

# 原子、分子和纳米材料中非线性高次谐波的产生： 一个潜在的极超快和高能量的新型光源

张 国 平<sup>†</sup>

( 印地安那州立大学物理系 Terre Haute IN 47809 USA )

**摘 要** 在原子、分子和纳米材料中的高次谐波为非线性光学开辟了一个崭新的研究领域. 其响应时间之短、能量之高, 引起了人们的高度重视. 目前的研究达到了白热化的程度. 还有很多问题没有解决. 文章首先简要地介绍了这一个新的领域. 然后用一个简单的例子引出有名的辐射截断方程, 最后用  $C_{60}$  作为一个例子说明如何详细地计算辐射能量谱.

**关键词** 高次谐波, 超快, 高能量, 辐射,  $C_{60}$

## Nonlinear high harmonic generation in atoms , molecules and nanostructures : A potential ultrafast and high energy light source

ZHANG Guo-Ping<sup>†</sup>

( Department of Physics , Indiana State University , Terre Haute , IN 47809 , USA )

**Abstract** High harmonic generations ( HHG ) in atoms , molecules and nanostructures open a new field in nonlinear optics. Its ultrafast response time and high energy scale attract enormous attentions. At this time , the field is still growing and many potential problems are not yet solved. This paper first briefly introduces this new topic , then presents a simple example to explain the famous radiation cutoff equation , and finally uses  $C_{60}$  to show the details how to compute the radiation from the simulation.

**Keywords** high harmonic generations , ultrafast , high energy , radiation ,  $C_{60}$

当一光束照射到某种材料上, 光波就会同材料相互作用. 通常材料的响应主要是线性的. 也就是说, 如果入射光的波长是 532nm, 那么出射光波长也是 532nm. 当光的强度增加时, 非线性效应就开始出现, 不但有 532nm 光波, 而且有 266nm 光波出现. 这时我们就说有高次谐波产生了. 传统的非线性光学材料就是这样的一种材料. 其基本的要点是要有很强的激光. 然而我们这里讨论的谐波产生同非线性光学中的谐波产生有很多重要的不同之处.

通过近十几年的研究发展, 激光光强终于突破  $10^{14} \text{ W/cm}^2$ , 目前光强可以达到  $10^{18} \text{ W/cm}^2$  或更高. 这样的光强带来了前所未见的高阶谐波, 目前阶数

已经超过 200 阶. 这些高阶谐波不仅有很高的能量, 而且其时间响应极快, 达到阿秒 ( $10^{-18} \text{ s}$ ). 换句话说, 在这样快速的光源下, 我们能够跟踪电子任何运动情况, 这为科学研究和技术发展开辟了一个前景广阔的新型光源.

下面, 我们先简单地介绍一下物理原理, 特别是我所了解的目前的进展, 然后用  $C_{60}$  作为一个例子具体说明一下这方面的进展. 限于篇幅和本人的知识有限, 不可能面面俱到, 为弥补这个缺陷, 我将列出一些重要的文献. 本文的着重点是激发读者对这个

2005 - 08 - 29 收到初稿 2005 - 11 - 23 修回

<sup>†</sup> Email: gpzhang@indstate.edu

领域的兴趣,起到抛砖引玉的作用。

## 1 基本原理

高次谐波是通过超高强激光同原子或分子气体相互作用产生的. 这里的超高强是指激光的强度同原子中的库仑相互作用相比而言. 整个过程同等离子体产生非常相似. 以氢原子为例, 没有外电场时, 电子只受到原子核的吸引, 处于束缚基态. 图 1 描述了这样一个过程: 当原子中的电子受到激光激发, 电子会被激发出基态, 其过程可分两步: 第一步, 如果电场的强度大于电子同原子核的吸引力时, 这原子就要离开这电子, 或称电离, 在高次谐波中, 这称为电子出生. 因为电子同原子核吸引力相当大, 所以通常只有激光光强很强时才能将电子从原子敲出来. 其电离过程本身没有什么特别, 有特点的是光的电场方向的不断变化会带来新的现象. 第二步, 在上半周期被电场电离出来的电子, 如果电子还来不及跑得很远, 却已经到了电场的下半周期, 电场方向改变, 电场不仅不会将电子电离, 反而会将电子推入原子. 由于这时电场力和库仑力的方向是一致的, 电子冲向原子核时的加速度非常大, 发生强力碰撞. 从电动力学的麦克斯韦方程可以知道, 任何有加速度的带电粒子都会辐射电磁波, 其强度同电偶极矩加速度的大小直接成正比, 这样就产生了高次谐波.

