

界面与低维体系的非线性光学研究*

刘鑫怡^{1,2,3} 刘韡韬^{1,2,3,†}

(1 复旦大学物理系 上海 200433)

(2 复旦大学 应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

(3 复旦大学 微纳光子结构教育部重点实验室 上海 200433)

2019-06-24收到

† email: wliu@fudan.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20190702

The nonlinear optics of interface and low-dimension systems

LIU Xin-Yi^{1,2,3} LIU Wei-Tao^{1,2,3,†}

(1 Physics Department, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2 State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(3 Key Laboratory of Micro and Nano Photonic Structures (MOE), Fudan University, Shanghai 200433, China)

摘要 自诞生以来,非线性光学始终是物理学中的一门前沿领域,拥有引人入胜的丰富现象与广泛应用。文章结合作者近年来的研究,简要介绍了表面非线性光谱学的原理、发展与近况,及其与低维材料体系结合所拓展出的新方向。

关键词 非线性光学, 光学混频, 二次谐波, 氧化物表面, 分子吸附, 电化学界面, 二维材料

Abstract Since its birth, nonlinear optics has remained at the forefront in physics, hosting a wide variety of fascinating phenomena and finding applications in innumerable fields. Here we briefly introduce the principle and development of nonlinear optics as a surface probe, as well as recent progress in nonlinear optical studies on low-dimensional materials.

Keywords nonlinear optics, sum-frequency generation, second harmonic generation, oxide surfaces, molecular adsorbates, electrochemical interfaces, two-dimensional materials

1 表面非线性光学

非线性光学,顾名思义是相对于线性光学而言。日常生活中,人们所熟知的绝大部分光学现象都可以通过线性光学理论来描述,比如反射、透射、折射等等。然而当我们究其微观本质,则会发现唯有当组成物质的分子、晶格等是完美的简谐振子时,才会导致完美的线性光学响应。显然,这一谐振子近似仅在光场很弱,仅能驱使物质中原子、分子在平衡位置附近小幅运动时才能成立。随着光场强度的增加,物质偏离平衡态越

来越远,非简谐运动变得不可忽略,丰富多样的非线性光学现象也随之涌现^[1](图1(a))。事实上,非线性光学与激光技术的发展几乎是同步且相辅相成的。近20年来超强超快激光的发展,使各类新颖的非线性光学现象层出不穷,更使得各类非线性光学技术得以迅速普及,在广泛的领域中发挥着不可替代的作用^[2]。

当物质偏离平衡态不甚远时,我们仍可借助微扰理论将物质对光场的响应展开为场强的级数和,场强的不同幂次对应于响应的不同阶次。最低阶也是最常见的非线性光学效应,即二阶非线性

性光学效应,包括光学二次谐波、光学混频、光参量放大等等。它们的存在非常普遍,而目前最受重视的应用领域之一,是作为表面科学中一类独特的实验方法^[3]。实验上,人们通常将特定频率的两束激光交叠在待测的样品表面,并记录这两束光生成的和频信号。当样品的体相具有中心反演对称性时,其响应在电偶极矩近似下往往可以忽略不计,最终的和频信号几乎完全源于表面上对称破缺的少数几个单分子层,故而对表面的各类物性具有很高的灵敏度。更重要的是,这是一种纯光学的探测手段,可被用于光子所能达到的任何界面(图1)。绝大多数常规的表面技术使用各类探针粒子(如电子能量损失谱、氦原子散射、扫描隧道显微镜等),它们的表面灵敏度源于粒子对材料很低的贯穿能力,因而散射粒子所携带的信息中有很大大比例源于材料表面。然而基于同一原因,各类粒子的平均自由程也往往随气压的增大而急剧减小,使它们几乎只能在真空环境下发挥作用。这一限制使很多极其重要的表界面体系难以被深入探索:如常压甚至高压下的表面催化反应、液体表面、低电导率的绝缘表面、具有较高挥发性的聚合物表面、固液界面及其他隐藏界面等等。与之形成鲜明对比的是,二阶非线性光

学技术的表面灵敏度并非源于特定粒子的贯穿深度,而是源于表面更为本质的属性,也即对称破缺,因而不受超高真空环境的制约,可被用于研究上述的各类体系,与其他表面实验技术有着很强的互补性^[3]。

20世纪80年代,美国加州大学伯克利分校的沈元壤教授课题组率先运用二次谐波与光学混频研究了表面分子的吸附,并迅速在表面催化等领域的工作中获得令人瞩目的成就^[4]。如今,二阶非线性光学技术已成为表面科学中的基本研究手段之一,不仅可探测多种原先难以涉及的体系,并可大量揭示在分子层面上的微观信息,包括表面的分子或结构种类、密度、构型,以及动力学属性,为深入理解相关的表面物理、化学过程的内在机制所不可或缺^[5]。随着实验技术的发展,人们不但能探测表面非线性极化率的绝对值,还能够进一步探测极化率的相位^[6],可从中直接获取表面化学基团的极化取向的信息,澄清了表面科学中许多长久的争议^[7],同时也大大加深了对于表面微观结构的了解^[8]。另一个重要的领域是表面超快光谱技术的蓬勃发展^[9],使人们对于材料体系微观超快动力学的表征从体相拓展到了表面,除了表界面的内秉属性外,这些动力学信息对

