半导体布洛赫方程分别如(13)和(14)式所示。

$$i\partial_t \rho_{nm}^k = \left[\epsilon_m^k - \epsilon_n^k - \frac{i(1 - \delta_{mn})}{T_2} \right] \rho_{nm}^k - E(t) \cdot \sum_m [d_{m'n}^k \rho_{m'm}^k - d_{mm'}^k \rho_{nm'}^k] + E(t) \cdot \nabla_k \rho_{nm}^k \quad (13)$$

$$i\partial_t \rho_{nm}^{k(t)} = \left[\epsilon_m^{k(t)} - \epsilon_n^{k(t)} - \frac{i(1 - \delta_{mn})}{T_2} \right] \rho_{nm}^{k(t)} - E(t) \cdot \sum_m [d_{m'n}^{k(t)} \rho_{m'm}^{k(t)} - d_{mm'}^{k(t)} \rho_{nm'}^{k(t)}] \quad (14)$$

基于两能带 SBE, GOLDE D 等^[68,133]研究了在超短强激光脉冲和太赫兹场激发下半导体纳米结构的发射辐射。他们发现带内加速显著地改变了带间极化的动力学,导致了高阶极化的强烈增强。密度矩阵方程(Density Matrix Equations, DME)和半导体布洛赫方程系出同源。VAMPA G 等^[73]利用两能带模型的 DME 分析了 ZnO 体系的带间极化和带内电流,其中带间机制和带内机制占主导的高次谐波频谱范围不同,平台区的谐波产生主要来自于带间机制,最小带隙以下的谐波来源于带内机制。此外 VAMPA G 还发现了带内和带间机制下的高次谐波表现出不同的波长依赖,中红外波长驱动下带间机制占主导作用,远红外驱动下主要是带内机制贡献了高次谐波。VAMPA G 等通过^[35]双色激光场驱动产生高次谐波,证明了利用高次谐波重构固体能带结构的可行性。在接下来的理论工作中,SBE 也从两能带模型拓展到多能带模型,并在实验和理论上证实,每对能带之间不同激发路径的量子干涉是重要的,因此可产生偶次谐波辐射^[15,92,98]。

伴随着量子力学和原子分子光谱学的发展,电子态(能级)之间的跃迁过程可以在几率波的理论框架下用跃迁偶极矩来描述,跃迁偶极矩对应着量子态之间的激发或者辐射过程。SBE 中的跃迁偶极矩及其相位的重要性也被多次探讨。YU C 等^[105]改进了 SBE 模型,并利用第一性原理计算出 SiO₂ 的真实偶极矩进行了模拟,发现价带和导带间的偶极矩幅值和形状在谐波发射中起着重要作用。由于量子力学中的波函数是复数,需仔细考虑跃迁偶极矩的相位与幅值才能合理解释跃迁相关的光学性质及动力学。2017 年,JIANG S 等^[106]发展了引入跃迁偶极矩相位的 SBE 模型,并针对石墨烯的跃迁偶极矩相位进行讨论,指出偶次谐波信号的产生和跃迁偶极矩相位、晶体对称性之间联系紧密。2018 年,JIANG S 等^[108]通过对 ZnO 晶体取向依赖的高次谐波模拟,与实验进行对比,发现跃迁偶极矩相位是反映物质结构及电子结构对称性的关键物理量,阐明了跃迁偶极矩相位对偶次谐波产生的重要意义。近年来,理论研究者针对半导体布洛赫方程的规范不变性进行了讨论^[107,134-135]。由于 SBE 的计算需要本征能带、跃迁矩阵元等信息作为输入信息,第一性原理计算往往会随 k 变化的随机相位因子 $\exp(i\varphi_n^k)$,我们称此规范为任意规范,不同的规范选择也导致了不同的跃迁偶极矩阵元。然而规范不变

性告诉我们,不论选择何种 Bloch 波函数的相位进行数值计算,我们都应该获得相同的结果。SBE 可通过 TDSE 严格推导得到,是规范不变的,而由于早期的 SBE 在计算跃迁矩阵元时忽略了贝利联络,导致计算结果受到规范变化的影响^[134-135]。因此,贝利联络和易于进行数值计算的规范被提出,并应用于 SBE 模拟。

在前人工作的基础上,2022 年 QIAN C 等^[83]基于 Houston 基组下的 SBE 模型,在鞍点方程中发现位移矢量 $\mathbf{R}_{cv}^k = \mathbf{d}_{cc}^k - \mathbf{d}_{vv}^k - \nabla_k \phi_{cv}^k$ 将贝利联络 (\mathbf{d}_{cc}^k 和 \mathbf{d}_{vv}^k 分别为导带和价带的贝利联络)和跃迁偶极矩相位 (ϕ_{cv}^k) 结合在一起构成一个具有完善物理意义的规范不变量。如图 11 所示,在波形虚线中用蓝色和红色点分别标记实空间中导带和价带的电荷中心,在非中心反演对称的体系中,不同能带的电荷中心存在偏移。除了能量的变化外,电子-空穴在实空间中的位置也随着激光场 $E(t)$ 的振荡而变化。在空间反演对称破缺的晶体材料中,当电子经历非绝热跃迁时,可用位移矢量来描述光激发电子和空穴的实空间位移。他们首次揭示了强激光场下位移矢量在电子隧穿过程中的重要作用。由于位移矢量的存在,激光场中电子隧穿时遇到的势垒将发生变化,辐射光子的能量将受到外加光场和位移矢量的联合调制。因此,激光场的反向导致不一致的物理过程,谐波每半个光学周期产生一次相同辐射的规律被打破,这是非中心对称体系下偶次谐波产生的重要物理机制。此外,位移矢量还包含相关波函数的拓扑性质,考虑位移矢量的高次谐波辐射能够直接反映非中心对称拓扑绝缘体相变时的能带反转现象。在 Kane-Mele 模型和真实材料 BiTeI 中,均发现在拓扑相变过程中,当发生能带反转时,位移矢量亦会反向。在振荡强激光驱动下,位移矢量的反向导致时域上完全相反的高次谐波辐射。利用该时域上的谐波特性,有望实现对非中心对称拓扑绝缘体的能带反转性质的全光探测,为探测非中心反演对称材料的拓扑相变提供了新途径。