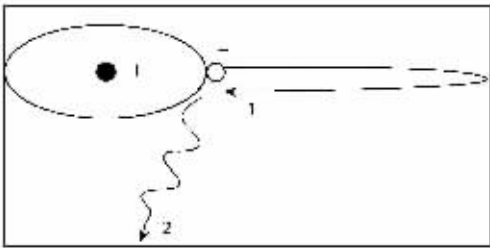


图 1 高次谐波的简要过程. 其中负号小球代表电子, 正号小球代表原子核, 箭头 1 是强激光, 箭头 2 代表发射的高次谐波

辐射光谱有一个共同的特点. 在低频率波段, 每一个整数倍的谐波衰减非常快. 在高频率波段发射线的幅值不再衰减, 相反会出现一个平台, 这个平台会在某一谐波后突然中断. 1993 年, 理论和实验物理学家 Paul Corkum<sup>[1]</sup> 用了一个简单经典模型成功地解释了这个现象, 理论化学家 Andrea Bandrauk 和 Hengtai Tu<sup>[2]</sup> 将详细的推导公布了出来. 这个推导

很清晰和简单, 下面具体介绍一下.

只考虑一个一维体系的电子和一个外电场. 电子受的力是  $F = -eE(t)$ . 所以其加速度为

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{eE}{m} = -\frac{eE_0}{m} \cos(\omega t + \phi), \quad (1)$$

这里  $x$  是电子的位移,  $e$  是电子电量,  $m$  是电子质量,  $E$  是电场强度,  $E(t) = E_0 \cos(\omega t + \phi)$ ,  $\omega$  是电场的频率,  $E_0$  是电场的幅值,  $\phi$  是电场的初相,  $t$  是时间. 对上式积分可求得速度

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{eE_0}{m\omega} [\sin(\omega t + \phi) - \sin\phi], \quad (2)$$

再求一次积分, 我们得到位移

$$x = \frac{eE_0}{m\omega} [\cos(\omega t + \phi) - \cos\phi + \omega t \sin\phi]. \quad (3)$$

要发生最大谐波的频率, 电子的动能就必须为最大. 从 (2) 式可以看出,  $\omega t + \phi = 3\pi/2$ . 另外谐波是在电子回到原子核上时产生的, 即令 (3) 式为零或者等于一小量. 我们得到  $(3\pi/2 - \phi) \sin\phi = \cos\phi$ . 注意这里已经将  $\omega t + \phi = 3\pi/2$  代入 (3) 式. 求解可得  $\phi = 0.08\pi$  和  $x_{\max} = 1.26eE_0/m\omega$ . 尽管原文献中是这样得到这一结果, 但请注意这个解不是完全用上述条件获得的. 最近作者同 Brandrauk 博士联系后, 得知他们原来的计算是假定初始条件 [即 (3) 式的原点] 有一偏移  $x_0$ . 最后获得的最大动能是

$$E_{\max} = 3.17U_p, \text{ 这里 } U_p \text{ 是有质动力, } U_p = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2}.$$

从上述可见, 整个过程非常敏感地依赖于初相, 即相对于激光的电场究竟在什么时候电子就产生出来了? 如果电子电离出来过早, 早于电场的峰位出现时间, 那么这电子永远也不会回到原子核上去. 这样就不可能产生谐波. 如果电子出来的时候刚好在电场的峰位上, 那么当电子回到原子核的时候动能为零, 这样也不会产生很强的谐波. 因此只有当电子释放在电场峰位出现之后, 电子才能在回到原子核时动能不为零, 最优化的时间是  $t = 17/360T_0$ ,  $T_0$  是激光的周期. 这时的动能是  $3.17U_p$ , 如果将电离能加入的话, 那么出射光子的最大能量是  $I_p + 3.17U_p$ .