理解材料间的相互作用也至关重要^[10]。此外,近年来非线性谱学在生物分子体系中的应用也越来越广泛^[11],从氨基酸分子在水表面吸附的模型体系,到胆固醇分子构型、蛋白质错折叠机制等研究^[12,13]。这些多方面的进展日益引起跨学科领域研究者的普遍关注。

2 传统表界面体系的非线性谱学研究

下面我们以近年来的一些工作为例,说明非线性谱学在表面科学中的应用。我们主要关注一些具有重要应用价值的能源催化体系,比如具有催化活性的氧化物表面。氧化物表面是

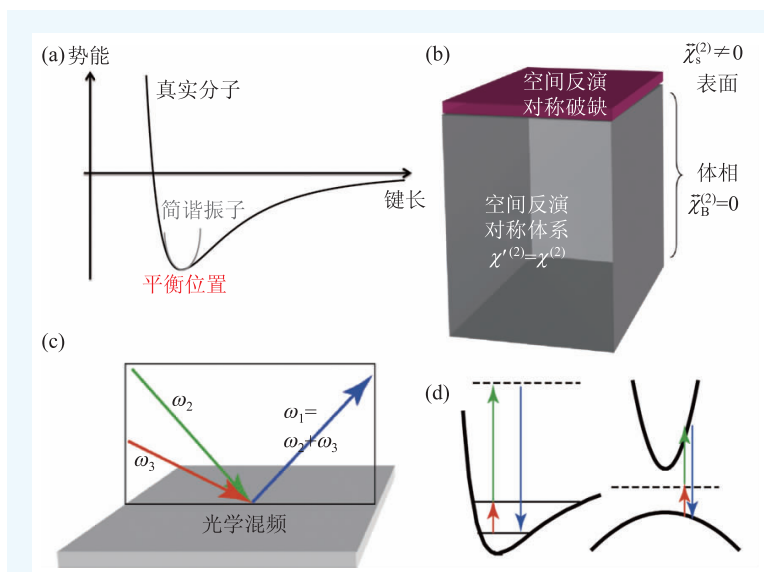


图1 (a)简谐振子近似与真实体系中的非简谐势;(b)电偶极矩近似下二阶非线性光学响应的表面特异性;(c)常见的表面光学混频实验构型;(d)常见的光学混频振动/声子能谱(左)与电子能谱(右)的跃迁示意图

一类极重要的材料体系，在物理、化学、环境科学和地球科学等领域发挥着关键而难以替代的作用^[14]。但对氧化物界面的实验研究存在很多困难：首先氧化物本身往往电导率很低，更重要的是，受人关注的相关应用往往处于复杂的环境之中，如异相催化、染料敏化光伏等，远远偏离超高真空中理想的洁净状态。而二阶非线性光学技术不受超高真空环境制约，也无需材料导电，可望在这一领域中大展身手。在表面反应中，吸附在表面的分子与表面晶格之间的相互作用至关重要。其中对吸附分子振动光谱的实验手段较为丰富，除表面非线性光谱外，还包括电子能量损失谱、漫反射、表面增强红外或拉曼光谱等等；然而对后者亦即反应原位中表面晶格的了解却甚为欠缺。这是因为表面晶格振动(或声子)谱、电子跃迁能谱等往往与体相光谱相差无几，而上述多种实验技术对对称破缺并不敏感，比如在表面声子的研究中，信号不仅仅源于定域在一两个单层中的微观表面声子，而是常常由延伸至体相(可达微米量级)的宏观表面声子(比如Fuchs—Kliwer声子)所主导^[15]。表面混频光谱技术则可排除后者的干扰，揭示真正的微观表面声子光谱。我们曾以石英单晶为例，研究了该氧化物在大气环境下的表面晶格结构^[16]。石英是地壳中最丰富的矿藏之一，也是表面科学中最经典的原型体系之一^[17]，但之前我们对其表面晶格的具体性质知之甚少。通过表面混频光谱，我们观测到了 α 石英表面与体相晶格截然不同的声子模式；当表面仅仅覆盖上一个单分子层厚度的自组装膜时，这些模式便发生显著的变化，显然都高度定域在表面少数几层晶格

上。有趣的是，当 α 石英仅被加热至500℃时，表面晶格便已与熔融石英的表面十分相似，而该温度远远低于石英块材的任何相变或熔解温度。这一表面“预熔解”的现象可影响到石英单晶的多个应用环节，也说明即使对于如此常见的氧化物表面，也还有许多未知的现象等待被发现与理解(图2(a))。

近年来，我们将上述方法拓展到其他更具应用潜力的氧化物表面体系，如二氧化钛。二氧化钛是最重要的光催化材料之一，因其高转化效率、廉价、无毒等种种优点，在光解水、有机物降解、自清洁材料、超亲水材料、染料敏化太阳能电池等方面都有重要应用^[18–20]。同时，二氧化钛也是表面科学中最重要原型体系之一，各类基于超高真空下的实验研究早已大量开展，提供了很多非常重要的信息^[21–23]。然而，此前原位振