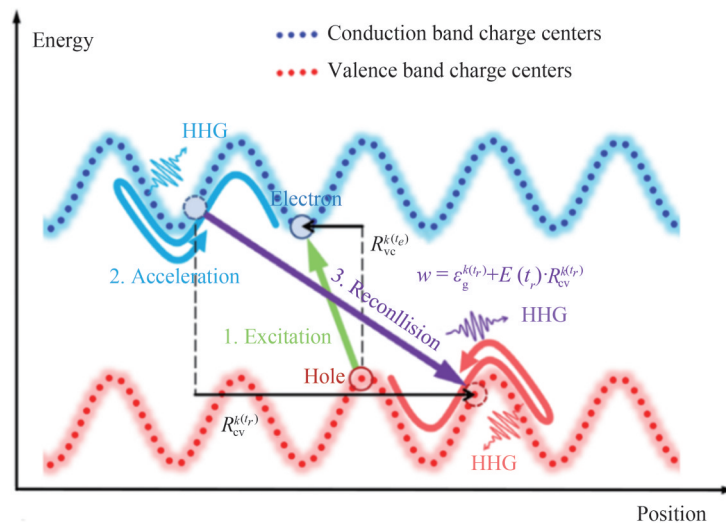


图 11 非中心对称系统高次谐波辐射的实空间表示^[83]

Fig.11 Real-space representation for HHG from noncentro symmetric systems^[83]

SBE 和 DME 是模拟固体高次谐波的重要理论工具,可以直观描述真实材料的高次谐波产生过程。该理论框架有待进一步完善,例如:如何引入激子、声子等准粒子与载流子的相互作用等。

2.3.3 含时密度泛函理论

含时密度泛函理论(Time-Dependent Density Function Theory, TDDFT)是一种基于求解含时 Kohn-Sham 方程,在实空间实时模拟材料电子结构的第一性原理计算方法。通过求解含时 Kohn-Sham 方程的数值积分可以获得体系的电子密度,模拟分子和凝聚态体系的非绝热演化过程,并且能够在微扰和非微扰范围内得到电子波函数在时域上的演化动力学。已有许多理论研究者采用 TDDFT 计算方法,研究了激光诱导固体高次谐波^{[[94-95, 113, 115, 136]}和电流^[114, 137]的微观起源。

TANCOGNE-DEJEAN N 利用^[138]TDDFT 结合自洽 Hubbard U 方法,证明动态调制 U 值在描述 NiO 高次谐波产生中的重要性。FLOSS I 等^[136]则结合 TDDFT 模型和多能带 SBE 模型,对固体高次谐波进行了从头算多尺度模拟,发现传播效应和场的非均匀性对谐波谱的影响,他们还在后续的工作中引入退相干

效应^[87]。近年来, QIN R 和 CHEN Z 等利用 TDDFT 计算了硅烯^[126]、黑磷^[125]、石墨烯/hBN 异质结^[122]等体系的高次谐波, 利用高次谐波信号结合 TDDFT 探测晶体结构的手性^[139]、硅的结构相变^[123]等。2018 年, BAUER D 等^[94]利用 TDDFT 研究了有限长一维周期性模型的两种拓扑相, 发现拓扑边缘态引起高次谐波谱明显的相干增强效应, 该工作首次将强场物理与拓扑凝聚态物理相结合。

2018 年, TANGO-COGNE-DEJEAN N 等^[140]以单层 h-BN 为例, 采用 TDDFT 计算, 理论上提出了二维材料的类原子(atomic-like)谐波。基于材料电子的“电离-加速-复合”三步过程, 类似于原子体系的高次谐波机制, 斜入射的飞秒强激光驱动材料的价带电子电离到表面外的真空区域, 随电场加速运动, 当激光电场反向后, 电子与母体材料复合, 释放高能光子, 该固体谐波方案的截止能量约 80 eV 并满足 $E_{\text{cutoff}} = E_w + 3.17 U_p$ (E_w 为材料的功函数), 如图 12(a)、(c) 所示。在类原子谐波基础上, 2020 年 YU C 等^[127]发现双层、多层纳米结构中的电子背散射可大大拓展高次谐波的截止能量, 如图 12(b)、(d) 所示。他们在 TDDFT 的数值实验基础上发展了半经典理论模型, 提出了基于材料电子“电离-背散射-加速-复合”的新机制。该新机制的谐波截止能量 (> 200 eV) 突破了 $E_w + 3.17 U_p$ 的限制, 且不依赖于堆垛方式和材料种类, 并可利用更多层的纳米结构阵列进一步提高谐波效率, 相比分子体系更优越、更易实现且具有普适性, 为极紫外、软 X 射线等先进光源提供了新的理论方案。尽管 TDDFT 对计算资源要求很高, 该方法将成为模拟高次谐波和强场超快物理过程最有效的工具之一。