## 2 高次谐波的研究进展和 $C_{60}$ 中的高次谐波

### 2.1 研究进展

高次谐波 (HHG) 原来是非线性光学的一个重

要分支,如二次和三次谐波产生等。但是我们知道大多数非线性光学材料有一个致命的弱点,那就是它们对高能量的谐波是不透明的,也就是说,即使有高阶谐波产生,由于很强的光吸收,这些高能量的光子也出不来。HHG 就完全抛弃了对原有非线性光学材料进行改良的想法而直接用气体原子、分子作为研究对象。因为这些气体分子的密度很低,其发射机理同非线性光学中的谐波产生完全不同,目前大家称它们为极限光学(extreme optics),故产生时需要很强的激光器。

HHG 是首先由法国 Saclay 研究中心的 Gerard Mainfray 和同事们同芝加哥大学的 Charles Rhodes 的小组合作研究发现的<sup>[3]</sup>,尽管他们完成了这些实验,却并未激发起人们的兴趣,其原因之一是产生的高能光子太少,不可能用来作为一个光源。这以后的发展是在对激光器的研究有了新的突破才开始的。

可是要产生很短的脉冲如皮秒和飞秒是不容易的。从测不准关系可以看出,必须要有一个能量很宽的带。这就意味着在激光器的腔内要同时能增强各种不同频率的光。因此就有了 mode locking 的技术,基本思想是,不是使各种光在任意时候达到相位匹配,而是使各种不同频率在某一瞬间相位一致。可是实现起来却不容易。直到 1990 年,在苏格兰 St. Andrew 大学的 Wilson Sibbett 发明了直接用 MIT 的 Peter Moulton 发现的 Ti-Sapphire 材料,实现了自锁模激光(self-mode locked laser),使激光器的发展进入了一个新的时代。激光不仅脉冲短,而且能量密度极高,从原来染料激光器只有 10mW 一下子提高到了 10W。

尽管光源问题得到了解决,但是 HHG 却遇到了相位匹配的老问题。这相位匹配就是说要使得产生的谐波的相位同原来光源光波相位一致,否则效率大大降低。几乎在同一年(即 1990 年),法国 Saclay(很靠近巴黎)的 Anne L'Huillier 和合作者们用一个充满气体空轴波导管实现了相位匹配<sup>[4]</sup>。可是好景不长,当激光光强很强时,这些气体分子发生强烈的电离。如前所述,这电离直接影响到 HHG 的产生,如果电离不太强的话,可以用气压达到相位匹配。然而这同传统非线性光学的位相匹配相比,仍是十分有限的。这从其转换效率上就可以看出。非线性光学的二次谐波其效率达到 50%,而 HHG 只有  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ 。值得指出的是,用波导管获得的相位匹配只能用于 EUV 光的产生。如果要产生能量高于

100eV 的光,目前还十分困难,因此也成为研究重点之一。到目前为止,氢、氦、锂、氩、氙,以及其他高分子长链,双格点和双电子体系完全研究过。

## 2.2 $C_{60}$ 中高次谐波的研究

下面用我们最近研究的  $C_{60}$  作为一个具体例子来粗略地说明高次谐波的具体计算过程<sup>[5]</sup>。这或许对初学者有些帮助。严格地说,我们的研究还是停留在传统的非线性光学上,我们研究的局限是(1)我们并没有考虑  $C_{60}$  电离情况(2)所有 HHG 来自内电子即  $\pi$  电子的激发(3)用一个模型哈密顿量。

