



中国科学院大学  
University of Chinese Academy of Sciences

# 博士学位论文

强激光场下凝聚态物质超快动力学的第一性原理研究

作者姓名: 关梦雪

指导教师: 孟胜 研究员 中国科学院物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院物理研究所

2020 年 06 月

**First-Principle Simulations of Ultrafast Dynamics in**  
**Condensed-Matter Systems under Strong Laser Pulses**

**A dissertation submitted to**  
**University of Chinese Academy of Sciences**  
**in partial fulfillment of the requirement**  
**for the degree of**  
**Doctor of Philosophy**  
**in Condensed Matter Physics**

**By**  
**Guan Mengxue**  
**Supervisor: Professor Meng Sheng**

**Institute of Physics**  
**Chinese Academy of Sciences**

**June 2020**

**中国科学院大学**  
**研究生学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其它个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其它个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：关梦雪  
日 期：2020.05.20

**中国科学院大学**  
**学位论文授权使用声明**

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：关梦雪  
日 期：2020.05.20

导师签名：孙胜  
日 期：2020.05.20



## 摘要

在强光场辐照下，凝聚态量子材料中各种粒子及准粒子（例如光子、电子、声子、等离激元等）相互耦合，能够产生高度非线性的电子和光学行为，并可能伴随着新的量子态的产生，具有重要的基础科学意义及广阔的应用前景。随着实验技术手段的不断发展，各类新奇的物理现象从凝聚态物质中不断涌现，深入理解其激发态动力学过程已经成为光学、材料科学领域的研究热点。

本论文中，我们基于含时密度泛函理论，以三个研究课题为切入点，从第一性原理的角度系统地研究了凝聚态量子材料在强光场驱动下的一系列超快动力学过程，例如高次谐波产生、光电子发射及光致拓扑相变等。本论文的主要内容概述如下：

1. 我们研究了二维材料  $\text{MoS}_2$  中高次谐波产生的规律以及电子动力学过程。首先，我们揭示了谐波产率对微观电子性质的依赖关系，即光滑平坦的能带色散及贝里曲率有助于谐波强度的增加，其机制在于带间及带内跃迁的协同促进作用。我们提出，可以利用基于应力条件下高次谐波谱的变化重构能带结构，例如带隙大小，色散关系等。其次，我们发现二维材料中的电子动力学过程可以通过改变双色光之间的相位差进行超快地调控，其非线性光电响应特征介于固体体相及气相之间，显示出独特的物理性质。这些发现对未来基于二维材料的光电子器件有一定的启发和帮助。

2. 我们探究了单壁碳纳米管（SWCNs）中光电子发射的微观图像。在实验中只在半导体型 SWCNs 中观察到极强光场下的高度非线性电子发射，而金属型 SWCNs 的表现却类似于普通金属纳米结构。我们利用第一性原理模拟发现，金属型和半导体型碳纳米管截然不同的场发射行为源于费米面附近独特的电子结构。在金属管中，高能量占据态的跃迁由于其线性的能带色散而被禁止，而这对于超高的非线性电流至关重要。除此之外，我们展示了动态的场发射图样，其对应实际场发射过程的早期阶段，由体系的原子和电子结构共同决定，有利于揭示强场电子隧穿的实空间图像。

3. 我们利用含时密度泛函分子动力学模拟揭示了在第二类外尔半金属

WTe<sub>2</sub> 中可以通过改变线偏振光的激光参数调控其相变过程。我们提出在外尔点附近的载流子激发不但要关注外尔点的手性还要仔细分析其附近的波函数原子轨道特征，两者都将导致载流子激发路径的不同选择性。其次，我们给出 WTe<sub>2</sub> 中光致拓扑相变对线偏振光极化方向和光子能量依赖的相图。该工作为深入理解外尔点的奇异性提供了理论依据。

我们对凝聚态物质中多自由度的相互作用进行了探索，从动力学的角度细致地研究了不同类型材料体系对强激光的响应。这些工作将为未来超快光电器件的设计提供重要的理论指导。

**关键词：**强场物理，激发态动力学，凝聚态量子材料，含时密度泛函理论

## Abstract

Under strong field irradiation, different degrees of freedom (e.g. photons, electrons, phonons and plasmons) are coupled in condensed-matter systems. The complex interactions will lead to highly nonlinear electronic and photonic behaviors and sometimes induce the emergence of new quantum states, which have basic scientific significance and broad application prospects. With the continuous development of experimental techniques, various kinds of novel strong-field phenomena are observed in solid-state materials. Deep understanding of the underlying excited-state dynamics has become a research hot topic in the field of optics and material science.

In this thesis, based on *ab initio* time-dependent density functional theory (TDDFT), we focus on the ultrafast processes driven by strong-field in condensed-matter materials. The systematic studies on high-harmonic generation (HHG), photoemission and topological phase transitions aim at clarifying the inherent linking among the structure and electronic properties and dynamics upon excitation. The main contents of this thesis are listed as below.

1. In MoS<sub>2</sub> monolayer, we studied the dependence of HHG yields on electronic properties and the ultrafast control of the underlying dynamics. Firstly, we reveal that flatter band dispersion and Berry curvature enhance the harmonic yields due to the cooperative effect of intraband and interband transitions. Band structure, including band gap and energy dispersion, can be retrieved with high reliability by monitoring the strain-induced evolution of HHG spectra. Secondly, we demonstrate that the sub-cycle electron dynamics in MoS<sub>2</sub> can be controlled via varying the relative phase of the two-color laser components. Two-dimensional materials provide a unique platform where both bulk-like and atomic-like electron dynamic behaviors can be achieved. These findings will help design two-dimensional-material based optoelectronic devices.

2. We investigated the photoemission dynamics from single-walled carbon nanotubes (SWCNs). In experiment, extreme strong-field photoemission with astounding nonlinearity was reported in semiconducting SWCNs, whereas metallic SWCNs behave similar with conventional metallic nanostructures. Based on first principle simulations, we reveal that the distinct photoemission behaviors between metallic and semiconducting SWCNs are closely related to their unique electronic properties near the Fermi level. In metallic nanotubes, the excitation of high-energy occupied states is forbidden due to the linear energy dispersion, which is necessary for the emergence of the ultra-high nonlinearity. Furthermore, dynamic field emission patterns in the early stage of the photoemission are provided, which are determined by both the atomic and electronic structures of SWCNs, showing real-space pictures of the field emission characteristics.

3. Using TDDFT molecular dynamic simulations, we demonstrated that the topological phase transition direction of type-II Weyl semimetal  $\text{WTe}_2$  can be controlled by tuning the parameters of linearly polarized laser pulses. We demonstrated that the carrier excitations pathways around the Weyl points not only depend on the chirality selection rule, but also determined by the symmetry features of atomic orbitals comprising Weyl bands. We provided phase diagram of laser-driven  $\text{WTe}_2$  topological phase transition on the dependence of photon energy and incident angle. Our work provides a new insight into controlling Berry flux field singularity around the Weyl nodes.

We explored excited-state dynamics in different kinds of solid state materials, which involve complex interactions under strong field. These works will make a contribution to the further application in ultrafast optoelectronic devices.

**Key Words:** Strong-field Physics, Excited-state Dynamics, Condensed-matter Materials, Time-Dependent Density Functional Theory

## 目 录

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论.....                   | 1  |
| 1.1 引言.....                     | 1  |
| 1.2 强场作用下的半经典三步模型.....          | 3  |
| 1.3 高次谐波产生.....                 | 6  |
| 1.3.1 原子分子体系中的高次谐波产生.....       | 6  |
| 1.3.2 固体材料中的高次谐波产生.....         | 7  |
| 1.4 超快电子发射.....                 | 10 |
| 1.4.1 金属纳米结构中的光电子发射.....        | 11 |
| 1.4.2 碳纳米管中的光电子发射.....          | 13 |
| 1.5 光致结构相变.....                 | 18 |
| 1.6 本论文选题及论文结构.....             | 19 |
| 第 2 章 理论研究方法.....               | 21 |
| 2.1 密度泛函理论.....                 | 21 |
| 2.2 含时密度泛函理论.....               | 23 |
| 2.3 非绝热分子动力学.....               | 25 |
| 2.4 含时密度泛函理论在 TDAP 中的实现.....    | 27 |
| 2.4.1 TDAP 概况.....              | 27 |
| 2.4.2 TDAP 计算方法.....            | 28 |
| 2.4.3 相关物理量的计算.....             | 30 |
| 第 3 章 二维材料中的高次谐波产生.....         | 33 |
| 3.1 背景介绍.....                   | 33 |
| 3.2 带间及带内跃迁在高次谐波产生过程中的协同作用..... | 35 |
| 3.3 对二维材料中电子动力学过程的超快调控.....     | 47 |
| 3.4 本章小结.....                   | 56 |
| 第 4 章 单壁碳纳米管中的光电子发射.....        | 57 |

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| 4.1 背景介绍 .....                           | 57  |
| 4.1.1 碳纳米管结构 .....                       | 57  |
| 4.1.2 碳纳米管基本性质 .....                     | 59  |
| 4.2 金属及半导体型单壁碳纳米管模型的构建 .....             | 60  |
| 4.3 纳米管中光电子发射的动力学过程 .....                | 61  |
| 4.4 本章小结 .....                           | 72  |
| 第5章 外尔半金属的光致相变 .....                     | 73  |
| 5.1 背景介绍 .....                           | 73  |
| 5.2 外尔半金属中的非线性光学响应 .....                 | 79  |
| 5.3 $\text{WTe}_2$ 中光致拓扑相变的第一性原理研究 ..... | 85  |
| 5.4 本章小结 .....                           | 100 |
| 第6章 总结与展望 .....                          | 101 |
| 参考文献 .....                               | 105 |
| 致谢 .....                                 | 123 |
| 作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果 .....            | 125 |

## 图表目录

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| 图 1.1 基本动力学过程的时间及能量尺度 .....                    | 2  |
| 图 1.2 微观过程探测技术的发展 .....                        | 2  |
| 图 1.3 半经典的三步模型 .....                           | 3  |
| 图 1.4 不同电离机制的示意图 .....                         | 5  |
| 图 1.5 光场驱动下电子运动轨迹示意图 .....                     | 5  |
| 图 1.6 典型的高次谐波谱 .....                           | 7  |
| 图 1.7 $\text{SiO}_2$ 薄膜中的高次谐波产生 .....          | 8  |
| 图 1.8 原子和固体材料中 HHG 产生的微观机制 .....               | 9  |
| 图 1.9 电子在强光场下从纳米针尖中电离后的轨迹 .....                | 12 |
| 图 1.10 超短脉冲的 CEP 对光电子谱及电子产率的调制作用 .....         | 12 |
| 图 1.11 金属纳米阵列中的光电子发射 .....                     | 13 |
| 图 1.12 不同形式的碳纳米管发射源 .....                      | 14 |
| 图 1.13 单壁碳纳米管中的光电子发射 .....                     | 15 |
| 图 1.14 不同类型 SWCNs 中光电流产率对光场强度的依赖 .....         | 16 |
| 图 1.15 不同激光强度下, $1\text{T-TaS}_2$ 的结构动力学 ..... | 18 |
| 图 2.1 混合量子-经典动力学机制示意图 .....                    | 26 |
| 图 2.2 动量分辨的 TDDFT 算法 .....                     | 31 |
| 图 3.1 单层 $\text{MoS}_2$ 的高次谐波产生谱 .....         | 33 |
| 图 3.2 单层 $\text{MoS}_2$ 中 HHG 对晶体方向的依赖 .....   | 34 |
| 图 3.3 单层 $\text{MoS}_2$ 的原子结构及电子性质 .....       | 35 |

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| 图 3.4 光场波形及微观电流 .....                                    | 37 |
| 图 3.5 实验及 TDDFT 计算得到的 HHG 谱的对比 .....                     | 38 |
| 图 3.6 单层 $\text{MoS}_2$ 中 HHG 产率对单轴应力的依赖 .....           | 39 |
| 图 3.7 单层 $\text{MoS}_2$ 能带色散及贝里曲率对应力的依赖 .....            | 40 |
| 图 3.8 应力对电子动力学的调控 .....                                  | 41 |
| 图 3.9 对 $\text{MoS}_2$ 第一条导带的色散关系进行傅里叶级数展开 .....         | 42 |
| 图 3.10 带内及带间跃迁的相对贡献 .....                                | 43 |
| 图 3.11 光子能量为 0.24 eV 时 $\text{MoS}_2$ 的高次谐波谱随应力的变化 ..... | 44 |
| 图 3.12 K 点处能隙随着倒空间长度的变化 .....                            | 45 |
| 图 3.13 单层 $\text{MoS}_2$ 的谐波强度对光场极化方向的依赖 .....           | 46 |
| 图 3.14 双色光调控单层 $\text{MoS}_2$ 中的高次谐波产生 .....             | 48 |
| 图 3.15 高次谐波发射对光场强度的依赖 .....                              | 49 |
| 图 3.16 截断能对光场幅值的依赖 .....                                 | 50 |
| 图 3.17 高次谐波产生的时频特征 .....                                 | 52 |
| 图 3.18 载流子动力学对相位的依赖 .....                                | 53 |
| 图 3.19 不同导带上激发的电子数 .....                                 | 54 |
| 图 4.1 按照管壁数目分类的不同类型的碳纳米管 .....                           | 57 |
| 图 4.2 单壁碳纳米管的结构及分类 .....                                 | 58 |
| 图 4.3 半导体型 (10, 0) 管及金属型 (6, 6) 管的原子结构 .....             | 60 |
| 图 4.4 有限长及无限长一维单壁碳纳米管的电子结构 .....                         | 61 |
| 图 4.5 单壁碳纳米管中光电子发射的模拟示意图 .....                           | 62 |
| 图 4.6 电子动能谱及电流发射曲线 .....                                 | 63 |
| 图 4.7 光电流的时频分析 .....                                     | 64 |

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 图 4.8 纳米管中激发电子数随时间的变化 .....                                | 65 |
| 图 4.9 载流子激发的能量分布 .....                                     | 66 |
| 图 4.10 占据电子态的能量分布及相应的光学跃迁几率 .....                          | 67 |
| 图 4.11 半导体型和金属型单壁碳纳米管中光电子发射动力学对电子结构的依赖 .....               | 68 |
| 图 4.12 (10, 0) 管管帽原子在强场隧穿时的主导作用 .....                      | 69 |
| 图 4.13 动态的场发射图样 .....                                      | 70 |
| 图 5.1 拓扑平庸金属、狄拉克半金属、外尔半金属及拓扑节线半金属的能带及费米面示意图 .....          | 75 |
| 图 5.2 TaAs 中外尔点在布里渊区中的分布及其手性 .....                         | 76 |
| 图 5.3 Weyl 费米子的费米弧表面态 .....                                | 77 |
| 图 5.4 手性反常效应 .....                                         | 78 |
| 图 5.5 第一类和第二类 Weyl 费米子 .....                               | 79 |
| 图 5.6 第二类 Weyl 半金属 TaIrTe <sub>4</sub> 中位移电流强度对外场的依赖 ..... | 80 |
| 图 5.7 手性选择定则 .....                                         | 81 |
| 图 5.8 Weyl 半金属中的光电流 .....                                  | 83 |
| 图 5.9 $T_d$ -WTe <sub>2</sub> 在 THz 光驱动下的层间滑移 .....        | 84 |
| 图 5.10 单层过渡金属硫族化合物中可能的原子结构类型 .....                         | 85 |
| 图 5.11 体相 WTe <sub>2</sub> 中可能的晶格结构 .....                  | 86 |
| 图 5.12 $T_d$ -WTe <sub>2</sub> 的能带结构 .....                 | 86 |
| 图 5.13 $T_d$ -WTe <sub>2</sub> 的原子及电子结构 .....              | 87 |
| 图 5.14 光场脉冲波形及 LP-a 光作用下被激发到导带的电子数 .....                   | 88 |
| 图 5.15 被激发载流子在动量空间的分布 .....                                | 89 |

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 图 5.16 原子轨道依赖的选择性激发 .....                               | 90 |
| 图 5.17 线偏振光极化方向依赖的光电流 .....                             | 93 |
| 图 5.18 光子能量为 1.5 eV 时 $\text{WTe}_2$ 中载流子的激发及层间位移 ..... | 94 |
| 图 5.19 光子能量为 0.6 eV 时层间相对运动方向对线偏振光的依赖 .....             | 95 |
| 图 5.20 $\text{WTe}_2$ 沿着不同方向的层间运动 .....                 | 96 |
| 图 5.21 层间相对运动对光子能量的依赖 .....                             | 97 |
| 图 5.22 不同光场条件下 Weyl 点位置的实时演化 .....                      | 98 |
| 图 5.23 $T_d\text{-WTe}_2$ 中光致拓扑相变对线偏振光光子能量及极化方向的依赖相图    | 99 |
| 表 3.1 单层 $\text{MoS}_2$ 的晶格参数及能隙随应力的变化 .....            | 36 |

## 第1章 绪论

### 1.1 引言

1905 年光电效应的提出<sup>[1]</sup>正式掀起了近现代物理学对光和物质相互作用的研究热潮,人们通过光学手段对宏观及微观世界的认识日益加深。尤其是在过去的几十年里,随着世界首台激光器的成功研制<sup>[2]</sup>,众多激光技术,例如后调 Q<sup>[3]</sup>、锁模<sup>[4]</sup>及啁啾放大<sup>[5]</sup>等被陆续应用到激光器的研发中。目前,人们已经可以获得激光强度高达 $10^{16} \text{ W/cm}^2$ 、脉冲宽度仅为亚飞秒( $10^{-15}$ 秒)量级的超强超短的激光脉冲。物质在超短强激光脉冲辐照下产生的一系列新奇有趣的物理现象打开了强场物理研究的大门。

在强场物理中,物质的运动状态由内部固有的属性(基态性质)及其与激光的相互作用共同决定,而后者往往更为重要。强场将导致传统量子微扰理论的失效,并伴随着一系列高阶非线性效应的出现,例如高次谐波产生(High Harmonic Generation, HHG)、电子隧穿电离(Tunneling Ionization)、强场光电子发射、固体结构相变等。在复杂的物理体系中,多种粒子及准粒子(例如光子、电子、声子、等离激元、磁振子)的作用相互纠缠,为了理解各类非线性效应的微观机制,众多非微扰的理论方法被相继提出,逐渐丰富了强场物理领域的研究方向<sup>[6-11]</sup>。

同时,超短脉冲的发展使时间尺度为飞秒甚至阿秒( $10^{-18}$ 秒)量级的超快动力学过程的探测成为了可能。图 1.1 展示了各类材料体系中基本动力学过程的能量及时间尺度。可以看到,这种前所未有的时间分辨率为研究各类材料内部个体或集体的准粒子运动提供了强有力工具。随着激光技术的发展,研究者们不仅可以通过泵浦-探测技术探测化学键的形成和断裂(皮秒,  $10^{-12}$ 秒)<sup>[12]</sup>,而且对原子分子体系中超快动力学过程的探测,例如载流子的俄歇过程<sup>[13]</sup>、分子中的电荷转移<sup>[14-15]</sup>等已经成为可能。近年来,利用阿秒激光技术研究凝聚态量子材料体系中的超快动力学过程逐渐受到人们的关注<sup>[16-18]</sup>(图 1.2)。

相比原子分子体系,凝聚态体系有着非常多样的晶体构型及电子结构,导致其与光场之间的相互作用更加复杂难懂,物理过程也更加丰富,这吸引了众多来

自材料科学、光学领域研究人员的目光，已经成为当前物理学界的研究热点。如今，快速发展的实验科学不断刷新人们对强场驱动下量子行为的认识，然而，由于理论方法的缺乏，人们直接从量子力学出发精确理解其微观过程，尤其是动力学特性，还面临很多困难，这方面的研究还很少。在本文中，我们将结合几个具体的例子，详细介绍如何基于含时密度泛函理论（TDDFT），利用研究组自主开发的软件 TDAP 研究多自由度物理性质在光场下的动力学行为。由于人们对凝聚态体系强场效应的理解大多基于原子分子体系中动力学过程的知识储备，所以在本章接下来的章节中，将首先简单介绍原子分子体系中重要的动力学过程及相关概念，而后再引出我们课题的研究背景。

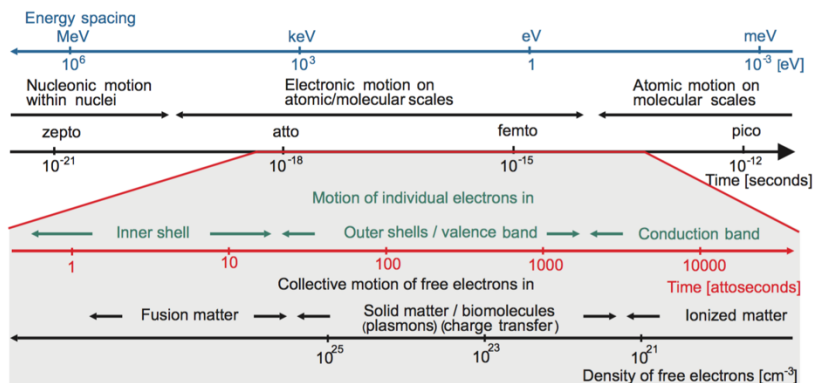


图 1.1 基本动力学过程的时间及能量尺度<sup>[9]</sup>。

Figure 1.1 Time and energy scale of typical dynamics processes<sup>[9]</sup>.

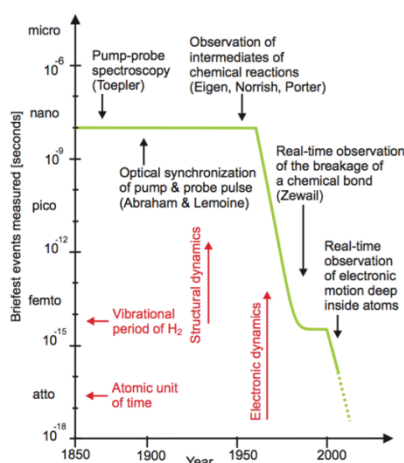


图 1.2 微观过程探测技术的发展<sup>[9]</sup>。

Figure 1.2 Evolution of techniques for real-time observation of microscopic processes<sup>[9]</sup>.

## 1.2 强场作用下的半经典三步模型

加拿大科学家 Corkum 于 1993 年提出在强光场下描述原子中电子运动的半经典三步模型<sup>[19]</sup>。该模型中，电子的运动过程可以分成三步，具体描述为：

- (1) 束缚在原子内部的电子波包在强激光电场的作用下有一定几率发生隧穿电离，在激光偏振方向使原子核一侧的势垒被明显压低的时刻从基态跃迁到连续态。由于到达连续态的电子与原子核的距离较远，因此可以将其视为自由电子，忽略原子核的库仑势对电离后的电子的影响。
- (2) 电离后的近自由电子将在光场中加速并获得一定的动能，在该过程中电子的运动规律可以用经典的牛顿力学描述。
- (3) 当激光电场的偏振方向反向时，部分电子开始减速并最终开始反向运动，在该过程中将和母核发生弹性或非弹性碰撞，释放出高能量电子或光子。

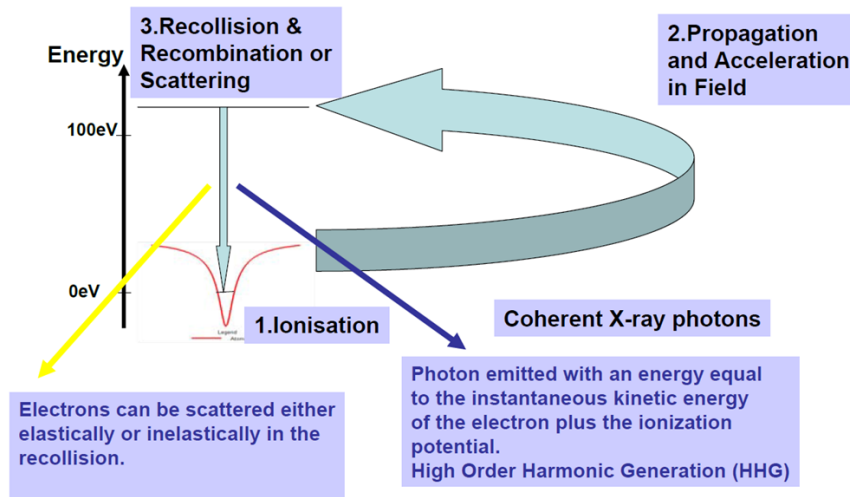


图 1.3 半经典的三步模型。

Figure 1.3 Semiclassical three-step model.

在半经典的三步模型中隐含着两个近似，分别是单电子近似（Single Active Electron, SAE）及强场近似（Strong-field Approximation, SFA）。前者假设原子或分子在低频光场下只有单个电子被电离，而其它电子构成对原子核的屏蔽效应，产生一个有效的单电子势场，其成立条件是多电子激发的能量远大于入射光子能量及单光子激发的能量<sup>[20,21]</sup>。而后者则假设电离后的电子在光场中的运动不再受到原子核库仑势的影响，其随时间的演化只由光场中的电场决定<sup>[22]</sup>。

在三步模型中，根据光场参数（强度、频率、波形）及原子分子本征属性的不同，电子运动过程中的每一步都蕴含着非常丰富的物理规律，接下来我们将对三步模型的每一步做分解介绍。

首先，对于电子的电离过程，根据光场强度、频率及原子势垒的相对大小，电离机制可主要分为多光子电离（Multiphoton Ionization, MPI）及强场隧穿（Strong-field Tunneling）两种极限情况<sup>[22,23]</sup>，可由无量纲的 Keldysh 参数 $\gamma$ 衡量<sup>[24]</sup>。

$$\gamma = \frac{\kappa\omega}{F_0} = \sqrt{\frac{I_p}{2U_P}} \dots\dots\dots (1.1)$$

$$U_P = \frac{e^2 F_0^2}{4m\omega^2} \dots\dots\dots (1.2)$$

其中， $F_0$ 及 $\omega$ 分别是激光脉冲的瞬时场强幅值及频率， $\kappa$ 为处于束缚态的电子动量， $I_p = \frac{\kappa^2}{2}$  为原子的电离能， $U_P$ 为有质动力能，代表电子在光场中振荡所获得的平均能量。电子的隧穿时间在准静态近似下可以定义为 $\tau \propto \kappa/F_0$ ，而激光的周期 $T \propto 1/\omega$ ，因此 Keldysh 参数 $\gamma$ 实际上代表着电子隧穿时间及光场周期之比。当 $\gamma \ll 1$ 时，在电子的隧穿过程中光场强度可以视为一个常数，电子的振荡能高于电离能，其行为符合隧穿电离图像，隧穿几率由瞬时光场幅值 $F_0$ 决定。反之，当 $\gamma \gg 1$ 时，电子的振荡能小于电离能，光场对原子势垒的影响可以利用微扰论描述，符合多光子电离图像。在两者之间还存在阈上电离区（Above Threshold Ionization, ATI），在该区域内电子获得的多光子能量高于克服势垒所需要的能量，其电离机制与多光子电离相似<sup>[25]</sup>。

在多光子电离及场致电离机制下，电子、光子之间的相互作用有明显差别。在多光子区域，电子产率 $Y$ 对光强 $I$ 呈幂次依赖 $Y \propto I^N$ ，幂次 $N$ 取决于电离过程是几阶非线性响应。然而，在隧穿电离区域，振荡的光场使原子库仑势的形状发生扭曲，导致电子电离需要克服的真空势垒减小，从而有更大的几率挣脱原子实的束缚，此时电子发射对光强的幂次依赖将偏离 $I^N$ ，并通常伴随着幂次的降低（图 1.4 (c)）。在强光场作用下，电子电离只发生在光场振荡方向使势垒降低且光强达到电离阈值的时刻，产生电子波包的持续时间通常在半个光学周期内。因此，用一束超短的激光脉冲可以产生时间尺度在亚飞秒量级的电子束。这样的电

子束可用于超快过程的探测，例如实时的载流子激发及超快的结构变化等。因此，强光场驱动的电子发射是超快科学领域的研究重点之一。

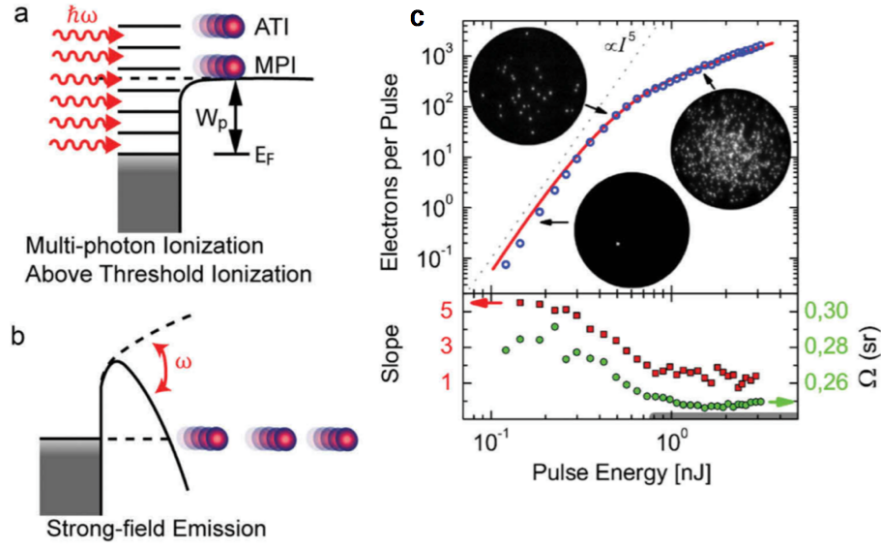


图 1.4 不同电离机制的示意图<sup>[26]</sup>。a. 多光子电离及阈上电离；b. 强场驱动下的电子电离；c. 金属纳米针尖附近电子产率随光强的变化。

Figure 1.4 Schematic diagrams of various electron emission mechanisms<sup>[26]</sup>. a. Multi-photon and above-threshold ionization; b. Optical field emission. c. Photoelectron emission from a sharp metal tip as a function of pulse energy.

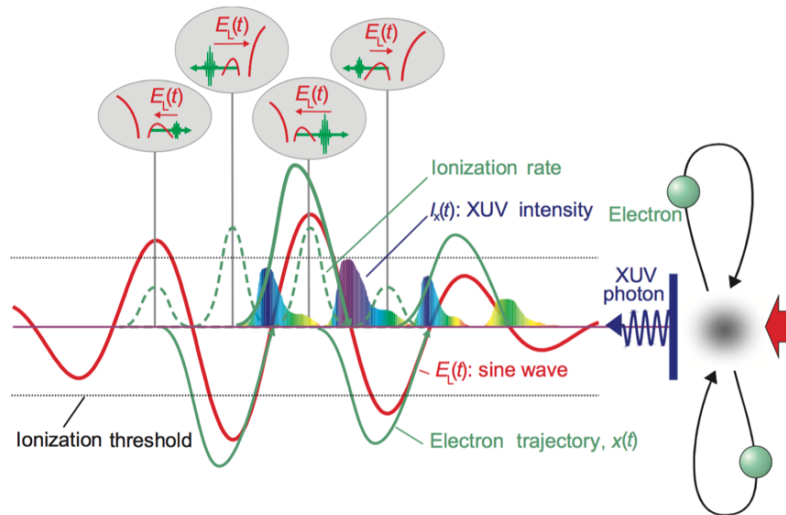


图 1.5 光场驱动下电子运动轨迹示意图<sup>[9]</sup>。

Figure 1.5 Trajectories of electrons that driven by an ultrafast laser pulse<sup>[9]</sup>.

当电子被电离后,其在光场中的运动轨迹受光场波形的调控,如图 1.5 所示。光场的波形及强度不仅可以控制电子电离的几率及时间,还可以决定自由电子在实空间的运动轨迹及与母核碰撞复合的时间。目前人们可以通过改变光场相位及引入第二束光(双色光)等方法改变光场波形,并由此优化电子的动力学过程。电子与母核的复合碰撞会导致高能光子(复合)及电子(弹性或非弹性碰撞)的发生,分别对应高次谐波产生(High Harmonic Generation, HHG)及高能电子发射(Electronic Photoemission)过程。我们将在接下来的两节中分别对高次谐波产生及超快电子发射做系统介绍。

### 1.3 高次谐波产生

高次谐波产生(High Harmonic Generation, HHG)是指非线性介质在超快超强激光场驱动下产生的远紫外(EUV)的相干谐波辐射<sup>[27]</sup>。不同于低阶的非线性过程,比如二次谐波产生(Second Harmonic Generation, SHG),HHG 本质上伴随着非线性媒介的离化过程。电子在强的飞秒脉冲的作用下离化,成为自由电子,在激光场作用下振荡,一小部分的电子会与原子核碰撞复合并且释放出多余的能量,通过这一过程,能够有效地实现光子能量的转换。具有阿秒( $10^{-18}$  秒)时间分辨的高次谐波具有脉冲时间短、光子能量高等优点,在生物、物理、化学等领域均有着广阔的应用前景。通过研究高次谐波与原子、分子、固体的相互作用,人们不仅可以深入理解各类超快动力学过程,还可以实现对纳米尺度物质时间分辨的衍射成像<sup>[28,29]</sup>。除此之外,高次谐波也可以作为种子脉冲及光源,用于具有时间分辨的极短波长角分辨光电子能谱仪、自由电子激光装置等科学设施中,因此已经成为当代超快光学和材料科学的核心问题之一。

#### 1.3.1 原子分子体系中的高次谐波产生

1988 年,HHG 首次在惰性气体中被观察到<sup>[30]</sup>。经过科学家们多年的不懈研究,目前已经可以在气体中获得脉宽小于 100 as 的单个超短脉冲<sup>[31]</sup>。在气相介质中,采用的激励光源通常在红外波段,光场强度在  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> 左右。实验中得到的高次谐波光谱都具有相似的特征,如图 1.6 所示。随着光子能量的增加,可以将 HHG 谱大致分为指数衰减区、平台区及截止区三个部分。最初的几个低阶

次谐波的转化效率会快速下降,随后到达谐波强度随阶次变化缓慢的平台区,在该区域内谐波之间彼此分立、调制结构清晰,通常将平台区的最大光子能量称为截断能(Cutoff Energy,  $E_c$ )。紧接着,截止区开始,光谱形状变得较为光滑,谐波的强度会再次快速下降。在原子分子体系中,截断能依赖于光场幅值( $E_0$ )以及入射激光波长( $\lambda$ )的平方<sup>[27]</sup>,即 $E_c = I_p + 3.17U_p$ ,  $U_p = e^2 E_0^2 \lambda^2 / 16\pi^2 m c^2$ ,其中, $I_p$ 及 $U_p$ 分别为上文提到的中性原子的离化势及电子在电场中加速获得的有质动力能, $e$ 和 $m$ 为电子的电荷和质量。在实验中为了获得更高能的光子,通常利用强光强、长波长的光源来增大 $E_c$ 。然而,由于气体电离阈值的限制,驱动激光强度不能超过  $10^{15} \text{ W/cm}^2$ ,很难再进一步地打破阿秒脉冲的时间极限。同时,气体 HHG 实验还面临着诸多的挑战,例如如何将气体限制在固定的空间,将实验环境的真空度进一步提高等。基于以上问题,人们开始把目光转向其它的非线性材料体系。

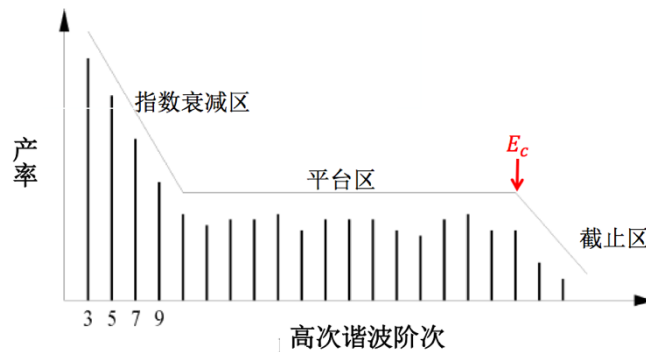


图 1.6 典型的高次谐波谱。

Figure 1.6 Typical HHG spectrum.