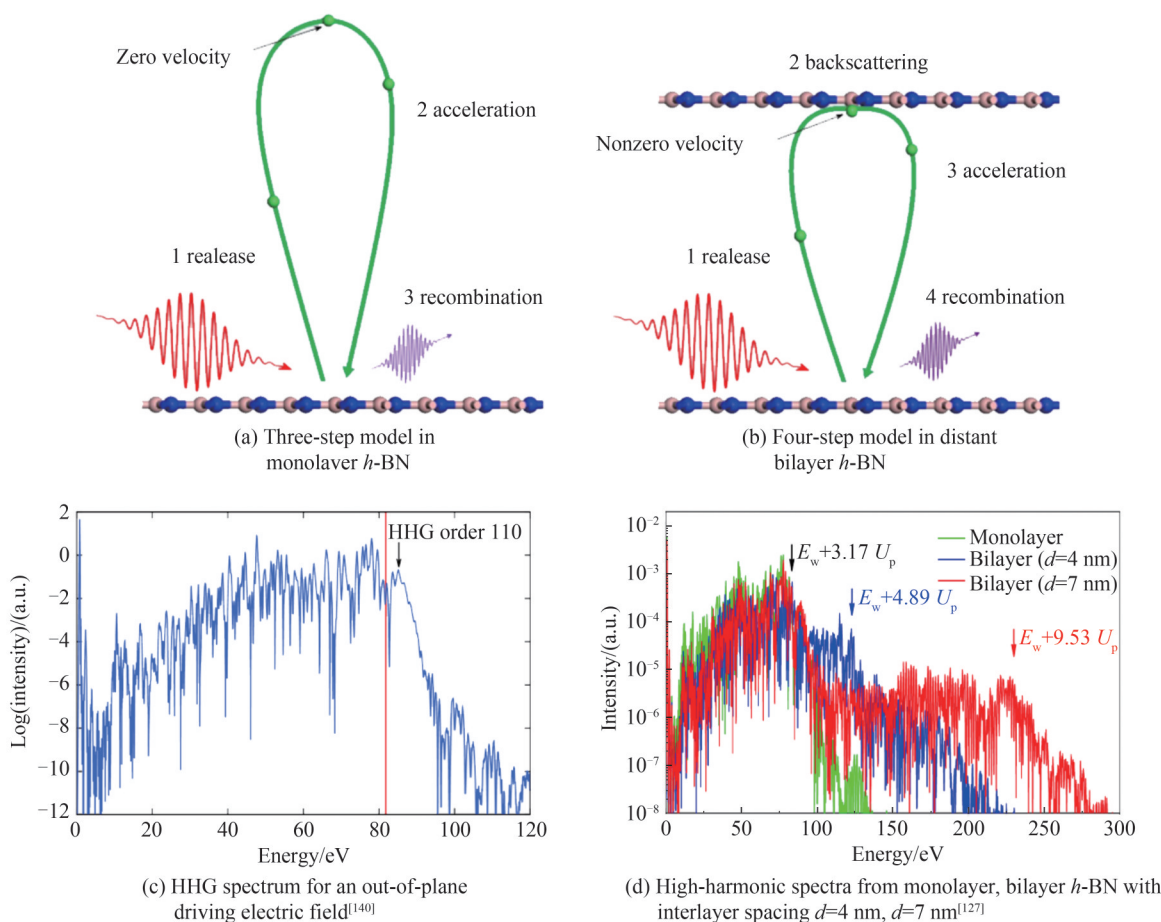


图 12 单层 h-BN 的三步模型^[140]、双层 h-BN 的四步模型及相应的高次谐波谱^[127]

Fig.12 Three-step model for monolayer h-BN^[140] and four-step model for distant bilayer h-BN, and corresponding high-order harmonics spectra^[127]

3 总结与展望

由于固体中原子排列密集, 在相同驱动激光条件下固体高次谐波的产生效率相比气体介质高很多。然而, 固体靶材因损伤阈值的影响, 所使用激光的输入功率将严重受限, 因此寻找高损伤阈值的固体靶材或者

通过改性提高材料的损伤阈值是获得更高能量的固体高次谐波的可行方案。同时,固体高次谐波对于晶体的厚度很敏感,谐波穿过晶体时容易相位失配以及可能被吸收,未来需进一步考虑传播效应、材料本身的光学吸收性质对高次谐波辐射的影响。

固体高次谐波研究作为一个凝聚态物理与强场激光物理交叉的研究方向,正在快速发展并取得新的突破。通过对固体高次谐波空间分布和时间分布的精密测量,能以高时空分辨率反映晶体的结构信息^[21,35,50]。虽然目前利用高次谐波重构晶体的能带结构^[21,35]、贝利曲率^[50]等方法仅适用于最低的导带和最高的价带,但是高次谐波信号中仍然有许多信息等待我们去发掘,这为研究者们探索物质的性质提供了非常有潜力的光学方案。固体高次谐波谱也为探索固体中各种准粒子的相互作用提供了有效的手段,在MoS₂实验^[25]中单层材料相比于块体材料更高的谐波效率以及固态稀有气体实验中第二平台出现时对应的能量^[23],都体现了准粒子之间的相互作用以及多体效应与高次谐波信号之间的关系。尽管理论上还有许多困难需要克服,但高次谐波光谱将成为物质内部相互作用和相关非平衡态动力学研究的一种重要技术。

除此以外,固态高次谐波在新型紧凑光源方面拥有良好前景。各种纳米结构^[19,28-29]的高次谐波实验表明,结合电子工程和纳米工程技术,从人工超材料或超结构角度出发,有望实现对高次谐波空间和相位上的调控,为获取强度更高、单光子能量更高的新型光源提供新的思路。