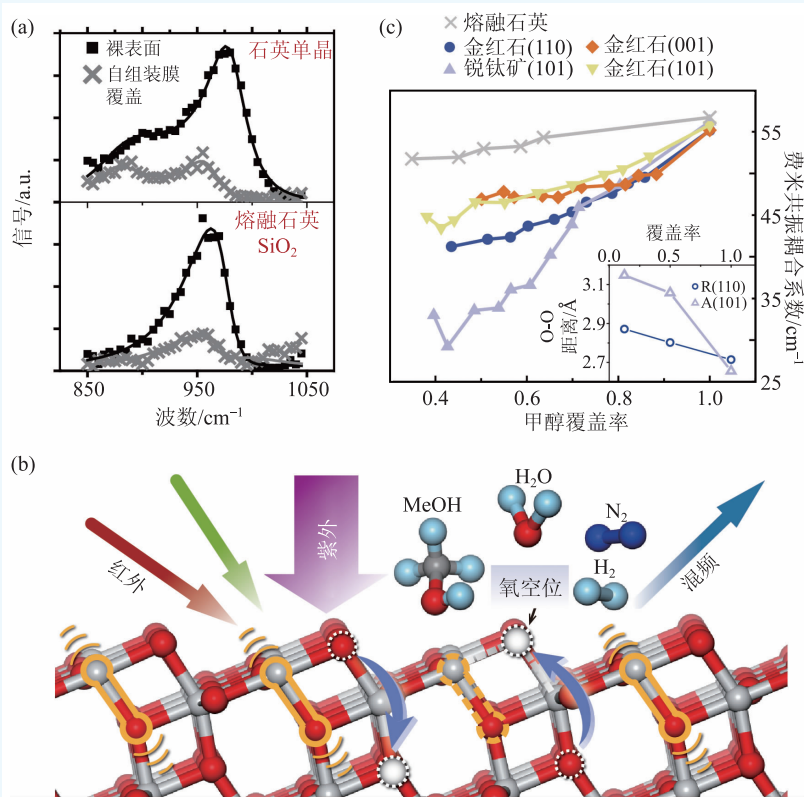


图2 (a) α 石英单晶(0001)面(上)与熔融石英(下)在室温大气环境下的表面声子谱(黑色■),以及覆盖了一单分子自组装膜后的光谱(灰色×)^[16]; (b)锐钛矿型二氧化钛单晶(101)面上的表面声子模式及其关联的氧空位与紫外光照、环境氛围气体的关系^[24]; (c)不同二氧化钛单晶面上甲醇分子费米共振耦合系数对覆盖率的依赖关系^[29]

动光谱的工作大部分都集中在吸附物分子，而非二氧化钛表面晶格本身，对于表面晶格及其与吸附分子间的相互作用知之甚少。我们利用和频振动声子谱研究了锐钛矿型二氧化钛的(101)表面^[24]，也即工业中二氧化钛纳米颗粒材料最常见的晶面。在光谱中，我们发现了一个异于体相模式的、新的共振峰，结合理论计算等多种分析手段后，证明其源于一个高度限域在表面晶格的振动模式，并可用于原位监测五配位钛与氧空位这两种重要的活性点位。在超高真空中，人们曾发现氧空位无法稳定存在于这一表面^[25]，这与该表面在实际应用中展现的高活性相矛盾^[26]。而我们的工作表明，在大气氛围中，与该表面声子相关的表面氧空位可以稳定存在，更进一步发现其稳定性与环境中的气体分子的种类密切相关，包括氢气、氮气、甲醇蒸汽与水蒸气，与理论计算所预测的稳定性变化趋势完全符合(图2(b))。此前，除了直接参与反应的分子之外，人们几乎从不考虑环境气体氛围对反应的影响，但我们证明即使如氮气这样几乎是“惰性”的气体，也有可能对表面活性点位的稳定性产生很大影响，不仅为提高二氧化钛表面活性提供了一种思路，也再度说明我们亟需原位的谱学信息来了解这些体系。同时，通过研究该声子模式，发现仅在光子能量较低的近红外或者红外光照射下，表面氧空位密度也会有所增加^[27]。这些光子的能量远远低于紫外光子，完全不足以通过后者直接破坏钛氧键的机制来产生表面氧空位，但也可通过之前工作中的表面掺杂机制来理解^[24]，可帮助解释可见光照射下二氧化钛自清洁涂层的反应活性。同时这一声子模式的强度在光照环境中下降，黑暗环境中上升，与光致二氧化钛超亲水—疏水的转换现象体现出一致性^[28]，暗示其与后者的微观机制有着紧密的关联。

如前所述，表面吸附分子与表面晶格的相互作用是表面反应中的关键环节，亦可通过和频振动光谱技术在原位环境下直接探测。以甲醇分子在二氧化钛金红石相、锐钛矿相不同晶面上的吸附为例，我们发现在室温与大气环境下，甲醇在

近似无缺陷的二氧化钛表面并不会发生稳定的自发解离^[29]，这一点与低温、超高真空下的结果迥异^[30]。而一旦表面产生足量的缺陷，强烈的解离信号随之出现，充分证明了表面缺陷所起到的决定性作用。另一方面，过去的研究往往将不同单晶面反应活性的差异归之于吉布斯自由能的不同。但我们的结果表明，甲醇分子在常见二氧化钛单晶表面上的吸附自由能几乎毫无差别，甚至与熔融石英这一并无活性的表面也相去不远。然而，一个标志着甲醇分子内部自由度间相互作用的物理量——不同振动模式间的费米共振耦合系数——则表现出鲜明的衬底与覆盖率依赖性，尤以锐钛矿(101)表面最为显著，而这也是应用中丰度最高、通常认为最具活性的表面。结合理论计算，我们发现费米共振耦合系数可以灵敏地感知分子与不同表面间相互作用的细微差异，有望成为理解表面反应机制的一个重要渠道(图2(c))。