### 1.3.2 固体材料中的高次谐波产生

自 2011 年起,一些凝聚态体相材料及二维材料中的高次谐波产生被陆续报道<sup>[32,33]</sup>,例如  $\text{SiO}_2$ <sup>[34]</sup> (图 1.7)、 $\text{GaSe}$ <sup>[35]</sup>、石墨烯<sup>[33]</sup>、单层  $\text{MoS}_2$ <sup>[36]</sup>等。固体材料作为高次谐波产生源具有显著的优势。一方面,相比气体,固体具有更高的电子密度和周期性结构,有望产生能量更高、脉宽更短的相干脉冲辐射。另一方面,一般认为,固体中高次谐波产生起始于价带电子向导带的跃迁,随后将发生电子在能带上的振荡、驰豫,最终与空穴复合,辐射出能量在 10~100 eV 的光子,通

过该过程中电子空穴对的相对运动可以重构动量依赖的能带结构<sup>[37]</sup>。目前实验上用于探测电子能带结构的方法主要是通过角分辨的光电子能谱（ARPES），但是其对实验环境和样品品质要求非常严苛。根据高次谐波产生的基本原理，可将其作为一种全光学的探测手段，在大气甚至极端条件下实现对能带结构的超快瞬态探测和调制。因此，固体中的高次谐波产生已经成为阿秒科学领域最热门的主题之一。

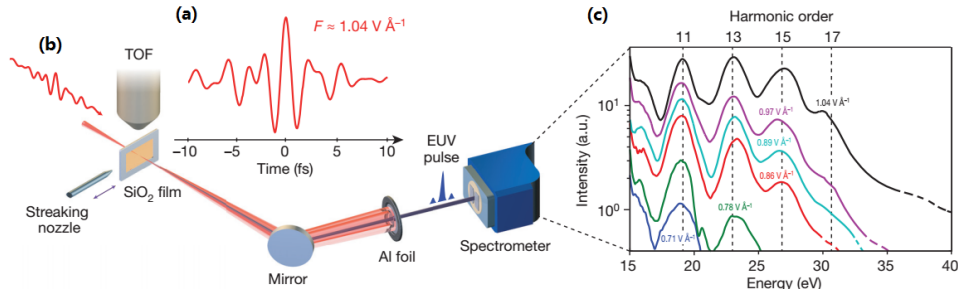


图 1.7  $\text{SiO}_2$  薄膜中的高次谐波产生<sup>[34]</sup>。a. 入射激光脉冲波形; b. 实验装置示意图; c. 高次谐波产生谱随光场强度的变化。

Figure 1.7 HHG from a thin film of  $\text{SiO}_2$ <sup>[34]</sup>. a. Waveform of incident laser pulse; b. Schematic of the experimental setup; c. HHG spectra recorded for increasing field strengths.

迄今为止，人们对气体媒介中 HHG 的产生机制已经有了较为清晰的认识，其可以用半经典的三步模型来描述（图 1.8）。首先弱束缚的电子从原子库仑场和激光场形成的势垒中隧穿电离，电离的机制取决于光场强度以及原子势的相对大小，通常在实验中将光场强度控制在隧穿电离区域。在更高的光场强度下电子可以挣脱原子势垒的束缚自由地逃离。随后，电离后的电子将在振荡的激光场中加速运动，最终与原子核再次碰撞并辐射出一个高能的光子，回复到初始的束缚态。在该过程中辐射出来的光子能量等于电子在外加电场中运动所获得的动能与原子的电离势能之和。

由于固体材料中复杂多样的晶体结构，观测到的高次谐波谱与典型的原子体系中的高次谐波谱存在本质不同<sup>[38]</sup>。例如，不同材料中谐波强度对激光椭圆率的依赖程度<sup>[32,33,39,40]</sup>、谐波辐射的时间-频率分布差别巨大<sup>[41-43]</sup>。相反，在原子气体中高次谐波产生的物理机制均可以用经典的三步模型来解释，且实验结果相

对统一。这是由于气体中原子之间的相互作用力非常弱，原子可以被近似地当作独立粒子处理。然而，对于固体材料，则需要考虑多体相互作用，并且当多个能带的信息被包含进来时就可能发生电子的多路径激发，包含量子干涉行为。这说明对于固体材料，简单地套用三步模型不再可行，需要发展一套新的理论方法将所有电子结构的信息都包含进来。

虽然固体 HHG 的产生机制一直处于争论之中，但是目前研究者们普遍认为带内跃迁 (intraband transition) 和带间跃迁 (interband transition) 所贡献的谐波辐射是 HHG 的主要来源。类似于原子分子体系的三步模型，固体中的谐波产生同样涉及三个阶段：(1) 电子从价带被激发至导带；(2) 电子 (或空穴) 在导带 (价带) 中被加速，导致带内电流的产生。当光场强度较强时，电子 (空穴) 可以在整个布里渊区的范围内加速振荡 (布洛赫振荡)，辐射出高能光子。(3) 电子和空穴复合，导致时间依赖的带间极化。可以看出，不管是带间还是带内跃迁都蕴含着丰富的电子结构信息，而三步模型中不包含与带内跃迁相类比的物理过程，这也是其在描述固体 HHG 过程中失效的根本原因之一。

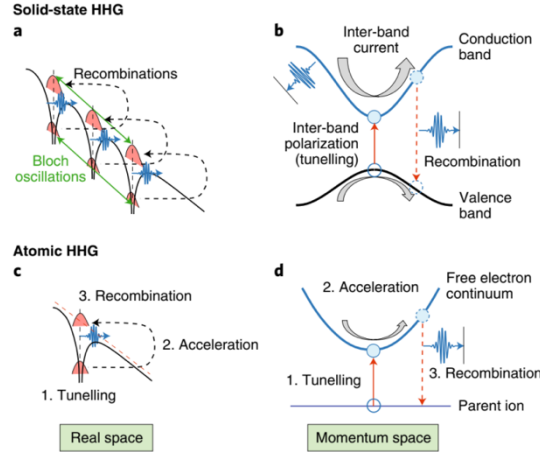


图 1.8 原子和固体材料中 HHG 产生的微观机制<sup>[10]</sup>。a-b. 固体 HHG 产生的实空间和动量空间图像; c-d. 原子分子体系 HHG 产生的实空间和动量空间图像。

**Figure 1.8** Microscopic mechanisms for atomic and solid-state HHG<sup>[10]</sup>. a-b. The real-space and momentum-space picture for solid-state HHG; c-d. The real-space and momentum-space picture for atomic HHG.

固体 HHG 为来自材料及超快光学领域的科学家提供了广阔的研究平台，主要的研究方向分为三个方面：（1）HHG 在固体量子材料中的产生机制，期望构造出普适的理论模型解释实验现象，例如带间及带内跃迁的相对贡献及其对能带结构的依赖关系等<sup>[44,45]</sup>。（2）固体 HHG 的调制。在固体材料中，除了一般的光学调制手段（改变光强、椭圆率、波长）外，还可以通过改变结构形貌、化学组分以及引入等离子体等方法调制高次谐波的产生过程。有效地利用上述手段可以使谐波的产率提高，增大截断光子能量<sup>[46-48]</sup>。（3）利用 HHG 得到电子结构的信息，例如能带色散关系、贝里曲率、拓扑性质等。作为一种全光学的探测手段，HHG 为理解电子动力学过程提供了全新的思路<sup>[49-53]</sup>。

该领域的理论研究大多局限于通过数值求解含时薛定谔方程或者半导体布洛赫方程来解释固体中的高次谐波产生机制<sup>[44,54-58]</sup>。然而，这样的描述需要先验地选取合适的输入参数，比如能带个数、光子能量等。导致结果的不确定性大，并且会削弱理论方法的预测能力。基于以上现状，我们希望完全基于量子力学第一性原理，深入原子、电子的层次理解其动力学过程，揭示微观的物理机制。目前，TDDFT 已经成为在实际材料中研究 HHG 的最优方法，虽然面临计算量大、难以直接分析内在机制等难题，但是可以包含电子结构的全部信息，这对理解 HHG 在固体量子材料中的产生机制以及利用 HHG 重构电子结构至关重要。

#### 1.4 超快电子发射

电子发射，是电子从物质逸出到周围媒介（真空或者气体）的现象。物体中的电子在常态下所具有的能量都不足以克服表面势垒而逸出物体。要使它们从物体中释放出来，就必须给予其外界刺激。电子发射按激发的方式不同分为热电子发射、场致电子发射和次级电子发射等。其中，在强电场作用下产生的发射称为场致电子发射，也称冷电子发射。不同于热电子发射通过升高物体温度使电子能量高于表面势垒而逸出，场致发射靠施加强度的外加电场使表面势垒的高度降低，这样大量电子由于隧穿效应逸出。因此，场致电子发射具有功耗低、发射效率高、方向性好等优点，成为一种非常有效的电子发射方式。相比传统的静电场发射，强激光场下的电子发射有望达到飞秒甚至阿秒量级的时间分辨率，并且电子的能量散度较小。飞秒分辨的相干电子源可用于下一代的超快电子显微技术，这对许多

关键的瞬态光物理化学过程的观测至关重要，例如，与纳米材料光激发和传输特性相关的电子跃迁、电荷转移、电磁振荡等。目前，典型的场发射电子源主要为金属纳米结构，包括金属纳米针尖、纳米阵列，以及碳纳米管、石墨烯等低维碳材料<sup>[59]</sup>。在本节中，我们将简要介绍各类纳米材料中电子发射的特征。

#### 1.4.1 金属纳米结构中的光电子发射

电子从纳米结构中电离的机制，同样由公式（1.1）所示的 Keldysh 参数 $\gamma$ 衡量，分为多光子电离及强场下的隧穿电离两类（图 1.4）。只不过由于纳米结构的近场增强效应（Near-field enhancement），在金属纳米针尖附近的局域场强 $F(\mathbf{r})$ 远大于外加电场 $F_0$ ，两者之间的比值 $\xi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})/F_0$ 是个随空间位置变化的量，称为场增强因子<sup>[60,61]</sup>。此时应该用局域场 $F(\mathbf{r})$ 替代公式（1.1）中的 $F_0$ ，这代表着可以用较弱的光场实现电子的场致隧穿。电离后的电子在振荡光场的驱动下会做纳米尺度的来回振荡，称为颤抖运动（quiver motion）<sup>[62]</sup>。电子做颤抖运动的幅度 $l_q$ 与有质动力能密切相关 $l_q = eF/m\omega^2 = 2\sqrt{m}U_p$ 。另一方面，由于电场的增强效应高度局域，局域的程度可以用场衰减长度 $l_F$ 来表征， $l_F$ 的数值由纳米结构的形状和材质决定。当纳米结构的尺寸减小时， $l_F$ 会大幅度减小，同时 $l_q$ 增加，较容易进入 $l_F < l_q$ 区域，此时电子在半个光学周期内会逃脱场增强区域，不再做颤抖运动，其运动形式由空间均匀的光场决定，如图 1.9 所示。电子在纳米结构附近的这种运动形式被称为亚周期运动，此时电子由于不再经历另外半个周期的减速运动，最终获得的动能将超出有质动力能 $U_p$ 。

强场下电子发射的动力学过程可以通过改变纳米结构的形貌及外界光场参数来控制。前者包括纳米尖端半径及角度等，除此之外，还可以构造金属纳米颗粒的阵列，利用局域表面等离子共振进一步增强近场效应，从而减小所需的光场强度阈值<sup>[63-65]</sup>，如图 1.11 所示。这些参数都会明显地影响局域场分布，从而改变电子产生的机制及运动规律。对于后者，可变的参数更多，例如波长、强度、以及载波包络相位（Carrier Envelop Phase, CEP）等。其中，超短脉冲的 CEP 对电子运动的影响最受人瞩目<sup>[66,67]</sup>。通过调节超短脉冲的 CEP，电子在半个光学周期内的净加速程度不同，因此，根据光电子发射的电子最大动能（或产率）对 CEP 的依赖可以判断电子电离机制是否对应强场下的隧穿过程（图 1.10）。

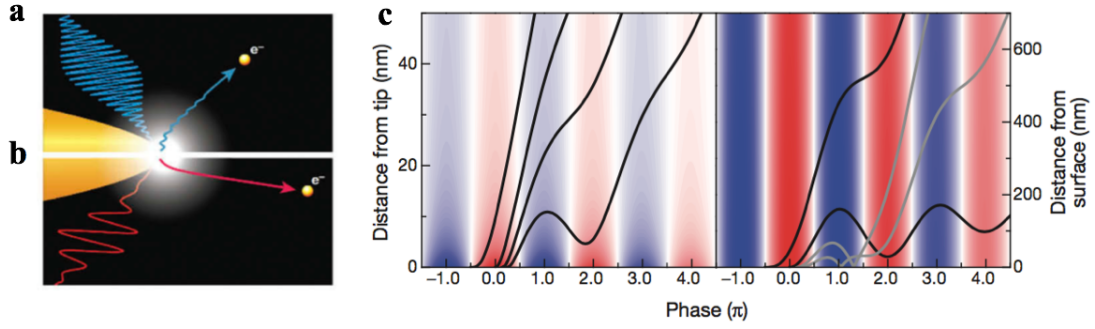


图 1.9 电子在强光场作用下从纳米针尖中电离后的轨迹<sup>[62]</sup>。a. 抖动幅度小于衰减长度; b. 抖动幅度大于衰减长度; c. 电子轨迹对相位的依赖。

**Figure 1.9** Electron emission from nanotips using ultrafast field<sup>[62]</sup>. **a-b.** Trajectories of photoelectrons with quiver amplitude are smaller or larger than field decay length; **c.** Dependence of photoelectron trajectories on emission phase.

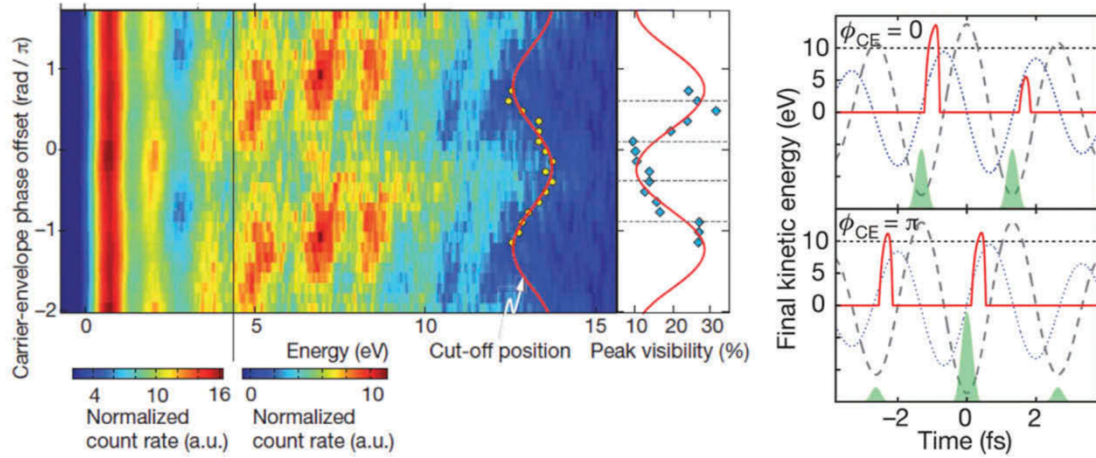
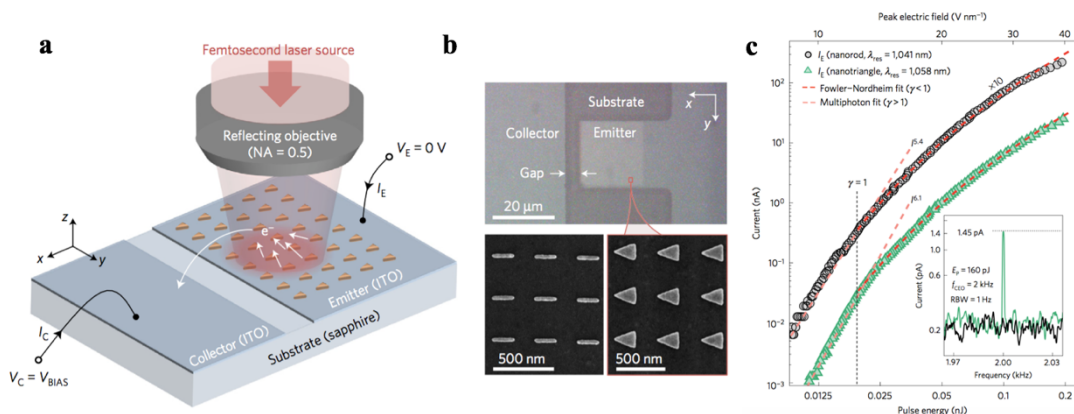


图 1.10 超短脉冲的 CEP 对光电子谱及电子产率的调制作用<sup>[66]</sup>。

**Figure 1.10** The CEP modulation effect in photoelectron spectra and emission probability<sup>[66]</sup>.

在金属纳米结构中光电子产率（电流强度）对光强的依赖关系通常如图 1.11 (c)所示。当光强增强时，电子发射机制由多光子发射过渡到强场隧穿，伴随着曲线幕次的降低。当达到场致隧穿区域后，进一步增大光强会导致临近半个光学周期的光场对电离过程的贡献加大，导致电子电离对 CEP 调制作用的敏感程度降低，这显然是不利于实现对动力学过程的超快控制及探测技术的发展。

图 1.11 金属纳米阵列中的光电子发射<sup>[65]</sup>。Figure 1.11 Photoemission from nanoplasmonic structures<sup>[65]</sup>.

金属纳米结构尖端处的近场效应可以使其在相对较弱的光场强度下实现电子的隧穿电离, 尽管如此, 为了得到动能更大的电子束仍然需要强光场及长波长条件(通常在中红外波段)。常用的金属探针或纳米阵列在强光场下都会经历光致热损伤。同时, 长波长激光将导致出射的电子能量散度较大 ( $> 3 \text{ eV}$ ), 远远落后于现代电子显微技术的需求 ( $< 0.5 \text{ eV}$ )。除此之外, 它们的功能性非常单一, 对电子发射动力学过程的控制几乎都是通过改变激光参数及结构形貌来实现, 而对材料本身的电子结构依赖程度很小。

#### 1.4.2 碳纳米管中的光电子发射

低维碳纳米材料, 尤其是碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNs), 由于其高电导、大损伤阈值、高长径比、化学性质稳定等优点, 已经成为另一类非常有潜力的电子发射源<sup>[68]</sup>。目前, 单壁 (Single-Walled CNs, SWCNs) 及多壁 (Multi-Walled CNs, MWCNs) 碳纳米管都可以以单点发射、垂直排列束、图形化薄膜的形式用作电子发射器件, 如图 1.12 所示。通常, SWCNs 及 MWCNs 的垂直束由等离子体增强的化学蒸汽沉积法 (PECVD) 合成, 产生的光电流大小在  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  到  $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的范围内<sup>[69]</sup>。为了实现单个纳米管的发射, 可以利用电泳法将单个的 SWCN 及 MWCN 搭载在金属针尖, 产生的电流密度可达  $10^7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 总强度约为  $100 \mu\text{A}$ <sup>[70,71]</sup>。平面型的电子发射器件通常由单个的纳米管在硅衬底上生长得到, 其阴极和阳极在同一个平面内, 这有利于将其集成在平面工艺中, 并且具有

稳定性高、热耗散小等优点<sup>[72]</sup>。在实际的应用中，由于单个纳米管发射源易受损伤且不能提供足够高的电流产率，导致其应用范围不如束状及平面结构广泛。

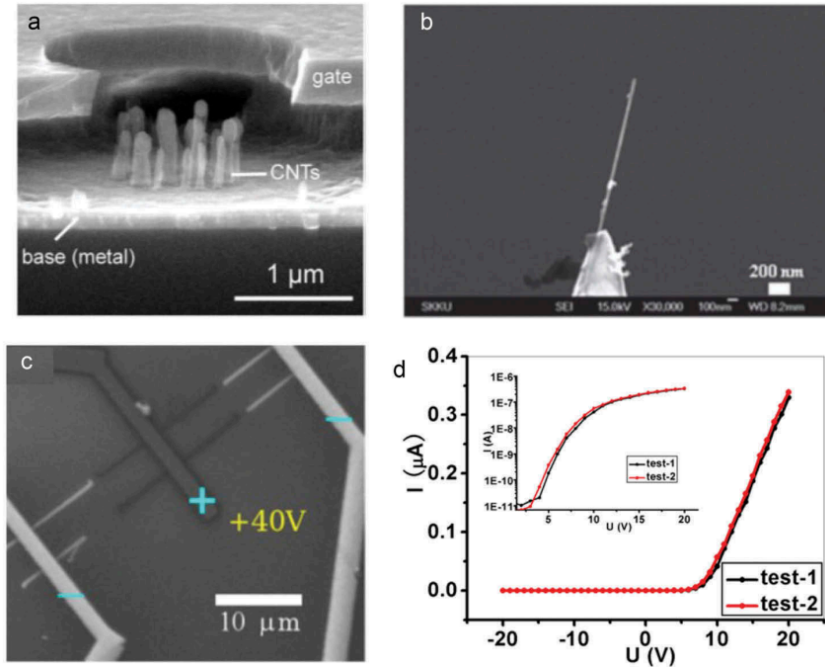


图 1.12 不同形式的碳纳米管发射源。**a.** 多壁碳纳米管束<sup>[69]</sup>；**b.** 单个碳纳米管的 SEM 图像<sup>[71]</sup>；**c.** 由单个纳米管生长而成的平面发射体<sup>[72]</sup>。

**Figure 1.12** Different forms of carbon nanotube emitters. **a.** Vertically aligned MWCN bundles<sup>[69]</sup>; **b.** SEM image of an individual CN point emitter<sup>[71]</sup>; **c.** A planar field emission device fabricated using as-grown individual CN<sup>[72]</sup>.

最近，国家纳米科学中心戴庆研究员及其合作者利用尖端半径约为 1 nm 的碳纳米管作为电子发射源，首次利用短波长(820 nm 及 410 nm)激光实现了超快光场下的电子隧穿发射，获得了超低能量散度的电子束 (0.25 eV)，如图 1.13 所示，体现了碳纳米管作为发射电子源的巨大优势<sup>[73]</sup>。在实验设置上，超短激光脉冲被聚焦在 SWCN 束的阴极，阳极电极距离其 400 μm，用以收集高真空腔内被电离的电子。垂直排列的纳米管束中有几个孤立的、突出的 SWCN，可以认为是电子发射的主要位点，单个 SWCN 的电子及结构性质决定了场电子发射的特征，例如场增强因子、光电流产率及斜率变化等。由光电流产率对光场功率的

依赖关系，可以明显地观察到从多光子激发到场致隧穿电离的转变，如图 1.13 (b) 所示。在 410 nm 的光场中，尖端处的场增强因子 $\xi$ 约为 27，远大于一般金属纳米针尖中的值 ( $\sim 10$ )，如此大的 $\xi$ 主要归因于纳米管结构的高长径比。特别的，高度局域化的电场分布及短波长激发保证了出射电子能量的弥散程度很小 ( $\sim 0.25$  eV) (图 1.13 (c))。

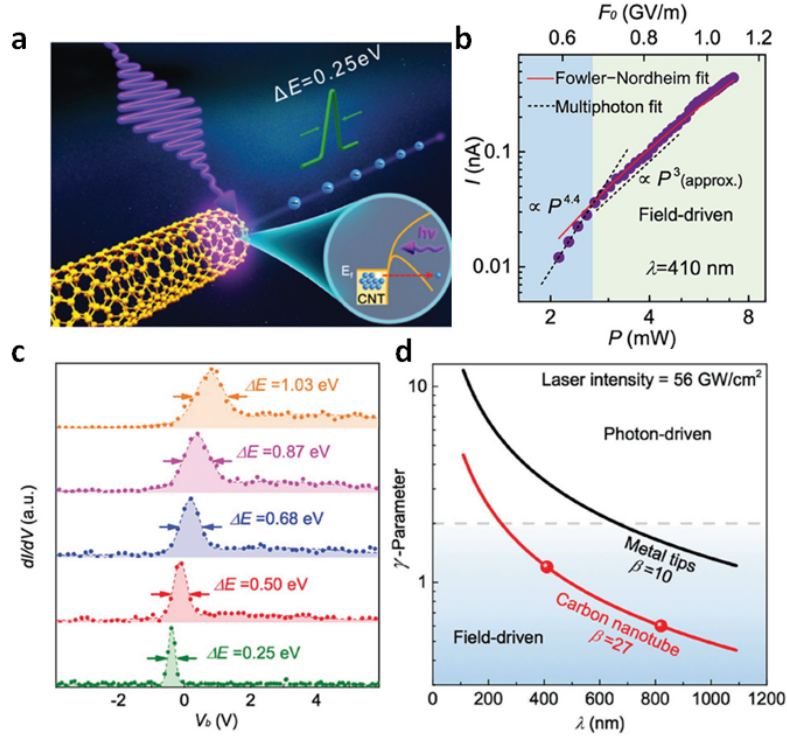


图 1.13 单壁碳纳米管中的光电子发射<sup>[73]</sup>。a. 电子发射机制示意图; b. 激光波长为 410 nm 时电流强度对光场功率的依赖关系; c. 不同功率下的电子能量散度; d. 在碳纳米管及金属针尖中计算得到的 Keldysh 参数随波长的变化。

**Figure 1.13** Highly coherent CN-based photoemission source<sup>[73]</sup>. **a.** Schematic illustration of emission mechanism in SWCNTs; **b.** Emission current as a function of laser power with wavelength of 410 nm; **c.** Kinetic energy spectra of photoelectron emission; **d.** Keldysh parameter estimated from the enhancement factor.

在上述结果的基础上，我们课题组与戴庆研究员等人展开合作，在半导体型 SWCNs 中观察到极强光场下 ( $F > 1\text{V/nm}$ ) 幂次可达到四十阶 ( $I \propto F^{40}$ ) 的高度非线性光电子发射，与之对比的是在金属型 SWCNs 却没有观察到如此高的非线性，其表现类似于普通金属纳米结构<sup>[74]</sup>，如图 1.14 所示。该区域电子发射机制可以归因于价带电子在强光场下的直接隧穿电离，由于价带电子密度远大于被激发到导带上的电子密度，因而有电流产率的极大增强，此时电子脉冲产率对光场 CEP 的依赖程度可达到 100%，这是强场隧穿发射的有力证据。同时，非线性幂次会随半导体型 SWCNs 的能隙的增大而增大，这意味着碳纳米管的能带结构提供了另一自由度可以控制电子发射的产率及电子在强场隧穿区域的动力学过程，这将对未来阿秒电子及光子学的发展大有裨益。

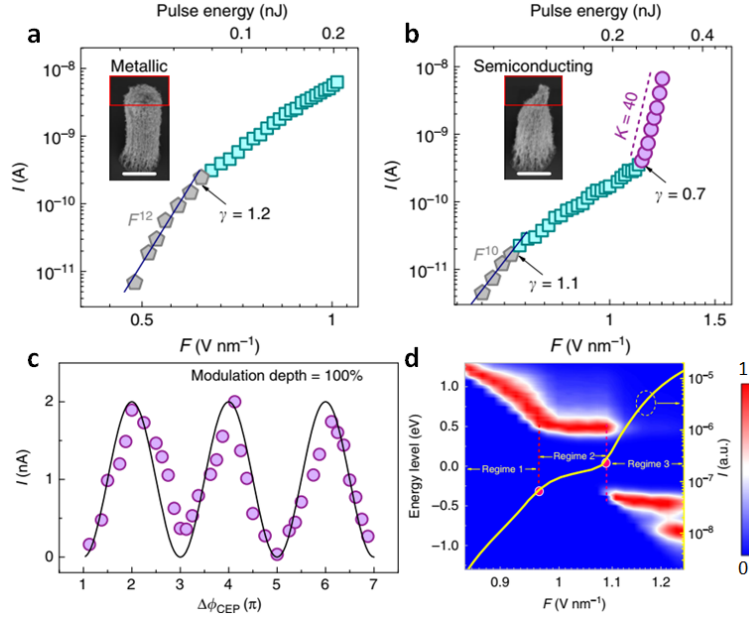


图 1.14 不同类型 SWCNs 中光电流产率对光场强度的依赖<sup>[74]</sup>。a. 金属型; b. 半导体型; c. 半导体型 SWCNs 在极强光场下 CEP 对电子发射的调制作用; d. 由模型计算得到的电子产率对场强及能带结构的依赖。

**Figure 1.14** Double log plot of optical-field dependent of photoemission current<sup>[74]</sup>. **a.** Metallic SWCNs; **b.** Semiconducting SWCNs; **c.** Modulation of photoemission through the CEP control; **d.** Simpleman model calculation of the emission yield as a function of SWCN band gap and the optical field strength.

然而，目前已有的工作中没有解决的问题是，为什么半导体型和金属型 SWCNs 会表现出如此不同的强场电子发射性质，这和能带结构有什么关联？电子的动力学演化过程在不同类型 SWCNs 中分别有哪些特征？为了回答这些问题，我们需要建立 SWCNs 的原子结构、电子性质及场电子发射动力学过程三者之间的联系。

在理论上，处理光电子发射最常用的方法是量子化的半经典模型，称为 Simpleman model。该模型基于非微扰的隧穿理论，因此无法模拟多光子激发过程，并且在模拟过程中将电子发射的产率和其动力学过程分开考虑。通常利用 Fowler-Nordheim 方程计算随时间变化的光场下的电子产率，而电离后的电子运动由牛顿方程求解<sup>[75,76]</sup>。为了更加准确地描述电子的动力学，求解含时薛定谔方程（TDSE）的方法也被采纳，方程的求解既可以基于微扰处理也可以做数值求解，因此可以处理各种电离机制下的电子发射过程<sup>[77,78]</sup>。更进一步的，利用含时密度泛函理论（TDDFT）可以将发射电子的库仑相互作用包含进来，并且给出电子动力学过程的实时演化过程，深入理解电子的激发过程<sup>[79,80]</sup>。

### 1.5 光致结构相变

在前几节中，我们详细介绍了原子、分子及凝聚态量子材料中电子、光子耦合导致的一系列强场效应，包括高次谐波产生及光电子发射等，这些过程的时间尺度一般在百飞秒量级。当考虑更长的时间尺度（大于皮秒， $10^{-12}$ 秒）时，凝聚态物质的声子自由度将参与到与光子、电子的耦合中，可能带来众多新奇的物理现象，例如光致材料熔化、结构相变、极化子的形成等<sup>[81-83]</sup>。

更有趣的是，如果我们将具有特殊物理性质的复杂体系，例如拓扑材料、电荷密度波材料和强场激发结合起来，既可以加深对其基态与激发态性质的理解，又可以调控出某些新的物相，有望实现原子结构及电子性质无耗散地超快转变。例如，在电荷密度波材料 1T-TaS<sub>2</sub> 中，我们发现光激发能诱导产生一种新的集体振动模式，并且伴随着周期性出现一个金属性质的瞬态结构，称之为 M 相，这些光激发动力学过程和热致相变过程截然不同，如图 1.15 所示。

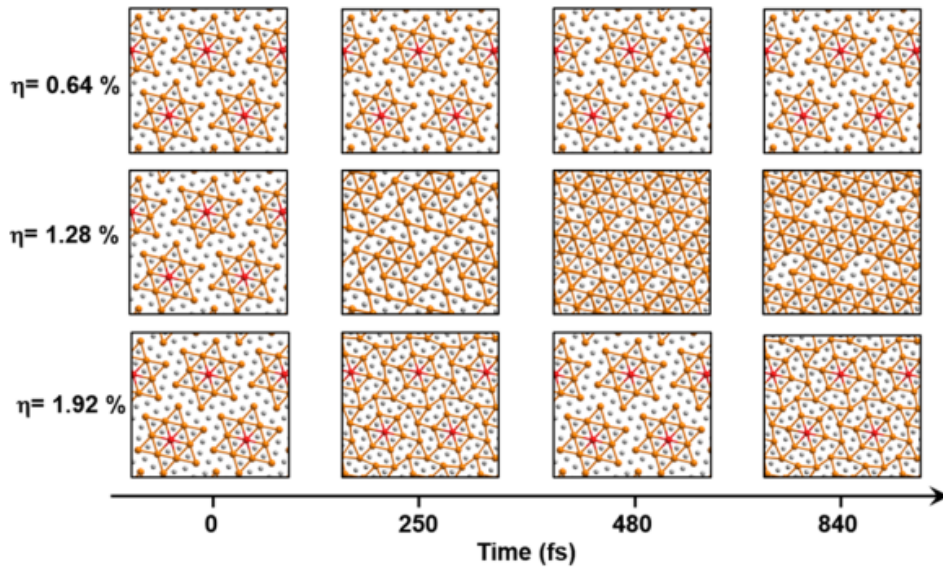


图 1.15 不同激光强度下，1T-TaS<sub>2</sub> 的结构动力学<sup>[84]</sup>。

**Figure 1.15** Time evolution of atomic structures of bulk 1T-TaS<sub>2</sub> under different photoexcitation conditions<sup>[84]</sup>.