$C_{60}$  是在 20 世纪 80 年代末由 Richard Smalley 等人发现的,它有很多吸引人的性质,但同本研究相关的性质是其非局域共轭的  $\pi$  电子云。这些离域的电子云会对外电场作出强烈的响应。比如,一些早期实验测量发现,它的非共振的非线性光学三阶极化率达到  $10^{-12}$  esu。Kafafi 等人在 1991 年发现五阶极化率也相当强烈。我们用的模型是平常的 Su-Schrieffer 和 Heeger 模型(SSH),具体参见游为民等人的文章<sup>[6]</sup>。因为要计算激光对  $C_{60}$  的反应,在这样模型中,我们要加入激光的电场部分,即  $H_I =$

$$-e \sum_{i=1}^{60} n_i r_i \cdot E(t), \text{ 其中 } E(t) = \hat{n} F(t) \cos(\omega t).$$

$F(t)$  是外场的轮廓函数,  $\omega$  是激光的频率,  $\hat{n}$  是激光的极化方向。在所有的谐波发生中,  $\omega$  总是保持很低,这是为了避免电离过大。这里的轮廓函数可以取不同的形状,如  $[\sin(t/T)]^2$ , 这里  $T$  是光的脉冲宽度。我们也试过其他轮廓函数,结果差不多。因为激光是含时的,所以我们必须要求解一个含时的薛定谔方程。 $C_{60}$  是一个多电子分子体系,其波函数是 Slater 行列式,在计算时不方便。我们用了密度矩阵 Liouville 方程,即  $i\hbar d\rho/dt = [H, \rho]$ , 这里  $H$  是系统的哈密顿量。一旦我们求出一个时刻的密度矩阵的值,我们就可以去计算光发射了。

光发射是从偶极矩的两阶导数求出来的,在文献中常称为偶极矩加速度,即  $\ddot{D} = \ddot{n}_i r_i + \dot{n}_i \dot{r}_i + 2\dot{n}_i \dot{r}_i$ 。我们求出  $n_i$  来后就可以计算  $\ddot{D}$  了。请注意没有必要直接从  $n_i$  去求  $\dot{n}_i$  和  $\ddot{n}_i$ , 因为  $\dot{n}_i$  和  $\ddot{n}_i$  可以直接从上面的 Liouville 方程获得。另外一点要注意的是在求谐波时不能用平常的微扰论来求,这是因为外场非常强。含时  $\hat{D}(t)$  必须要通过傅里叶变换到频率空间去才能够计算发射谱。图 3 显示就是我们的计算结果。注意  $x$  坐标轴代表的是谐波的阶数,

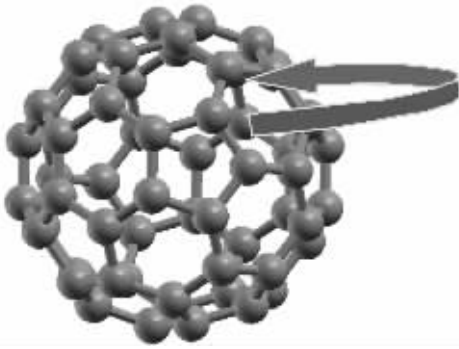


图2 强激光在上半周期将电子赶出  $C_{60}$ , 但到了下半周期, 电场转向将电子赶回. 因为库仑吸引力同光电场力同向, 电子以极高的加速度冲向  $C_{60}$ , 进而发出强烈的谐波