另一个表面科学中的传统难题是固液界面。固液界面研究的难点不但包含上述的大部分因素，甚至更为复杂，因为它们隐藏于两种凝聚态块材之间，其中一些关键的体系(比如电化学界面)甚至连光子都难以穿透。历经百年的发展，电化学在能源、医药等诸多领域有着极其关键的应用，但至今人们对电化学反应过程中分子层面上的信息仍知之甚少，包括界面分子种类、构型，以及反应的瞬态过程等等^[31, 32]。常规的表面振动光谱通过红外光获取界面的分子信息，而常用的电极与电解液对红外光都有强烈的吸收，光子无法从任何一侧进入发生反应的界面处。为将红外光的能量尽可能耦合至电化学界面，人们往往采用极薄的金属薄膜或极薄的液体层，并获得了重要的成果^[33]，但这也可能导致源于不同界面的信号彼此难以区分，而产生很大的不确定性。为解决这一难题，需要一种能够针对电极、电解液界面的场强增强方法。金属—介质界面的表面等离子体激发即是这样的一种方法。在实验中，我们采用金属薄膜(比如金膜)作为工作电极，通过表面等离子体共振将红外光场高效耦合到其与电解液的界面，确保了测量结果来自于所关心的电化

学界面本身，同时也利用其场增强效应提高了非线性光谱的表面探测灵敏度^[34]。通过这一方法，我们成功探测到金—水界面上硫醇自组装单分子层在不同电化学电位的原位光谱，并且在这已被广泛研究的电化学体系中获取了分子结构的新信息(图3(a), (b))。不过，尽管该工作已证明了结合表面等离激元与混频光谱的可行性，定量上仍有一些关键的电化学体系很难研究。最重要的莫过于电解液中界面水分子的研究。水不仅作为大量电化学反应中电解液的主要成分，水分子本身的解离反应更是最重要的电化学反应对象之一。但由于水对红外光的强烈吸收，即便在表面等离激元共振的情况下，界面处的场强依然大幅衰减，使我们难以获得足够信噪比的光谱。为此，我们进一步借助了光学反常透射的原理，设计了金属纳米光栅的结构来进一步增强耦合红外在金属、水界面处的场强^[35](图3(c), (d))，并成功获得了金电极在氧化还原过程中界面水的伸缩振动光谱。相比于利用局部热点的常规场增强光谱，该实验技术保证了混频信号源于平整的电极表面，同时拥有着非线性混频光谱的全部优点，尤其是信号的相干性，使我们可以直接读取表面化学键的偶极取向。这类信息对理解电化学反应的微观机制十分关键，也是对其他利用散射信号的光谱技术的有力补充。

3 二维材料体系的非线性光学进展

除了上述一些较为经典的表界面体系，近20年来，一类新型的“表面”体系——二维材料体系——进入了人们的视野。以2010年的诺贝尔物

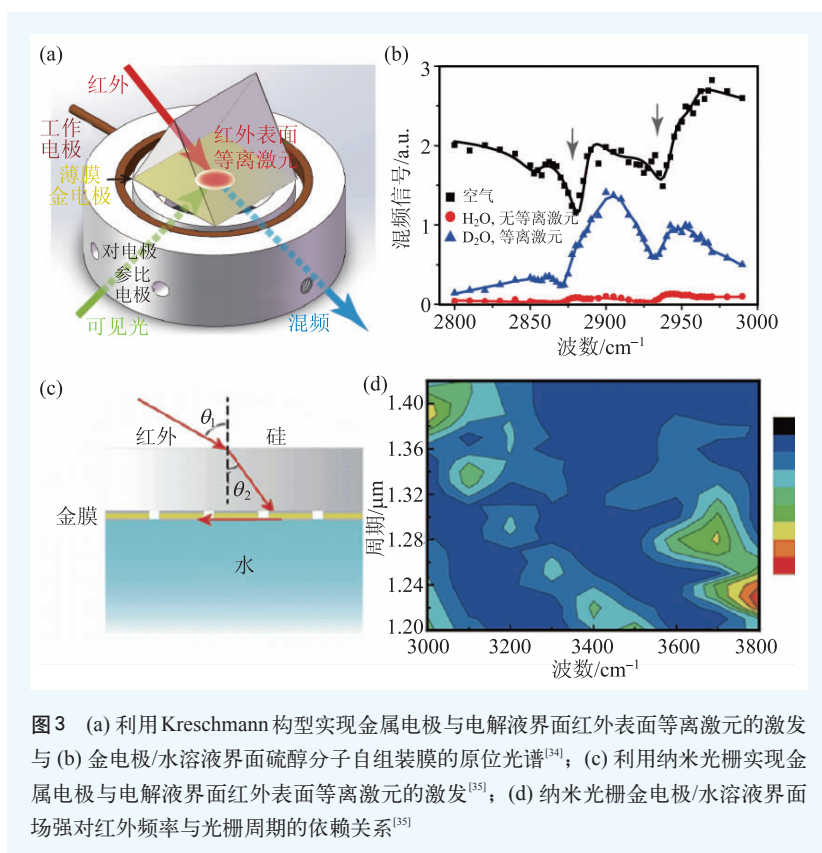


图3 (a) 利用Kreschmann构型实现金属电极与电解液界面红外表面等离激元的激发与(b)金电极/水溶液界面硫醇分子自组装膜的原位光谱^[34]；(c)利用纳米光栅实现金属电极与电解液界面红外表面等离激元的激发^[35]；(d)纳米光栅金电极/水溶液界面场强对红外频率与光栅周期的依赖关系^[35]