高次谐波的研究,从原子的“三步模型”^[7]到晶体的“三步模型”^[11,58-59],如今推广到晶体的类原子谐波及层状纳米结构的“四步模型”^[127,140],乃至具有转动周期性结构的类固体谐波^[141]等等。固体高次谐波的研究范围正在逐渐扩大,并与其他领域结合、发展,将展现长久的生命力和巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] RIVERA N, KAMINER I. Light-matter interactions with photonic quasiparticles[J]. *Nature Reviews Physics*, 2020, 2(10): 538-561.
- [2] MAIMAN T H. Stimulated optical radiation in ruby[J]. *Nature*, 1960, 187(4736): 493-494.
- [3] SALAMIN Y, HU S, HATSAGORTSYAN K, et al. Relativistic high-power laser-matter interactions[J]. *Physics Reports*, 2006, 427(2-3): 41-155.
- [4] FRANKEN P A, HILL A E, PETERS C W, et al. Generation of optical harmonics[J]. *Physical Review Letters*, 1961, 7(4): 118-119.
- [5] MCPHERSON A, GIBSON G, JARA H, 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.
- [6] KRAUSE J L, SCHAFFER K J, KULANDER K C. High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime[J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(24): 3535-3538.
- [7] CORKUM P B. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71(13): 1994-1997.
- [8] GANEEV R A. Why plasma harmonics?[J]. *Quantum Electronics*, 2015, 45(9): 785-796.
- [9] XU Xinrong, ZHONG Conglin, ZHANG Yi, et al. Research progress of high-order harmonics and attosecond radiation driven by interaction between intense lasers and plasma[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(8): 084206.
徐新荣, 仲丛林, 张钰, 等. 强激光等离子体相互作用驱动高次谐波与阿秒辐射研究进展[J]. *物理学报*, 2021, 70(8): 084206.
- [10] TEUBNER U, GIBBON P. High-order harmonics from laser-irradiated plasma surfaces[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(2): 445-479.
- [11] GHIMIRE S, REIS D A. High-harmonic generation from solids[J]. *Nature Physics*, 2019, 15(1): 10-16.
- [12] CHIN A H, CALDERÓN O G, KONO J. Extreme midinfrared nonlinear optics in semiconductors[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(15): 3292-3295.
- [13] GHIMIRE S, DICHIARA A D, SISTRUNK E, et al. Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal[J]. *Nature Physics*, 2011, 7(2): 138-141.
- [14] GOULIELMAKIS E, BRABEC T. High harmonic generation in condensed matter[J]. *Nature Photonics*, 2022, 16: 411-421.
- [15] SCHUBERT O, HOHENLEUTNER M, LANGER F, et al. Sub-cycle control of terahertz high-harmonic generation by dynamical Bloch oscillations[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(2): 119-123.
- [16] VAMPA G, HAMMOND T J, THIRÉ N, et al. Linking high harmonics from gases and solids[J]. *Nature*, 2015, 522(7557): 462-464.
- [17] YOU Y S, REIS D A, GHIMIRE S. Anisotropic high-harmonic generation in bulk crystals[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(4): 345-349.

- [18] VAMPA G, LU J, YOU Y S, et al. Attosecond synchronization of extreme ultraviolet high harmonics from crystals[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2020, 53(14): 144003.
- [19] VAMPA G, GHAMSARI B G, SIADAT MOUSAVI S, et al. Plasmon-enhanced high-harmonic generation from silicon[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(7): 659-662.
- [20] HAN S, ORTMANN L, KIM H, et al. Extraction of higher-order nonlinear electronic response in solids using high harmonic generation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3272.
- [21] LUU T T, GARG M, KRUCHININ S YU, et al. Extreme ultraviolet high-harmonic spectroscopy of solids[J]. *Nature*, 2015, 521(7553): 498-502.
- [22] GARG M, ZHAN M, LUU T T, et al. Multi-petahertz electronic metrology[J]. *Nature*, 2016, 538(7625): 359-363.
- [23] NDABASHIMIYE G, GHIMIRE S, WU M, et al. Solid-state harmonics beyond the atomic limit[J]. *Nature*, 2016, 534(7608): 520-523.
- [24] YOSHIKAWA N, TAMAYA T, TANAKA K. High-harmonic generation in graphene enhanced by elliptically polarized light excitation[J]. *Science*, 2017, 356(6339): 736-738.
- [25] LIU H, LI Y, YOU Y S, et al. High-harmonic generation from an atomically thin semiconductor[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(3): 262-265.
- [26] HAFEZ H A, KOVALEV S, CDEINERT J, et al. Extremely efficient terahertz high-harmonic generation in graphene by hot Dirac fermions[J]. *Nature*, 2018, 561(7724): 507-511.
- [27] YOSHIKAWA N, NAGAI K, UCHIDA K, et al. Interband resonant high-harmonic generation by valley polarized electron-hole pairs[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3709.
- [28] HAN S, KIM H, KIM Y W, et al. High-harmonic generation by field enhanced femtosecond pulses in metal-sapphire nanostructure[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 13105.
- [29] SIVIS M, TAUCER M, VAMPA G, et al. Tailored semiconductors for high-harmonic optoelectronics[J]. *Science*, 2017, 357(6348): 303-306.
- [30] YOU Y S, YIN Y, WU Y, et al. High-harmonic generation in amorphous solids[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 724.
- [31] NEFEDOVA V E, FRÖHLICH S, NAVARRETE F, et al. Enhanced extreme ultraviolet high-harmonic generation from chromium-doped magnesium oxide[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(20): 201103.
- [32] BAI Y, FEI F, WANG S, et al. High-harmonic generation from topological surface states[J]. *Nature Physics*, 2021, 17(3): 311-315.
- [33] SCHMID C P, WEIGL L, GRÖSSING P, et al. Tunable non-integer high-harmonic generation in a topological insulator[J]. *Nature*, 2021, 593(7859): 385-390.
- [34] GARG M, KIM H Y, GOULIELMAKIS E. Ultimate waveform reproducibility of extreme-ultraviolet pulses by high-harmonic generation in quartz[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(5): 291-296.
- [35] VAMPA G, HAMMOND T J, THIRÉ N, et al. All-optical reconstruction of crystal band structure[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(19): 193603.
- [36] UZAN A J, ORENSTEIN G, JIMÉNEZ-GALÁN Á, et al. Attosecond spectral singularities in solid-state high-harmonic generation[J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(3): 183-187.
- [37] CHACÓN A, KIM D, ZHU W, et al. Circular dichroism in higher-order harmonic generation: Heralding topological phases and transitions in Chern insulators[J]. *Physical Review B*, 2020, 102(13): 134115.
- [38] HOHENLEUTNER M, LANGER F, SCHUBERT O, et al. Real-time observation of interfering crystal electrons in high-harmonic generation[J]. *Nature*, 2015, 523(7562): 572-575.
- [39] LANGER F, HOHENLEUTNER M, SCHMID C P, et al. Lightwave-driven quasiparticle collisions on a subcycle timescale[J]. *Nature*, 2016, 533(7602): 225-229.
- [40] WANG Z, PARK H, LAI Y H, et al. The roles of photo-carrier doping and driving wavelength in high harmonic generation from a semiconductor[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1686.
- [41] SCHLAEPFER F, LUCCHINI M, SATO S A, et al. Attosecond optical-field-enhanced carrier injection into the GaAs conduction band[J]. *Nature Physics*, 2018, 14(6): 560-564.
- [42] YANG Y, LU J, MANJAVACAS A, et al. High-harmonic generation from an epsilon-near-zero material[J]. *Nature Physics*, 2019, 15(10): 1022-1026.
- [43] LIU H, GUO C, VAMPA G, et al. Enhanced high-harmonic generation from an all-dielectric metasurface[J]. *Nature Physics*, 2018, 14(10): 1006-1010.
- [44] SILVA R E F, BLINOV I V, RUBTSOV A N, et al. High harmonic imaging of ultrafast many-body dynamics in strongly correlated systems[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(5): 266-270.
- [45] BAYKUSHEVA D, CHACÓN A, KIM D, et al. Strong-field physics in three-dimensional topological insulators[J]. *Physical Review A*, 2021, 103(2): 023101.