在本文中，我们将介绍拓扑半金属  $\text{WTe}_2$  中由轨道对称性导致的选择性激发及可控的相变过程。由于这部分相对独立并且内容丰富，我们将在第五章中作系统介绍。

## 1.6 本论文选题及论文结构

强光场辐照下，凝聚态体系能够产生高度非线性的电子和光子行为，并可能伴随着新的量子态的出现，具有基础的研究意义。与快速发展的实验技术相并驾齐驱的是理论方法的不断进步。作为目前最先进的计算方法，TDDFT 展示出其在理论预测与解释实验事实等方面强大的应用潜力。本论文将以三个不同方面的研究课题作为切入点，系统地介绍如何利用软件 TDAP 处理光场下多自由度的相互作用，从动力学的角度全面、细致地研究固体材料对强激光场的响应。

本论文的主要内容包括以下几个部分：

第一章：简要介绍强场激发下原子、分子及凝聚态物质的动力学过程及研究背景。

第二章：简要介绍本论文相关的理论研究方法。

第三章：介绍二维材料中的高次谐波产生机制及调控方法。

第四章：介绍碳纳米管中光电子产生的动力学过程及对能带结构的依赖。

第五章：介绍外尔半金属中由轨道对称性导致的选择性激发及拓扑相变。

第六章：对本论文工作进行总结，并对未来的研究做出展望。

以上内容分别对应凝聚态物质在激光辐照下的三个典型动力学过程。其中，高次谐波产生及光电子发射均发生在强激光场与材料相互作用的早期阶段，两者相伴而生，时间尺度在百飞秒以内，此时光子、电子之间的相互作用至关重要。对这两个问题的研究有利于深入理解材料非线性光学响应对其本征原子及电子结构的依赖，将为未来光电器件的设计提供理论支持。当进一步地考虑材料可能的结构变化时，需要考虑声子自由度。在皮秒的时间尺度下，凝聚态量子材料中电子、声子之间的相互耦合愈加显著，这可能会诱导出某些特定的声子模式，导致结构相变的发生。通过激光实现材料相变有助于对原子及电子结构无耗散地超

快调控，可以广泛地应用于信息存储、超快开关转换等领域。由于第一性原理计算方法所应用的时间尺度为皮秒量级，因此，本文的选题是以部分典型的凝聚态物质为例，在计算资源允许的条件下，研究多种粒子（准粒子）相互作用的动力学过程及其调控手段。

## 第2章 理论研究方法

本文的研究方法是基于第一性原理含时密度泛函理论 (Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT) 的数值模拟, 其基础为基态的密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)。在本章中, 将简要介绍 DFT 及 TDDFT 的理论基础, 随后以我们研究组自主开发的软件 TDAP 为例, 说明如何利用 TDDFT 研究量子材料在强光场作用下的非线性响应。

### 2.1 密度泛函理论

第一性原理计算是指在不借助任何经验参数的情况下, 直接从量子力学的薛定谔方程出发, 实现对体系性质的从头计算, 其基础是密度泛函理论。现代的密度泛函理论由 Kohn 及 Hohenberg 于 1964 年提出。在该理论中, 波函数不再是量子多体体系的基本物理量, 而用电子密度代表, 这样做可以将具有  $N$  个电子体系的变量由  $3N$  个减少到三个, 使复杂体系更容易处理<sup>[85]</sup>。目前 DFT 所描述体系的空间尺度为纳米量级, 时间尺度为皮秒量级。

对于有多个原子实及电子的多体系统, 其哈密顿量可以写为:

$$H_{total} = H_e + H_N + H_{N-e} \dots \dots \dots (2.1)$$

$$H_e(\mathbf{r}) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \dots \dots \dots (2.2)$$

$$H_N(\mathbf{R}) = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{2|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \dots \dots \dots (2.3)$$

$$H_{e-N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \dots \dots \dots (2.4)$$

其中  $H_e$ ,  $H_N$ ,  $H_{N-e}$  分别为电子、原子实及电子-原子实耦合部分的哈密顿量。体系整体的定态薛定谔方程为

$$H_{total} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \dots \dots \dots (2.5)$$

这里  $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$  为多体波函数。

由于原子实的质量远大于电子质量,因此在受到外界扰动时电子的响应速度极快而原子实运动缓慢,因此可以将原子实和电子的运动分开,假设当电子运动时离子处于静止状态,而原子实运动时电子可以迅速地调整位置,此即为 Born-Oppenheimer 近似,又称绝热近似<sup>[86]</sup>。根据绝热近似,多体波函数可写为

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \chi(\{\mathbf{R}_I\}) \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \dots \dots \dots (2.6)$$

其中多电子体系薛定谔方程为

$$\left[ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \right] \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_e \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \dots \dots \dots (2.7)$$

1928 年, Hartree 提出用无相互作用的准粒子体系代替具有真实库仑相互作用的电子体系,并通过构造合理的有效势将多电子问题简化为单电子问题,即为平均场近似<sup>[87]</sup>。在考虑泡利不相容原理后,该近似又称为 Hartree-Fock 近似。但是在 Hartree-Fock 方法中电子的关联效应没有被考虑进来。随后,密度泛函理论应运而生。

基于非均匀电子气理论, Hohenberg 及 Kohn 提出密度泛函理论的两个定理<sup>[88]</sup>。

(1) 对于一个外势  $v_{ext}(\mathbf{r})$  作用下的相互作用电子系统,体系所有的基态性质都是电子密度  $n(\mathbf{r})$  的泛函,即电子密度可以唯一决定其基态性质。

(2) 在粒子数不变的情况下,体系的基态对应于能量泛函  $E[n(\mathbf{r})]$  对粒子数密度  $n(\mathbf{r})$  变分的极小值,也是对波函数变分的极小值。

基于 Hohenberg-Kohn 定理,密度泛函理论的核心问题为求解能量泛函  $E[n(\mathbf{r})]$  的具体表达式。Kohn 和 Sham 在 1965 年提出了解决该问题的方案<sup>[89]</sup>,即通过求解一系列单粒子方程可以得到相互作用体系的信息,该单粒子方程又称为 Kohn-Sham (KS) 方程:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}[n(\mathbf{r})] \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (2.8)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \dots \dots \dots (2.9)$$

上式  $\varphi_i(\mathbf{r})$  为无相互作用粒子波函数,  $\varepsilon_i$  对应其本征能量,左边第一项为动能项,第二项为 Kohn-Sham 势能,具体形式为:

$$V_{KS}[n(\mathbf{r})] = v(\mathbf{r}) + v_H[n(\mathbf{r})] + v_{xc}[n(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (2.10)$$

其中  $v_H$  是电子-电子间经典的库仑相互作用，又称为 Hartree 势

$$v_H[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \dots \dots \dots (2.11)$$

交换关联势  $v_{xc}$  是交换关联能的一阶导数

$$v_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \dots \dots \dots (2.12)$$

方程(2.10)中， $v(\mathbf{r})$  是原子实产生库仑势的求和，通常采用赝势方法。在该方法中，只考虑价电子的作用而把内层电子隐去并且假设价电子的赝波函数没有节点，因此赝势是替换原子全电子势的一种近似势。引入赝势可以在很大程度上减少基底的数目及计算量。赝势可以分为局域和非局域两部分，目前常用的构造赝势的方法主要有模守恒赝势<sup>[90]</sup>，投影缀加平面波(PAW)<sup>[91]</sup>及超软赝势<sup>[92]</sup>等。

实际求解材料体系基态性质时，单电子动能、库仑势能  $v(\mathbf{r})$  及 Hartree 势的求解都是严格的，只有交换关联势  $v_{xc}$  的密度泛函形式是未知的，必须采取近似，其包含了非经典的交换作用项、关联作用项、自相互作用项等。对  $v_{xc}$  的处理应用最多的是局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 及广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)<sup>[93]</sup>，分别为电子密度及其梯度的泛函。

基于 KS 方程的 DFT 计算在描述材料基态性质上取得了巨大的成功，可以很好的得到分子键能、键长，固体材料晶格参数、能带结构等物理量。然而，DFT 本质上是基态理论，在定量描述激发态、强关联体系、范德华相互作用时会不太准确。例如，在计算半导体禁带宽度时，基于 LDA 或 GGA 交换关联泛函的 DFT 计算有时甚至会比实验值低 50%。这些问题有可能通过在密度泛函理论中考虑电子-声子的自能作用、电子-空穴相互作用等准粒子相互作用得以解决。

## 2.2 含时密度泛函理论

1984 年，Runge 与 Gross 证明了含时的单粒子密度可以唯一地决定体系的物理量，由此将基态的密度泛函理论推广到了物理性质随时间变化的体系中，即为含时密度泛函理论<sup>[94,95]</sup>。与密度泛函理论类似，在含时密度泛函理论中由含时薛定谔方程可以得到一系列单电子含时 Kohn-Sham (TDKS) 方程：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t) = H_S(\mathbf{r}, t) \varphi_i(\mathbf{r}, t). \dots\dots\dots (2.13)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \dots\dots\dots (2.14)$$

此时哈密顿量  $H_S(\mathbf{r}, t)$  的形式类似于方程 (2.8)

$$H_S(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}, t) + v_H[n(\mathbf{r}, t)] + v_{xc}[n(\mathbf{r}, t)] \dots\dots\dots (2.15)$$

不过此时外势  $v(\mathbf{r}, t)$  的具体形式是随时间变化的, 体系在演化的过程中通常将基态作为初态。原则上, 交换关联项  $v_{xc}[n(\mathbf{r}, t)]$  的求解依赖于过去所有时刻的电子密度, 但在实际应用中人们通常采用绝热近似对其进行简化处理

$$v_{xc}^{adiabatic}[n(\mathbf{r}, t)] = v_{xc}[n(\mathbf{r})]|_{n=n(t)} \dots\dots\dots (2.16)$$

因此, 当交换关联泛函采用的是 LDA 时, 可称其为绝热局域密度近似(ALDA)。

由于原子实的质量比电子质量大 3~4 个量级, 运动速度远小于电子, 所以对于离子体系, 可以用牛顿第二定律近似描述其运动规律:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I \left[ v(\mathbf{R}_I, t) - \int \frac{Z_I n(\mathbf{r}, t)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{2|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \dots\dots\dots (2.17)$$

方程 (2.13) 及 (2.17) 分别代表了电子、离子系统的含时运动方程, 即电子的运动由 TDKS 方程决定, 而原子核的运动则遵循经典的牛顿运动方程。

求解 TDKS 方程的方法主要有两种: 线性响应机制及对 TDKS 方程的实时演化。在线性响应方法中, 假设含时电子密度的变化  $\delta n(\mathbf{r}, t)$  来源于外部的含时微扰  $\delta v(\mathbf{r}, t)$ , 且两者呈线性依赖关系, 即

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 \mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta v(\mathbf{r}, \omega) \dots\dots\dots (2.18)$$

其中极化率  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  代表电荷密度对外场的响应函数。在该方法中, 体系的性质从时域空间经傅里叶变换到频域空间, 主要可以得到光学吸收谱、电偶极振荡强度等频率范畴的信息。基于线性响应机制, 极化强度、光吸收峰的位置、禁带宽度等激发态性质可以得到较好地描述。然而, 该方法存在明显不足, 即其只适用于外场比较弱的情况, 而无法处理强场下的非线性效应, 此时则需要采用 TDKS 方程实时演化的方法<sup>[96,97]</sup>。

TDKS 方程的实时演化是指对公式 (2.13) 直接积分, 并求解传播算符  $U(t + \Delta t, t)$  的数值表象, 定义为

$$\varphi(\mathbf{r}, t + \Delta t) = U(t + \Delta t, t)\varphi(\mathbf{r}, t) \dots \dots \dots (2.19)$$

由此, 可以通过求解一系列相互耦合的薛定谔方程的积分来求解 TDKS 方程。同时, 由于体系的哈密顿量是随时间变化的, 对薛定谔方程的积分可进一步简化为计算哈密顿量的幂指数

$$U(t + \Delta t, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \dots \int_t^{t+\Delta t} dt_n \mathcal{T}[H_S(t_1) \dots H_S(t_n)] \dots \dots \dots (2.20)$$

其中  $\mathcal{T}$  为编时算符。可以看出, 实时演化的方法不受光场强度的限制, 因此不仅可以计算材料的线性响应, 还适用于处理强场下多自由度相互耦合的情况。这种方法能够成功模拟光激发诱导的化学反应、高次谐波产生、超阈值光解离等过程。

### 2.3 非绝热分子动力学

在前两节中我们介绍了基于密度泛函理论及含时密度泛函理论处理基态及激发态问题的计算方法, 为了处理电子离子耦合的动力学过程, 还需简单介绍第一性原理的分子动力学, 其同样可以分为基态及激发态两类。对于基态的分子动力学, 通常假设价电子与原子实的运动可以绝热地分开, 忽略了电子、原子核两个子系统之间的关联效应。因此, 该方法只适用于系统在基态势能面附近运动的情况, 而无法有效处理复杂体系中电子质子转移、化学键中零点能、氢键等问题<sup>[98]</sup>。典型的基态分子动力学方法包括 Car-Parrinello 及 Born-Oppenheimer 动力学。当体系的运动涉及到激发态势能面时, 需要采用激发态的分子动力学方法。这种电子和原子核相互耦合的运动无法再用绝热近似正确描述, 因此称为非绝热动力学。对非绝热运动的严格量子化处理需要同时考虑电子及原子核 (原子核波包传播的势能面) 的量子效应, 然而这无论是在理论还是技术层面上都很难处理。目前, 人们通常采取的是半经典的处理方法, 即电子系统按照量子规律演化, 而原子核的运动则按照经典规律处理, 两个子系统之间通过非绝热耦合项关联在一起。广泛使用的半经典方法有轨道表面跳跃模型 (Trajectory Surface Hopping, TSH) 及平均场 (Ehrenfest) 动力学<sup>[99,100]</sup>。

Tully 在 1998 年提出轨道表面跳跃模型 (TSH), 用绝热的 KS 轨道展开体系波函数

$$\Psi^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_k^{\infty} C_k^{\alpha}(t) \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \dots \dots \dots (2.21)$$

其中  $\alpha$  代表每个轨道有不同的分布, 不同轨迹之间的跃迁遵循随机数算法, 跃迁几率决定于非绝热耦合系数  $C_k^{\alpha}$ 。将上式带入薛定谔方程可得  $C_k^{\alpha}$  的含时演化方程:

$$i\hbar \dot{C}_k^{\alpha} = \sum_j C_j^{\alpha}(t) (H_{kj} - i\hbar \dot{\mathbf{R}}^{\alpha} \cdot \mathbf{d}_{kj}^{\alpha}) \dots \dots \dots (2.22)$$

其中  $d_{jk}^{\alpha}$  是第  $k$  和第  $j$  个轨道之间的非绝热耦合项, 它来源于电子、声子相互作用导致的电子态耦合, 受原子核运动的调控。根据最小开关原理, 如果体系从  $j$  态到  $k$  态的跃迁几率满足

$$\sum_{l \leq k-1} g_{jl}^{\alpha} < \varsigma < \sum_{l \leq k} g_{jl}^{\alpha} \dots \dots \dots (2.23)$$

时则将发生一次轨道跃迁, 其中  $\varsigma$  为随机数, 大小在 0 到 1 之间。

基于势能面跃迁的动力学方法能够较为正确地处理多路径量子体系的细致平衡问题, 在分析界面激发态电荷传输、电子声子耦合、热电子弛豫等过程中起到了重要的作用。然而, 在 TSH 方法中体系的受力及所处的势能面都是基态的, 无法准确描述演化后的势能面与基态势能面差别较大的情况。所以此方法无法处理激发态的电子对晶格体系的影响, 在光催化、激光诱导结构转变过程中有一定的限制, 需要利用 Ehrenfest 动力学。

Ehrenfest 动力学方法遵循 Ehrenfest 定理: 量子体系中算符期望值对时间的导数可以表示为

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{A}, \mathbf{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right\rangle \dots \dots \dots (2.24)$$

其中  $\langle \mathbf{A} \rangle$  是量子算符  $\mathbf{A}$  的期望值,  $\mathbf{H}$  是体系哈密顿算符。

在平均场近似下, 可以通过计算任意一个算符期望值的时间导数, 得到量子体系的运动行为。Ehrenfest 动力学的缺陷在于其不满足细致平衡, 即其只能使用单个平均轨迹描述原子核的运动 (图 2.1), 因此该方法很难处理包含多个路径的激发态体系<sup>[101]</sup>。相对轨迹面跳跃方法, Ehrenfest 平均场动力学方法数值计算简单易行并且计算量较小, 能够用来处理复杂体系并且给出很好的物理图像。

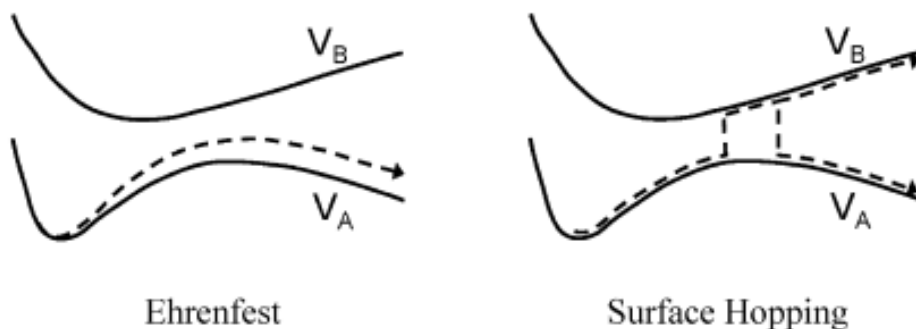


图 2.1 混合量子-经典动力学机制示意图<sup>[102]</sup>。

Figure 2.1 Illustration of mixed quantum-classical dynamics strategies<sup>[102]</sup>.

## 2.4 含时密度泛函理论在 TDAP 中的实现

### 2.4.1 TDAP 概况

目前，实时演化含时密度泛函理论（rt-TDDFT）的应用范围已经从原子分子体系拓展到凝聚态物质中，其数值实现大多基于实空间网格点及平面波展开，比较成熟的软件包有 OCTOPUS<sup>[103]</sup>, SALMON<sup>[104]</sup>, FPSID<sup>[105]</sup>, ELK FP-LAPW<sup>[106]</sup> 等。

基于 Ehrenfest 定理，我们研究组自主开发了一套含时密度泛函软件包 TDAP（Time Dependent ab initio package）<sup>[107-109]</sup>，并用数值化局域原子轨道作为基矢展开波函数。相较于平面波和实空间展开，该方法要求较少的基组数就可以很好地描述系统的电子态信息，大幅减小了计算量。另外，由于局域原子轨道只在有限空间分布，对于大体系只有在该空间内的原子才会有波函数的重叠，使得我们能够获得计算量随尺寸线性增长的好处。因此，利用 TDAP 能够长时间模拟大尺寸系统的动力学演化过程，其计算成本较低并且能够保持很高的精确性。除此之外，这套方法还有很多优点：

1. 在每一电子和离子步中，电子密度都将自洽演化并得到激发态的实时轨迹，可以给出光激发下电子和原子核超快动力学的微观图像。

2. 原子核附近的电子状态可以通过原子轨道的线性组合得到有效处理，因此可以实现对内层电子激发的理论模拟，研究较高能量范围飞秒及亚飞秒时间尺度的电子动力学。
3. 动量分辨的  $\text{rt-TDDFT}$  可以用很小的单胞计算固体和表面，较之单点计算成本更低且有利于揭示体系激发状态在动量空间中的分布情况。
4. 在实际运行  $\text{TDAP}$  时可以将每个原子占据轨道分配到不同的计算节点上，因此软件的并行效率很高。

因此，该方法能够精确、有效地处理广泛量子系统中各类超快动力学过程，成为解释并预测新奇量子现象的强大工具。接下来，将简要介绍目前软件已有的功能及其算法实现。

#### 2.4.2 TDAP 计算方法

$\text{TDAP}$  的算法基于开源软件包  $\text{SIESTA}^{[110]}$ ，图 2.2 描述了在给定离子步时对激发态模拟的流程图。仿照公式 (2.15)，在考虑光与物质的相互作用时，体系的哈密顿量可以表示为：

$$H(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \dots \dots \dots (2.25)$$

其中  $v_{\text{ext}}$  为外部电场的势能，有效势  $v_{\text{eff}}$  为

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N (v_i^{\text{local}} + v_i^{\text{KB}}) + v_H[n(\mathbf{r}, t)] + v_{xc}[n(\mathbf{r}, t)] \dots \dots \dots (2.26)$$

$v_i^{\text{local}}$  及  $v_i^{\text{KB}}$  分别为原子  $i$  赝势的局域及非局域部分， $v_H$  和  $v_{xc}$  分别为 Hartree 及交换关联势。

在  $\text{TDAP}$  中，时间依赖的光场  $E(t)$  可以以长度规范或速度规范的形式体现在哈密顿量中。在长度规范下，由标量势  $v_{\text{ext}}$  引入：

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = -E(t) \cdot \mathbf{r} \dots \dots \dots (2.27)$$

为了防止哈密顿量的平移对称性被电场  $E(t)$  破坏，可以在空间方向  $\mu \in x, y, z$  上施加一个锯齿状的电场：

$$E_\mu(r, t) = \begin{cases} E_\mu(t), & \varepsilon < x_\mu < L_\mu - \varepsilon \\ -\frac{E_\mu(t)L_\mu}{2\varepsilon}, & -\varepsilon < x_\mu < +\varepsilon \end{cases} \dots \dots \dots (2.28)$$

其中 $L_\mu$ 为沿着 $\mu$ 方向的原胞长度，且 $\varepsilon \rightarrow 0$ 。在这种情况下，系统会被预先限定在一个沿着方向 $\mu$ 存在真空层的超胞中，这限制了此方法只能用于有限尺寸的体系中。为了弥补以上不足，可以通过规范变换将 TDKS 方程用光场的速度规范描述，用以描述周期性体系的动力学过程，此时光场的矢势

$$\mathbf{A}(t) = -c \int_0^t \mathbf{E}(t') dt' \dots \dots \dots (2.29)$$

哈密顿量的形式为：

$$H(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + v_{eff}(\mathbf{r}, t) \dots \dots \dots (2.30)$$

在这两种规范下，电场 $E(t)$ 的波形均可任意调节，通常采用高斯波包形式：

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \exp \left[ -\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma^2} \right] \dots \dots \dots (2.31)$$

其中 $\hbar\omega$ 为光子能量，电场幅值在 $t_0$ 时刻达到最大值 $E_0$ ，半高宽为 $\sigma$ 。

在原子轨道基下，每个 $\mathbf{k}$ 点的哈密顿量及交迭矩阵表示为：

$$H_{i\alpha, j\beta, \mathbf{k}} = \sum_s e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} \langle \xi_{i\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_s + \mathbf{b}_i) | H | \xi_{j\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{b}_i) \rangle \dots \dots \dots (2.32)$$

$$S_{i\alpha, j\beta, \mathbf{k}} = \sum_s e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} \langle \xi_{i\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_s + \mathbf{b}_i) | \xi_{j\beta}(\mathbf{r} + \mathbf{b}_i) \rangle \dots \dots \dots (2.33)$$

在上两式中， $\mathbf{R}_s$ 代表晶格矢量， $\mathbf{b}_i$ 为单胞中原子 $i$ 的位置，每个原子都有一套数值原子轨道 $\{\xi_{i\alpha}\}$ 与之对应。有了随时间演化的哈密顿量及交迭矩阵后，利用 TDKS 方程即可得到波函数演化方程为：

$$|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t_2)\rangle = \exp[-iS_{\mathbf{k}}^{-1}(t')H_{\mathbf{k}}(t')\Delta t] |u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t_1)\rangle \dots \dots \dots (2.34)$$

其中 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 是布洛赫波函数 $\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$ 的空间周期部分， $t' = (t_2 + t_1)/2$ ， $\Delta t = t_2 - t_1$ 为时间步长，通常 $\Delta t \leq 0.05$  fs。在 $t_1$ 及 $t_2$ 时间段内离子位置 $\mathbf{b}_i$ 几乎不变，因此可以假设 $S_{\mathbf{k}}(t') = S_{\mathbf{k}}(t_2)$ 。对于哈密顿算符，在小的时间段内几乎线性变化，有 $H_{\mathbf{k}}(t') = \frac{1}{2}(H_{\mathbf{k}}(t_1) + H_{\mathbf{k}}(t_2))$ 。在数值实现上，可用一阶的 Crank-Nicholson 形式展开方程（2.33）中的演化算符

$$\exp[-iS_{\mathbf{k}}^{-1}(t')H_{\mathbf{k}}(t')\Delta t] = \frac{1 - iS_{\mathbf{k}}^{-1}(t')H_{\mathbf{k}}(t')\Delta t/2}{1 + iS_{\mathbf{k}}^{-1}(t')H_{\mathbf{k}}(t')\Delta t/2} \dots \dots \dots (2.35)$$

在实际计算时，方程（2.33）的计算速度可以通过两方面加速：首先，为了缩短计算时间， $S_{\mathbf{k}}^{-1}$ 的数值只在离子位置改变时才更新，当离子位置固定时，只计算

第一个离子步的 $S_k^{-1}$ 。其次，采用 ScaLAPACK 做并行的矩阵求逆及矩阵乘法，提高计算速率。

### 2.4.3 相关物理量的计算

通过方程 (2.34) 得到波函数 $\varphi_{nk}(\mathbf{r}, t)$ 后，可以得到一系列物理量，接下来只简单介绍部分独特的分析方法。首先，被激发电子在动量空间中的分布可根据波函数到基态 KS 轨道 $\psi_{n',k}$  的投影得到，

$$\Delta n_e(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N_k} \sum_{n,n'}^{CB} |\langle \varphi_{n,k}(t) | \psi_{n',k} \rangle|^2 \dots \dots \dots (2.36)$$

基于上式可以得到总的激发电子的实时演化为

$$\Delta n_e(t) = \frac{1}{N_k} \sum_{n,n'}^{CB} \sum_k^{BZ} |\langle \varphi_{n,k}(t) | \psi_{n',k} \rangle|^2 \dots \dots \dots (2.37)$$

实空间电荷密度

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1}^N |\varphi_n(\mathbf{r}, t)|^2 \dots \dots \dots (2.38)$$

体系中微观电流可表达为

$$J(t) = \frac{1}{2i} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \sum_n \{ \varphi_n^*(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi_n(\mathbf{r}, t) - \varphi_n(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi_n^*(\mathbf{r}, t) \} \dots \dots \dots (2.39)$$

高次谐波发射谱可以通过将含时的电流做傅里叶变换得到

$$HHG(\omega) = \omega^2 \left| \int_0^T J(t) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \dots \dots \dots (2.40)$$

我们利用 TDAP 研究了固体材料中的高次谐波产生、碳纳米管中场电子发射及拓扑材料中的相变过程等，将在接下来的章节中详细介绍。

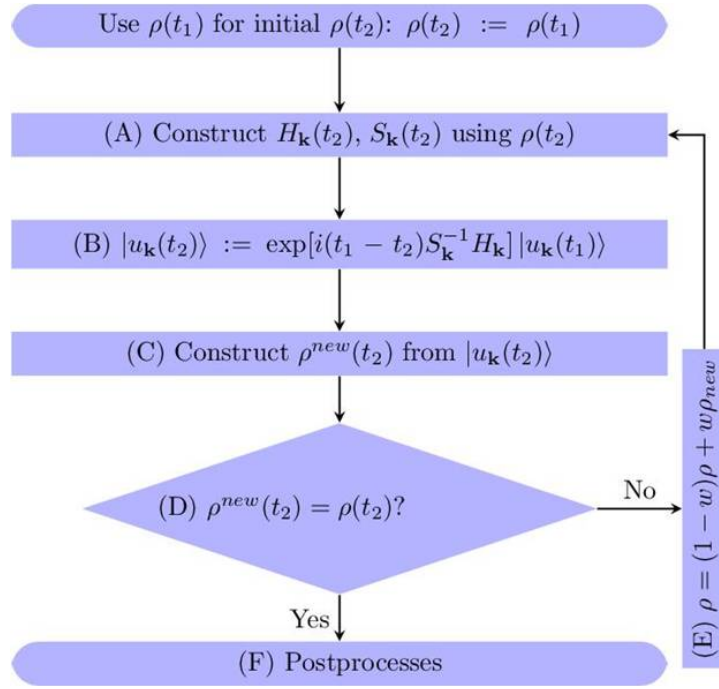


图 2.2 动量分辨的 TDDFT 算法。

Figure 2.2 Flowchart of momentum resolved TDDFT algorithm.



### 第3章 二维材料中的高次谐波产生

#### 3.1 背景介绍

在本章中，我们以二维材料单层二硫化钼（1L-MoS<sub>2</sub>）为例，研究在应力及双色光作用下 HHG 的变化规律，并揭示其内在机制。

相对于体相，单层 MoS<sub>2</sub> 表现出独特的物理性质。首先，由体相过渡到单层时，其能带结构从间接带隙转变为直接带隙，带隙大小（ $E_g$ ）为 1.8 eV，位于动量空间中高对称点 K 及 K' 点，这使得电子跃迁的几率变高<sup>[111]</sup>。同时，单层结构中的多体效应由于较大的激子束缚能得到增强，多电子激发非常强烈<sup>[112]</sup>，以上两点都导致其对光场的响应能力变强。另外，1L-MoS<sub>2</sub> 由于失去了沿层间方向的周期性，打破了体系的中心反演对称，将同时出现很强的奇数及偶数次谐波<sup>[113,114]</sup>。这是因为材料对光场的宏观非线性响应可以用极化率对电场的幂次依赖来代表。对于中心反演对称的体系要求电场的偶数次幂对应的极化率为零，也就是偶数次的响应不会出现，所以对于本身具有中心反演对称的原子和固体体系只会出现奇数次谐波。

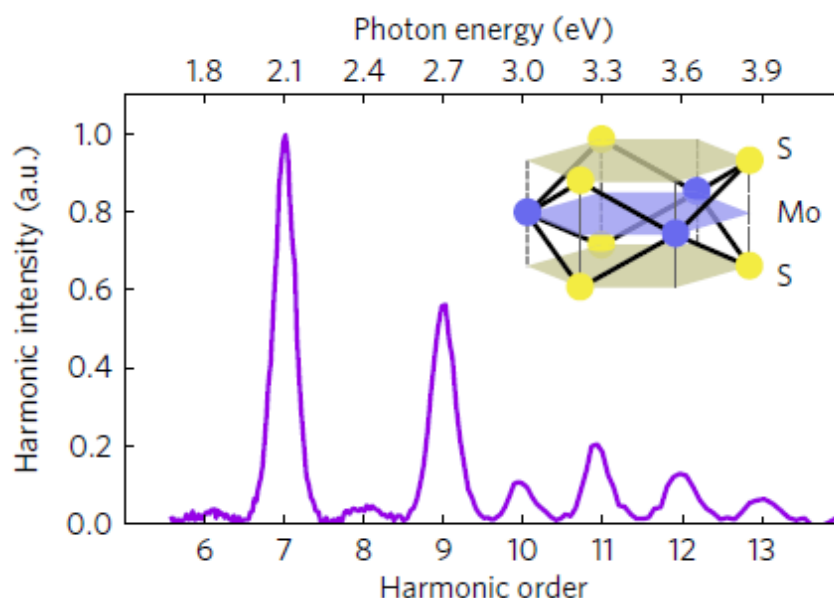
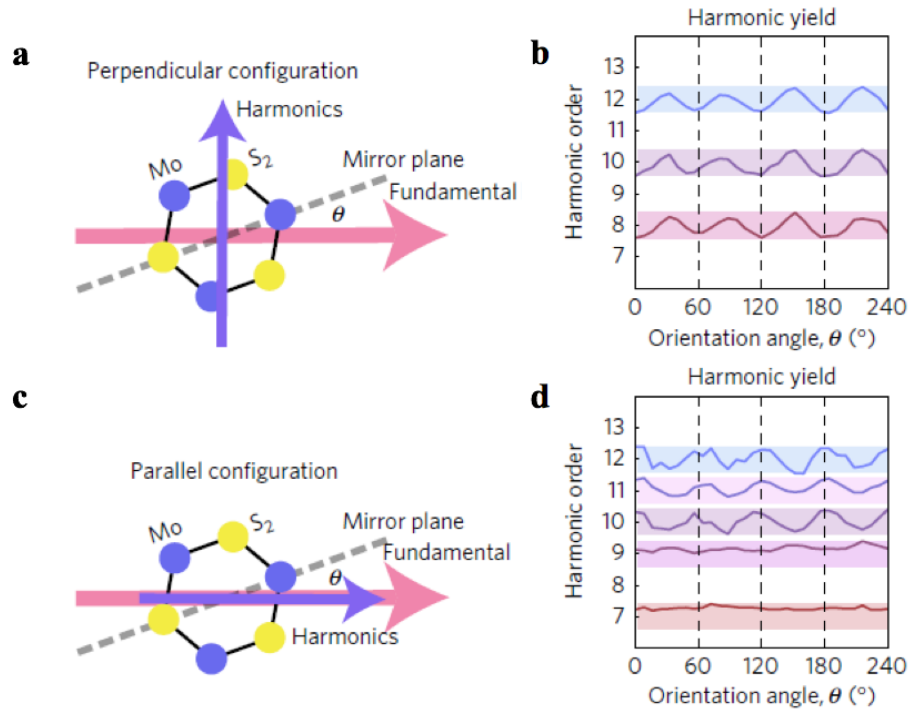


图 3.1 单层 MoS<sub>2</sub> 的高次谐波产生谱<sup>[36]</sup>。

Figure 3.1 HHG spectrum from monolayer MoS<sub>2</sub><sup>[36]</sup>.

2016 年, Hanzhe Liu 等人首次从单层  $\text{MoS}_2$  中获得了同时具有奇偶阶的高次谐波辐射<sup>[36]</sup> (图 3.1)。实验是在 160 fs 的中红外脉冲激光的激励下进行的, 光子的能量为 0.3 eV。通过旋转样品的位置改变镜像平面与入射光场之间的角度, 并且探测垂直或者平行于入射光方向的 HHG 辐射的极化成分, 作为晶体方向的函数。结果表明该材料中的 HHG 呈现很明显的各向异性, 垂直和平行分量都具有  $60^\circ$  的旋转对称性, 然而它们的变化趋势及涉及到的谐波阶数却并不相同。以上结果表明, 在这类材料中有丰富的物性值得继续研究, 而我们的研究也是基于这些已有的实验事实展开的。



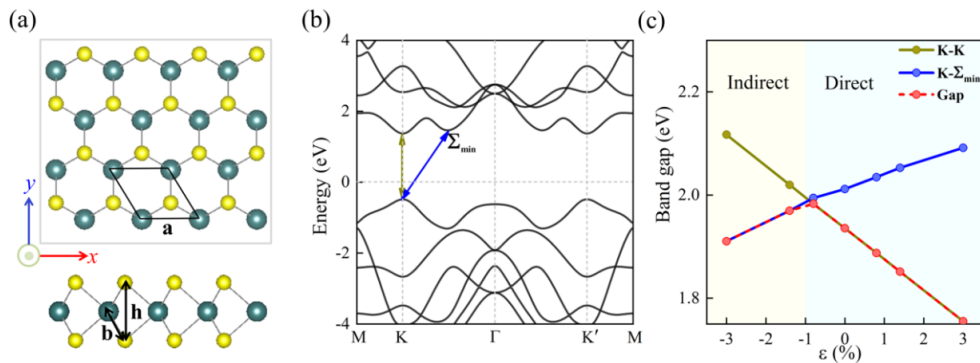
**图 3.2** 单层  $\text{MoS}_2$  中 HHG 对晶体方向的依赖<sup>[36]</sup>。**a.** 垂直极化分量的实验探测示意图;  
**b.** 不同阶次谐波垂直分量的强度对极化方向的依赖; **c-d** 类似于 **a-b** 但包含的是平行分量的信息。

**Figure 3.2** Dependence of HHG on crystallographic orientation of monolayer  $\text{MoS}_2$ <sup>[36]</sup>. **a.** Experimental arrangement for the perpendicular polarization configuration; **b.** Normalized high harmonic intensities for the perpendicular configuration; **c-d.** The figures are the same as **a-b**, except that the parallel HHG component is measured.