理学奖为标志性事件，二维材料迅速发展壮大，成为当下最受关注的前沿领域之一^[36, 37]。包括石墨烯与其衍生物、过渡金属硫属化物(TMDC)、硼氮、黑磷等在内的丰富多样的材料体系，展现出一系列令人眼花缭乱的新奇物性，成为物理学家、化学家与材料学家等尽情施展身手的天地^[38-41]。非线性光学能在其中起到怎样的作用？前文提到，在传统表界面体系的研究中，非线性光学的独特优势在于能区分体相与对称破缺的表面。然而二维材料可以无需依托体相独立存在，这一区分似乎变得不再重要。但当我们重新审视这一问题，就会发现其本质在于高阶非线性极化率张量对体系各类对称性——不限于晶格——有更高的灵敏度与区分度。例如许多晶格点群可能拥有完全相同的线性极化率，但却有着截然不同的二级非线性极化率，便可通过二次谐波、光学混频等二阶非线性光学方法加以区分。

近年来的一系列工作，便运用非线性光学对二维材料实现了常规实验技术难以实现的各类表

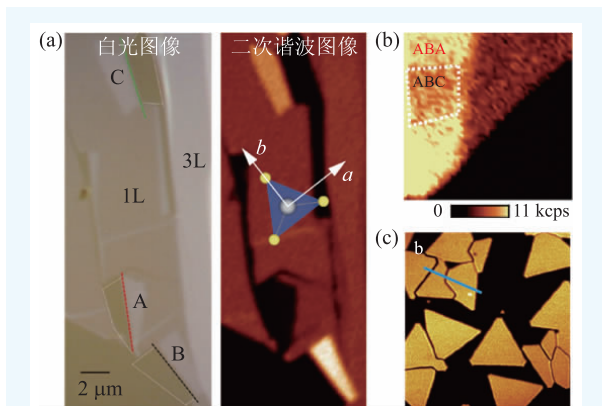


图4 (a)二硫化钼单层与“折纸”双层的白光显微图片(左)和二次谐波显微图片(右)^[44]; (b)不同堆叠三层石墨烯的超快上转换荧光与二次谐波成像^[45]; (c)CVD生长的二硫化钼单层中的晶畴与畴界^[46]

征。不同于透射电镜等方法，光学表征不需要电极制备、样品转移等预处理，可以进行原位、无损的实时探测。在对TMDC的研究中，人们首先运用二次谐波表征了单层的晶格指向，并观测到了奇数层、偶数层信号由于对称性不同而产生的震荡现象^[42, 43]。之后，复旦大学吴施伟课题组与我们合作开展了一系列研究。我们将二次谐波运用于二维堆叠结构的研究，利用它确定了二硫化钼“折纸”结构中单层之间的耦合方式^[44]。简单来说，如果单层二硫化钼不具有中心反演对称性，可将其非线性系数记为“1”；随着堆叠方式的不同，另一层的响应与前者间有一个位相差，可记为“ $1 * e^{i\phi}$ ”；故而总响应为 $|1 + e^{i\phi}|^2$ ，显然是堆叠方式的函数。有趣的是，这一简单的叠加模型在对石墨烯寡层的研究中受到了挑战^[45]。单层石墨烯具有中心反演对称，在电偶极矩近似下并无二阶非线性光学响应，可记为“0”。但当人们将石墨烯堆叠至三层时，一些常见的堆叠方式将破坏体系整体的中心反演对称性，它们会有二次谐波信号吗？如果我们继续运用前文所述的简单叠加模型，则有“ $0+0+0=0$ ”；然而实验上却观测到了强烈的二次谐波信号，也即“ $0+0+0 \neq 0$ ”！令我们联想起《道德经》中所言：“……万物生于有，有生于无。”在物理上，这是由于光波长远大于石墨烯的层间距，换而言之，二次谐波所感

知的对称性是在光波长尺度上“均匀”的对称性，与其他表征手段，例如对能谷—自旋耦合量子态的圆偏光探测可形成互补^[44](图4(a), (b))。

另一个新颖的研究方向，是运用非线性光学对二维材料在生长过程中形成的晶界与畴界的表征。众所周知，远场光学显微装置的极限分辨率由瑞利判据决定，一般在其波长量级；而晶界、畴界则是原子尺度的物体，远远超出远场光学、乃至近场光学显微的分辨率极限。然而当人们运用二次谐波对CVD生长的二硫化钼进行成像时，极为清晰地观察到了不同取向单晶畴之间形成的边界^[46, 47]。这一现象源于二次谐波作为一种相干光学过程的本质。在畴界附近，不同取向的晶畴的响应具有不同的位相，对比度与两侧截然不同，可以将这些原子级的结构在光学衍射极限下暴露出来。在过去，晶界与畴界往往隐藏在三维晶体的体相之中，其表征十分困难，而二维材料则可同时暴露出所有的畴界。当我们运用二次谐波这一高通量的原位表征方法，可以在很短的时间内对同一生长过程中大量的畴界性质进行统计分析，并从中获取关于它们形成机制与过程的重要信息。随着近几年二维堆叠结构中源源不断的新物理的发现^[48-51]，以及大尺度二维材料生长与器件制备工艺的飞速发展^[52]，这些表征方法势必拥有更为广阔的施展空间(图4(c))。