- [46] BAYKUSHEVA D, CHACÓN A, LU J, et al. All-optical probe of three-dimensional topological insulators based on high-harmonic generation by circularly polarized laser fields[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(21): 8970–8978.
- [47] BAKER S, ROBINSON J S, HAWORTH C A, et al. Probing proton dynamics in molecules on an attosecond time scale [J]. *Science*, 2006, 312(5772): 424–427.
- [48] HAESSLER S, CAILLAT J, BOUTU W, et al. Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets[J]. *Nature Physics*, 2010, 6(3): 200–206.
- [49] LANIN A A, STEPANOV E A, FEDOTOV A B, et al. Mapping the electron band structure by intraband high-harmonic generation in solids[J]. *Optica*, 2017, 4(5): 516.
- [50] LUU T T, WÖRNER H J. Measurement of the Berry curvature of solids using high-harmonic spectroscopy[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 916.
- [51] LAKHOTIA H, KIM H Y, ZHAN M, et al. Laser picoscopy of valence electrons in solids[J]. *Nature*, 2020, 583(7814): 55–59.
- [52] PLAJA L, ROSO-FRANCO L. High-order harmonic generation in a crystalline solid[J]. *Physical Review B*, 1992, 45(15): 8334–8341.
- [53] KELDYSH L V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave[J]. *Sov. Phys. JETP*, 1965, 20(5): 1307–1314.
- [54] REISS H R. Effect of an intense electromagnetic field on a weakly bound system[J]. *Physical Review A*, 1980, 22(5): 1786–1813.
- [55] LEWENSTEIN M, BALCOU PH, IVANOV M YU, et al. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields[J]. *Physical Review A*, 1994, 49(3): 2117–2132.
- [56] KRUCHININ S YU, KRAUSZ F, YAKOVLEV V S. Colloquium: Strong-field phenomena in periodic systems[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2018, 90(2): 021002.
- [57] IVANOV M Y, SPANNER M, SMIRNOVA O. Anatomy of strong field ionization[J]. *Journal of Modern Optics*, 2005, 52(2–3): 165–184.
- [58] HIGUCHI T, STOCKMAN M I, HOMMELHOFF P. Strong-field perspective on high-harmonic radiation from bulk solids[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(21): 213901.
- [59] OSIKA E N, CHACÓN A, ORTMANN L, et al. Wannier–Bloch approach to localization in high-harmonics generation in solids[J]. *Physical Review X*, 2017, 7(2): 021017.
- [60] ZENER C. A theory of the electrical breakdown of solid dielectrics[J]. *Proceedings of the Royal Society*, 1934, 145(855): 523–529.
- [61] HOUSTON W V. Acceleration of electrons in a crystal lattice[J]. *Physical Review*, 1940, 57(3): 184–186.
- [62] VAMPA G, BRABEC T. Merge of high harmonic generation from gases and solids and its implications for attosecond science[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2017, 50(8): 083001.
- [63] FU S, FENG Y, LI J, et al. Recollision dynamics analysis of high-order harmonic generation in solids[J]. *Physical Review A*, 2020, 101(2): 023402.
- [64] LI L, LAN P, ZHU X, et al. Reciprocal-space-trajectory perspective on high-harmonic generation in solids[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(19): 193901.
- [65] SONG X, YANG S, ZUO R, et al. Enhanced high-order harmonic generation in semiconductors by excitation with multicolor pulses[J]. *Physical Review A*, 2020, 101(3): 033410.
- [66] YUE L, GAARDE M B. Imperfect recollisions in high-harmonic generation in solids[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(15): 153204.
- [67] YUE L, GAARDE M B. Expanded view of electron-hole recollisions in solid-state high-order harmonic generation: Full-Brillouin-zone tunneling and imperfect recollisions[J]. *Physical Review A*, 2021, 103(6): 063105.
- [68] GOLDE D, MEIER T, KOCH S W. High harmonics generated in semiconductor nanostructures by the coupled dynamics of optical inter- and intraband excitations[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(7): 075330.
- [69] WU M, GHIMIRE S, REIS D A, et al. High-harmonic generation from Bloch electrons in solids[J]. *Physical Review A*, 2015, 91(4): 043839.
- [70] GHIMIRE S, DICHIARA A D, SISTRUNK E, et al. Generation and propagation of high-order harmonics in crystals [J]. *Physical Review A*, 2012, 85(4): 043836.
- [71] WU M, BROWNE D A, SCHAFFER K J, et al. Multilevel perspective on high-order harmonic generation in solids[J]. *Physical Review A*, 2016, 94(6): 063403.
- [72] BLOCH F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern[J]. *Zeitschrift Für Physik*, 1929, 52(7): 555–600.
- [73] VAMPA G, MCDONALD C R, ORLANDO G, et al. Theoretical analysis of high-harmonic generation in solids[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(7): 073901.
- [74] IKEMACHI T, SHINOHARA Y, SATO T, et al. Trajectory analysis of high-order-harmonic generation from periodic crystals[J]. *Physical Review A*, 2017, 95(4): 043416.