### 3.2 带间及带内跃迁在高次谐波产生过程中的协同作用

由于二维材料具有原子级的厚度，其电子和光学性质对外界扰动非常敏感。单层  $\text{MoS}_2$  具有非常优异的力学性质，可以承受很大的形变而不被破坏，因此利用应力改变其晶体结构及调控光电性质吸引了研究者们极大的兴趣。单轴拉伸和压缩应力对 1L- $\text{MoS}_2$  能带结构的影响已经被广泛地研究<sup>[115-117]</sup>，我们希望通过分析不同应力条件下 HHG 的表现给出其微观机制以及直观的电子动力学图像。

在本节中，我们使用 TDAP 第一性原理计算软件包进行模拟计算，交换-关联作用项采用绝热局域密度近似 (Adiabatic Local Density Approximation, ALDA) 描述，虽然 LDA 会低估半导体带隙且没有考虑激子效应，但计算得到的带隙大小 ( $E_g = 1.94 \text{ eV}$ ) 恰巧和实验值 ( $1.8 \text{ eV}$ ) 相吻合。同时，由于激子结合能不依赖于单轴应力的大小<sup>[118]</sup>，我们认为基于 LDA 计算得到的在不同应力下的电子结构以及 HHG 谱的相对变化是可靠的。我们考虑沿着 1L- $\text{MoS}_2$  的 zigzag 方向施加不同程度的拉伸和压缩应力 (图 3.3 (a))，应力的定义  $\varepsilon = \frac{a-a_0}{a_0}$ ，其中  $a_0$  和  $a$  分别为平衡和应力下的晶格常数。电子结构方面，大于 1% 的压缩应力 ( $\varepsilon < -1\%$ ) 将导致直接带隙到间接带隙的转变，并增大  $E_g$ ；而拉伸应力 ( $\varepsilon > 0$ ) 将减小直接带隙的大小 (图 3.3 (b-c))。表 3.1 总结了晶格参数及能隙大小随应力变化的情况。



**图 3.3** 单层  $\text{MoS}_2$  的原子结构及电子性质。**a.** 单层  $\text{MoS}_2$  的结构示意图，单轴应力施加于二维平面 zigzag ( $x$  轴) 方向；**b.** 无应力条件下的能带结构；**c.** 带隙大小随应力的变化。

**Figure 3.3** Atomic structure and electronic properties of 1L-MoS<sub>2</sub>. **a.** Atomic structure of 1L-MoS<sub>2</sub> with strain along the zigzag (x) direction; **b.** Band structure of the primitive 1L-MoS<sub>2</sub>; **c.** Evolution of band gaps with strain.

**表 3.1** 单层 MoS<sub>2</sub> 的晶格参数及能隙随应力的变化

**Table 3.1** Calculated structural parameters and fundamental band gap for 1L-MoS<sub>2</sub> as a function of the applied strain

| $\varepsilon$ (%) | $a$ (Å) (Mo-Mo) | $b$ (Å) (Mo-S) | $h$ (Å) | $E_g$ (eV)  |
|-------------------|-----------------|----------------|---------|-------------|
| -1.4              | 3.079           | 2.377          | 3.128   | 2.02 (间接带隙) |
| 0.0               | 3.123           | 2.381          | 3.112   | 1.94 (直接带隙) |
| 1.4               | 3.166           | 2.386          | 3.096   | 1.85 (直接带隙) |

为了研究 1L-MoS<sub>2</sub> 的 HHG 响应, 我们施加极化方向同样沿着 zigzag 方向的线偏振光, 光场的波形为高斯波包包络, 表达为

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right] \dots \dots \dots (3.1)$$

其中光子能量设置为六分之一倍的初基原胞带隙的大小, 即  $\hbar\omega = 0.32$  eV, 光强  $E_0 = 2.24 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>。在计算中我们采用光场的速度规范, 即  $\vec{A}(t) = -c \int_0^t \vec{E}(t') dt'$ ,  $\Phi = 0$ . 含时的波函数通过演化 Kohn-Sham 方程得到

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_n(\mathbf{r}, t) = \left[ \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_n(\mathbf{r}, t) \dots \dots \dots (3.2)$$

随时间变化的微观电流为

$$J(t) = \frac{1}{2i} \int_{\Omega} d\vec{r} \sum_n \{ \varphi_n^*(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi_n(\mathbf{r}, t) - \varphi_n(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi_n^*(\mathbf{r}, t) \} \dots \dots \dots (3.3)$$

HHG 谱可以通过将含时的电流做傅里叶变换得到

$$HHG(\omega) = \omega^2 \left| \int_0^T J(t) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \dots \dots \dots (3.4)$$

图 3.4 展示出所施加光场的波形以及诱导出的微观电流。

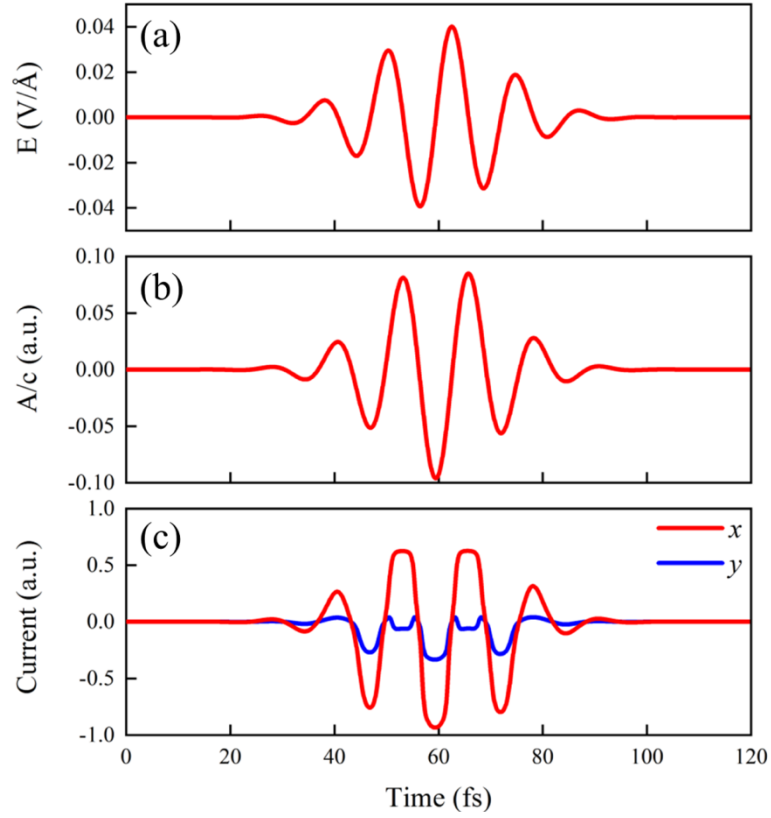


图 3.4 光场波形及微观电流。**a.** 光场波形; **b.** 矢势; **c.** 无应力条件下电流平行 (红线) 及垂直 (蓝线) 于入射光场极化方向的分量。

**Figure 3.4** Laser waveform and induced current. **a.** Applied electric field; **b.** Vector potential; **c.** Induced electronic currents that are parallel (red) or perpendicular (blue) to the incident polarization when  $\varepsilon = 0$ .

首先, 我们将计算得到的 HHG 谱和已有的实验数据 (图 3.1) 相对比。如图 3.5 所示, 可以看出实验中谐波辐射的典型特征可以很好地由 TDDFT 模拟复现, 例如偶数阶谐波的强度远小于奇数阶, 证明了我们方法的可靠性。需要指出, 两者的差异可能来自两个原因。首先, 实验数据中未明确指出对应 HHG 谱的入射光的极化方向, 可能与我们采用的不一致。其次, 在我们的模拟中, 没有考虑退相干效应及谐波辐射的传播效应。以上两点都可能会影响实验最终得到的 HHG 谱的形貌<sup>[44,119,120]</sup>。

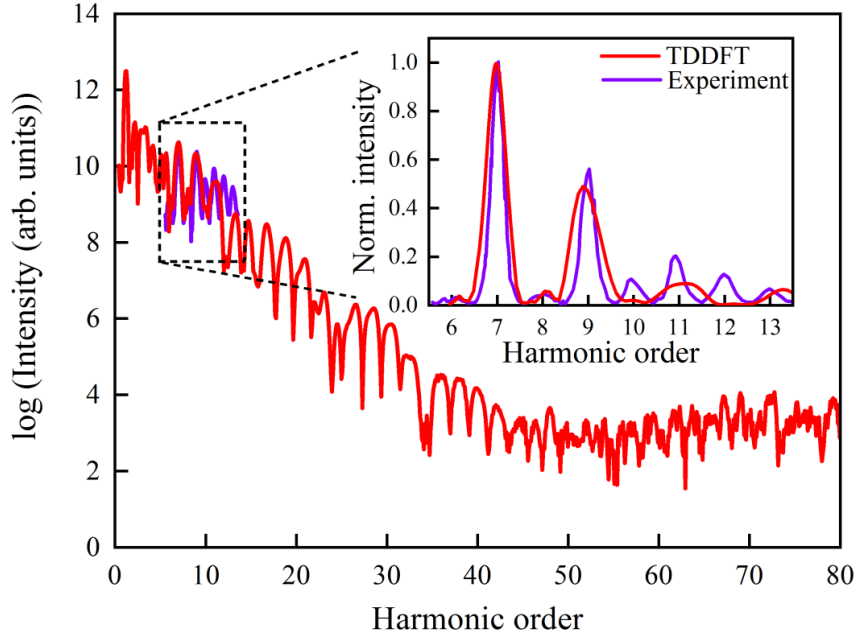


图 3.5 实验及 TDDFT 计算得到的 HHG 谱的对比。

**Figure 3.5** Comparison between computed and the experimental observed HHG spectra.

高次谐波谱随应力的变化如图 3.6 (a) 所示, 可以看出谐波产率对原子结构高度依赖。在压缩应力下, 3% 的结构形变能够使各阶谐波的产率提高 10%~150% 不等, 而在拉伸应力下, HHG 的强度将降低。以上结果说明 HHG 的产率可以被应力连续调节, 并且对压缩应力更为敏感。图 3.6 (b) 表明各阶谐波强度的相对变化 (即  $I_{\varepsilon}/I_0$ , 其中  $I_{\varepsilon}$  及  $I_0$  分别代表有应力及无应力时的 HHG 强度) 均线性依赖于应力幅度, 但是不同阶次对应的变化速率不同。我们将拟合的各阶线性斜率列于图 3.6 (c), 可以看出两个显著的特点。其一是偶数阶的斜率明显大于奇数阶斜率, 这说明奇数和偶数阶谐波的产生来源不同。其次是斜率呈现周期性变化, 且对应的能量周期恰好等于无应力条件下 1L-MoS<sub>2</sub> 的带隙。接下来, 我们将分别对这两方面进行细致地讨论。

在我们的工作之前, Hanzhe Liu 等人采用基于加速理论的半经典模型<sup>[7]</sup>来解释奇数和偶数阶谐波不同的极化性质<sup>[36]</sup>。该模型的有效性要求不考虑带间跃迁及散射过程, 也就是带内跃迁在谐波发射中起到主导作用, 载流子只在一个能带上被光场加速。

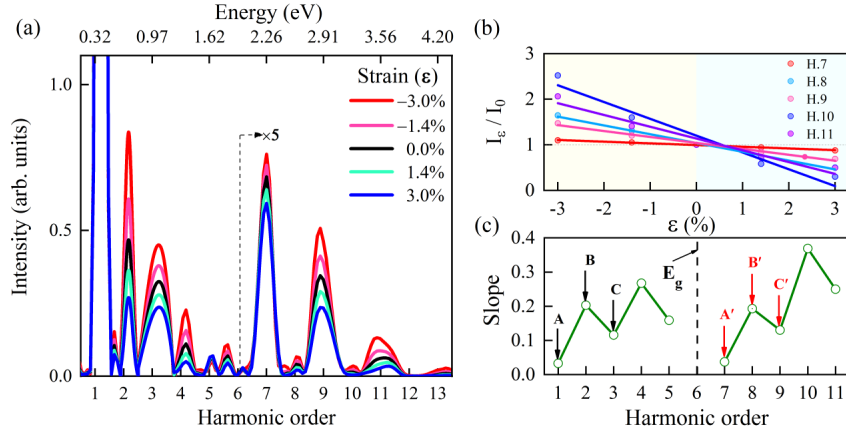


图 3.6 单层 MoS<sub>2</sub> 中 HHG 对单轴应力的依赖。a. 单层 MoS<sub>2</sub> 中 HHG 谱随应力的变化; b. 各阶 HHG 产率的相对变化线性依赖于应力; c. 对各阶次谐波线性拟合得到的斜率。

**Figure 3.6** Dependence of HHG emission on applied strain. **a.** Evolution of the normalized HHG spectrum under tensile and compressive strain; **b.** The relative change in HHG intensity as a function of strain for representative harmonics (colored dots) and the linear fit (solid lines); **c.** The absolute value of the slope for each harmonic.

为了揭示谐波产生的机制，我们首先假设上述的半经典模型有效，即在中心反演对称破缺的体系，粒子在光场中的加速运动由能带色散和贝里曲率共同决定，即

$$v_{n,k}(t) = \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k}, t)}{\hbar \partial \mathbf{k}} - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \times \Omega_n(\mathbf{k}, t) \dots \dots \dots (3.5)$$

其中  $\mathbf{v}$  为电子波包的群速度， $\mathbf{k}$  为波矢， $\mathbf{E}$  为光场的电场分量，而  $\varepsilon$  及  $\Omega$  则分别代表能带色散及贝里曲率。根据晶体对称性限制，偶数阶谐波主要由贝里曲率贡献而奇数阶则高度依赖于能带色散，而这两者都会随着外界施加的应力而改变（图 3.7）。为了更定量地分析，我们根据能带色散和贝里曲率在动量空间中的对称性将它们用一系列沿着 K-Γ-K' 方向的谐波表示

$$\Omega(k) = \sum_{n=0}^{n_{max}} \Omega_n \sin(nkd) \dots \dots \dots (3.6)$$

$$\varepsilon(k) = \sum_{n=0}^{n_{max}} \varepsilon_n \cos(nkd) \dots \dots \dots (3.7)$$

这里,  $d$  为晶格常数,  $\varepsilon_n$  及  $\Omega_n$  分别为第一条导带的能带色散和贝里曲率的第  $n$  阶傅里叶因子。在这种半经典的处理方法中, 已经激发到导带上的电子波包的动力学演化以及后续发生的高次谐波产生都与  $\Omega_n$  及  $\varepsilon_n$  的具体数值密切相关。

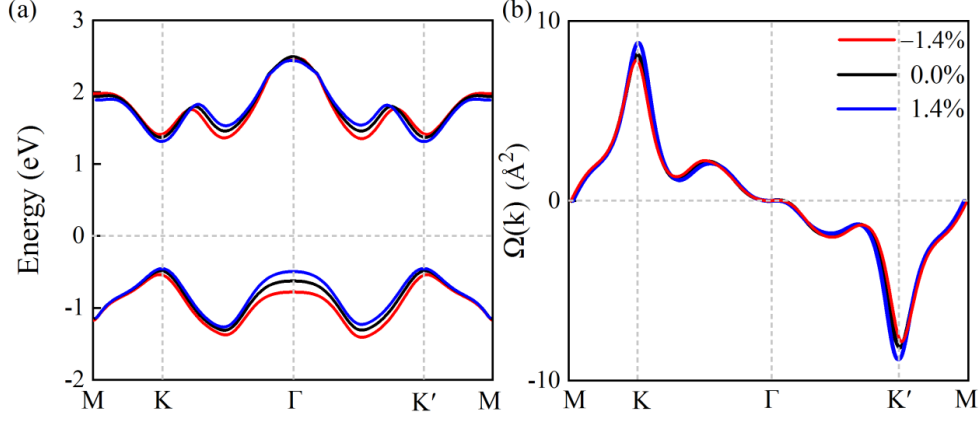
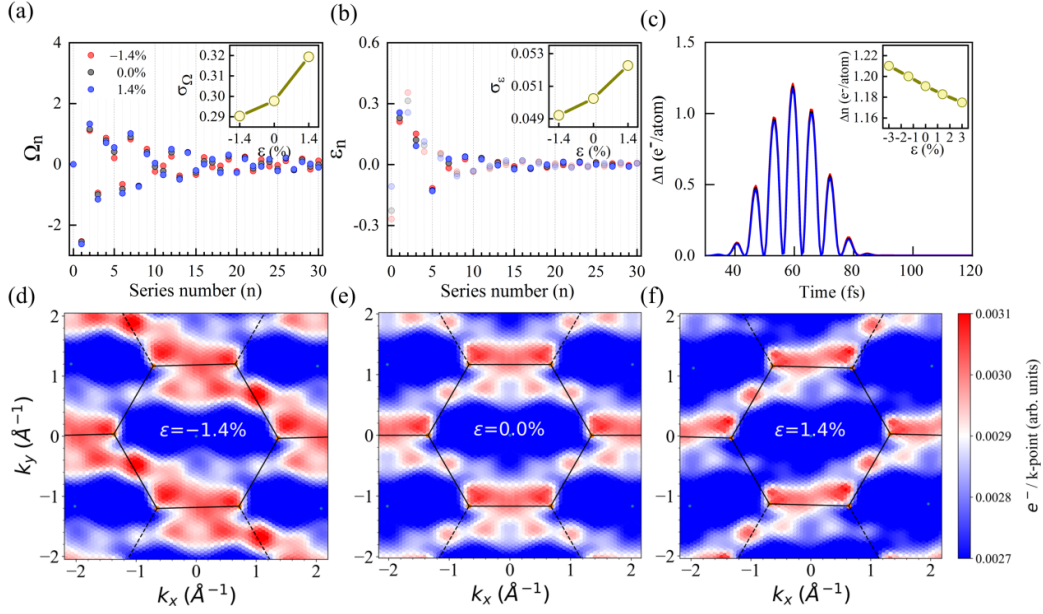


图 3.7 单层 MoS<sub>2</sub> 能带色散及贝里曲率对应力的依赖。a. 能带色散关系; b. 贝里曲率在三种应力条件下的变化。

Figure 3.7 Dependence of band dispersion and Berry curvature on applied strain. a. Evolution of band structure; b. Berry curvature under three strain conditions.

图 3.8 (a-b) 展示的是  $\Omega_n$  及  $\varepsilon_n$  随应力的变化情况。我们用标准差  $\sigma$  来代表两组数据的振荡情况, 更小的  $\sigma$  说明数据点偏离平均值的程度越小, 当  $n$  增大时会迅速衰减, 曲线形状更平坦。考虑电子波包首先被光场从动量空间的 K 及 K' 点激发到导带, 所以 K 及 K' 点附近的能带色散关系应该起到最关键的作用, 而这部分可以只由奇数阶的  $\varepsilon_n$  表示 (图 3.9), 在压缩应力下, 能带色散的奇数阶部分和贝里曲率对应的  $\sigma$  减小, 这说明更平坦的能带色散及贝里曲率有助于增大带内跃迁的贡献, 导致谐波强度增强。

虽然直观的半经典模型通过分析电子在单带上的动力学过程可以定性地解释 HHG 谱的主要变化规律, 但是由于忽略了带间跃迁, 其无法解释部分的实验事实。比如说, 在 1L-MoS<sub>2</sub> 中, 带内跃迁机制中贝里曲率的作用是引入一个反常的平面内电流, 电流方向垂直于入射光的电场方向 ( $J \propto \dot{k} \times \Omega \propto E \times \Omega$ ), 导致偶数阶谐波的垂直分量, 而无法解释实验中观察到的平行分量, 说明带间跃迁过程必不可少。



**图 3.8** 应力对电子动力学的调控。**a-b.** 贝里曲率及能带色散在三种应力条件下的傅里叶级数因子，插图为标准差；**c.** 光场作用下被激发到导带的电子数，插图为最大激发电子数 ( $t = 60$  fs) 随应力的变化；**d-f.**  $t = 60$  fs 时被激发电子在动量空间中的分布。

**Figure 3.8** The modulation effect of strain on electronic dynamics. **a-b.** Fourier series coefficients of Berry curvature and the lowest conduction band dispersion with strain of  $-1.4\%$ ,  $0$ ,  $1.4\%$ . Standard deviations of data points are displayed in the inset; **c.** Number of electrons excited to the conduction bands during the laser pulse. The inset shows the maximum value of excited electrons ( $t = 60$  fs) as a function of strain; **d-f.** False color representation of the momentum space resolved distribution of the excited electrons at  $t = 60$  fs.

为了说明带间跃迁的作用，我们研究了电子在动量空间中的动态分布。首先计算了被激发到导带上的电子总数随时间的变化，如图 3.8(c) 所示。可以看出，随着晶格收缩，在每半个光学周期内有更多的电子被激发，而后绝大多数的电子会回归基态。这表明在压缩应力下，会有更多的载流子被激发到更高的能级（带间跃迁）或者在动量空间中有更广阔的分布区域（带内跃迁）。而后，我们分析了在不同应力情况下  $t = 60$  fs 时刻动量分辨的电子分布，如图 3.8(d-f) 所示。在每种情况下，绝大多数的电子被激发到布里渊区的 K 及 K' 谷附近，证实了我们之前的假设。在压缩应力下，电子在布里渊区的分布范围更广，同时在每个

动量点上激发的电子数更多，而在拉伸应力下情况相反。

基于以上结果，我们认为压缩应力在使能带色散和贝里曲率变平坦后，一方面会导致载流子在动量空间中运动的势垒变低，导致不同  $k$  点之间的带内跃迁几率变大。同时，因为在一定的能量窗口内有更多的电子态分布，所以有更多的载流子由带间跃迁被激发到导带。另一方面，由于载流子填充效应，带间跃迁增强导致的更高的载流子密度又会进一步地使能带色散和贝里曲率平坦化，从而增强带内跃迁。所以，带内及带间跃迁在 1L-MoS<sub>2</sub> 谐波辐射过程中起到了协同作用。

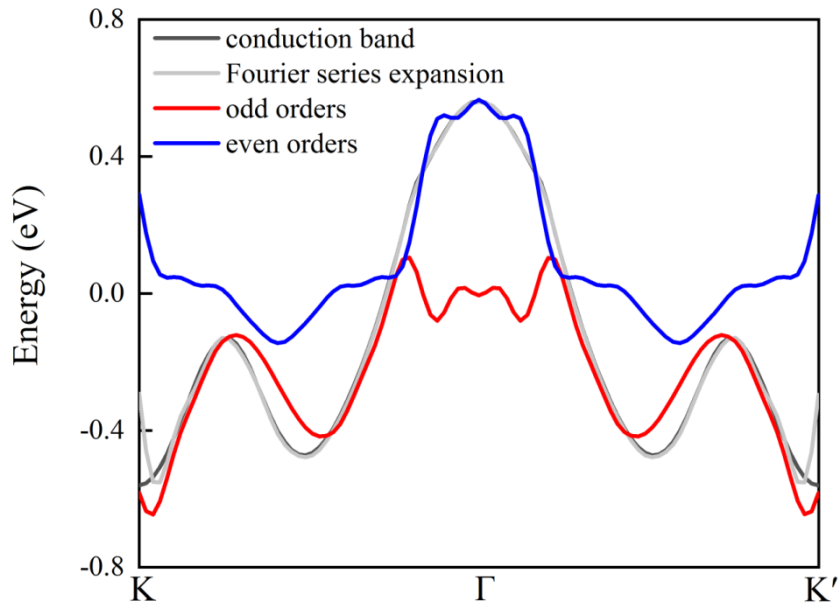
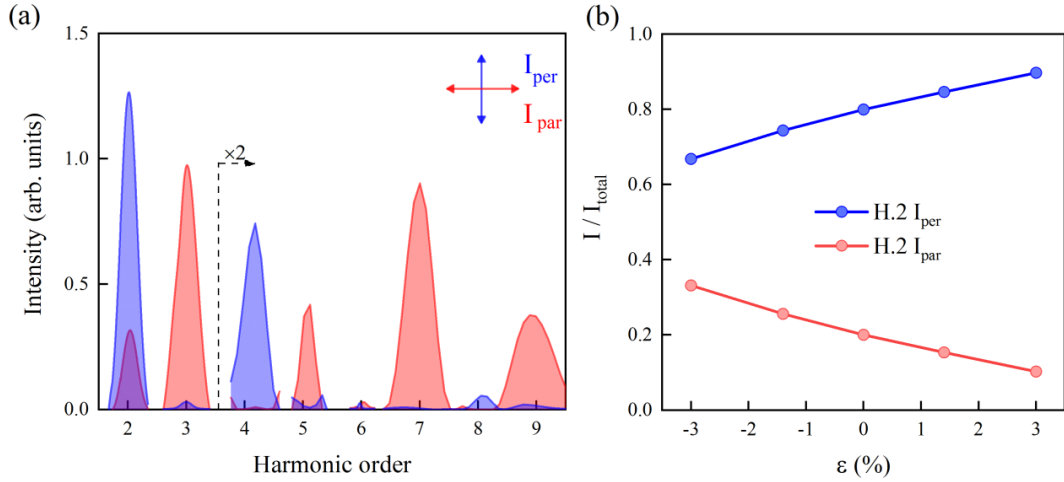


图 3.9 对第一条导带的色散关系进行傅里叶级数展开，并分解为奇数阶和偶数阶两部分。

**Figure 3.9** Fitting of the lowest conduction band dispersion for strainless structure by Fourier series expansion that contains both odd and even-order spatial harmonics and the relative contributions of either odd or even order series.

接着，我们通过将各阶谐波分解为垂直和平行于入射光场极化方向的分量，分析带内及带间跃迁的相对贡献（图 3.10（a））。之前提到，我们可以将偶数阶谐波的垂直和平行分量分别与带内及带间跃迁建立简单的对应关系。从图 3.10（b）可以看出偶数阶谐波垂直分量的强度（ $I_{\text{per}}$ ）远远大于其平行分量（ $I_{\text{par}}$ ），对于二次谐波，垂直分量占总强度（ $I_{\text{total}}$ ）的 65% 以上。这说明在谐波产生的过程中带内跃迁的作用占主导，这也是为什么在前人的工作中仅用基于带内跃迁的半经典模型就能比较好地解释实验结果。同时我们可以看到，在压缩应力下，平行分量所占的比例（ $I_{\text{par}}/I_{\text{total}}$ ）加大，说明其能增大带间跃迁的相对贡献。在 3% 晶格收缩的情况下，带间跃迁的贡献已经达到 35% 左右，在谐波产生中不可忽略。



**图 3.10** 带内及带间跃迁的相对贡献。**a.** 将无应力情况下的各阶谐波分解为垂直及平行于入射光极化方向的分量；**b.** 二阶谐波垂直及平行分量的相对强度随应力的变化，在所有的情况下，总强度归一化为 1。

**Figure 3.10** Relative contributions of intraband and interband transitions. **a.** Computed harmonic yields from unstrained 1L-MoS<sub>2</sub> in the polarization basis perpendicular and parallel to the linearly polarized excitation; **b.** The perpendicular and parallel configurations of the 2nd-order harmonic as a function of strain. Herein, the total intensity is normalized to be 1 for all strain conditions.

我们再把目光转向图 3.6 (c) 中 HHG 谱的另一个特征，即各阶谐波强度随应力变化的斜率呈现周期性变化，且对应的能量周期恰好等于无应力条件下 1L-MoS<sub>2</sub> 的带隙，例如第一阶响应的变化斜率等于第七阶，而这一规律即使在改变光子能量时依然存在。图 3.11 展示的是当光子能量为 0.24 eV, 即约为八分之一倍的  $E_g$  时 HHG 谱随应力的变化，以及按照图 3.6 (c) 相同的定义得到的各阶谐波的线性斜率，在计算中除光子能量改变外其它光学参数与前文一致。可以看出，通过 HHG 谱的变化可以将带隙  $E_g$  的信息提取出来。

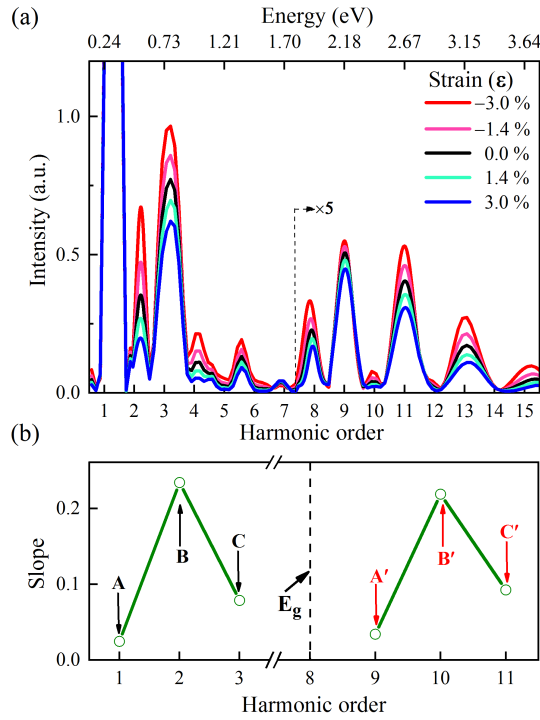


图 3.11 光子能量为 0.24 eV 时 1L-MoS<sub>2</sub> 的高次谐波产生。**a.** 光子能量为 0.24 eV 时 1L-MoS<sub>2</sub> 的高次谐波谱随应力的变化; **b.** 各阶强度随应力变化的斜率。

**Figure 3.11** High harmonic generation with photon energy of 0.24 eV. **a.** HHG spectra and **b.** slope evolution with the fundamental field centered at a photon energy of 0.24 eV under strain along the zigzag direction.

另一方面，我们尝试利用 HHG 谱得到能带色散关系的相关信息。已知电子的有效质量  $m^*$  为能带色散的二阶偏导，所以其对能带形状极其敏感，因此，在 DFT 计算中常将  $m^*$  作为表征材料电子性质的物理量之一。接下来，我们展示如何利用基于应力的能带重构方法来估算  $m^*$ 。

对于无应力的 1L-MoS<sub>2</sub>, 假设在 K 及 K' 点附近最低的导带及最高的价带能带色散为近抛物线型, 当有微小的动量变化时, 能量的变化为

$$\Delta E = \frac{\hbar^2(k_0 + \Delta k)^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \dots \dots \dots (3.8)$$

其中  $k_0 = \left(0, \pm \frac{4\pi}{3a}\right) = (0, \pm 1.34)$  为 K 及 K' 点在动量空间的位置,  $m = m_0 m^*$ 。

在原子单位制下, 当  $\Delta k \approx 0$  时, 有

$$\Delta E = \frac{k_0}{m^*} \Delta k = l * \Delta k \dots \dots \dots (3.9)$$

这里  $l = \frac{k_0}{m^*}$ , 为在动量空间发生位移时能量的变化斜率。

图 3.12 展示的是当应力导致倒空间的长度发生变化时, K 点处价带顶(VBM)和导带底(CBM)之间能隙的变化, 由此可以得到线性拟合后的斜率约为  $l = 3.14$ 。考虑到 VBM 及 CBM 以几乎相同的速率移动, 所以两者对能隙的贡献可以认为相同, 也就是在 VBM (CBM) 处电子的有效质量可以估算为  $m^* = \frac{2k_0}{l} \approx 0.78$ 。另一方面, 我们通过抛物线拟合 K 点附近的色散关系来得到 VBM 及 CBM 的  $m^*$  分别为 0.61 及 0.55。虽然两种办法得到的  $m^*$  并不完全相等, 但是可以看出基于应力的重构方法可以提供相对可靠的电子结构信息。

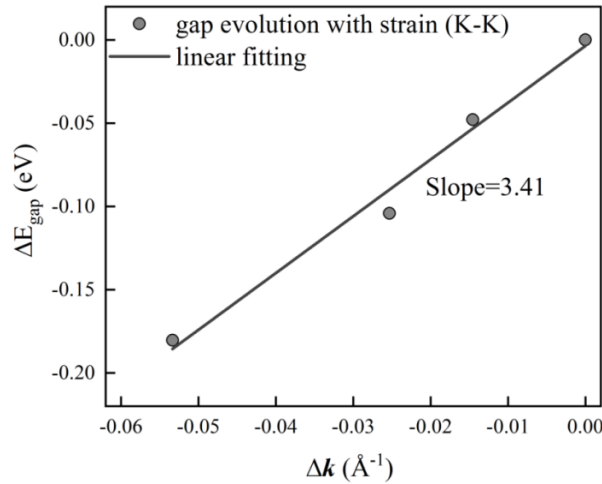


图 3.12 K 点处能隙随着倒空间长度的变化。

Figure 3.12 Evolution of the band gap at K point with strain induced momentum change in reciprocal space.

上述结果说明有可能利用应力依赖的 HHG 谱重构材料的电子结构信息，例如本征能隙、色散关系等。Vampa 等人曾利用一束弱的二次谐波作为扰动重构 ZnO 沿着  $\Gamma$ -M 方向的带隙分布<sup>[52]</sup>。应力及弱场的作用都是为体系提供微扰，我们提出的方法的优势在于其准确性不依赖于先验性的能带结构。基于应力的重构方法可以通过引入更复杂的效应加以完善。图 3.13 为在 1.4% 的拉伸应力下部分代表性的谐波强度对入射光极化方向的依赖情况。每一阶的各项异性都各具特色，虽然如此，当两阶之间的能量差恰好为  $E_g$  时会呈现相似的规律，例如第二和第八阶谐波的图样为纺锤状，这和前述斜率变化的规律一致。理论上，每一阶谐波都来自于不同的电子波包在动量空间中的运动，在这个过程中会携带能带结构的信息。例如，You 等人曾在 MgO 中利用 HHG 各项异性的角度分布分析微观的电子动力学轨迹<sup>[40]</sup>。因此，每阶谐波在各项异性上的差别或许代表了不同的电子波包轨迹并且可以用来进一步的重构能带电子结构，这一部分的工作需要我们进一步探索。

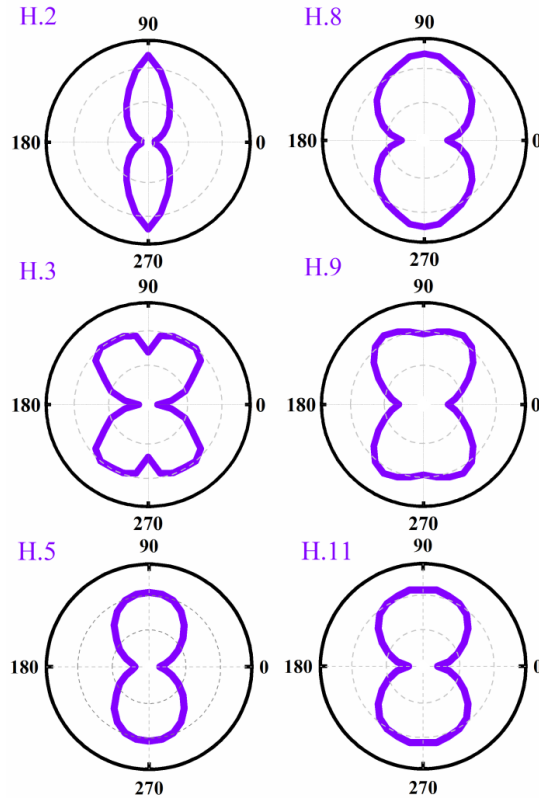


图 3.13 单层 MoS<sub>2</sub> 的谐波强度对光场极化方向的依赖。

Figure 3.13 Dependence of HHG on laser polarization direction of 1L-MoS<sub>2</sub>.