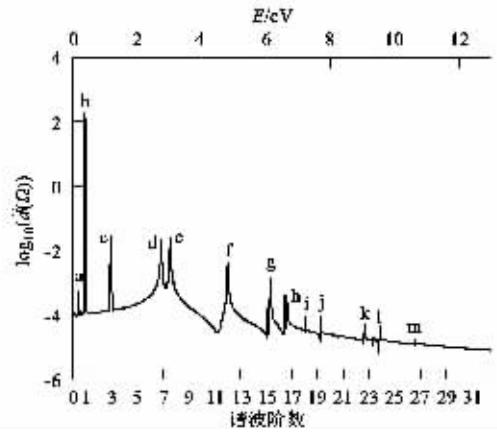


图3 在  $C_{60}$  中的高次谐波发生(纵轴代表光发射的功率, 横轴代表谐波的阶数; 图中的英文字母代表了不同的谐波, 最小的峰是从振动谱来的)

y 坐标轴是用对数单位. 这一张图有一定的代表性. 从图上我们可以看到, 在低阶数时, 阶数总是整数, 这是由于  $C_{60}$  的反演对称性, 只能有奇次阶数出现. 然后除了这些低阶外, 还有高阶出现. 在  $n > 7$  以后, 高阶项往往不在整数处出现. 我们用不同英文字母标记了所有的峰位, 我们发现这些峰的出现同低阶谐波峰位的出现有所不同. 如果我们慢慢地从小向大增大入射光的频率, 低阶谐波的峰位会同时移动, 但是高阶峰位不会移动. 这原因是由于高阶谐波是来自系统内的电子相互间的跃迁, 而低阶的是来自光场. 在最后一个峰位出现之后就出现了一个无峰的平台, 这个平台是 HHG 的特征之一. 但是这里要指出, 由于我们的模型只包含了  $\pi$  电子, 因此所有的谐波来自体系内部的本身. 如果我们包括了  $\sigma$  电子和其他高能电子轨道, 那么即使在平台还会出现谐波来.

### 3 应用前景

下面我们谈一下 HHG 的优点和可能的应用前景. 首先 HHG 能够提供从飞秒到阿秒光波, 这就可以直接跟踪电子的运动情况, 因为光波长可以从紫外一直调到 X 射线波段, 出射光线又都是相干的, 这给研究观察原子、分子和固体材料的性能、结构, 带来了前所未有的新型光源. 特别是在 X 射线能区, 我们知道每种元素的壳层能量是不同的, 换句话说, 可以调节不同入射光能量, 可以选择性研究某一材料, HHG 将使我们不仅可以直接对化学键的形成和分解, 激发电子能谱, 电荷转移, 催化不仅提供原子选择性, 而且提供了实现时间和空间分辨的整体

动力学过程. 这对于光合作用研究将是一个重大的突破. 另外 HHG 也为直接跟踪超导体中库珀对的形成和演化提供了有力的工具. 因为本课题的发展迅速, 限于篇幅, 本文不能详尽介绍, 有兴趣的读者请参考两篇最新的综述<sup>[7,8]</sup>和历史发展的重要文献<sup>[9]</sup>.

**致谢** 这一课题是由印地安那州立大学 promising scholars 项目资助. 部分资助来自美国 Army Research Office, 合同 W911NFOA-I-0383. 感谢我的太太柏怡华博士帮助. 我也感谢与 Bandrauk 博士的交流.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Corkum P B. Phys. Rev. Lett., 1993, 71 :1994
- [ 2 ] Bandrauk A, Yu H. Phys. Rev. A, 1999, 59 :539
- [ 3 ] Ferray M *et al.* J. Phys. B, 1988, 21 :L31; McPherson A *et al.* J. Optics Soc. Am., 1987, B4 :595
- [ 4 ] Rundquist *et al.* Science, 1998, 280 :1412
- [ 5 ] Zhang G P. Phys. Rev. Lett., 2005, 95 :047401
- [ 6 ] You W M *et al.* Phys. Rev. B, 1993, 47 :4765
- [ 7 ] Krausz F. Phys. World, 2001, 9 :41
- [ 8 ] Kapteyn H C, Murnane M M, Christov I P. Physics Today, 2005, 58(3) 39
- [ 9 ] Protopapas M *et al.* Rep. Prog. Phys., 1997, 60 :389; Huillier A *et al.* J. Phys. B, 1991, 24 :3315; Chu S I, Telnov D. Phys. Rep., 2004, 390 :1