- [75] DU T, BIAN X. Quasi-classical analysis of the dynamics of the high-order harmonic generation from solids: erratum[J]. *Optics Express*, 2017, 25(7): 7731.
- [76] HAWKINS P G, IVANOV M YU, YAKOVLEV V S. Effect of multiple conduction bands on high-harmonic emission from dielectrics[J]. *Physical Review A*, 2015, 91(1): 013405.
- [77] XIAO D, CHANG M, NIU Q. Berry phase effects on electronic properties[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(3): 1959-2007.
- [78] YUE L, GAARDE M B. Introduction to theory of high-harmonic generation in solids: tutorial[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2022, 39(2): 535.
- [79] VANDERBILT D. Berry phases in electronic structure theory: electric polarization, orbital magnetization and topological insulators[M]. Cambridge University Press, 2018.
- [80] BERRY M V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes[J]. *Proceedings of the Royal Society*, 1984, 392: 45-57.
- [81] DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G, JORIO A. Group theory: application to the physics of condensed matter [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- [82] NEUFELD O, PODOLSKY D, COHEN O. Floquet group theory and its application to selection rules in harmonic generation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 405.
- [83] QIAN C, YU C, JIANG S, et al. Role of shift vector in high-harmonic generation from noncentrosymmetric topological insulators under strong laser fields[J]. *Physical Review X*, 2022, 12(2): 021030.
- [84] OUDAR J L, HULIN D, MIGUS A, et al. Subpicosecond spectral hole burning due to nonthermalized photoexcited carriers in GaAs[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(19): 2074-2077.
- [85] BECKER W, LIU X, HO P J, et al. Theories of photoelectron correlation in laser-driven multiple atomic ionization[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2012, 84(3): 1011-1043.
- [86] PRABHU S S, RALPH S E, MELLOCH M R, et al. Carrier dynamics of low-temperature-grown GaAs observed via THz spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(18): 2419-2421.
- [87] FLOSS I, LEMELL C, YABANA K, et al. Incorporating decoherence into solid-state time-dependent density functional theory[J]. *Physical Review B*, 2019, 99(22): 224301.
- [88] DU T. Probing the dephasing time of crystals via spectral properties of high-order harmonic generation [J]. *Physical Review A*, 2019, 100(5): 053401.
- [89] DU T, MA C. Temperature-induced dephasing in high-order harmonic generation from solids[J]. *Physical Review A*, 2022, 105(5): 053125.
- [90] WANG G, DU T. Quantum decoherence in high-order harmonic generation from solids[J]. *Physical Review A*, 2021, 103(6): 063109.
- [91] KILEN I, KOLESIK M, HADER J, et al. Propagation induced dephasing in semiconductor high-harmonic generation [J]. *Physical Review Letters*, 2020, 125(8): 083901.
- [92] HUTTNER U, KIRA M, KOCH S W. Ultrahigh off-resonant field effects in semiconductors: Ultrahigh off-resonant field effects in semiconductors[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(4): 1700049.
- [93] MCDONALD C R, AMIN K S, AALMALKI S, et al. Enhancing high harmonic output in solids through quantum confinement[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(18): 183902.
- [94] BAUER D, HANSEN K K. High-Harmonic Generation in solids with and without topological edge states[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(17): 177401.
- [95] TANCOGNE-DEJEAN N, MÜCKE O D, KÄRTNER F X, et al. Impact of the electronic band structure in high-harmonic generation spectra of solids[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(8): 087403.
- [96] WU M, YOU Y, GHIMIRE S, et al. Orientation dependence of temporal and spectral properties of high-order harmonics in solids[J]. *Physical Review A*, 2017, 96(6): 063412.
- [97] LUU T T, WÖRNER H J. High-order harmonic generation in solids: A unifying approach[J]. *Physical Review B*, 2016, 94(11): 115164.
- [98] YU C, JIANG S, WU T, et al. Two-dimensional imaging of energy bands from crystal orientation dependent higher-order harmonic spectra in h-BN[J]. *Physical Review B*, 2018, 98(8): 085439.
- [99] GUAN Z, ZHOU X, BIAN X. High-order-harmonic generation from periodic potentials driven by few-cycle laser pulses [J]. *Physical Review A*, 2016, 93(3): 033852.
- [100] LI L, HE F. Ionization and high harmonic generation of two-dimensional quasiperiodic structures in arbitrarily polarized strong laser fields[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2017, 34(1): 52.
- [101] JIN J, XIAO X, LIANG H, et al. High-order harmonic generation from a two-dimensional band structure[J]. *Physical Review A*, 2018, 97(4): 043420.
- [102] LIU X, ZHU X, LAN P, et al. Time-dependent population imaging for high-order-harmonic generation in solids[J].