基于以上研究，我们预言通过应力改变晶体结构是调控 HHG 产率及理解其微观机制的有效手段。由于带内及带间跃迁在 HHG 产生过程中起到的协同作用，在压缩应力下 HHG 产率明显提高。我们明确给出两种动力学过程的相对贡献，即带内跃迁对决定 HHG 谱的整体形貌特征起到主导作用，而带间跃迁也不可或缺，并且在压缩应力下起到的贡献越来越大。此外，我们提出基于固体 HHG 谱可以重构电子结构信息，例如带隙大小、色散关系等。最主要的，我们将 HHG 的宏观表现和微观电子结构特征（色散关系，贝里曲率平整度）建立了直接的联系并给出动力学图像，这对未来设计、优化固体材料中的 HHG 提供了很好的思路。

### 3.3 对二维材料中电子动力学过程的超快调控

上节我们提到，高次谐波谱的形貌及其在外界扰动下的变化蕴含着材料内部电子动力学的信息。由于 HHG 高度依赖于光场参数，我们可以通过改变光场波形实现对载流子运动的超快调控。在实验中，将两束频率、相位差、强度可调的线偏振光叠加（双色光）是实现波形调控最为简单易行的手段之一，被广泛地应用于气体<sup>[121-123]</sup>，等离子体<sup>[124,125]</sup>，及体相晶体<sup>[126-128]</sup>中 HHG 的研究中。不过人们对双色光作用下二维材料中的 HHG 及电子动力学过程却所知甚少。二维材料的结构特征介于体相及气相之间，由此提供了一个独特的研究平台，其电子动力学过程在不同条件下分别具有体相及气相材料中的特征。例如，在单层的氮化硼（BN）中，当光的极化方向垂直于二维平面时，电子在实空间中的轨迹类似于孤立原子中的电子。然而，当极化方向平行于二维平面时则表现出一般体相材料中的电子动力学特征<sup>[129,130]</sup>。因此我们希望通过研究 1L-MoS<sub>2</sub> 在双色光作用下的 HHG 厘清二维材料电子动力学过程与体相及原子分子体系的相似及差异之处。

在我们的模拟里，光场由两束极化方向均沿着 1L-MoS<sub>2</sub> 二维平面 zigzag 方向的基频和二倍频线偏振光叠加得到（图 3.14（a）），波形可以描述为

$$E(t) = E_0 \exp \left[ -\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma^2} \right] [\cos(\omega t) + \beta \cos(2\omega t + \Delta\phi)] \dots \dots \dots (3.10)$$

其中半高宽  $\sigma$  为 12 fs, 基频光子能量  $\hbar\omega = 0.32$  eV, 光场在  $t_0 = 60$  fs 时刻达到极大值  $E_0 = 0.056$  V/Å, 对应的光强为  $I = 0.09$  TW cm<sup>-2</sup>。倍频光与基频光的相对

强度  $\beta = E_2/E_1$  为可变参数，而  $\Delta\varphi$  则定义了两束脉冲之间的相位差。

图 3.14 (b-c) 为三种光场的波形及其对应的 HHG 谱。可以看出倍频光的引入不但能够增强谐波强度，还可以增大截断能。同时，谱的形貌高度依赖于两束光之间的相位差。 $\Delta\varphi = 0.5\pi$  时，谐波峰相对分立，其截断能  $\varepsilon_c$  位于 16 eV 附近。而在  $\Delta\varphi = \pi$  时，谱的形貌更加连续，并出现两个明显的平台区，分别在 14 及 22 eV 附近截断，我们将第二个平台的截断能定义为  $\varepsilon_c$ 。需要指出的是，由于 1L-MoS<sub>2</sub> 能带之间的能隙都较小，所以谐波谱并未出现像气相体系一样明显的谐波强度的下降（图 1.6），这里我们认为当相邻两阶之间的谐波强度比例大于 10 时则达到截断能的位置，即  $R_m = \frac{I_{m-2}}{I_m} \geq 10$ ，其中  $I_{m-2}$  及  $I_m$  分别为第  $m-2$  及第  $m$  阶的谐波强度。

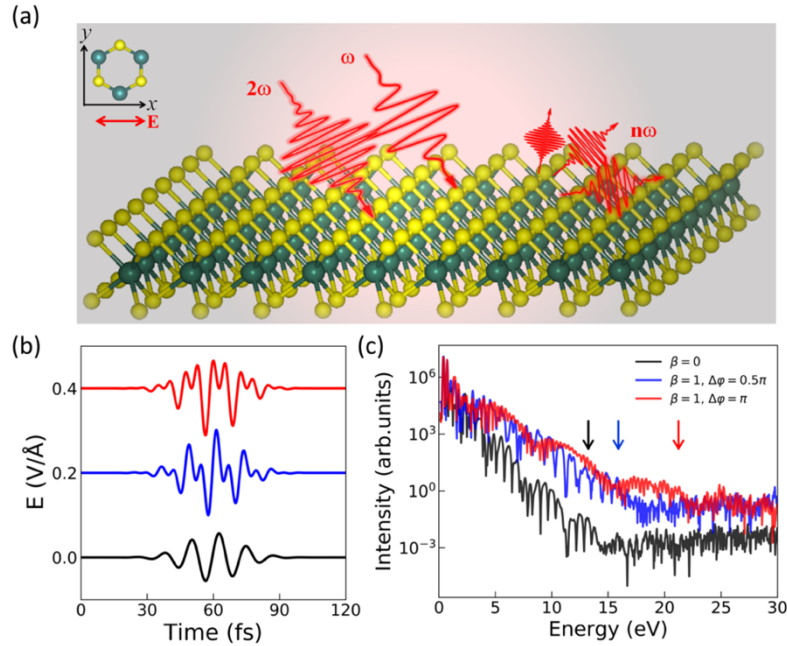
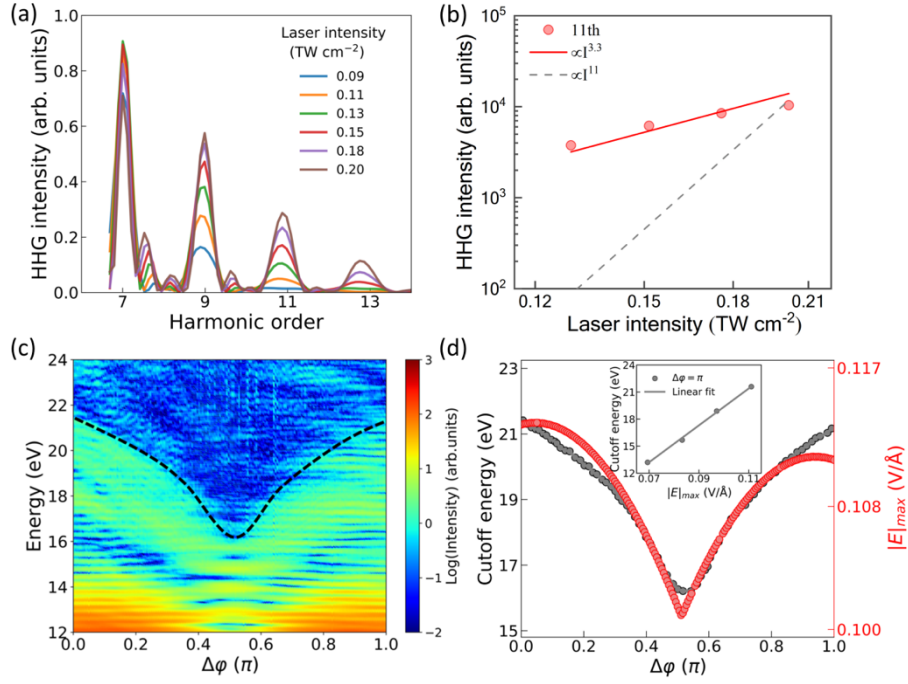


图 3.14 双色光调控单层 MoS<sub>2</sub> 中的高次谐波产生。a. 双色光调控 1L-MoS<sub>2</sub> 中 HHG 的示意图; b. 三种代表性的光场波形; c. 对应的高次谐波谱，图中箭头代表截断能位置。

**Figure 3.14** Modulation effects of two-color pulses on HHG. **a.** Schematic illustration of 1L-MoS<sub>2</sub> illuminated by two-color pulses; **b.** Plot of the electric fields of the two-color pulses (red and blue), and fundamental pulse (black), the curves are shifted for clarify; **c.** Corresponding HHG spectra. Vertical arrows mark the position of cutoff energies.

首先，我们通过改变单色光（基频光）的强度研究 HHG 产率的变化（图 3.15（a））。第十一阶谐波产率对光强的依赖如图 3.15（b）所示，两者之间呈现约立方的幂次依赖，这与已有的实验事实相一致<sup>[36]</sup>。同时，这表明在我们的参数设定下光电响应的非微扰特性，因为如果处于微扰区，第  $m$  阶的谐波强度和光强的关系应该服从  $m$  次幂依赖。



**图 3.15** 高次谐波发射对光强的依赖。**a.** HHG 谱随基频光强度的变化；**b.** 第十一阶谐波产率对光强的依赖；**c.** 高次谐波辐射随双色光相位差 $\Delta\phi$ 的变化；**d.** 截断能 $\varepsilon_c$ 与光场幅度最大值 $|E|_{max}$ 随 $\Delta\phi$ 的变化，插图表明当相位差固定为 $\Delta\phi = \pi$ 时 $\varepsilon_c$ 对 $|E|_{max}$ 呈线性依赖。

**Figure 3.15** Dependence of harmonic emission on laser intensity. **a.** Dependence of HHG spectra on the fundamental laser intensity  $I$ ; **b.** The yield as a function of laser intensity of the 11th harmonic; **c.** Calculated high-harmonic radiation as a function of relative phase between the two-color pulses; **d.** Evolution of cutoff energy and  $|E|_{max}$  as a function of  $\Delta\phi$ , the inset shows the dependence of cutoff energy on  $|E|_{max}$  when relative phase is fixed as  $\Delta\phi = \pi$ .

图 3.15（c）显示的是在 $\beta = 1$ 时，HHG 谱随 $\Delta\phi$ 的变化情况，这里我们用黑色虚线代表估算的截断能位置。可以看出 HHG 谱随 $\Delta\phi$ 呈周期性变化，周期为 $\pi$ 且相对于 $\Delta\phi = 0.5\pi$ 对称分布。最大及最小截断能对应的 $\Delta\phi$ 分别为 $0$ （ $\pi$ ）及 $0.5\pi$ ，

并伴随着谐波产率的增强及减弱，在该情况下截断能 $\varepsilon_c$ 受 $\Delta\varphi$ 的调制幅度约为24%，定义为 $M = \frac{\max(\varepsilon_c) - \min(\varepsilon_c)}{\max(\varepsilon_c)}$ 。

进一步的研究表明截断能 $\varepsilon_c$ 与光场幅度最大值 $|E|_{max}$ 密切相关。图 3.15 (d) 展示了 $\varepsilon_c$ 及 $|E|_{max}$ 随 $\Delta\varphi$ 的变化。两条曲线的变化趋势相一致，说明截断能对双色光相位差的依赖实际上来源于 $|E|_{max}$ 的改变。考虑到两个纵坐标对应的范围不同，可以预估两者之间呈线性依赖关系。为了印证这一点，我们通过固定双色光相位差 $\Delta\varphi = \pi$ ，改变相对强度因子 $\beta$ ，得到的 HHG 谱如图 3.16 所示。我们将不同强度下 $\varepsilon_c$ 对 $|E|_{max}$ 的线性拟合展示于 3.15 (d) 的插图中。在 1L-MoS<sub>2</sub> 中观察到的 $\varepsilon_c$ 对 $|E|_{max}$ 的线性依赖关系和目前实验观测到的体相固体材料如 ZnO、SiO<sub>2</sub> 中的规律相一致<sup>[32,34]</sup>，但与原子气体中的平方依赖截然不同<sup>[27]</sup>。

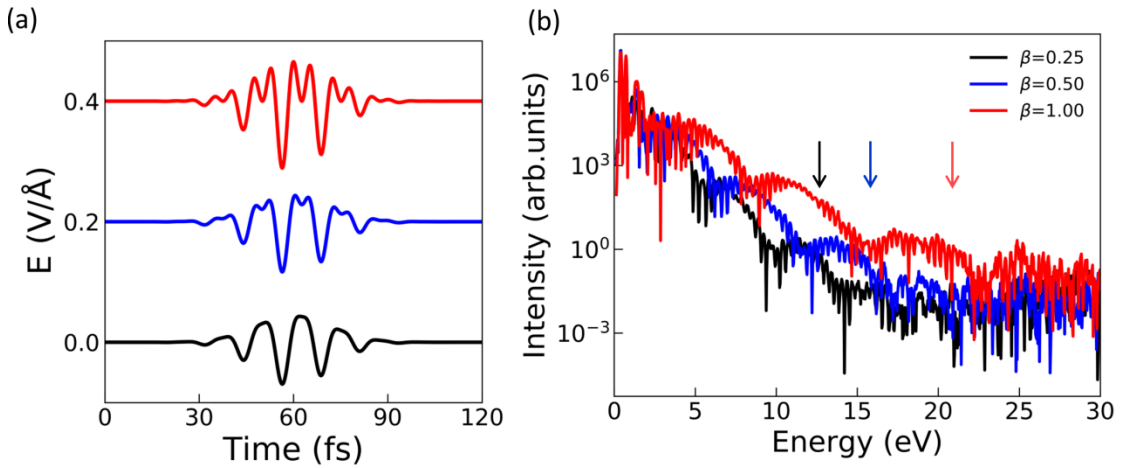


图 3.16 截断能对光场幅值的依赖。**a.** 当相位差固定为 $\Delta\varphi = \pi$ 而 $\beta$ 变化时的光场波形；**b.** 对应的高次谐波谱，图中箭头代表截断能位置。

**Figure 3.16** Dependence of cutoff energy on laser amplitude. **a.** Electric fields of the two-color pulses varying with the relative intensity of the second pulse  $\beta$ , here,  $\Delta\varphi = \pi$ ; **b.** Corresponding HHG spectra. Vertical arrows mark the position of cutoff energies.

为了揭示谐波产生的动力学过程，我们将电子电流做小波变换进行时频分析，通过时频分析可以得到电子发射时间、能量、强度三者之间的关系<sup>[131]</sup>，表达为

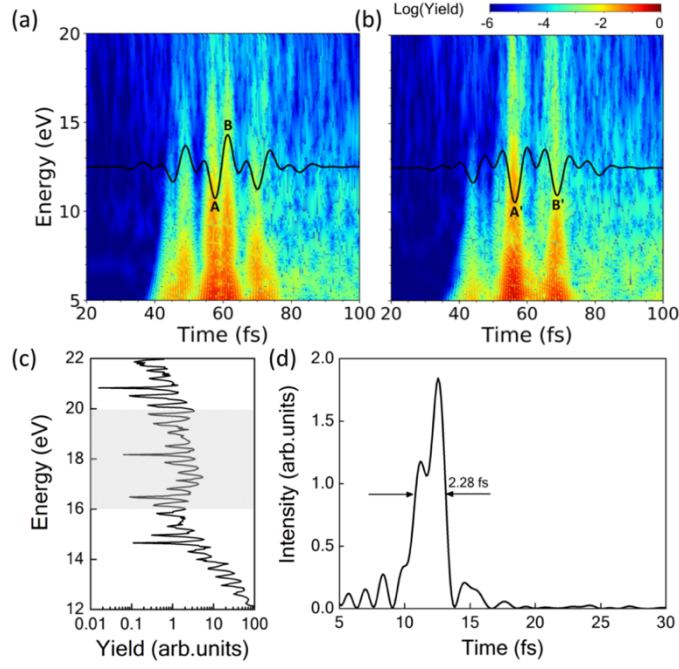
$$I_w(t_0, \omega) = \int j(t) w_{t_0, \omega}(t) dt = j_\omega(t) \dots \dots \dots (3.11)$$

$$w_{t_0, \omega}(t) = \sqrt{\omega} W(\omega(t - t_0)) \dots \dots \dots (3.12)$$

$$W(x) = \frac{1}{\tau} \cos(x) e^{-x^2/2\tau^2} \dots \dots \dots (3.13)$$

其中,  $j(t)$  为公式 (3.3) 对应的微观电流,  $W(x)$  为 Gabor 小波函数。我们分析了相位差分别为  $\Delta\varphi = 0.5\pi$  及  $\Delta\varphi = \pi$  这两种情况下谐波产生的时频特征, 结果如图 3.17 所示。可以看出有以下几个特点。首先, 对于低阶谐波可以在一个光学周期内辐射多次而最高阶的谐波辐射只在光场达到极值时才会发生。从其能量分布上我们可以确定较高的截断能由  $|E|_{max}$  决定, 这也是前述线性依赖关系的来源。其次, 除了改变光强外, 倍频光的引入为亚光学周期内波形的调控提供了可能, 结果导致 HHG 谱谐波之间或连续或分立。当  $\Delta\varphi = 0.5\pi$  时, 光场极大值附近有两个相邻的主峰 (在图 3.17 (a) 中我们标记为 A 及 B), 导致在半个光学周期内有两束强度相近的极紫外脉冲产生, 类似于原子气体, 两束脉冲之间的干涉将导致谐波峰之间相对分立<sup>[122]</sup>。而当  $\Delta\varphi = \pi$  时, 倍频光的作用是增大光场最大值 (图 3.17 (b) 中的 A') 与其它时刻电场强度 (例如 B') 的差别。由于单个极紫外脉冲的产生, 导致 HHG 谱的形貌更加光滑。

更重要的是, 以上发现说明类似于在原子气体中通过 HHG 产生孤立的极紫外阿秒脉冲, 在二维材料中利用双色光同样可以得到一个光滑连续、展宽很大的 HHG 谱, 从而获得轮廓清晰的超短脉冲<sup>[122,132]</sup>。基于  $\Delta\varphi = \pi$  的 HHG 谱, 我们对其第二个平台区的谐波做逆傅里叶变换, 可以得到一个能量范围在极紫外 ( $\sim 20$  eV) 的近孤立的超短脉冲, 脉冲宽度为 2.28 fs (图 3.17 (c-d))。在此之前, 在体相 SiO<sub>2</sub> 中通过对 HHG 谱能量范围为 18 eV 到 28 eV 的谐波进行滤波可以得到脉冲宽度类似 (470 as) 的孤立脉冲<sup>[133]</sup>。目前, 在气体介质中已经可以利用 60 eV 的超宽平台区得到百飞秒以下的孤立脉冲<sup>[31]</sup>。在固体材料中想要达到相近的脉宽或许可以通过增大电场强度实现, 但是受限于材料的损伤阈值, 现阶段该目标难以付诸实践。不过, 即使在固体中通过 HHG 产生的超短脉冲不在百飞秒以下, 也有许多用武之地。例如, 其可以用于在极短的时间尺度下对固体中的动力学进行光谱成像, 将极大地促进激光光子及电子学的发展。



**图 3.17** 高次谐波产生的时频分析。**a.** 对 $\Delta\varphi = 0.5\pi$ 时的 HHG 辐射进行时频分析; **b.** 为对 $\Delta\varphi = \pi$ 时的 HHG 辐射进行时频分析, 图中的黑线代表对应的光场波形; **c.**  $\Delta\varphi = \pi$ 时 HHG 谱第二个平台区中的部分谐波示意; **d.** 为对 **c** 中的阴影部分进行逆傅里叶变换得到超短脉冲。

**Figure 3.17** Time-frequency analysis of the HHG spectra. Two relative phase conditions are shown as examples: **a.**  $\Delta\varphi = 0.5\pi$  and **b.**  $\Delta\varphi = \pi$ . The black line in each panel represents the corresponding electric field waveform; **c.** Part of the HHG spectrum that near the second plateau when  $\Delta\varphi = \pi$ ; **d.** The temporal profiles of the generated ultrashort pulse which is obtained by doing inverse Fourier transformation of the shaded area in **c**.

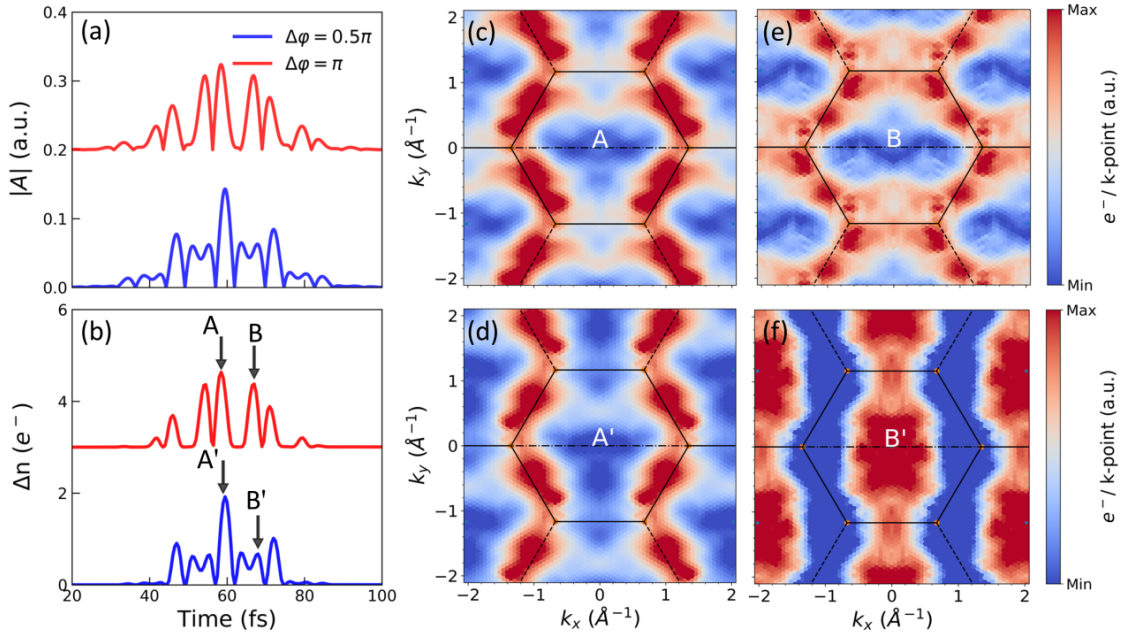
双色光相位对电子动力学的调制作用可以通过电子在动量空间中的实时分布来理解。在上节工作中, 我们已经证明了在 1L-MoS<sub>2</sub> 中带内跃迁在高次谐波辐射中起到了主导作用。这种情况下, 电子在能带上的运动可以用加速理论来近似描述, 布洛赫电子的波矢线性依赖于光场的矢势<sup>[11,134]</sup>:

$$k_A(t) = -\frac{e}{c\hbar}A(t) + k(t_0) \dots \dots \dots (3.14)$$

图 3.18 (a-b) 分别展示了 $\Delta\varphi = 0.5\pi$ 及  $\Delta\varphi = \pi$ 时矢势的模 $|A(t)|$ 以及激发电子数

$\Delta n(e^-)$  随时间的变化。可以看出两种相位条件下  $\Delta n(e^-)$  的振荡情况差别迥异，但是都和各自对应的  $|A(t)|$  密切相关。对  $\Delta\varphi = 0.5\pi$ ，在光场强度达到最大值时  $\Delta n(e^-)$  只有一个主峰（A'）及两侧的两个较弱峰（其中一个标记为 B'），而在  $\Delta\varphi = \pi$  时会有三个相近强度的峰，其中两个标记为 A 及 B。

图 3.18 (c-f) 展示的是在  $\Delta\varphi = 0.5\pi$  时 A'、B' 及  $\Delta\varphi = \pi$  时 A、B 时刻被激发电子在动量空间中的分布。可以看出在 A 及 A' 时刻，绝大多数的电子都被激发至 1L-MoS<sub>2</sub> 布里渊区的 K 及 K' 谷附近（图 3.18 (c-d)）。而当  $\Delta n(e^-)$  在另一个峰值位置时，对  $\Delta\varphi = 0.5\pi$ ，电子变为沿着高对称线  $\Gamma$ -M 分布，这与  $\Delta\varphi = \pi$  时的情况截然相反（图 3.18 (e-f)）。因此，当  $\Delta\varphi = 0.5\pi$  时，电子波包在动量空间中的运动轨迹不会重复，而在  $\Delta\varphi = \pi$  时则可能有两次相同的运动轨迹，这会导致载流子在布里渊区边界处的散射增强，从而使高能量光子的产率提高。



**图 3.18** 载流子动力学对相位的依赖。**a.** 光场矢势的模；**b.** 被激发到导带上的电子数目；**c-f.** 特定时刻电子在动量空间中的分布。

**Figure 3.18** Dependence of carrier dynamics on relative phases. **a.** Time evolution of the module of vector potential. **b.** The number of electrons excited to the conduction bands; **c-f.** False color representation of the momentum space resolved distribution of the excited electrons at different moments.

我们认为以上发现可以定性地解释在 HHG 谱中出现第二个平台区的原因。目前为止，两个或者多个平台区只在稀有气体的固态相中被实验观察到<sup>[135]</sup>。在很多的理论研究工作中，多个平台的出现被归因于电子从更高能的导带经过带内或带间跃迁至低能量导带或价带而形成<sup>[57,136]</sup>。最近，Li 等人提出在 ZnO 中，远离价带顶的电子可以被加速至价带顶，这部分的电子将导致第二个平台区的出现<sup>[137]</sup>。我们认为被激发电子在动量空间中的轨迹对第二个平台区的形成起到了决定性作用，因为在不同的相位情况下激发到高能级导带上的电子数差别并不明显（图 3.19），但电子在不同光场波形下的运动轨迹却不同。

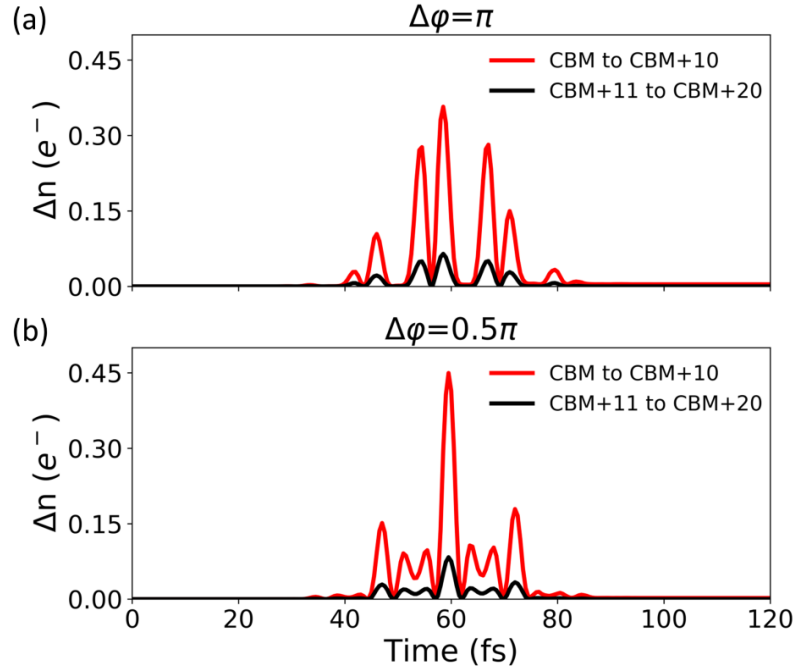


图 3.19 不同导带上激发的电子数。a.  $\Delta\phi = \pi$ ; b.  $\Delta\phi = 0.5\pi$  时特定能带范围内的激发电子总数。“CBM”是第一条导带的缩写，因此“CBM+m to CBM+n”代表了从第 m+1 到第 n+1 条导带上的被激发电子数的总和。

**Figure 3.19** Number of electrons excited to the selected conduction bands. **a.** Number of electrons excited to the selected bands with relative phase  $\Delta\phi = \pi$  and **b.**  $\Delta\phi = 0.5\pi$ . Herein, “CBM” is the abbreviation of “Conduction Band Minimum”, which has the minimum band index among conduction bands. Therefore, “CBM+m to CBM+n” means that the excited electrons are summed over the  $(m+1)^{\text{th}}$  to  $(n+1)^{\text{th}}$  conduction bands.

综上所述,在本节中我们通过调节双色光的强度、相位差等参数实现了对二维材料中的电子动力学及高次谐波产生的超快调控。研究表明,电子波包动力学及谐波辐射对光场的波形高度敏感。通过改变双色光之间的相位差,截断能可以随着光场幅值线性增加,并且伴随着谐波产率及 HHG 谱形貌的改变。在该工作中得到的最优的谐波谱对应 $\Delta\varphi = \pi$ 的情况,其形貌光滑连续并且出现了第二个平台区,这是在二维材料中也可以产生孤立超短脉冲的有力证明。另外,虽然在 1L-MoS<sub>2</sub> 中 HHG 截断能对光强的依赖关系和体相材料相一致,但其谐波发射的时频特征却和原子气体中的情况相同,说明了二维材料在非线性光场下具有众多新奇的光电特性值得我们继续研究。

### 3.4 本章小结

基于含时密度泛函的第一性原理计算方法，我们系统地研究了二维材料 1L-MoS<sub>2</sub> 中高次谐波产生的规律以及微观的电子动力学过程。

首先，我们揭示了谐波产率对电子结构的依赖关系，即平坦的能带色散及贝里曲率有助于谐波强度的增加，其机制在于带间及带内跃迁的协同促进作用。此外，我们提出，可以利用基于应力条件下 HHG 谱的变化重构能带结构，例如带隙大小、色散关系等。

其次，我们发现二维材料中的电子动力学过程可以通过改变双色光之间的相位差进行超快调控，其非线性光电响应特征介于固体体相及气相之间，显示出其独特的物理性质。我们希望这些发现对未来基于二维材料的光电子器件有一定的启发和帮助。

## 第4章 单壁碳纳米管中的光电子发射

在上一章中，我们介绍了二维材料 1L-MoS<sub>2</sub> 在强光场驱动下产生非线性高能光子（HHG）的动力学图像。在经典三步模型中，其对应电子与原子核的复合过程。除此之外，电子与原子核的碰撞也会导致高能电子的产生，当电子克服真空势垒后便会从材料内部发射，此即为我们接下来将要介绍的光电子发射过程。在本章中，我们将介绍一维碳纳米管中光电子发射的微观过程。

### 4.1 背景介绍

#### 4.1.1 碳纳米管结构

碳纳米管，又称巴基管(buckytubes)。其发现是随着 C<sub>60</sub> 研究的不断深入而实现的。1991 年，日本科学家 Iijima 在制备 C<sub>60</sub> 的过程中意外发现了一种多层管状的碳纳米结构，这种独特的管状结构由类似于石墨的六边形网格组成，被称为碳纳米管<sup>[138]</sup>。

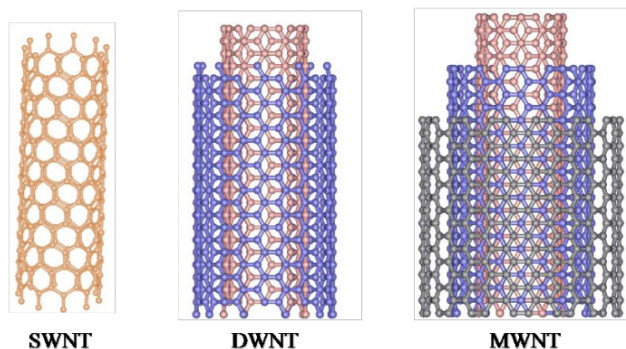


图 4.1 按照管壁数目分类的不同类型的碳纳米管。

Figure 4.1 Classification of carbon nanotubes according to the number of tube wall.

将单层或多层石墨片绕中心轴按一定的螺旋角卷曲，可分别形成无缝、中空的单壁碳纳米管（single-walled carbon nanotubes, SWCNs）及多壁碳纳米管（multi-walled carbon nanotubes, MWCNs）<sup>[139]</sup>。一般的，多壁碳纳米管是由多个单壁碳纳米管同心嵌套而成，直径一般在 1 nm 到 30 nm 之间，层间间距近似为

0.34 nm，如图 4.1 所示。此外，以相近的距离将几十根孤立的碳纳米管排列起来，也可以得到碳纳米管管束。

根据碳纳米管截面的边缘形状，单壁碳纳米管存在三种类型的结构，分别为扶手椅型（armchair）、锯齿型（zigzag）和手性型（chiral）<sup>[140,141]</sup>。实际的碳纳米管的长度有限，约为微米量级。碳纳米管末端可能存在碳的悬挂键而成开口状态，也可能通过接上半个球状富勒烯而呈封闭状态，三种典型碳纳米管的原子结构特征如图 4.2 (a-c)所示。

单壁碳纳米管的结构类型由二维石墨片的卷曲方式决定。图 4.2 (d) 所示为一个卷曲前的平面石墨原子层，其中 $\vec{a}_1$ 和 $\vec{a}_2$ 为石墨原子阵列的基矢，卷曲矢量 $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ 又被称为手性矢量， $\vec{C}_h$ 与 $\vec{a}_1$ 的夹角 $\theta$ 称为手性角。将二维的石墨平面沿手性矢量 $\vec{C}_h$ 的方向卷曲，可以得到一个手性指标为 $(n, m)$ 的单壁碳纳米管。当 $n \neq m$ 时，将形成手性碳纳米管，手性角 $\theta$ 处于 0 和 30°之间。当 $n = m, \theta = 30^\circ$ 时，为 armchair 型，碳碳键与中心轴垂直。当 $n \neq m, m = 0, \theta = 0$ 时，为 zigzag 型，碳碳键与中心轴平行。zigzag 及 armchair 型碳纳米管又被统称为非手性碳纳米管。实际上，所有与单壁碳纳米管原子结构相关的几何量都可以用手性指标 $(n, m)$ 唯一描述，例如图 4.2 (e) 中的碳纳米管就被唯一标记为 (5, 3) 管。

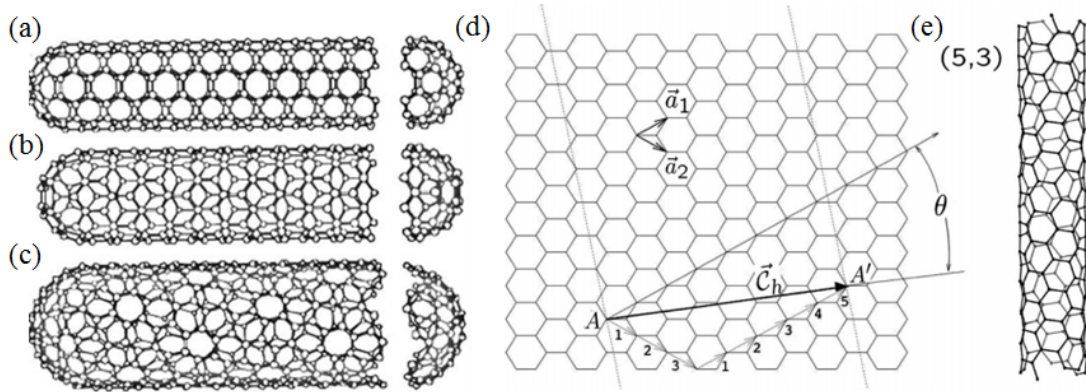


图 4.2 单壁碳纳米管的结构及分类。a. 扶手椅型；b. 锯齿型；c. 手性型；d. 碳纳米管的结构单元示意图；e. 手性为(5, 3)的碳纳米管结构示意图。

Figure 4.2 Classification of SWCNs. a. Armchair; b. Zigzag; c. Chiral SWCNs; d. Schematic diagram of the unrolled honeycomb lattice of a SWCN; e. Atomic structure of (5, 3) SWCN.