除作为一种表征手段之外，二维材料中受限的空间维度、特殊的电子结构，都预示着异乎寻常非线性光学现象的涌现。我们很早之前就在石墨烯中观察到一种奇异的超快、超宽带的非线性荧光，它在常规的非相对论性电子体系中没有对应，完全源于石墨烯中的空间限域效应与线性能带结构^[53](图5(a))。同时，人们更进一步指出这类能带结构可产生内禀的、超高的奇数阶非线性光学效应^[54]。在过去约10年中，已有大量的相关工作涌现，包括基于三阶光学非线性的光电器件、饱和光吸收的超快光调制器件^[55]等等，其中已有部分实现了商用化^[56]。然而，一方面是应用上紧锣密鼓的推进，一方面一些基础问题人们尚未充分理解，其中最重要的即是它们对石墨烯中载流

子化学势的依赖关系。人们熟知在线性光学方面，当费米面(对应于化学势)接近狄拉克点时，石墨烯在超宽的频率区间存在着普适的光吸收系数；而当费米面被逐渐调离狄拉克点时，一部分低频的光子跃迁通道被“关断”，因而在低频部分的吸收率降低，透射率增强^[57]。在非线性光学过程中，同时并存着数个对应不同数量光子共振的量子跃迁通道。比如当我们研究三次谐波现象时，可依次关断单光子、双光子与三光子的共振跃迁通道；然而与线性光学截然不同，三次谐波信号并非如想象中那样逐渐变弱，反而逐渐增强，并在单光子、双光子的共振能量上出现了显著的共振增强，我们称之为“费米边缘共振”^[58, 59]。有趣的是，常规材料的非线性系数往往也在共振处增强，但同时常伴随着对基频光的强烈吸收，以及大为降低的光学损伤阈值；但石墨烯的三次谐波恰与之相反，在费米边缘共振增强的同时，伴随着基频光吸收率的降低，也意味着更高的损伤阈值以及更低的电子温度。这一特点在应用上很有价值。当我们改变入射光子的能量，探测同为三阶效应的四波混频时，其中一些模式与三次谐波类似，而另一些模式则截然相反，信号在狄拉克点附近为最强，并随着入射光子能量差的减小而迅速增大。全量子力学计算很好地还原了这些在实验中观测到的现象，并揭示出这一效应的本质源于不同共振跃迁通道间的量子干涉效应。石墨烯是第一个令我们可以直接观测到这类效应的体系，并使我们得以更深刻地理解非线性光学的基础理论(图5(b)—(d))。

如果说三次谐波的现象是意料之中，那么在石墨烯中观测到强烈的二次谐波则是意料之外^[60]。之前，由于石墨烯近乎完美的中心反演对称结构，一般被认为不会有二次谐波产生，一些微乎其微的响应一般被归结为由衬底造成的微弱对称破缺^[61]。然而在斜入射条件下，这一光子缀饰的石墨烯体系的整体对称性被降低，便可引发强烈的电四极矩响应^[62]。由于无质量狄拉克费米子的特性，这一电四极矩响应在费米边缘共振时可具非常高的强度，甚至可以与很多非线性二维材料中的非共振电偶极矩响应媲美。除石墨烯之外，我们可以预期在其他狄拉克半金属、外尔半金属等新颖的材料体系中也有类似的现象。更重要的是，与电偶极矩响应不同，电四极矩响应与光子的波矢相关，因而拥有对于体系能带色散的灵敏度。理论计算显示，对具有时间反演对称性与电子—空穴对称性的能带结构，电四极矩二次谐波将是化学势的奇函数，并在电中性点处严格为零。换言之，该电四极矩响应具有对电子—空穴对称性的灵敏度。之前人们就已熟练运用二次谐波对体系空间结构对称性进行表征；之后，又运用它们对于时间反演对称性(磁性)加以研究，最近已成功探测到了二维磁性材料中的层间反铁磁序^[63]。现在，我们将电子—空穴这一对称性也引入了二次谐波可表征的对称性家族，成为其中一个新的成员(图5(e)—(f))。