- Physical Review A, 2017, 95(6): 063419.
- [103] HUANG T, ZHU X, LI L, et al. High-order-harmonic generation of a doped semiconductor[J]. Physical Review A, 2017, 96(4): 043425.
- [104] NOBUKAWA T, BARADA D, NOMURA T, et al. Orthogonal polarization encoding for reduction of interpixel cross talk in holographic data storage[J]. Optics Express, 2017, 25(19): 22425.
- [105] YU C, ZHANG X, JIANG S, et al. Dependence of high-order-harmonic generation on dipole moment in Si O₂ crystals [J]. Physical Review A, 2016, 94(1): 013846.
- [106] JIANG S, WEI H, CHEN J, et al. Effect of transition dipole phase on high-order-harmonic generation in solid materials [J]. Physical Review A, 2017, 96(5): 053850.
- [107] JIANG S, YU C, CHEN J, et al. Smooth periodic gauge satisfying crystal symmetry and periodicity to study high-harmonic generation in solids[J]. Physical Review B, 2020, 102(15): 155201.
- [108] JIANG S, CHEN J, WEI H, et al. Role of the transition dipole amplitude and phase on the generation of odd and even high-order harmonics in crystals[J]. Physical Review Letters, 2018, 120(25): 253201.
- [109] JIANG S, GHOLAM-MIRZAEI S, CRITES E, et al. Crystal symmetry and polarization of high-order harmonics in ZnO[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2019, 52(22): 225601.
- [110] VAMPA G, MCDONALD C R, ORLANDO G, et al. Semiclassical analysis of high harmonic generation in bulk crystals[J]. Physical Review B, 2015, 91(6): 064302.
- [111] MCDONALD C R, VAMPA G, CORKUM P B, et al. Interband Bloch oscillation mechanism for high-harmonic generation in semiconductor crystals[J]. Physical Review A, 2015, 92(3): 033845.
- [112] LIU C, ZHENG Y, ZENG Z, et al. Effect of elliptical polarization of driving field on high-order-harmonic generation in semiconductor ZnO[J]. Physical Review A, 2016, 93(4): 043806.
- [113] TANCOGNE-DEJEAN N, MÜCKE O D, KÄRTNER F X, et al. Ellipticity dependence of high-harmonic generation in solids: unraveling the interplay between intraband and interband dynamics [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 745.
- [114] WACHTER G, LEMELL C, BURGDÖRFER J, et al. *Ab Initio* simulation of electrical currents induced by ultrafast laser excitation of dielectric materials[J]. Physical Review Letters, 2014, 113(8): 087401.
- [115] GUAN Mengxue, LIAN Chao, MENG Sheng. Real-time time dependent density functional theory with numerical atomic orbital basis set: methodology and applications[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 67(12): 120201.
关梦雪, 廉超, 孟胜. 基于原子轨道基的实时密度泛函理论: 方法及应用[J]. 物理学报, 2019, 67(12): 120201.
- [116] KLEMKE N, TANCOGNE-DEJEAN N, ROSSI G M, et al. Polarization-state-resolved high-harmonic spectroscopy of solids[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1319.
- [117] ZENG A, BIAN X. Impact of statistical fluctuations on high harmonic generation in liquids[J]. Physical Review Letters, 2020, 124(20): 203901.
- [118] LIU J, BIAN X. Multichannel high-order harmonic generation from fractal bands in Fibonacci quasicrystals[J]. Physical Review Letters, 2021, 127(21): 213901.
- [119] PATCHKOVSKII S, SCHUURMAN M S. Full-dimensional treatment of short-time vibronic dynamics in a molecular high-order-harmonic-generation process in methane[J]. Physical Review A, 2017, 96(5): 053405.
- [120] LIU C, ZHENG Y, ZENG Z, et al. Polarization-resolved analysis of high-order harmonic generation in monolayer MoS₂[J]. New Journal of Physics, 2020, 22(7): 073046.
- [121] MURAKAMI Y, TAKAYOSHI S, KOGA A, et al. High-harmonic generation in one-dimensional Mott insulators[J]. Physical Review B, 2021, 103(3): 035110.
- [122] CHEN Z, QIN R. High harmonic generation in graphene-boron nitride heterostructures [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(35): 12085-12091.
- [123] QIN R, CHEN Z, CHEN S. High harmonic studies of structural phase transitions in silicon[J]. Computational Materials Science, Elsevier, 2021, 197: 110621.
- [124] CHEN Z, QIN R. Circularly polarized extreme ultraviolet high harmonic generation in graphene [J]. Optics express, Optical Society of America, 2019, 27(3): 3761-3770.
- [125] CHEN Z, QIN R. Strong-field nonlinear optical properties of monolayer black phosphorus[J]. Nanoscale, Royal Society of Chemistry, 2019, 11(35): 16377-16383.
- [126] QIN R, CHEN Z. Strain-controlled high harmonic generation with Dirac fermions in silicene [J]. Nanoscale, Royal Society of Chemistry, 2018, 10(47): 22593-22600.
- [127] YU C, JIANG S, WU T, et al. Higher harmonic generation from bilayer nanostructures assisted by electron backscattering[J]. Physical Review B, 2020, 102(24): 241407.
- [128] UCHIDA K, NAGAI K, YOSHIKAWA N, et al. Inherent limit to coherent phonon generation under nonresonant light-field driving[J]. Physical Review B, 2020, 101(9): 094301.