### 4.1.2 碳纳米管基本性质

作为一种准一维纳米材料，碳纳米管具有质量轻，结构稳定等优点。得益于其独特的原子结构，碳纳米管在力学、光学、电磁学、化学等几个方面均有着非常亮眼的表现，下面将逐一简单介绍。

- (1) 力学性质。碳纳米管中的价键由碳原子的  $sp^3$  轨道杂化而成，是自然界最强的价键之一，因此其是目前已知刚度最高、结构最稳定的材料之一。另外，独特的中空笼状结构有助于碳纳米管通过体积的变化承受外界应力，而不会出现塑性形变及断键等。碳纳米管表现出优良的强度、弹性及抗疲劳性，可广泛地用作复合材料的增强体<sup>[142]</sup>。
- (2) 光学性质。根据能带折叠模型，碳纳米管对不同偏振方向光子的吸收能力明显不同<sup>[143]</sup>。从价带到导带的直接光跃迁只发生在当光场的偏振方向平行于纳米管管轴的时候，而当偏振光的方向垂直于管轴时，受到去偏极效应强烈地抑制，光学跃迁的几率极低<sup>[144]</sup>。利用碳纳米管对光场偏振方向的选择性，其可用作紫外偏振晶体的廉价替代品。除此之外，碳纳米管对红外波段的辐射有非常高的敏感性，基于碳纳米管的红外探测器响应速度快、灵敏度高、暗电流小，具有非常广阔的应用前景<sup>[145]</sup>。
- (3) 电磁性质。受量子限域影响，碳纳米管内参与运输的电子仅能在同一层石墨片中沿纳米管的轴向运动。对于单壁碳纳米管，其电学性质高度依赖于手性和纳米管直径。当手性指标  $m$  和  $n$  的差值恰好为 3 的整数倍时，碳纳米管将表现出金属或半金属性，在其它条件下，将表现为半导体性。对半导体型纳米管，其能隙随直径的增加而减小，在大半径情况下变为零，呈现出金属性。这些特殊的性质使碳纳米管在纳米电子学中受到广泛关注。
- (4) 化学性质。单壁碳纳米管的比表面积非常高，其表面可以作为理想的气体化学吸附面，是潜在的储氢、储锂材料<sup>[146,147]</sup>。

碳纳米管独特的结构特征和优异的物理化学性质，使其具有良好的场发射性能。单壁碳纳米管的直径可以小到 1 nm 左右，在其半球形的帽端附近局域电场被极大增强，这将导致较大的电流密度。同时，其化学性质稳定、光损伤阈值高、机械强度高、真空度要求低，是优秀的场发射源。在本文 1.4.2 节中我们已经对

超快光场下碳纳米管中的电子发射做了简要介绍，在此不再赘述。

在接下来的内容中，我们将对强场下半导体型和金属型单壁碳纳米管中的电子发射动力学过程做细致分析，介绍宏观电子发射行为对碳纳米管原子结构及电子性质的依赖关系，并给出直观的实空间图像。

#### 4.2 金属及半导体型单壁碳纳米管模型的构建

我们以半无限长的半导体型 (10, 0) 管及金属型 (6, 6) 管为模型展开计算。两个碳纳米管的一端通过接上半个球状富勒烯而呈封闭状态，另一端利用氢原子饱和碳的悬挂键，原子组成分别为  $C_{200}H_{10}$  及  $C_{192}H_{12}$ ，半径分别为 0.78 nm 及 0.81 nm，管长约为 2 nm。图 4.3 展示了这两个模型体系的原子及帽端形貌。

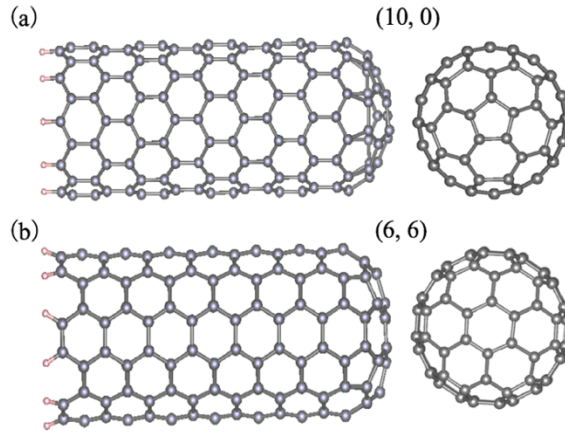
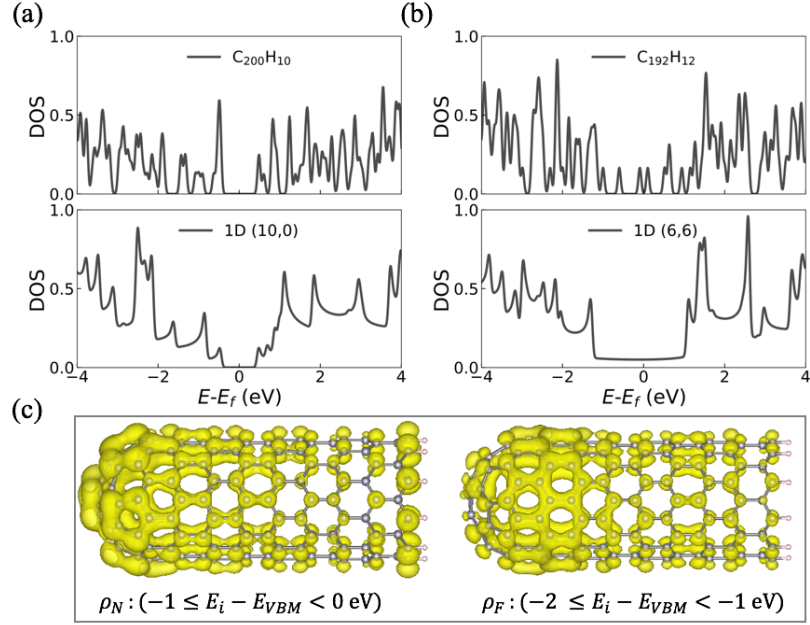


图 4.3 半导体型 (10, 0) 管及金属型 (6, 6) 管的原子结构。

Figure 4.3 Atomic structures of semiconducting (10, 0) and metallic (6, 6) SWCNTs.

两个有限长的纳米管团簇与其对应的一维无限长纳米管的电子性质如图 4.4 (a-b) 所示。可以看出，模型化的团簇体系可以很好地复现一维纳米管的主要电子结构特征，例如电子态密度极值点，即范霍夫奇点 (van Hove singularities, vHSs) 对应的能量位置以及体系的带隙大小等。不过，由于纳米管管帽的存在，靠近费米能级附近的电子态密度的强度及位置会随管帽的形貌而改变。而这些局部的电子态分布及其隧穿几率会深刻影响电子的发射过程。已有研究表明，对于带帽碳纳米管，隧穿电子主要来自于管帽<sup>[26,73]</sup>。我们以 (10, 0) 管为例，计算不同能量范围内局域电子态  $\varphi_i(\mathbf{r})$  的电荷密度  $\rho_i(\mathbf{r})$  在实空间的分布，如图 4.4 (c)

所示。图中 $\rho_N$ 及 $\rho_F$ 分别代表靠近和远离价带顶 (valence band maximum, VBM) 的分立电子态的电荷密度求和, 所属能量区间分别在 $-1 \leq E_i - E_{VBM} < 0 \text{ eV}$  及  $-2 \leq E_i - E_{VBM} < -1 \text{ eV}$ 。很明显的,  $\rho_N$ 及 $\rho_F$ 分别局域在纳米管的管帽和管身。



**图 4.4** 有限长及无限长一维单壁碳纳米管的电子结构。**a.** (10, 0) 管电子态密度分布; **b.** (6, 6) 管电子态密度分布; **c.** (10, 0) 管中局域电子态在实空间的电荷密度分布。

**Figure 4.4** Electronic properties of semi-infinite and one-dimensional SWCNs. **a.** Normalized DOS spectra of (10, 0) nanotube; **b.** Normalized DOS spectra of (6, 6) nanotube; **c.** Spatial distribution of charge density  $\rho_N$  and  $\rho_F$  of (10, 0) nanotube.

### 4.3 纳米管中光电子发射的动力学过程

接下来, 我们通过向体系哈密顿量引入长度规范下的电场来模拟碳纳米管中光电子发射的动力学过程。线偏振光的极化方向沿着纳米管轴向 ( $z$  方向), 如图 4.5 所示。脉冲波形仍为高斯波包包络

$$E(t) = F \cos(\omega t) \exp \left[ -\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma^2} \right] \dots \dots \dots (4.1)$$

其中, 脉冲宽度 $\sigma$ 及光子能量 $\hbar\omega$ 分别为 4 fs 及 3 eV, 对应的波长为 410 nm。光场强度在 $t = 15 \text{ fs}$ 时刻达到最大值 $F$ 。

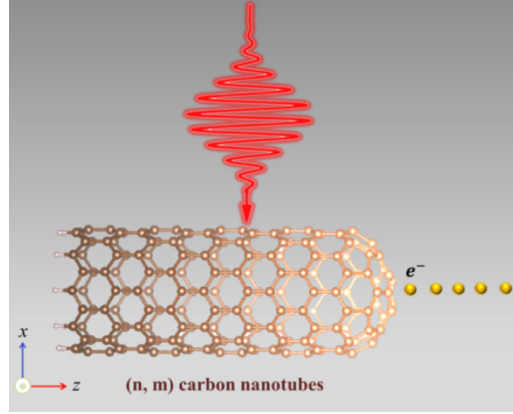


图 4.5 单壁碳纳米管中光电子发射的模拟示意图。

Figure 4.5 Schematic illustration of photoemission from SWCNTs.

单粒子波函数 $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$ 所对应的 TDKS 方程形式为:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\varphi_i(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_{Hartree}[n](\mathbf{r}, t) + v_{xc}[n](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, t) \dots \dots \dots (4.2)$$

其中,  $v_{ext}(\mathbf{r}, t) = -E(t)\vec{z}$ 。由此可得到时间及空间依赖的电流密度

$$j(z, t) = -\frac{i\hbar}{2} \sum_k \{ \varphi_i^*(z, t) \nabla \varphi_i(z, t) - \varphi_i(z, t) \nabla \varphi_i^*(z, t) \} \dots \dots \dots (4.3)$$

我们选取一个垂直于纳米管轴线并距离管帽顶点  $2.0 \text{ \AA}$  处的无限大平面  $\mathbf{S}$ , 对穿过该平面的电流做空间积分得到随时间变化的微观电流

$$I(t) = \int_{\mathbf{S}} j(z, t) \cdot d\mathbf{S} \dots \dots \dots (4.4)$$

对 $I(t)$ 做傅里叶变换, 可得到发射电子的动能分布

$$I(\omega) = \int dt I(t) e^{i\omega t} \dots \dots \dots (4.5)$$

应当注意的是, 通常在实验中测量得到的光电流产率由电子电离几率及被电离电子在光场中的振荡加速两个过程共同决定。因此, 对光电子发射的准确理论描述要求电流的探测面  $\mathbf{S}$  远离帽端至少  $1 \text{ nm}$  左右<sup>[148-150]</sup>, 然而, 受限于目前的计算能力以及算法的稳定性, 我们只讨论电子发射的早期阶段所经历的动力学过程。

图 4.6 展示了不同光场强度下 (10, 0) 管及 (6, 6) 管的电子动能谱, 可以看出两者的表现差别巨大。当光场强度较小时 ( $F < 0.3 \text{ V/\AA}$ ), (6, 6) 管的峰值强度略高于 (10, 0) 管, 说明此时从金属型纳米管中电离的电子产率较高。然而, 当进一步的增大光场幅值 ( $F > 0.3 \text{ V/\AA}$ ) 时, (10, 0) 管中电子产率急剧增加, 而 (6, 6) 管中电子产率接近饱和。我们将不同强度下电子动能谱的峰值统计在双对数坐标轴中, 称为  $I$ - $F$  曲线 (图 4.6 (c))。可以看到, 与实验中观测到的结果相一致 (图 1.14 (a-b)), 随着光场强度的提高, 在半导体型 (10, 0) 管中  $I$ - $F$  曲线斜率增大, 对应非线性幂次的提高, 而金属型 (6, 6) 管的电子发射行为与传统的金属纳米结构相同, 都伴随着  $I$ - $F$  曲线斜率的下降。

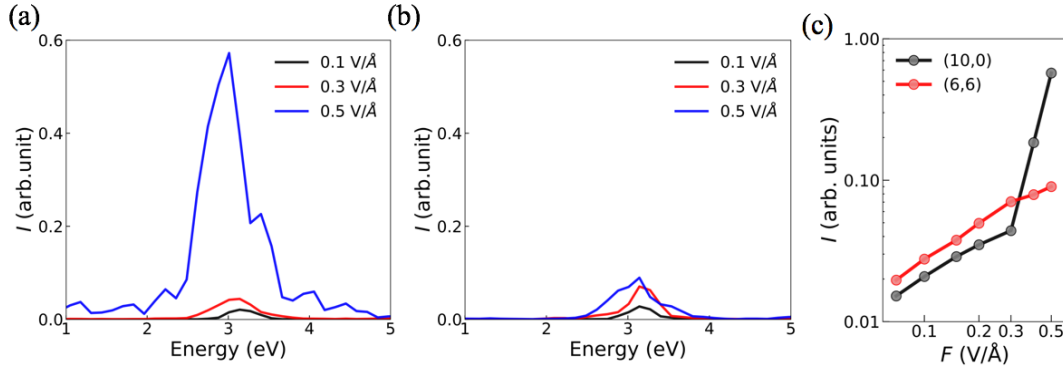


图 4.6 不同光场强度下的电子动能谱及电流发射曲线。a. 半导体型 (10, 0) 管的电子能量分布; b. 金属型 (6, 6) 管的电子能量分布; c. 两个纳米管中电子产率随光强的变化。

**Figure 4.6** Optical-field dependent of electron kinetic spectra and photoemission current. **a-b.** Electron kinetic spectra for **a.** semiconducting (10, 0) and **b.** metallic (6, 6) SWCNs; **c.** Double log plot of photoemission current for the two SWCNs.

为了揭示光电子产生的动力学过程, 我们通过对光电流做小波变换进行时频分析,

$$I_w(t_0, \omega) = \int j(t) w_{t_0, \omega}(t) dt = j_\omega(t) \dots \dots \dots (4.6)$$

$$w_{t_0, \omega}(t) = \sqrt{\omega} W(\omega(t - t_0)) \dots \dots \dots (4.7)$$

$$W(x) = \frac{1}{\tau} \cos(x) e^{-x^2/2\tau^2} \dots \dots \dots (4.8)$$

图 4.7 (a-b) 分别为光场幅值  $F$  为  $0.1 \text{ V/\AA}$  及  $0.5 \text{ V/\AA}$  的结果。在弱场条件下 ( $0.1 \text{ V/\AA}$ )，两个纳米管中的电流产生都绝热地依赖于光场波形，并且在发射过程中 (6, 6) 管的瞬时电流产率高于 (10, 0) 管，因此表现出金属型纳米管在低场强下的主导作用。在极强场下，当光场达到最大幅值后 ( $t = 15 \text{ fs}$ ) 半导体型 (10, 0) 管的隧穿电流急剧增大，而金属型 (6, 6) 管的电流发射主要发生在光场峰值之前。

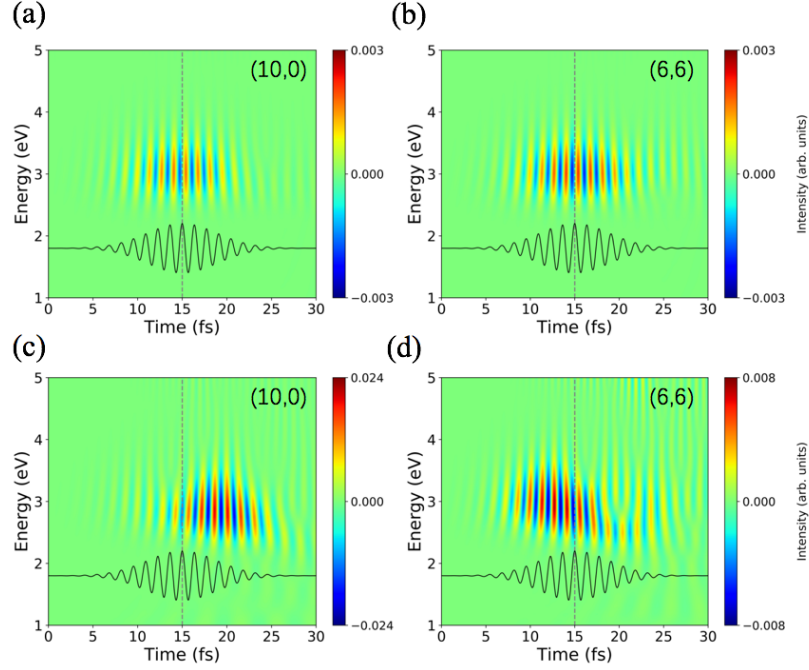


图 4.7 不同光场强度下对光电流的时频分析。a-b.  $F = 0.1 \text{ V/\AA}$ ; c-d.  $F = 0.5 \text{ V/\AA}$ ;  
图中黑色实线代表光场波形，在  $t = 15 \text{ fs}$  时刻达到最大值，用垂直的虚线表示。

**Figure 4.7** Time-frequency analysis of photoemission current under different laser amplitudes. a-b.  $F = 0.1 \text{ V/\AA}$ ; c-d.  $F = 0.5 \text{ V/\AA}$ . The black line in each panel represents the laser waveform, which reaches its maximum strength at  $t = 15 \text{ fs}$ , as indicated by the vertical dashed line.

光电子发射对电子激发的依赖关系可以通过计算总的激发电子数证实，如图4.8所示。与上文结果相自洽，在弱场辐照下，更多的电子从（6，6）管中被激发，然而当光场强度超过（10，0）管的隧穿阈值时，情况发生反转。同时，在（6，6）管中激发电子数达到饱和时（10，0）管仍保持着持续地电子激发，这说明在强场下两种纳米管中电子激发的机制不同。

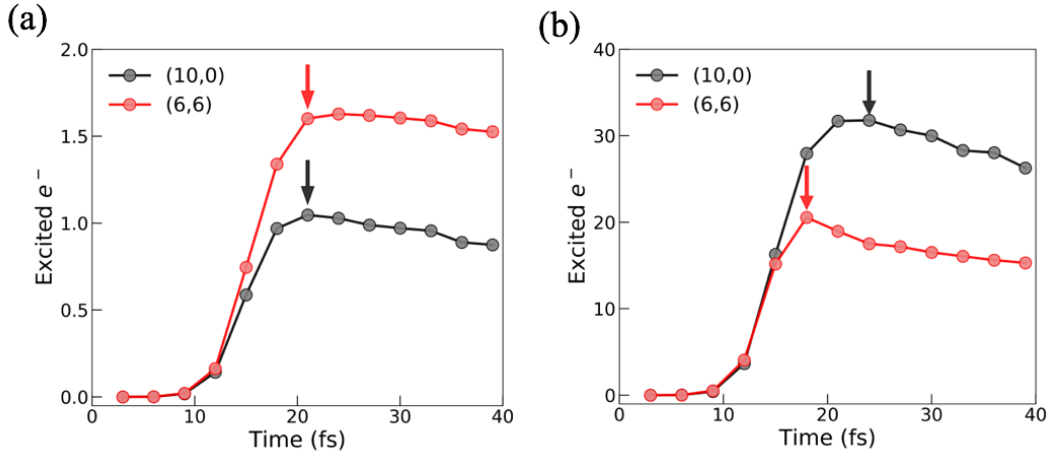


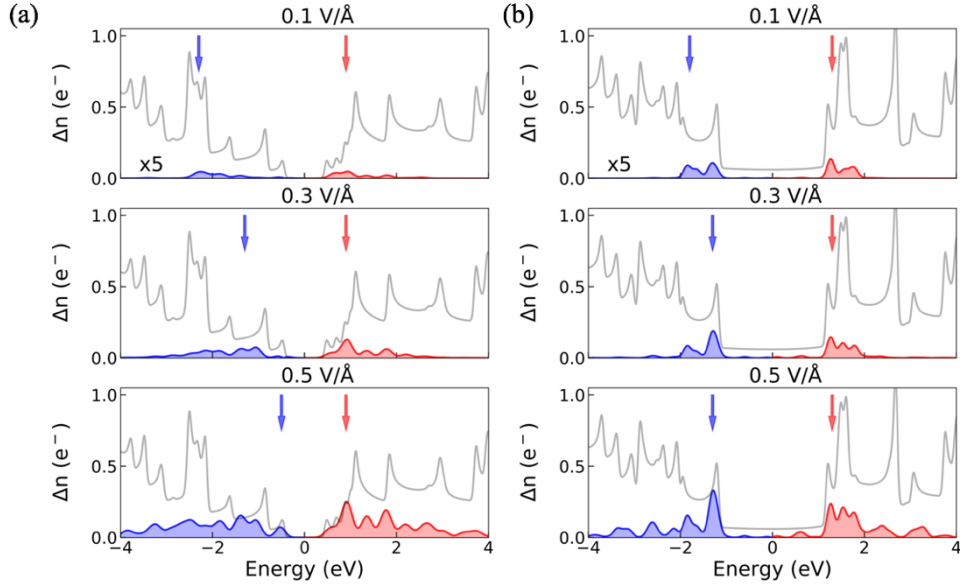
图 4.8 不同光场强度下碳纳米管中激发电子数随时间的变化。a.  $F = 0.1 \text{ V/\AA}$ ;  
b.  $F = 0.5 \text{ V/\AA}$ 。图中箭头用来标记最多载流子被激发的时刻。

**Figure 4.8** Time-evolution of the number of excited electrons in SWCNs under different laser amplitudes. a.  $F = 0.1 \text{ V/\AA}$ ; b.  $F = 0.5 \text{ V/\AA}$ . The arrows are used the label the time that most of carriers are excited.

为了进一步理解电子在光场下的动力学行为，我们分析了  $t = 21 \text{ fs}$  时刻分立电子能级的载流子激发。图 4.9（a-b）分别展示的是（10，0）及（6，6）管在三个光场强度下的结果。在  $0.1 \text{ V/\AA}$  时，两种纳米管得到和失去电子能级的能量差都等于入射光子能量，说明此时对应多光子电离过程。在（6，6）管中，大多数被激发电子来源于第一范霍夫奇点附近的电子态，这些电子态更靠近真空能级并且相对（10，0）管有更大的隧穿几率，导致其有更高的电流产率。

当电场幅值超过  $0.3 \text{ V/\AA}$  后电流发射曲线将进入极高非线性斜率区域，此时电子的电离机制将转变为场致隧穿，并且可以发生由价带的直接隧穿。在该区域内，由于更高的占据态能级面对的真空势垒越窄，因此隧穿几率越高。随着电场幅值的提高，（10，0）管中贡献隧穿电离的最高占据态不断地向价带顶移动。

因此,在该过程中,不但有更多的电子被激发,同时被激发电子的隧穿几率也在增加,两者都对极高的非线性斜率的产生起到关键性作用。反观(6,6)管,主要的激发电子态被钉扎在第一范霍夫奇点,更高的光场强度只能增加被激发电子数。因此,虽然光电流的产率随光强增加而缓慢增加,但却不会出现类似于(10,0)管一样的超高非线性斜率。



**图 4.9** 不同光强下载流子激发的能量分布。**a.** (10, 0) 管中被激发的电子(红色)和空穴(蓝色)在三种光强下的能量分布。灰色实线代表一维碳纳米管的态密度分布,红色和蓝色箭头分别代表电子空穴激发的峰值能量;**b.** (6, 6) 管中的结果。

**Figure 4.9** Energy distribution of the excited carriers under different laser amplitudes. **a.** Energy distribution of the excited electrons (red) and holes (blue) in (10, 0) nanotube. The grey solid line is the DOS of the 1D (10, 0) SWCN. The red and blue arrows indicate the peaks of the electronic and hole's excitation; **b.** The results of (6, 6) nanotube.

半导体型(10,0)管与金属型(6,6)管在载流子激发上的不同表现由其独特的能带结构及光学选择性跃迁共同决定。图 4.10 展示了两个纳米管的局域电子态的能量分布及相应的跃迁几率  $M_Z$ ,  $M_Z$  的定义为

$$M_Z^i = \sum_j^{occ} |\langle \varphi_j | Z | \varphi_i \rangle|^2 \dots \dots \dots (4.9)$$

其中 $M_z^i$ 为从占据初态 $\varphi_i$ 跃迁到所有未占据末态 $\varphi_j$ 的几率之和。为了厘清主要规律，我们对离散数据做高斯展宽使其更加平滑。

从图 4.10 可知，不管是金属型还是半导体型碳纳米管，最大的  $M_z$  都落在范霍夫奇点，这和我们之前的分析自洽。对于金属型纳米管，尽管在费米能级附近有局域的电子态分布，但是这些电子态的光学跃迁几率几乎为零，这来源于波矢沿着纳米管周长的不连续性及费米面附近的线性能量色散<sup>[151-153]</sup>。因此，在金属管中被允许进行光学跃迁的最高占据态被限制在第一范霍夫奇点。第一范霍夫奇点与费米能级之间的能量差为价带电子隧穿需克服的最小能垒，约为 1.2 eV。该值远大于半导体型 (10, 0) 管中价带顶到费米能级的能量差，即为 0.43 eV。这就导致如果想在金属型单壁纳米管中观察到超高非线性幂次的场致隧穿，需要极强的光脉冲，而这将超出其损伤阈值，导致材料的破坏分解。

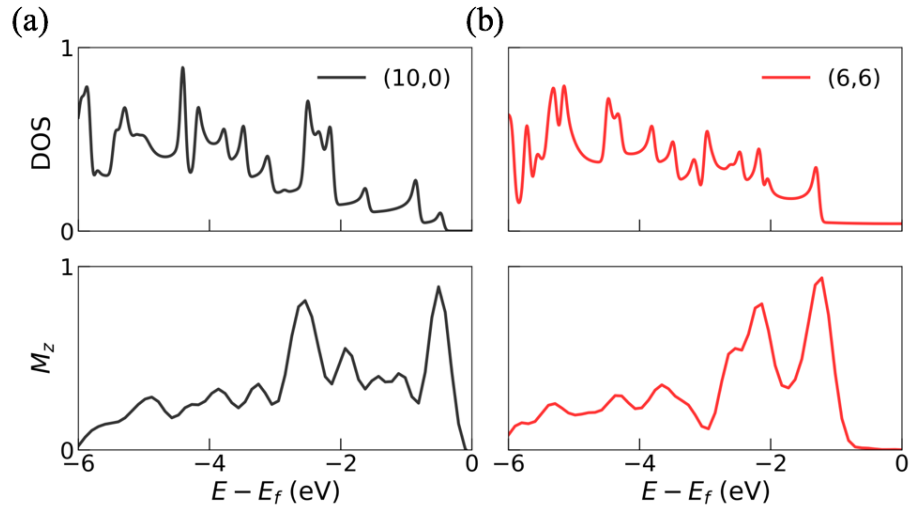
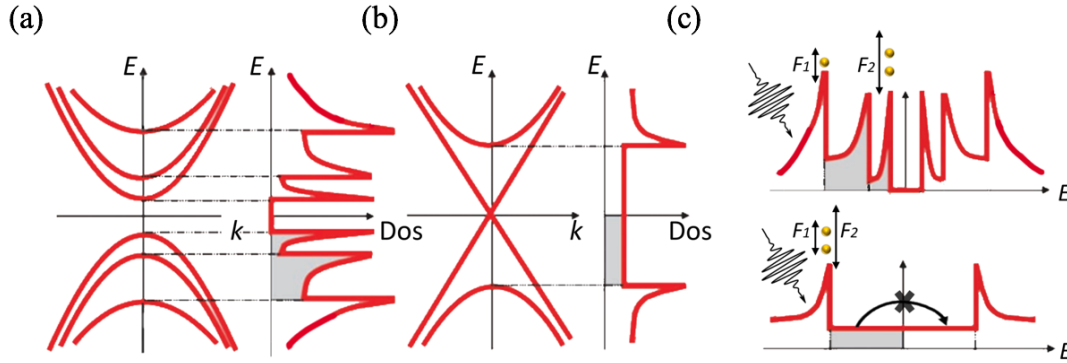


图 4.10 占据电子态的能量分布及相应的光学跃迁几率。**a.** 半导体型 (10, 0) 管; **b.** 金属型 (6, 6) 管。

**Figure 4.10** Energy distribution of the localized occupied states and the corresponding optical transition probabilities  $M_z$ . **a.** Semiconducting (10, 0) SWCN. **b.** Metallic (6, 6) SWCN.

上述讨论的结果可以用图 4.11 表示。图 4.11 (a-b) 分别为典型半导体型和金属型单壁碳纳米管的能带结构及电子态分布。图 4.11 (c) 代表弱场 $F_1$ 和强场 $F_2$ 条件下两种类型纳米管中局域电子态在光电子产生过程中的贡献。对于金属管，靠近费米能级附近的电子态的跃迁被禁止，而在半导体管中，随着光强的增加，

靠近价带顶的电子态贡献逐渐加大, 由于这一部分电子态的隧穿几率很大, 导致了隧穿电流产率的大幅度增加。



**图 4.11** 半导体型和金属型单壁碳纳米管中光电子发射动力学对电子结构的依赖。**a-b.** 半导体型和金属型纳米管的能带色散关系及态密度分布; **c.** 弱场 ( $F_1$ ) 及强场 ( $F_2$ ,  $F_2 > F_1$ ) 条件下局域电子态的贡献。

**Figure 4.11** Dependence of photoemission dynamics on electronic structures in semiconducting and metallic SWCNs. **a-b.** Typical band energy dispersion and DOS spectra of semiconducting and metallic SWCNs; **c.** Relative contribution of localized states under moderate ( $F_1$ ) and intense ( $F_2$ ,  $F_2 > F_1$ ) optical fields.

区分单个碳纳米管电子发射性质的实验方法之一是监控其发射图样 (Field emission patterns)<sup>[154]</sup>。通过电子发射图样, 可以分辨碳纳米管的原子结构特征及探测量子态的贡献。目前在理论上已经提出很多方法试图将单壁碳纳米管的发射图样与其微观电子结构建立起定性或定量的联系。例如, Khazaei 等人提出利用第一性原理计算出的局域电子态密度和有效势, 可以在原子尺度上得到单个电子态发射的微观电流<sup>[155,156]</sup>。不过该方法基于静态的 DFT 计算, 受限于 Penn-Plummer 模型及 WKB 近似, 即为了获得发射图样, 电子只能被视为经典粒子。通过 TDDFT 方法求解含时的波函数, 可以将发射的电子和在纳米管内部的电子同等对待, 可以更进一步地给出时间分辨的超快过程信息<sup>[149,150,157]</sup>。

首先, 我们通过计算证明了在强场驱动下发射出的电子主要来自于带帽碳纳米管的管帽。图 4.12 展示了在光场强度为  $0.5 \text{ V/\AA}$  时  $(10, 0)$  管管帽及管身原子平均的电子数变化, 定义为  $\Delta Q(t) = Q(t) - Q(0)$ , 其中  $Q(t)$  为 Hirshfeld 电荷

数。很明显的，管帽原子的电荷振荡幅度远大于管身原子，并且在光场结束后有净的电荷损失。插图显示的是体系在 $t = 15$  fs 时与初态相比的电荷密度差在实空间的分布，可以看到，管帽原子对电子发射起到主导作用。这可以归因于两方面原因，其一是管帽处的近场增强效应导致其附近局域场幅值远大于管身，另一个原因是管帽原子贡献了费米面附近的电子态，如图 4.4 (c) 所示，这部分电子态有着更高的隧穿几率。

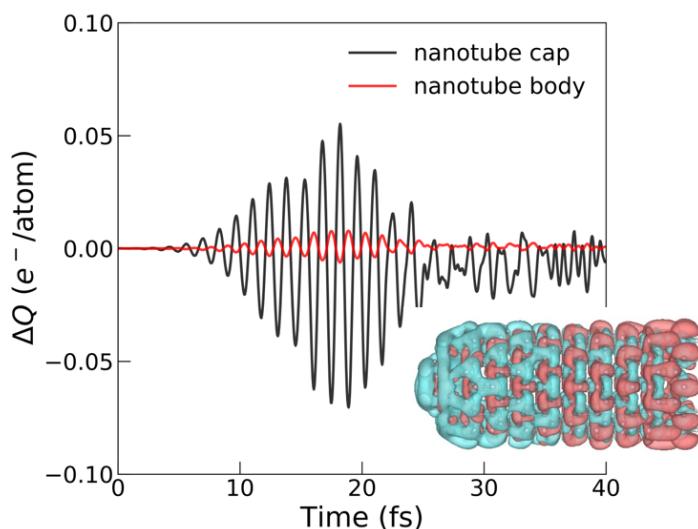


图 4.12 (10, 0) 管管帽原子在强场隧穿时的主导作用。插图为 $t = 15$  fs 时与初态相比的电荷密度差。其中红色及青色代表电荷密度的增加及减少。

**Figure 4.12** Dynamic charge evolution of (10, 0) nanotube with laser strength of  $0.5 \text{ V/\AA}$ .

The inset shows the charge density differences when  $t = 15$  fs. Here, the red and cyan colors represent the increase and decrease of charge density.