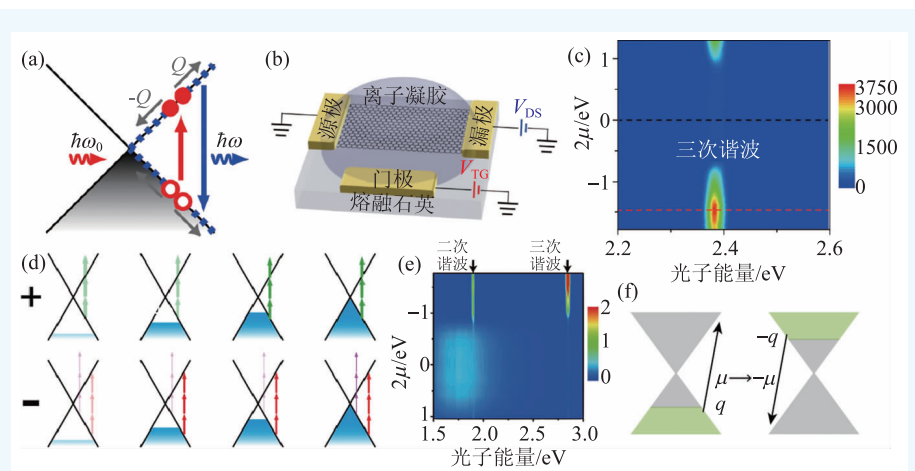


图5 (a)石墨烯中超快上转换荧光的俄歇散射机制^[53]；(b)利用离子凝胶门电压对单层石墨烯实现电掺杂的装置构型^[58]；(c)单层石墨烯三次谐波光谱对化学势的依赖关系^[58]；(d)石墨烯中不同化学势下的多光子跃迁通道及其位相关系^[58]；(e)斜入射下单层石墨烯二次谐波强度对化学势的依赖关系^[60]；(f)具有时间反演对称性以及电子—空穴对称性的体系中电四极矩跃迁示意图^[60]

之前，由于石墨烯近乎完美的中心反演对称结构，一般被认为不会有二次谐波产生，一些微乎其微的响应一般被归结为由衬底造成的微弱对称破缺^[61]。然而在斜入射条件下，这一光子缀饰的石墨烯体系的整体对称性被降低，便可引发强烈的电四极矩响应^[62]。由于无质量狄拉克费米子的特性，这一电四极矩响应在费米边缘共振时可具非常高的强度，甚至可以与很多非线性二维材料中的非共振电偶极矩响应媲美。除石墨烯之外，我们可以预期在其他狄拉克半金属、外尔半金属等新颖的材料体系中也有类似的现象。更重要的是，与电偶极矩响应不同，电四极矩响应与光子的波矢相关，因而拥有对于体系能带色散的灵敏度。理论计算显示，对具有时间反演对称性与电子—空穴对称性的能带结构，电四极矩二次谐波将是化学势的奇函数，并在电中性点处严格为零。换言之，该电四极矩响应具有对电子—空穴对称性的灵敏度。之前人们就已熟练运用二次谐波对体系空间结构对称性进行表征；之后，又运用它们对于时间反演对称性(磁性)加以研究，最近已成功探测到了二维磁性材料中的层间反铁磁序^[63]。现在，我们将电子—空穴这一对称性也引入了二次谐波可表征的对称性家族，成为其中一个新的成员(图5(e)—(f))。

4 展望与结语

非线性光学自诞生以来始终是光学这一学科中的前沿领域,不但拥有层出不穷的新现象与新物理,同时也不断在凝聚态物理、材料物理、物理化学、生物学、能源与环境科学等学科中发展出新的应用,为人们深入探索与理解这些领域提供了强有力的支持。本世纪以来,随着激光技术

的突飞猛进,性能强大的脉冲可调频激光系统已“飞入寻常百姓家”,非线性光学的表征技术也日益实现标准化,可望如线性光学的表征技术一样,成为实验室中的标配。而飞速进步的材料科学也为非线性光学领域本身提供了新的宝库,不但能让我们发现全新的现象,也让我们能够深入理解非线性光学的基础理论。我们相信,随着材料、理论、技术的发展与经验的积累,这方面的研究将迎来持续而蓬勃的发展。

参考文献

- [1] Shen Y R. *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley-Interscience, 2002
- [2] 沈元壤. *物理*, 2012, 41(02): 71
- [3] Shen Y R. *Fundamentals of Sum-Frequency Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 2016
- [4] Shen Y R. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1996, 93(22): 12104
- [5] Wang H, Velarde L, Gan W *et al.* *Annual Review of Physical Chemistry*, 2015, 66: 189
- [6] Shen Y R. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2013, 64: 129
- [7] Wen Y, Zha S, Liu X *et al.* *Physical Review Letters*, 2016, 116: 016101
- [8] Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 130: 20470420
- [9] Mcguire J A, Shen Y R. *Science*, 2006, 313(5795): 1945
- [10] Perakis F, De Marco L, Shalit A *et al.* *Chemical Reviews*, 2016, 116(13): 7590
- [11] Yan E C Y, Fu L, Wang Z *et al.* *Chemical Reviews*, 2014, 114(17): 8471
- [12] Feng R, Lin L, Li Y *et al.* *Biophysical Journal*, 2017, 112(10): 2173
- [13] Tan J, Zhang J, Luo Y *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(5): 1941
- [14] Freund H, Kuhlbeck H, Staemmler V. *Reports on Progress in Physics*, 1996, 59(3): 283
- [15] Kliever K L, Fuchs R. *Physical Review*, 1965, 140(6A): A2076
- [16] Liu W, Shen Y R. *Physical Review Letters*, 2008, 101(1): 16101
- [17] Ohno P E, Saslow S A, Wang H *et al.* *Nature Communications*, 2016, 7: 13587
- [18] Diebold U. *Surface Science Reports*, 2003, 48(5): 53
- [19] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. *Surface Science Reports*, 2008, 63(12): 515
- [20] Henderson M A. *Surface Science Reports*, 2011, 66(6-7): 185
- [21] Xu C, Yang W, Guo Q *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10206
- [22] Wang Y, Sun H, Tan S *et al.* *Nature Communications*, 2013, 4: 2214
- [23] Liu S, Liu A, Wen B *et al.* *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(16): 3327
- [24] Cao Y, Chen S, Li Y *et al.* *Science Advances*, 2016, 2(9): e1601162
- [25] Fidler M, Dulub O, Schmid M *et al.* *Physical Review Letters*, 2012, 109(13): 136103
- [26] Gao Y, Li Y. *Physical Review Letters*, 2014, 112(20): 206101
- [27] Liu X, Zhou T, Liu W. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 150(8): 84701
- [28] Wang R, Kojima E, Hashimoto K *et al.* *Nature*, 1997, 388(6641): 431
- [29] Yang D, Li Y, Liu X *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(17): E3888
- [30] Liu A, Liu S, Zhang R *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(41): 23486
- [31] Nielsen M, Bjorketun M E, Hansen M H *et al.* *Surface Science*, 2015, 631(SI): 2
- [32] Stamenkovic V R, Strmcnik D, Lopes P P *et al.* *Nature Materials*, 2017, 16(1): 57
- [33] Tong Y, Lapointe F, Thaemer M *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(15): 4211
- [34] Liu W, Shen Y R. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(4): 1293
- [35] Liu Z, Xu Q, Liu W. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2016, 29(1): 87
- [36] Geim A K. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(3): 851
- [37] Castro Neto A H, Novoselov K. *Materials Express*, 2011, 1(1): 10
- [38] Zhang H, Chhowalla M, Liu Z. *Chemical Society Reviews*,