- [129] SHAO C, LU H, ZHANG X, et al. High-harmonic generation approaching the quantum critical point of strongly correlated systems[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(4): 047401.
- [130] JIA L, ZHANG Z, YANG D Z, et al. High harmonic generation in magnetically-doped topological insulators [J]. *Physical Review B*, 2019, 100(12): 125144.
- [131] LEE C H, YAP H H, TAI T, et al. Enhanced higher harmonic generation from nodal topology[J]. *Physical Review B*, 2020, 102(3): 035138.
- [132] LIU L, ZHAO J, DONG W, et al. Spatial coherence in high-order-harmonic generation from periodic solid structures [J]. *Physical Review A*, 2017, 96(5): 053403.
- [133] GOLDE D, MEIER T, KOCH S W. Microscopic analysis of high-harmonic generation in semiconductor nanostructures [J]. *Physica Status Solidi C*, 2009, 6(2): 420-423.
- [134] YUE L, GAARDE M B. Structure gauges and laser gauges for the semiconductor Bloch equations in high-order harmonic generation in solids[J]. *Physical Review A*, 2020, 101(5): 053411.
- [135] LI J, ZHANG X, FU S, et al. Phase invariance of the semiconductor Bloch equations[J]. *Physical Review A*, 2019, 100(4): 043404.
- [136] FLOSS I, LEMELL C, WACHTER G, et al. *Ab-initio* multi-scale simulation of high-harmonic generation in solids [J]. *Physical Review A*, 2018, 97(1): 011401.
- [137] WACHTER G, SATO S A, LEMELL C, et al. Controlling ultrafast currents by the non-linear photogalvanic effect[J]. *New Journal of Physics*, 2015, 17(12): 123026.
- [138] TANCOGNE-DEJEAN N, SENTEF M A, RUBIO A. Ultrafast modification of Hubbard U in a strongly correlated material: *Ab initio* high-harmonic generation in NiO[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(9): 097402.
- [139] CHEN Z, QIN R. Probing structural chirality of crystals using high-order harmonic generation in solids[J]. *Physical Review A*, 2020, 101(5): 053423.
- [140] TANCOGNE-DEJEAN N, RUBIO A. Atomic-like high-harmonic generation from two-dimensional materials [J]. *Science Advances*, 2018, 4(2): eaa05207.
- [141] PENG Y, WU T, YUAN G, et al. Solid-like high harmonic generation from rotationally periodic systems[J]. arXiv preprint arXiv:2201.07100, 2022.
- [142] POPRUZHENKO S V. Keldysh theory of strong field ionization: history, applications, difficulties and perspectives[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2014, 47(20): 204001.

High Harmonic Generation from Solids: the Phenomena, Mechanisms and Applications (Invited)

WU Tong, QIAN Chen, WANG Zishao, ZHANG Xiangyu, YU Chao, LU Ruifeng
(School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Light-matter interactions can be mainly described by transitions of electrons, accompanied by emission, absorption, or scattering of photons. Light absorption and emission of atoms, molecules, solids and other substances play a vital role in the development of science and technology. Because of its excellent monochromaticity, directivity and coherence, laser has become a powerful tool to detect the structure and properties of matter. With the development of laser technology, the peak power of the laser pulse reaches the order of 10^{15} W and the laser pulse durations decrease to a few femtoseconds. Advanced optical technology makes it possible to carry out experiments at an unprecedented intensity. When the electric field intensity of laser pulse reaches or even exceeds the electric field intensity of the Coulomb potential inside the substances, the concept that the laser field is regarded as a perturbation to the motion of electrons under the constraints of the Coulomb field is no longer applicable, accompanied by a series of highly nonlinear complex dynamic processes, such as multi-photon and above threshold ionization, tunneling ionization, nonsequential double ionization and High Harmonic Generation (HHG). In this context, the emergence of ultrashort and ultra-intense pulses gradually opened up the research of strong field physics. When a macroscopic system is exposed to intense laser fields whose forces are comparable to the binding forces of valence electrons, the system will emit coherent radiation with frequencies many times that of the driving laser field. This non-perturbative and extremely nonlinear optical phenomenon is called high-order harmonic

generation, which has become a research direction of great concern in the field of strong field physics as a Potential Extreme Ultraviolet (EUV) source and a possible means of real-time detection of ultrafast dynamics inside matter. In the past 30 years, HHG from gases has been developed greatly based on the physical image of the three-step model, which has laid a solid foundation for attosecond physics. HHG from solids provides a new way to miniaturize devices as a EUV light source and explore the electronic structure of condensed matter system. Meanwhile, in order to find more integrated and compact EUV light source, people gradually turn their attention to solid target. Experimental observation of non-perturbative transmitted high-order harmonics generated from ZnO crystal suggested that the solid-state HHG process can be illustrated neither by conventional perturbative nonlinear optics nor by the kinematics of strong-field re-scattering. More researches demonstrated that solid-state HHG can be achieved through a wide variety of interaction media with suitable laser wavelengths from the near-infrared to terahertz range. High harmonic generation from solid materials driven by an ultrafast strong laser is a fast developing direction in interdisciplinary fields of condensed matter physics, materials science, optics and photonics. So far, the target of solid-state HHG study has been expanded from bulk metals, semiconductors, insulators to low-dimensional nanostructures. Moreover, nonperturbative harmonic signals have been successfully detected in topological insulators and from topological surface states. Compared to gaseous atoms and molecules, solid materials have higher atomic density, and the mechanism of solid-state HHG is more complicated, thus solid-state HHG possesses good application prospects in achieving new light sources, exploring physical properties as well as characterizing microscopic dynamics of materials. This article mainly reviews the experimental and theoretical progresses of solid-state HHG in recent years, and also summarizes its mechanisms and potential applications.

Key words: High-harmonic; Bloch oscillation; Interband polarization; Transition dipole moment; Ultrafast dynamics; Extreme ultraviolet light source

OCIS Codes: 140.7090; 320.7090; 320.7110; 320.7150