接着，我们给出时间分辨的场发射图样。图 4.13 (a-b) 为  $F=0.5 \text{ V/\AA}$  时 (10, 0) 管及 (6, 6) 管的差分电荷密度  $\Delta\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, 0)$  在不同时刻的投影，投影平面距离管帽  $1 \text{ \AA}$ 。从图中可以看出，这些图样能够很好地体现纳米管的对称性及帽端的表面形貌，对于 (10, 0) 管为五重对称，而 (6, 6) 管则为六重对称，因此为识别单壁碳纳米管的手性提供了很好的参考。同时，不同时刻的图样进一步地揭示了单个纳米管独特的场发射动力学特征。对于 (10, 0) 管，当光场强度达到最大值前越来越多的电子从中心的五边形发射，而在 (6, 6) 管中，帽端的贡献已经达到饱和。

另外，场发射图样还可以用于区分局域电子态的相对贡献，这对单壁碳纳米管的表征具有基础的研究意义。我们仍以 (10, 0) 管为例，分析局域态密度之和  $\rho_N$  及  $\rho_F$  相对基态的变化，如图 4.13 (c-d) 所示。随着光场强度的提高，靠近价带顶的电子态  $\rho_N$  和体系总的电荷密度  $\rho_T$  的变化趋势相同，即从  $t = 9$  fs 到  $t = 15$  fs 帽端失去越来越多的电子，持续的电荷损失说明在电子发射过程中这些电子态起到越来越重要的作用。形成对比的是，那些远离价带顶的电子态  $\rho_F$  呈现振荡变化，因此它们对光电流产生的贡献较小。这些讨论和图 4.9 (a) 展示的载流子激发动力学结果非常自洽。

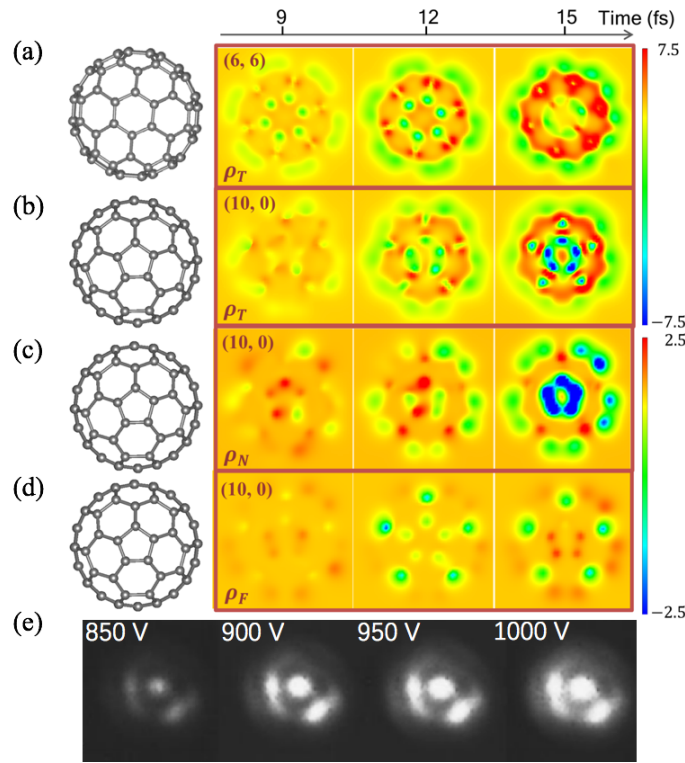


图 4.13 动态的场发射图样。**a-b.** (6, 6) 及 (10, 0) 管中差分电荷密度随时间的变化，第一列代表帽端原子形貌；**c-d.** (10, 0) 管中不同能量区间内局域电子态的场发射图样；**e.** 单壁碳纳米管在不同电压条件下的场发射图样<sup>[158]</sup>。

**Figure 4.13** Dynamic field-emission patterns. **a-b.** Time-dependent charge density difference of (6, 6) and (10, 0) SWCNTs; **c-d.** Plots are analogous to **b**, but corresponding to the partial states that locate near or far away from the VBM of (10, 0) SWCNTs; **e.** Experimental observation of FE images from an individual SWCN with different applied voltages<sup>[158]</sup>.

我们接下来讨论如何将模拟的结果和现有的实验观察图样相比较。首先，实验得到的场电子发射图像通常是对一段时间内入射到探测平面的电子密度做时间积分，而我们模拟得到的是某些时刻的动态图像。但是如果是在稳态下获得场发射图样那么该差别就会消失。Lee 等人认为当被发射电子数随时间呈现线性增加时，动态模拟得到的波函数越来越趋近于稳态<sup>[159,160]</sup>。由此，我们可以选择一个使图 4.8 (b) 所示的  $N-t$  曲线开始发生偏离线性变化的时刻，即为  $t = 15 \text{ fs}$  对应的场发射图样和实验做对比。其次，我们的模拟结果是在距离纳米管尖端非常近的位置得到的，因此没有考虑场发射实验中电流分布的放大效果。

虽然我们的模拟结果很难与实验获得的发射图样精确匹配，然而定性的比较还是可行的。图 4.13 (c) 为在不同直流电场下单个单壁碳纳米管的场发射图样<sup>[158]</sup>。随着所施加电压的增大，发射图样逐渐变得模糊并在中心处形成高强度的圆环，这和图 4.13 (b-c) 中展示的 (10, 0) 管的结果相似。因此，利用动态的场发射图样不仅能揭示光电子发射的微观机制，而且可以为强场隧穿提供实空间图像。

#### 4.4 本章小结

在本章中，我们通过实时演化的第一性原理计算，结合已有的实验事实，展示了单个单壁碳纳米管中光电子发射的动力学过程。在强场下，金属型和半导体型碳纳米管截然不同的场发射行为源于费米面附近独特的电子结构。在金属管中，高能量占据态的跃迁由于其线性的能带色散而被禁止，而这对于超高的非线性电流至关重要。除此之外，我们展示了动态的场发射图样，其对应实际场发射过程的早期阶段，由体系的原子和电子结构共同决定，有利于揭示强场电子隧穿的实空间图像。该工作为深入理解宏观碳纳米管电子发射行为与其微观性质的内在联系提供了可借鉴的理论方法，将有助于可调控光电器件的设计。

## 第5章 外尔半金属的光致相变

在前两章中我们关心的问题都不涉及材料结构发生变化的情况，这是因为在百飞秒时间尺度内，光子、电子之间的相互作用为材料中非线性效应的主要来源，声子的作用几乎可以忽略不计。然而，在更长的时间尺度下，材料中的某些声子模式可以经由电子-声子耦合被激发，可能导致结构相变。在本章中，我们以第二类外尔半金属  $\text{WTe}_2$  为例说明电子激发如何驱动结构转变，并提出调控其相变方向的具体方法。

### 5.1 背景介绍

拓扑材料是凝聚态物理和材料领域的前沿课题，“拓扑”这一概念来源于数学，用以描述对细节不敏感而只由系统整体所决定的性质。1980 年量子霍尔效应的发现使得拓扑的概念融入到凝聚态物理领域。Klitzing 等人发现当二维电子气处于强磁场时，其量子化霍尔电导平台不依赖于样品细节，在相变过程中仍能保持体系原有的对称性，这是朗道相变理论无法解释的<sup>[161]</sup>。仿照数学中对封闭曲面的拓扑分类方法，在绝缘体中也可以引入电子能带结构的拓扑不变量，将其划分为拓扑非平庸绝缘体和普通绝缘体。拓扑绝缘体作为拓扑相的代表，在过去的十几年间吸引了众多研究者的目光。其重要特性为体相是存在较大能隙的绝缘体，而在表面或者边界处出现由拓扑保护的无能隙电子态，并且只要微扰不使绝缘体的能隙消失，其拓扑性质就可以保持不变。自旋极化的手征表面态可以大幅度减少载流子在表面或界面的背散射几率，因此是非常完美的导线，有望被广泛地应用于无耗散的电荷输运。目前为止，拓扑材料领域涌现出众多里程碑式的工作，例如量子自旋霍尔绝缘体<sup>[162,163]</sup>、拓扑晶体绝缘体<sup>[164,165]</sup>、拓扑半金属<sup>[166-169]</sup>的提出等，这些工作不断刷新着人们对拓扑物性理解的深度和广度。人们可以根据对称性特征对不同维度体系可能存在的拓扑相进行分类，主要的分类指标包括是否具有时间反演对称、手性对称性、粒子空穴对称、以及晶格对称性等<sup>[170-173]</sup>。

在金属态中，拓扑及拓扑不变量的概念同样适用。根据费米能级附近有无非

线性的能带交叉, 可以把金属分为普通和拓扑半金属。对于拓扑半金属, 根据交叉点维度及简并度的不同, 又可进一步分为狄拉克半金属(Dirac Semimetals, DSM)<sup>[174-177]</sup>, 外尔半金属(Weyl Semimetals, WSM)<sup>[167,168,178-181]</sup>和拓扑节线半金属<sup>[182-184]</sup>等。在 Dirac 和 Weyl 半金属的体相电子结构中分别有两个二重简并或非简并的能带发生交叉, 形成四重简并的 Dirac 点或者两重简并的 Weyl 点(图 5.1)。在这两类体系中, 准粒子在能带交叉点附近的低能激发行为类似于高能物理中的 Dirac 或 Weyl 费米子, 因此可以分别用无质量的 Dirac 和 Weyl 方程描述其低能电子行为。

在拓扑绝缘体中, 拓扑不变量由闭合布里渊区中占据态波函数来定义, 而在半金属体系中能带被部分占据, 所以在整个布里渊区无法形成封闭曲面。不过, 由于其费米面总是闭合的, 因此拓扑不变量也可以用包含能带交叉点的闭合表面上的波函数来定义。1984 年, Berry 提出晶体动量空间中的能带交叉点等效于由贝里曲率定义的规范场的磁单极子, 通过包裹能带交叉点曲面的磁通量子数就是其磁荷, 不同的磁荷对应不同手性的 Weyl 费米子<sup>[185]</sup>。因此, 对于 Weyl 半金属, 其拓扑性质可以通过引入费米面陈数  $C$  来描述:

$$C = \frac{1}{2\pi} \oint_{FS} d^2k \cdot \Omega(k) \dots \dots \dots (5.1)$$

Weyl 点可以看成是贝里曲率的源点, 陈数为 $\pm 1$ 且与手性相一致。由于沿整个布里渊区边界面求贝里曲率的面积分时其值为零, 所以对应的陈数之和也为零。这说明在 Weyl 半金属中, Weyl 点总是成对出现。同时, Weyl 点受拓扑保护非常稳定, 外界的微小扰动只会让 Weyl 点发生移动, 它的消失只发生在两个手性相反的 Weyl 点重合的时候。

1929 年, Weyl 提出无质量的 Dirac 费米子可以看作由一对手性相反的 Weyl 费米子叠加而成, 四重简并的 Dirac 费米子可以通过打破时间或者空间反演对称性而退简并得到二重简并的 Weyl 费米子<sup>[186]</sup>。在凝聚态物理中, 前者对应自旋极化的磁性体系, 而后者则对应着非中心对称体系。时间反演对称的体系要求动量空间中 $\mathbf{k}_0$ 及 $-\mathbf{k}_0$ 处有手性相同的 Weyl 点 ( $\Psi(\mathbf{k}, \uparrow) = \Psi(-\mathbf{k}, \downarrow)$ ), 又由于系统总的陈数为零, 所以又必须有另外两个手性相反的 Weyl 点存在, 即在非磁性的 Weyl

半金属体内至少有两对 Weyl 点。而对于空间反演对称的体系将改变 Weyl 点的手性,所以动量空间中 $\mathbf{k}_0$ 及 $-\mathbf{k}_0$ 处的 Weyl 费米子手性相反,即 $\Psi(\mathbf{k}, \uparrow) = \Psi(-\mathbf{k}, \uparrow)$ ,则磁性 Weyl 半金属内至少有一对 Weyl 点。

2011 年,基于理论计算,万贤纲等人提出具有烧绿石结构的铌氧化物有可能是磁性的 Weyl 半金属<sup>[169]</sup>。随后,铁磁尖晶石  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  也被徐刚等人预言是 Weyl 半金属<sup>[187]</sup>。此类磁性 Weyl 体系中,时间反演对称破缺由系统磁性保证,使得手性相反的 Weyl 费米子在动量空间中分离,并可受外磁场调控,易于通过温度和磁场实现对拓扑态的调制和操控。在该类材料中,通过磁有序和拓扑的相互作用,可以衍生出更为丰富的物理行为,有望为拓扑自旋电子学、拓扑热电子学或磁性外尔电子学提供有效载体。然而,由于磁性材料中具有磁畴,实验上的直接观测难度较大。2018 年,中国人民大学雷和畅研究组以及物理所王文洪研究组独立发现铁磁相  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  为磁性外尔半金属<sup>[188,189]</sup>。随后,物理所刘恩克等人通过磁电输运手段首次在实验中观察到了其拓扑特征:线性色散的体相能带和连接外尔点的巨大拓扑表面态费米弧,证实了  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  确实为时间反演破缺的 Weyl 半金属<sup>[190]</sup>。

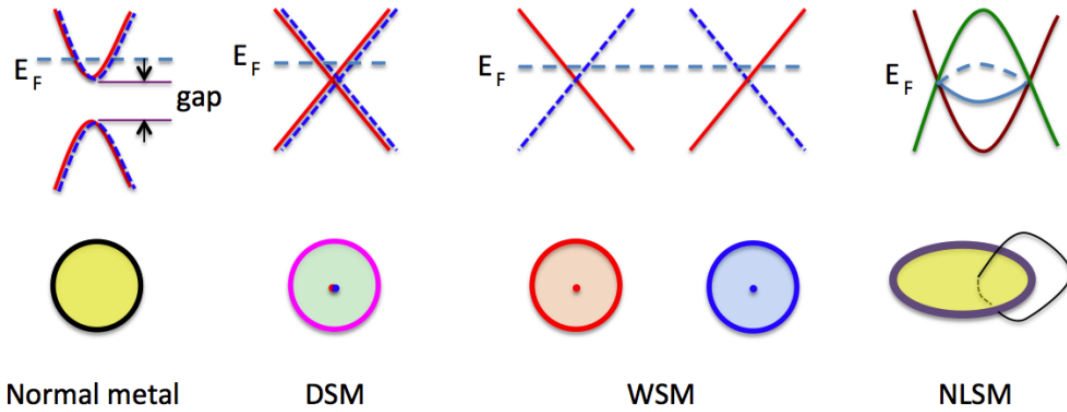


图 5.1 拓扑平庸金属、狄拉克半金属、外尔半金属及拓扑节线半金属的能带及费米面示意图<sup>[191]</sup>。

**Figure 5.1** Schematic band structure and Fermi surface for normal metal and three kinds of topological semimetals, Dirac semimetal (DSM), Weyl semimetal (WSM) and Node-Line semimetal (NLSM)<sup>[191]</sup>.

2015 年, 翁红明等人首次提出 TaAs、TaP、NbAs 和 NbP 等是 Weyl 半金属。与之前的理论模型不同, 这一系列材料无需经过掺杂等细致复杂的调控便能自然合成<sup>[166,168]</sup>。由于在该类材料中, 中心反演对称性被打破而时间反演对称被保持, 因此不存在磁性材料带来的磁有序的复杂性, 在实验中可以直接利用角分辨的光电子能谱进行观测, 很快即被证实<sup>[167]</sup>。我们以 TaAs 为例简要概述 Weyl 半金属的奇异性质。图 5.2 为 TaAs 中 Weyl 点在布里渊区的分布情况, 除了之前提及到的手性相反 Weyl 锥 (磁单极子) 在体态中成对出现外 (图 5.2 (d-f)), Weyl 半金属还有两个最具有代表性的物理现象: 费米弧表面态及手性反常效应。

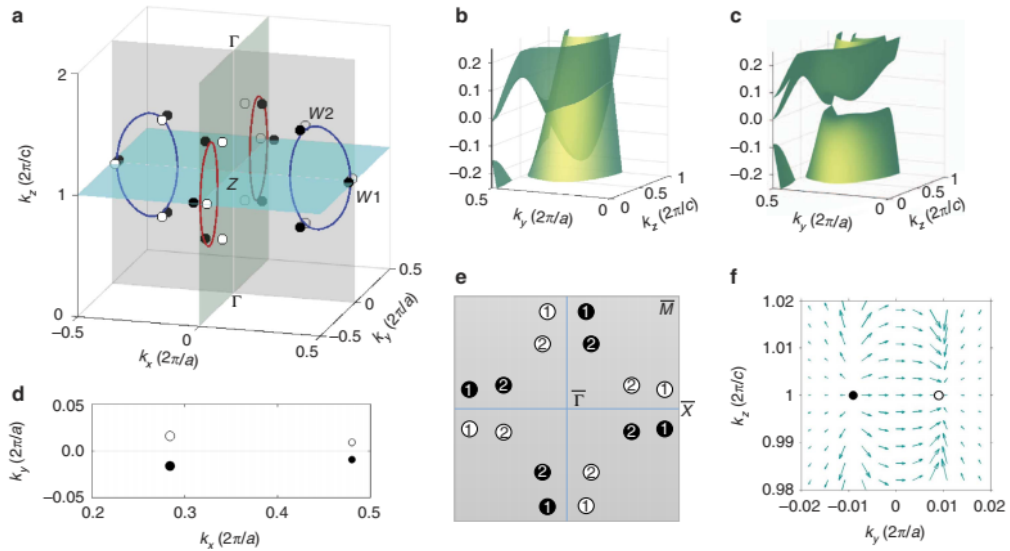


图 5.2 TaAs 中外尔点在布里渊区中的分布及其手性<sup>[168]</sup>。

Figure 5.2 Weyl points and topological charges in TaAs<sup>[168]</sup>.

费米弧表面态是 Weyl 半金属最重要的性质之一。如前所述, 每个 Weyl 费米子都可以看作是动量空间中的磁单极子, 并且在 Weyl 半金属中手性相反的 Weyl 费米子总是成对出现, 导致在两个磁荷相反的磁单极子之间存在贝里磁通, 具有非零的陈数。因此, 三维的 Weyl 半金属可以等效为许多二维平面的组合, 二维平面的体能带只有在包含 Weyl 点时才存在线性交叉, 否则将打开能隙形成绝缘体。如果二维平面处在一对手性相反 Weyl 点之外的区域时, 其陈数等于零, 可视为平庸的二维绝缘体, 不存在任何边界态, 如图 5.3 所示。反之, 位于两个手性相反 Weyl 点之间的二维平面将具有非零的陈数, 可以看作是在边界处存在

手性边缘态的二维拓扑绝缘体。因此，表面态将出现在任意一个陈数不为零的区域，当费米能落在 Weyl 点时，两个手性相反的 Weyl 点将由表面态连接，形成费米弧结构，最终和体能带混合。体系的拓扑数将决定连接费米弧的表面态个数，当陈数为  $n$  时，则有  $n$  条费米弧连接两个不同手性的 Weyl 点。

Weyl 半金属的另一重要物理特性是手性反常。简单地讲，手性反常是指当磁场和电场平行时，手性相反的电子数目在一定磁场范围内不再守恒，由于手性电子之间没有散射通道，导致随磁场强度的增加磁电阻反倒迅速减小，该现象为实验中常说的负磁阻效应<sup>[192,193]</sup>，如图 5.4 所示。手性反常的物理图像可由量子极限下的 Weyl 费米子零级朗道能级来理解：在磁场作用下，不同手性费米子零级朗道能级的费米速度不同，当电场有平行于磁场的分量时，手性电子会额外再获得一个速度，左旋和右旋的电子数不再守恒。这将导致沿着电流方向的准粒子数目增多而使得电阻减小，磁场越强，手性反常越强，参与运输的准粒子越多。

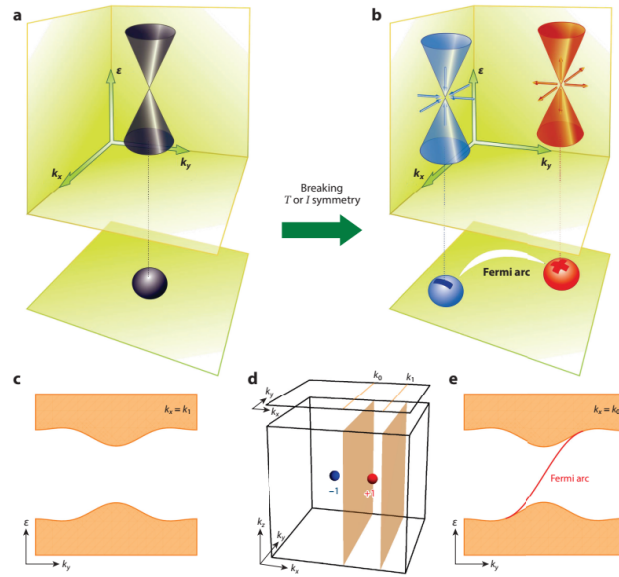


图 5.3 Weyl 费米子的费米弧表面态<sup>[194]</sup>。a-b. 无质量 Dirac 费米子打破时间或者空间反演对称得到 Weyl 费米子示意图，两个手性相反的 Weyl 费米子由费米弧连接；c-e. Weyl 半金属中不同区域二维平面对应的拓扑能带示意图。

**Figure 5.3** Surface Fermi arcs in Weyl semimetals<sup>[194]</sup>. **a-b.** Schematic illustration of creating a Weyl semimetal from a massless Dirac fermion via either time-reversal or inversion symmetry broken; **c-e.** The surface states of different two-dimensional slices.

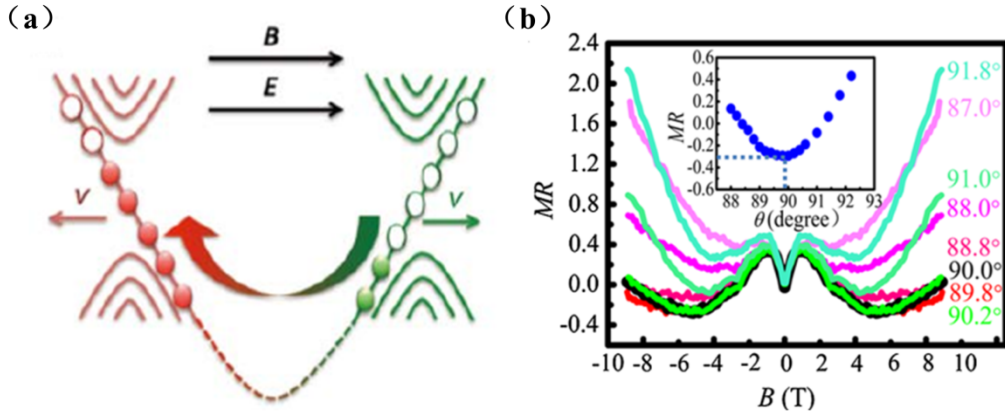


图 5.4 Weyl 半金属中的手性反常效应<sup>[193]</sup>。a. 手性反常效应的示意图; b. 当电场平行于磁场 ( $\theta = 90^\circ$ ) 时, 在 TaAs 中会出现负磁阻效应。

**Figure 5.4** Chiral anomaly effect in Weyl semimetal<sup>[193]</sup>. **a.** Schematic diagram of Chiral anomaly effect; **b.** In TaAs, if the magnetic and electric field are parallel ( $\theta = 90^\circ$ ), negative magnetoresistance will emerge.

除了以上通过晶体对称性将 Weyl 半金属分为破坏时间或空间反演对称两类外, 在固体材料中, 还可以根据低能有效模型费米面的形状以及是否满足 Lorentz 不变性分为两类<sup>[195]</sup>。如图 5.5 所示, 对于第一类 (Type I) Weyl 费米子, 其低能有效模型基本满足 Lorentz 不变性, 费米面附近的电子结构为三维线性交叉的能带, 三个方向的费米速度相反, 当化学势处在 Weyl 点上时, 其费米面为孤立的点。目前已知的绝大多数 Weyl 半金属都是第一类 Weyl 半金属, 例如前述的 TaAs 家族。

第二类 (Type II) Weyl 费米子的低能有效模型不满足 Lorentz 不变性, 这在宇宙空间是不被允许的, 然而在晶体中孤立的两重交叉能带附近可以普遍存在。第二类 Weyl 半金属的特征电子结构表现为沿着某个动量方向显著倾斜的两个相互交叠的 Weyl 锥, 并且 Weyl 锥的两个二重简并点由受拓扑保护的费米弧表面态相连, 具有相同的费米速度  $v_0$ 。当  $v_0$  较小时, 仅仅在 Weyl 点附近引入了各向异性, 使得 Weyl 锥倾斜; 但是当  $v_0$  较大时, 费米面将与 Weyl 锥相交, 形成一个接触平面。理论预测  $\text{MoTe}_2$ 、 $\text{WTe}_2$  及两者的合金  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Te}_2$  都属于第二类 Weyl 半金属<sup>[181,195-198]</sup>, 此外还有  $\text{TaIrTe}_4$  等<sup>[199,200]</sup>。

由于 Lorentz 不变性的破坏，第二类 Weyl 半金属表现出一些和第一类 Weyl 半金属完全不同的物理性质，比如具有和手性反常相关的高度各项异性的磁电阻现象<sup>[201]</sup>、新奇的量子振荡<sup>[202]</sup>等。除此之外，Weyl 半金属的光学性质也高度依赖于其电子结构，特别是 Weyl 点附近的载流子激发对体系波函数特征高度敏感，在下一节中，我们将详细说明。

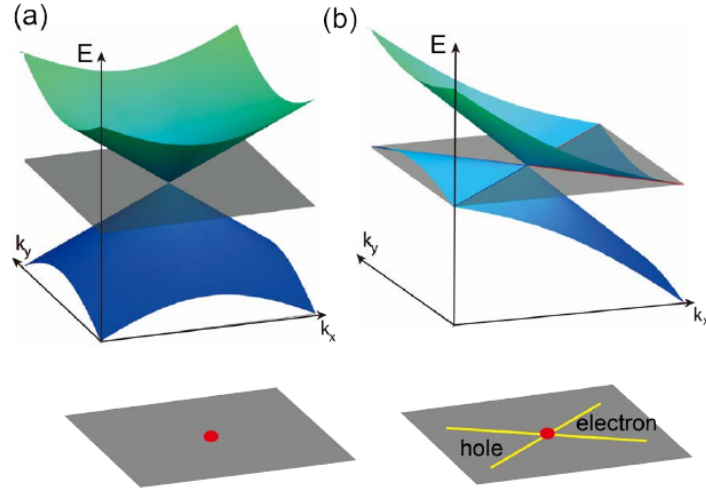


图 5.5 第一类和第二类 Weyl 费米子<sup>[195]</sup>。a. 第一类 Weyl 费米子的费米面是一个孤立的点；b. 在第二类 Weyl 费米子中，电子型的费米面和空穴型的费米面相交形成 Weyl 点。

**Figure 5.5** Type I and Type II Weyl semimetals<sup>[195]</sup>. **a.** Type I Weyl point with a point-like Fermi surface; **b.** A Type II Weyl point appears as the contact point between electron and hole pockets.

## 5.2 外尔半金属中的非线性光学响应

在 Weyl 半金属中，Weyl 点可视为动量空间中的磁单极子，所以 Weyl 点的存在将对载流子的运动产生直接的影响，利用半经典的电子运动方程可理解为<sup>[203]</sup>：

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} + \dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{B} \dots \dots \dots (5.2)$$

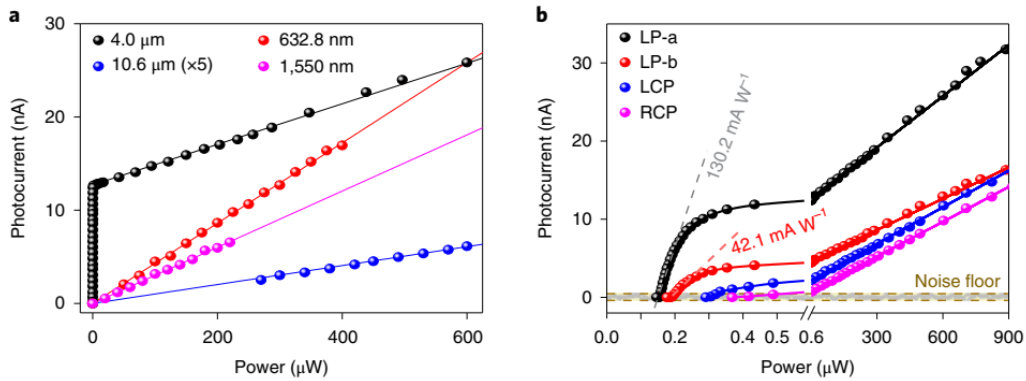
$$\dot{\mathbf{p}} = e\mathbf{E} + e\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} \dots \dots \dots (5.3)$$

在公式中 (5.2) 中， $\mathbf{v}$  为归一化后的电子速度， $\mathbf{E}$  及  $\mathbf{B}$  分别为外界施加的电场和磁场， $\mathbf{B}$  不同于外磁场  $\mathbf{B}$ ，其来源于 Berry 场，这一项的存在代表磁单极子 (Weyl 点) 对载流子的作用。目前，人们已经在 Weyl 半金属中发现了一系列与拓扑性质相关的非线性光电响应，例如非线性谐波产生<sup>[204]</sup>，非线性霍尔效应<sup>[205-207]</sup>，

体相光伏效应<sup>[208-211]</sup>以及拓扑相变<sup>[212,213]</sup>等。这些实验发现不仅有助于深入理解拓扑材料的基本性质而且对光电器件的设计提供了指导。

虽然涉及到高能激发态的非线性光学过程对低能量的 Weyl 锥的奇异性不敏感，但 Weyl 半金属中的基态性质和低能激发则可以由 Weyl 点附近的布洛赫波函数的拓扑及结构性质所决定。例如，研究人员分别在第一类及第二类 Weyl 半金属 TaAs 及 TaIrTe<sub>4</sub> 中发现由 Weyl 点奇异性导致的体相光伏效应的巨大增强<sup>[208,209]</sup>。体相光伏效应是指通过带间跃迁改变电荷中心将线偏振光转化为直流电流的非线性光学响应，产生的光电流称为位移电流 (shift current)<sup>[214-216]</sup>。

图 5.6 展示的是 TaIrTe<sub>4</sub> 中位移电流对线偏振光极化方向和波长的依赖关系。可以看到当线偏振光的波长在 4  $\mu\text{m}$  时光电流强度有极大地增强，并且表现出对极化方向的高度依赖，研究者利用数值模拟判断 4  $\mu\text{m}$  的激发对应的是 Weyl 点附近的载流子激发，说明 Weyl 点的奇异性对拓扑材料的低能光电响应起到至关重要的作用。



**图 5.6** 第二类 Weyl 半金属 TaIrTe<sub>4</sub> 中位移电流强度对外场的依赖<sup>[209]</sup>。**a.** 位移电流强度对线偏振光波长的依赖; **b.** 当光场波长固定为 4  $\mu\text{m}$  时，位移电流强度对线偏振光 (LP) 极化方向及圆偏振光螺旋性 (CP) 的依赖。

**Figure 5.6** Dependence of shift current on laser parameters<sup>[209]</sup>. **a.** Wavelength dependence of the photocurrent response under linearly polarized excitations; **b.** Excitation power dependence of photocurrent response at 4  $\mu\text{m}$  excitation linearly polarized along the *a* axis (LP-a), *b* axis (LP-b), and right and left circular polarized (RCP and LCP).

关于 Weyl 点附近的光激发，最重要的概念之一是其在圆偏振光下需要遵从的手性选择定则<sup>[217-219]</sup>。在 Weyl 半金属中，吸收一个圆偏振光的光子将导致自旋的翻转，为了满足角动量守恒，沿着圆偏振光传播的方向，Weyl 锥两侧的电子激发将呈不对称分布，如图 5.7 所示。当一个手性符号为正 ( $\chi = +1$ ) 的 Weyl 锥中的电子吸收一个沿  $+z$  方向传播的右旋圆偏振光时，因角动量守恒的要求，电子的跃迁只能发生在  $+k_z$  方向，而在  $-k_z$  方向的跃迁是被禁止的，对于手性符号为负 ( $\chi = -1$ ) 的 Weyl 锥，电子跃迁的路径正好相反。在圆偏振光下，由于电子激发的不对称性，单个 Weyl 点附近通常有电流产生，电流的方向由 Weyl 点的手性决定。然而，Weyl 半金属整体是否有剩余电流产生取决于不同 Weyl 点产生的电流是否会相互抵消。

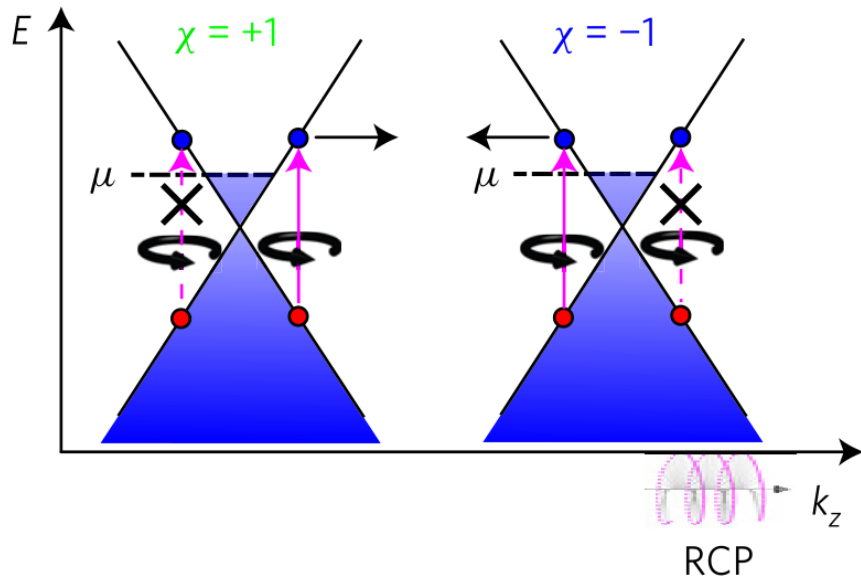


图 5.7 手性选择定则<sup>[217]</sup>。

Figure 5.7 Chirality selection rule<sup>[217]</sup>.