- 2018, 47(9): 3015
- [39] Basov D N, Fogler M M, Lanzara A *et al.* *Reviews of Modern Physics*, 2014, 86(3): 959
- [40] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V *et al.* *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11509
- [41] Ren Y, Qiao Z, Niu Q. *Rep. Prog. Phys.*, 2016, 79(6): 66501
- [42] Najmaei S, Cui Q, Ceballos F *et al.* *Physical Review B*, 2013, 87(16): 161403
- [43] Li Y, Rao Y, Mak K F *et al.* *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3329
- [44] Jiang T, Liu H, Huang D *et al.* *Nature Nanotechnology*, 2014, 9: 825
- [45] Shan Y, Li Y, Huang D *et al.* *Science Advances*, 2018, 4(6): t74
- [46] Cheng J, Jiang T, Ji Q *et al.* *Advanced Materials*, 2015, 27(27): 4069
- [47] Yin X, Ye Z, Chenet D A *et al.* *Science*, 2014, 344(6183): 488
- [48] Cao Y, Fatemi V, Fang S *et al.* *Nature*, 2018, 556(7699): 43
- [49] Geim A K, Grigorieva I V. *Nature*, 2013, 499(7459): 419
- [50] Chen G, Jiang L, Wu S *et al.* *Nature Physics*, 2019, 15(3): 237
- [51] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E *et al.* *Nature*, 2017, 546(7657): 270
- [52] Xu X, Zhang Z, Qiu L *et al.* *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(11): 930
- [53] Liu W, Wu S W, Schuck P J *et al.* *Physical Review B*, 2010, 82: 0814088
- [54] Cheng J L, Vermeulen N, Sipe J E. *New Journal of Physics*, 2014, 16: 053014
- [55] Li W, Chen B, Meng C *et al.* *Nano Letters*, 2014, 14(2): 955
- [56] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T *et al.* *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611
- [57] Wang F, Zhang Y, Tian C *et al.* *Science*, 2008, 320(5873): 206
- [58] Jiang T, Huang D, Cheng J *et al.* *Nature Photonics*, 2018, 12(7): 430
- [59] Soavi G, Wang G, Rostami H *et al.* *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(7): 583
- [60] Zhang Y, Huang D, Shan Y *et al.* *Physical Review Letters*, 2019, 122(4): 47401
- [61] Dean J J, van Driel H M. *Physical Review B*, 2010, 82: 12541112
- [62] Cheng J L, Vermeulen N, Sipe J E. *Scientific Reports*, 2017, 7: 43843
- [63] Sun Z, Yi Y, Song T *et al.* *arXiv*: 1904.03577



CIOE
中国国际光电博览会
CHINA INTERNATIONAL
OPTOELECTRONIC
EXPO



关注CIOE官方微信

第21届 中国国际光电博览会



**精密光学展
镜头及摄像模组展**
Precision Optics Lens Expo & Camera Module Ex

2019年9月4-7日

深圳会展中心·全馆

光学全产业链展示及交流平台

展品范围:

智能相机、板卡、相机配件、工业镜头光源、
辅助产品、图像处理系统等相关领域

同期展会联动

-  光通信展
Optical Communications Expo
-  红外技术及应用展
Infrared Applications Expo
-  激光技术及智能制造展
Lasers Technology & Intelligent Manufacturing Expo
-  光电子创新展
Photonics Innovation Expo
-  光电传感展
Optoelectronic Sensor Expo

110,000m² 展出面积

70,000+ 专业观众

2,000+ 参展企业

4,000+ 参展品牌

更多展会详情请浏览

WWW.CIOE.CN