在 Weyl 半金属中如果存在 Weyl 锥的倾斜以及中心反演对称性的破缺，体系全部 Weyl 点产生的电流不能相互抵消，从而可以在不施加额外电场的情况下利用 Weyl 半金属的光电效应得到非零的光电流，该现象在第二类 Weyl 半金属中更为显著<sup>[220]</sup>。如上文所述，Weyl 半金属具有和 Dirac 半金属同样的线性色散关系，并且时间反演对称或空间反演对称至少有一种被破坏，因此可以在无外场

耦合的条件下产生光电流。在实际材料中, 对于单个 Weyl 点的光电流产生除了要考虑手性选择定则外还要考虑 Weyl 锥的倾斜程度, 此时 Weyl 点附近有效的哈密顿量的形式为:

$$H_W(q) = \hbar v_t q_t \sigma_0 + \hbar v_F \hat{v}_{i,j} q_i \sigma_j \dots \dots \dots (5.4)$$

其中,  $\sigma_j$  为泡利矩阵,  $v_F$  为不考虑 Weyl 锥倾斜的费米速度,  $\hat{v}_{i,j}$  代表了各向异性,  $\chi = \text{Det}(\hat{v}_{i,j}) = \pm 1$ , 符号由 Weyl 点的手性决定,  $v_t$  造成了 Weyl 锥的倾斜,  $q_t = \hat{\mathbf{t}} \cdot \mathbf{q}$  为动量在倾斜方向  $\hat{\mathbf{t}}$  上的投影。得到其色散关系

$$E_{\pm}(q) = T(q) \pm U(q) = \hbar v_t q_t \pm \hbar v_F \left[ \sum_j (\sum_i \hat{v}_{i,j} q_i)^2 \right]^{1/2} \dots \dots (5.5)$$

当对所有  $\mathbf{q}$  都有  $|T(\mathbf{q})/U(\mathbf{q})| < 1$  时, 系统是第一类 Weyl 半金属; 反之, 则是所谓的第二类 Weyl 半金属, 会导致费米面处电子和空穴袋(electron and hole pockets)的形成。当考虑体系和单色光  $\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_+ e^{-i\omega t} + \mathbf{A}_- e^{i\omega t}$  的相互作用时, 其对应的哈密顿量为  $V(t) = V_+ e^{-i\omega t} + V_- e^{i\omega t}$ , 其中

$$V_{\pm} = \hbar v_F \hat{v}_{i,j} A_{\pm,i} \sigma_j \dots \dots \dots (5.6)$$

分别代表光子的吸收和发射过程。

光电流密度可以由电子分布函数加权后的电子速度求积分得到, 因此有表达式

$$J = (-e) \sum_{q,l=\pm} \left[ \frac{\partial E_l(q)}{\partial q} \right] \times [n_l(q) - n_l^0(q)] \dots \dots \dots (5.7)$$

其中  $n_{\pm}(\mathbf{q})$  和  $n_{\pm}^0(\mathbf{q})$  分别为激发后及平衡时电子的分布函数。根据费米黄金法则, 考虑弛豫时间近似, 计算得到每个 Weyl 点贡献的光电流密度为

$$J_i = \left( \frac{-e\tau\omega^2 A^2}{16\pi^2} \right) \bar{J}_i \dots \dots \dots (5.8)$$

这里  $J_i \propto A^2$ , 因此属于二阶效应。其中  $\bar{J}_i$  为无量纲响应函数, 形式如下

$$\bar{J}_i(\omega) = 4 \int d^3 \left( \frac{v_F q}{\omega} \right) \frac{\partial \left[ \frac{\Delta E(q)}{\hbar} \right]}{\partial (v_F q_i)} \left| \langle q_+ \left| \frac{v_+}{\hbar v_F A} \right| q_- \rangle \right|^2 \times \delta \left( \frac{\Delta E(q)}{\hbar \omega} - 1 \right) [n_-^0(q) - n_+^0(q)] \dots \dots (5.9)$$

该无量纲数依赖于倾斜度  $v_t/v_F$ , 但在给定倾斜度的情况下是与  $v_F$  无关的。可以看出第  $n$  个 Weyl 点贡献的光电流 ( $\mathbf{J}^{(n)}$ ) 可以分为依赖于手性 ( $\mathbf{J}_{\chi}^{(n)}$ ) 及倾斜度 ( $\mathbf{J}_0^{(n)}$ ) 的两部分

$$J^{(n)} \left( \text{sgn} \left[ v_t^{(n)} \right], \chi^{(n)} \right) = \text{sgn} \left[ v_t^{(n)} \right] J_0^{(n)} + \chi^{(n)} J_{\chi}^{(n)} \dots \dots \dots (5.10)$$

在 Weyl 半金属中，保证空间及时间反演对称的体系中 Weyl 点的数目分别是二和四的倍数。在中心反演对称的 Weyl 半金属中，两个 Weyl 点的手性和倾斜度都相反，光电流相互抵消，如图 5.8 (a) 所示。然而，对于时间反演对称的体系，两个时间反演对称的 Weyl 点的倾斜度相反但手性相同，而手性相反的 Weyl 点之间没有对称性限制倾斜度可以不同，导致两对 Weyl 点有非零的净电流  $2(\mathbf{J}_\chi - \mathbf{J}'_\chi)$ ，如图 5.8 (b) 所示。

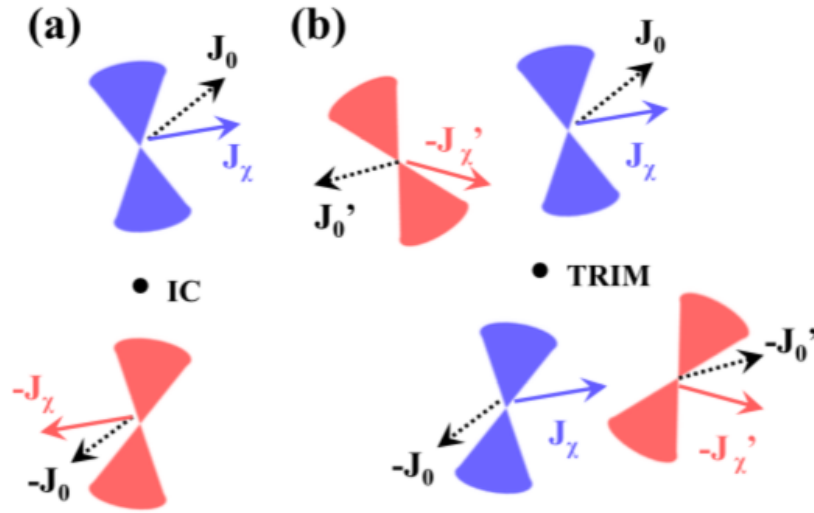


图 5.8 Weyl 半金属中的光电流<sup>[220]</sup>。a. 中心反演对称及 b. 时间反演对称的 Weyl 半金属中的光电流。每个 Weyl 点的光电流可分为依赖于手性 ( $\mathbf{J}_\chi$ ) 及倾斜度( $\mathbf{J}_0$ )的两部分。

**Figure 5.8** Photocurrent in Weyl semimetals<sup>[220]</sup>. Relations between photocurrent in **a.** centrosymmetric and **b.** non-centrosymmetric Weyl semimetals. Each Weyl node produces a photocurrent with chirality-dependent ( $\mathbf{J}_\chi$ ) and chiral-independent ( $\mathbf{J}_0$ ) components.

第二类 Weyl 半金属由于其优异的电子性质，不仅可以产生显著的光电流用于太阳能电池，还有望集成于功能器件实现无耗散地光电转换。近期 Sie 等人利用太赫兹 (THz) 光场在第二类 Weyl 半金属  $\text{WTe}_2$  中实现了不同相结构之间的超快转变<sup>[212]</sup>，如图 5.9 所示。在实验中  $\text{WTe}_2$  的初始结构为其拓扑非平庸  $T_d$  相 ( $T_d\text{-WTe}_2$ )，在不同波长的 THz 光场下 (3 THz, 23 THz) 相变的方向不依赖于线偏振光的极化方向，都发生沿着晶体  $b$  轴的层间滑移并趋向于转变为拓扑平庸

相  $1T'$  相。不久之后，北京大学王楠林课题组在  $\text{MoTe}_2$  中利用 800 nm 的线偏振光也发现了类似现象<sup>[213]</sup>。然而，以上两个工作中都没有解决的问题是：结构相变的内在驱动力是什么？换言之，光致电子激发如何和声子耦合导致结构变化？另外，该现象是否和 Weyl 点附近的电子结构奇异性相关？为了回答以上问题，我们利用 TDAP 系统地研究了  $\text{WTe}_2$  的光激发动力学过程。

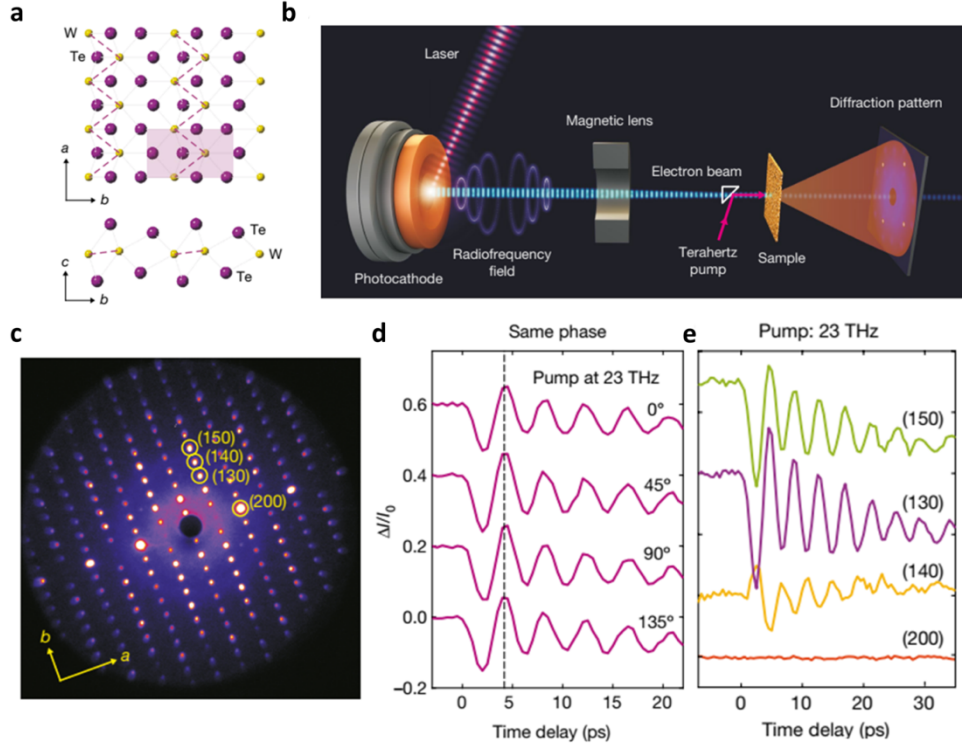


图 5.9  $T_d\text{-WTe}_2$  在 THz 光驱动下的层间滑移<sup>[212]</sup>。a.  $T_d\text{-WTe}_2$  的晶格结构；b. 实验中超快电子衍射示意图；c. 在平衡条件下测量得到的  $T_d\text{-WTe}_2$  的衍射图样；d. 布拉格峰 (130) 的衍射强度在不同极化方向的线偏振光辐射下随时间的变化；e. 在线偏振光极化方向固定时，部分布拉格峰的衍射强度的变化。

**Figure 4.9** Observation of coherent interlayer shear displacements in  $\text{WTe}_2$ <sup>[212]</sup>. **a.** Lattice structure of  $T_d\text{-WTe}_2$ ; **b.** Schematic of ultrafast electron diffraction setup; **c.** Measured diffraction pattern of  $\text{WTe}_2$  at equilibrium; **d.** Time trace of Bragg peak (130) at various terahertz polarization; **e.** Changes in Bragg peak intensities as a function of time delay.

### 5.3 WTe<sub>2</sub> 中光致拓扑相变的第一性原理研究

我们首先简要总结 WTe<sub>2</sub> 的基态性质。对于单层的 MoTe<sub>2</sub> 及 WTe<sub>2</sub>, 其 2H 相及 1T 相分别为半导体相及金属相, 由于 1T 相的结构并不稳定, 所以该相会发生晶格畸变转变为正交晶系 1T', 如图 5.10 所示。MoTe<sub>2</sub> 及 WTe<sub>2</sub> 单层的基态结构分别对应 2H 及 1T' 相。基于此, 有研究者提出可以利用 Mo<sub>(1-x)</sub>W<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> 合金来设计相变参数可调的单层过渡金属碲化物, 并通过静电调控、激光辐射等手段在 MoTe<sub>2</sub> 及 Mo<sub>(1-x)</sub>W<sub>x</sub>Te<sub>2</sub> 中观察到了 2H 到 1T' 的相变过程<sup>[221-224]</sup>。三维体相 MoTe<sub>2</sub> 及 WTe<sub>2</sub> 由 1T' 相的单层堆垛形成, 可以形成正交晶系的  $\gamma$  相 ( $T_d$ ,  $Pmn2_1$ ) 及单斜晶系的  $\beta$  相 ( $1T'$ ,  $P2_1/m$ ) 两种结构。多层的  $\beta$  相结构是实现量子自旋霍尔绝缘体的潜在材料<sup>[225]</sup>, 而体相的  $\gamma$  相则是第二类 Weyl 半金属<sup>[181,195]</sup>。由于基态的  $\gamma$  相和高温  $\beta$  相之间的结构差别较小 (沿着面外的晶轴有大概 4° 的倾斜), 因此可通过多种手段实现两者之间的相互转变, 例如应力、电子或空穴掺杂等<sup>[195,226]</sup>。在相变的过程中, 可能伴随着中间态的产生, 例如不改变  $\gamma$  相的晶体类型及晶格常数的情况下, 只发生原子位置的变化, 可以将该结构称为 1T'(\*) 相, 如图 5.11 所示。

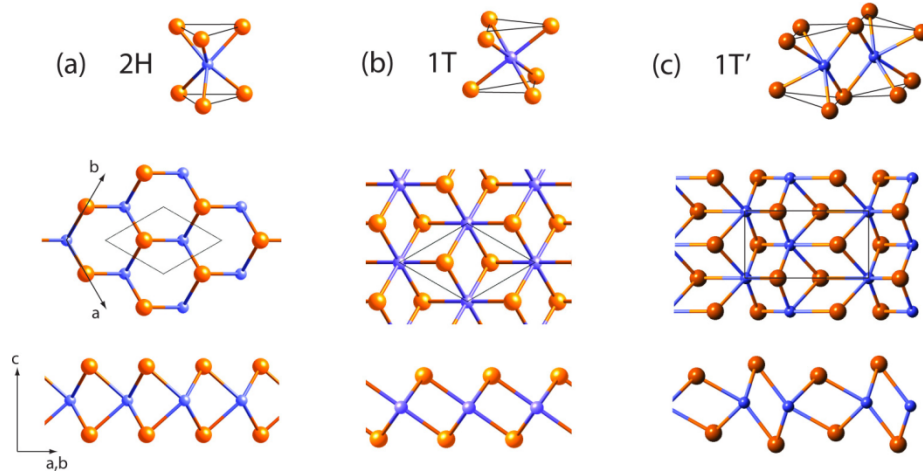


图 5.10 单层过渡金属硫族化合物中可能的原子结构类型, 图中灰色实线区域代表每种结构的初基原胞<sup>[224]</sup>。

Figure 5.10 Atomistic structures of monolayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub>. The black lines show the unit cells<sup>[224]</sup>.

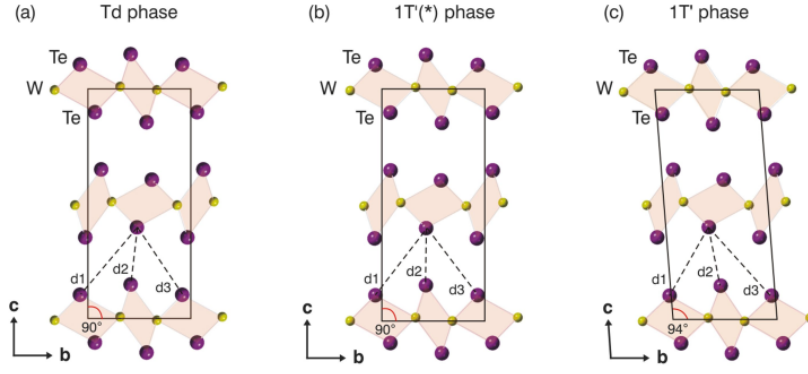


图 5.11 体相  $\text{WTe}_2$  中可能的晶格结构<sup>[212]</sup>。

Figure 5.11 Lattice structure variant of  $\text{WTe}_2$ <sup>[212]</sup>.

$T_d\text{-WTe}_2$  中每一层中的 W 原子被上下两层的 Te 原子分开, 形成三明治结构。沿着晶体  $a$  轴的 W 原子形成 zigzag 链, 相邻 W 原子间距远小于其它方向, 导致体系高度的各向异性。在原胞中存在  $b$ - $c$  平面的镜面对称以及  $a$ - $c$  平面内由平移矢量  $(0.5, 0, 0.5)$  导致的滑移对称平面, 形成了二重旋转对称。在不考虑自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 时, 在动量空间中 共有 16 个 Weyl 点, 其中一半位于  $k_z = 0$  平面, 沿着布里渊区高对称线  $\Gamma$ -X, 能带色散有 1 meV 的能隙, 如图 5.12 (a) 所示。当考虑 SOC 时, 所有不在  $k_z = 0$  平面上的 Weyl 点都湮灭, 最终只剩下  $k_z = 0$  平面上的 8 个 Weyl 点, 其中两个的位置如图 4.12 (c) 所示, 其它 Weyl 点的位置可以通过对称操作得到。这 8 个 Weyl 点连接价带顶与导带底, 形成第二类 Weyl 半金属。

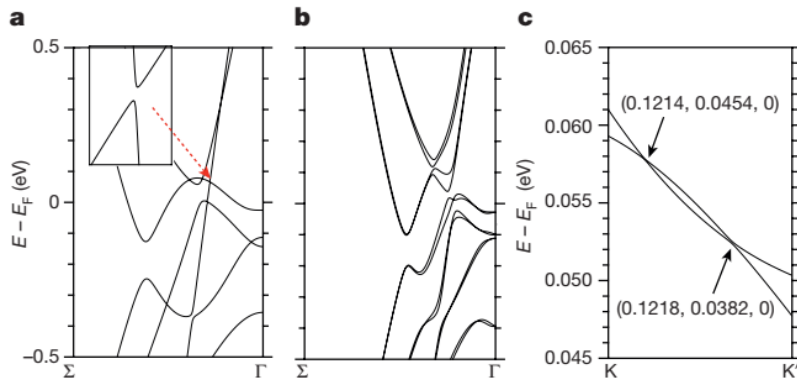


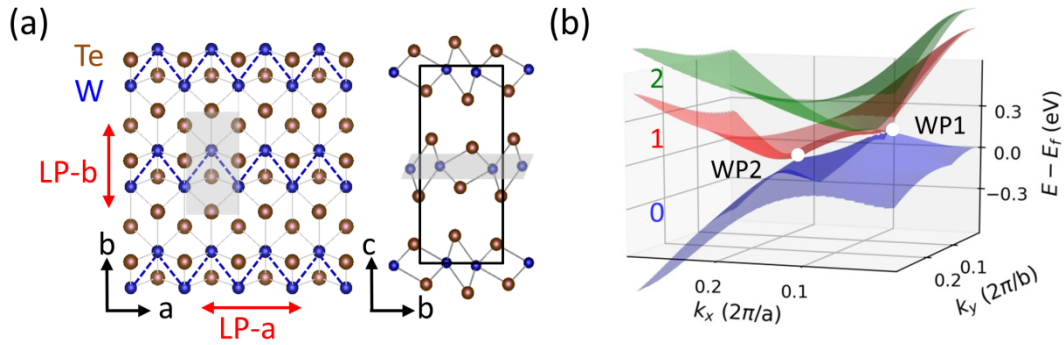
图 5.12  $T_d\text{-WTe}_2$  的能带结构<sup>[195]</sup>。a.  $T_d\text{-WTe}_2$  不考虑 SOC 时的能带结构, 这里展示的是沿着布里渊区高对称线  $\Gamma$ -X 中的一段,  $\Sigma$  的坐标为  $(0.375, 0, 0)$ ; b.  $T_d\text{-WTe}_2$  考虑 SOC 时的能带结构; c. 一对 Weyl 点在动量空间中的位置。

**Figure 5.12** Band structure of  $T_d\text{-WTe}_2$ <sup>[195]</sup>. **a.** Band structure of  $T_d\text{-WTe}_2$  without SOC. A fraction of  $\Gamma$ -X segment is shown, the point  $\Sigma$  has coordinates (0.375,0,0); **b.** Band structure of  $T_d\text{-WTe}_2$  with SOC; **c.** One of the four pairs of Weyl points.

基于已有的实验事实，我们利用软件 TDAP 完全从第一性原理出发，利用含时密度泛函理论分子动力学方法描述  $\text{WTe}_2$  中光子、电子、声子等多自由度之间的相互耦合。光脉冲的波形由高斯波包描述

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \exp[-(t - t_0)^2 / 2\sigma^2] \dots \dots \dots (5.11)$$

其中光子能量、脉冲半高宽、光强分别为 0.6 eV, 10 fs 及  $6.5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 。这样的参数设置能让我们获得和实验相似的光场通量 ( $0.6 \text{ mJ/cm}^2$ )。线偏振光的极化方向分别沿着  $T_d\text{-WTe}_2$  二维平面的  $a$  轴 (LP-a) 和  $b$  轴 (LP-b)，如图 5.13 (a) 所示。 $T_d\text{-WTe}_2$  中一对 Weyl 点的位置如图 5.13 (b) 所示，其中 WP1, WP2 的手性符号分别为正 ( $\chi = +1$ ) 和负 ( $\chi = -1$ )，这里将最高的价带和最低的导带分别标记为 band-0 及 band-1。当光场结束后 ( $t = 100 \text{ fs}$ )，我们统计被激发的电子数，发现在 LP-a 及 LP-b 光的照射下，分别有 0.62% 及 0.18% 的电子被激发到导带，如图 5.14 所示。



**图 5.13**  $T_d\text{-WTe}_2$  的原子及电子结构。 **a.**  $T_d\text{-WTe}_2$  的原子结构示意图; **b.** 费米面附近的能带结构。

**Figure 5.13** Lattice and electronic structures of  $T_d\text{-WTe}_2$ . **a.** Atomic structure of  $T_d\text{-WTe}_2$ ; **b.** Band structure of  $T_d\text{-WTe}_2$  in the vicinity of one Weyl pair.

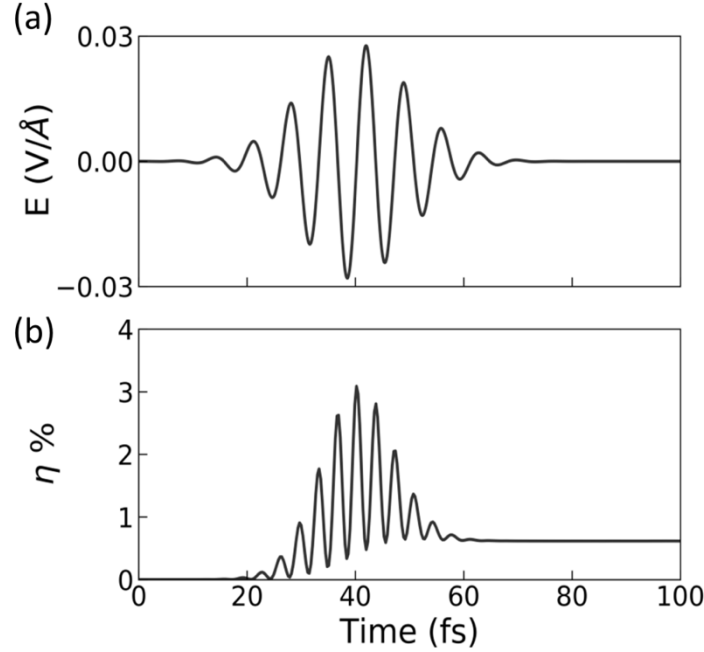
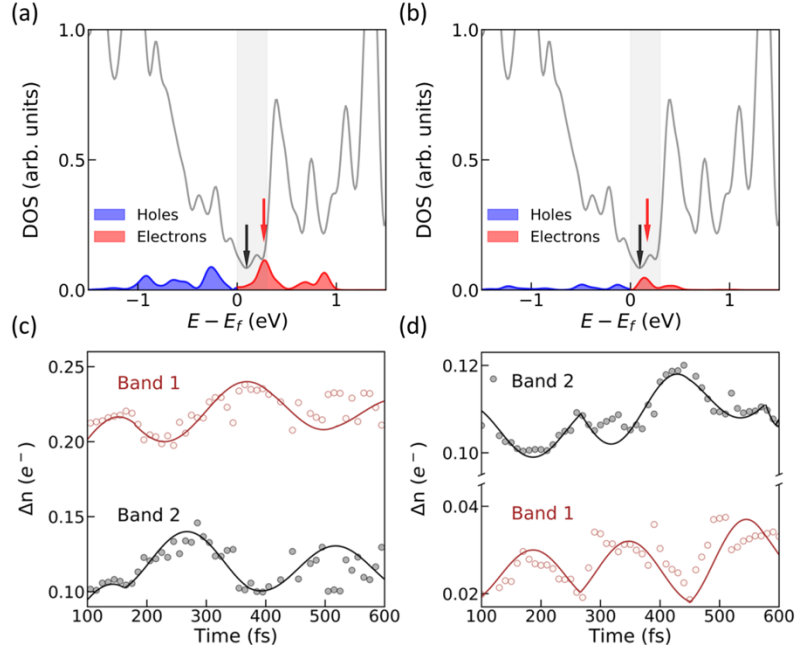


图 5.14 光场脉冲波形及 LP-a 光作用下被激发到导带的电子数。**a.** 光场脉冲波形; **b.** LP-a 光作用下被激发到导带的电子数, 在光场结束后有 0.62% 的电子被激发。

**Figure 5.14** Laser waveform and excited electrons under LP-a excitation. **a.** Applied electric field along the in-plane direction of  $T_d\text{-WTe}_2$ ; **b.** The amount of excited electrons ( $\eta$ ) upon photoexcitation from the valence bands to conduction bands with LP-a excitation. After the laser pulse ( $t = 100$  fs),

$$\eta = 0.62\%.$$

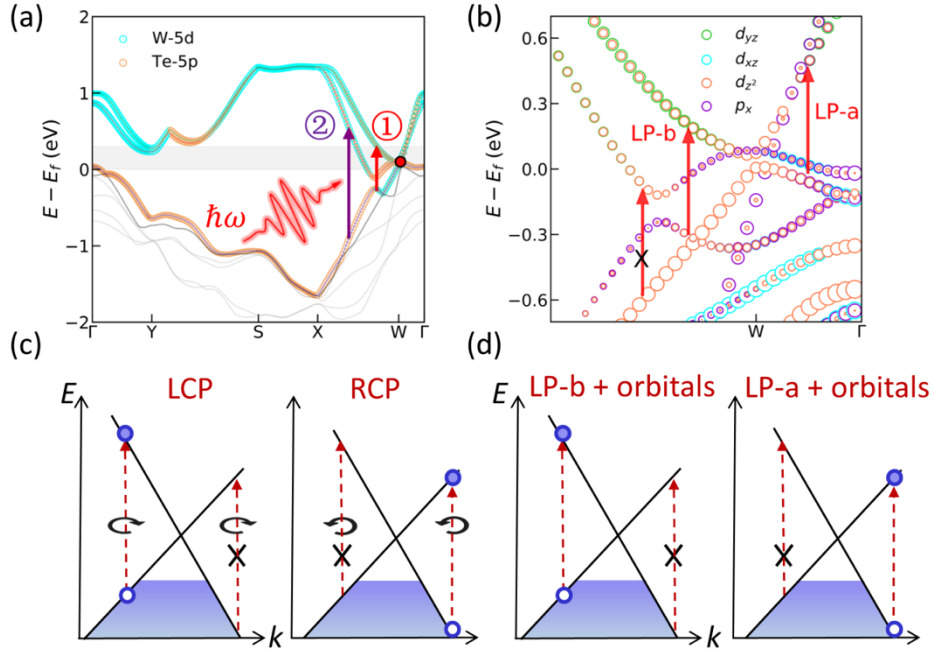
当我们仔细分析被激发电子在能带上的分布情况时, 发现在 0.6 eV 的光子能量下, 载流子的激发受线偏振光极化方向的调控。如图 5.15 所示, 在这两个极化方向的线偏振光激励下, 电子的跃迁主要发生在 Weyl 点附近 (图 5.15(a-b)), 但是可以看到被激发电子将占据在不同的导带上。对于 LP-a 的光场, 电子主要占据第一条导带 (band-1); 对于 LP-b 的光场, 电子主要占据第二条导带 (band-2), 而从价带到 band-1 的跃迁被抑制 (图 5.15 (c-d))。这说明在两种线偏振光照射下电子在动量空间中被激发的路径不同。此时, 需要我们从电子结构的角度找到其中的原因。



**图 5.15** 被激发载流子在动量空间的分布。**a.** 光子能量为 0.6 eV 时被 LP-a 光激发的电子和空穴的能量分布, 图中红色和黑色箭头分别代表被激发电子的峰值位置以及 Weyl 点 WP1 对应的能量; **c.** 第一条导带 (band-1) 及第二条导带 (band-2) 上电子占据数随时间的变化; **b** 和 **d** 分别类似于 **a** 和 **c**, 但对应的是光极化方向沿着晶体  $b$  轴 (LP-b) 的结果。

**Figure 5.15** Carrier excitations in the momentum space. **a.** Energy distribution of the excited electrons and holes at  $\hbar\omega = 0.6$  eV excitation with laser pulse linearly polarized along the  $a$ -axis (LP-a). The red and black arrows indicate the peak of the electronic excitation and the energy position of WP1, respectively; **c.** Time evolution of the electronic occupation of band-1 and band-2 under LP-a excitation; **b** and **d** are analogous to **a** and **c**, but are the results when laser linearly polarized along the  $b$ -axis (LP-b).

图 5.16 (a-b) 展示的是  $T_d$ -WTe<sub>2</sub> 费米能级 ( $E_f$ ) 附近原子轨道分辨的能带结构, 我们将靠近 WP1 且分布在布里渊区高对称线  $\Gamma$ -X 上的点标记为 W。由于 Weyl 锥的倾斜, 沿着 W-X 方向 band-1 上有部分  $k$  点处于  $E_f$  以下, 即其在基态时便是部分占据。由于泡利堵塞效应, 沿着该方向从价带到 band-1 的跃迁被禁止 (图 5.16 (b))。根据 band-1 上电子占据情况的差别, 我们可以判断在 LP-a (LP-b) 激发下, 电子的跃迁分别发生在沿着 W- $\Gamma$  (W-X) 方向的  $k$  点上。因此, 在 Weyl 点附近的载流子激发路径可以通过调节线偏振光的极化方向来控制。



**图 5.16** 原子轨道依赖的选择性激发。**a.** 沿着布里渊区高对称线分布的能带结构及原子轨道的相对贡献。红点代表 WP1 附近的  $k$  点。箭头①及②分别代表靠近或远离 Weyl 点的激发；**b.** 沿着  $\Gamma$ -X 方向能带结构的放大，原子轨道的信息更加具体。红色的箭头代表了在 LP-a 及 LP-b 激发下的电子跃迁路径；**c.** 手性符号为正( $\chi = +1$ )的 Weyl 点在圆偏振光下的手性选择定则；**d.**  $\chi = +1$  的 Weyl 点在线偏振光下由于原子轨道对称性导致的选择性激发。

**Figure 5.16** Orbital-dependent selective excitation in  $\text{WTe}_2$ . **a.** Band structure along the high-symmetry lines in the Brillouin zone and the weight of W-5d and Te-5p orbitals. The red dot represents the position of WP1. Arrows ① and ② show the carrier transitions that near or far away from the Weyl node; **b.** The magnification of the band structure along X- $\Gamma$ , and with more detailed atomic orbital information. The red arrows represent the transitions with LP-a and LP-b excitations with photon energy of 0.6 eV; **c.** Schematics of the chiral selection rule of the  $\chi = +1$  Weyl node in momentum space; **d.** Schematics of the orbital-dependent selective excitations under linearly polarized laser pulses.

由极化方向控制的选择性激发来自于 Weyl 点附近原子轨道的不对称分布。通过将电子波函数投影到各个原子轨道，可以看到在 Weyl 点附近的电子态主要由 W-5d 及 Te-5p 轨道贡献。由于能带反转，band-0 及 band-1 的轨道成分互换，同时 band-1 和 band-2 在 Weyl 点附近的原子轨道成分有明显的差别（图 5.16）。根据跃迁选择定则，载流子的跃迁几率依赖于轨道结构，即  $M_{ij} = \langle \psi_j | \hat{r} | \psi_i \rangle$ ，其中  $M_{ij}$  为初态  $|\psi_i\rangle$  及末态  $|\psi_j\rangle$  之间的跃迁矩阵元。我们发现沿着 W- $\Gamma$  方向，在 LP-a 激发下， $\langle d_{z^2} | \hat{x} | p_x \rangle$  及  $\langle d_{z^2} | \hat{x} | d_{xz} \rangle$  为两个主要的跃迁路径，而沿着 X-W 方向，在 LP-b 激发下， $\langle d_{z^2} | \hat{y} | d_{yz} \rangle$  为最重要的激发路径（这里，晶体的  $a$  轴及  $b$  轴分别对应实空间的  $x$  及  $y$  轴）。这些特征的跃迁路径由于对称性要求在另一激发条件下是被禁止的，例如  $\langle d_{z^2} | \hat{y} | p_x \rangle = \langle d_{z^2} | \hat{y} | d_{xz} \rangle = \langle d_{z^2} | \hat{x} | d_{yz} \rangle = 0$ 。因此，除了我们上文提到的在圆偏振光激发下由角动量守恒导致的手性选择定则外，Weyl 点附近独特的波函数特征也会导致体系依赖于线偏振光极化方向的选择性激发。

我们简单讨论轨道对称性导致的选择性激发和手性选择定则的相似和差异之处。首先，两者都决定了 Weyl 点附近载流子的激发路径，在手性选择定则中，电子吸收圆偏振光的光子，在该过程中伴随着自旋的翻转，导致在光传播方向上 Weyl 锥两侧的不对称激发。例如，对于  $\chi = +1$  的 Weyl 费米子吸收一个沿  $+z$  方向传播的右旋圆偏振光，因动量守恒的要求，电子的跃迁只能发生在  $+k_z$  方向，而在  $-k_z$  方向的跃迁是被禁止的（图 5.16 (c)）。在我们的工作中，LP-a 的线偏振光起到了和右旋圆偏振光类似的作用，使得电子在 Weyl 点附近单侧激发。然而，我们提出的选择性激发依赖于线偏振光的极化方向及原子轨道特征，并来源于第二类 Weyl 半金属的中心反演对称性破缺及 Weyl 锥的倾斜。在手性选择定则中，圆偏振光的螺旋性及 Weyl 点的手性才是决定因素。

上一节我们提到 Weyl 半金属中载流子的不对称激发将诱导出显著的光电流。图 5.17 (a-b) 展示的是在两种线偏振光激发下沿着晶体  $a$  轴和  $b$  轴方向的光电流  $I_a$ ,  $I_b$ 。与入射光相垂直的电流分量与其平行分量相比，电流强度明显较弱并展现出不同的振荡行为。例如在 LP-a 激发下沿着  $b$  轴方向的电流几乎单向运动，显示出与位移电流相近的性质，不过就此现象的微观机制分析有待于后续理论和

实验的推进，在现阶段不予以展开讨论。在图 5.17 (c-d) 中我们将  $I_a$ ,  $I_b$  做时间积分，代表载流子激发的电荷积累效应。可以看出，在光场结束后，LP-a 及 LP-b 光在晶体  $a$  轴和  $b$  轴方向均诱导出反向的电荷积累，其实空间分布可以由差分电荷分布图表示。图 5.17 (e-f) 中展示了单胞中上层原子（图 5.13 (a) 中灰色填充平面）在 50 fs 及 150 fs 时对应的差分电荷分布，定义为  $\Delta\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, 0)$ ，其中  $\rho(\mathbf{r}, t)$  为  $t$  时刻的电子密度。空间不均匀的电荷分布将在材料内部引入内建电场并与特定声子模式耦合，提供结构相变的驱动力。

前文提及，Sie 等人利用 THz 光场在  $\text{WTe}_2$  中观察到了不依赖于线偏振光极化方向的层间滑移，导致  $\text{WTe}_2$  总是从其  $T_d$  相演化到中心反演对称结构  $1T'$  或  $1T'(*)$  相<sup>[212]</sup>。然而，我们认为通过仔细调控激光光子能量，高度各向异性的光激发可以实现，从而可以对相变方向加以控制。为了说明该问题，我们首先讨论能够满足轨道选择性激发的光子能量范围。从原子轨道成分的能量分布看，只有在 Weyl 点附近由于 Weyl 锥的倾斜以及轨道成分的不对称分布才会导致载流子的激发路径对线偏振光极化方向的依赖。然而，对于一束 THz 波段的脉冲激光，其光子能量太低（例如  $23 \text{ THz} \approx 0.095 \text{ eV}$ ）以至于不能将电子激发到高能导带（band-2），因此不管极化方向如何，电子都只能从价带跃迁到 band-1，也就是只能发生与图 5.16 (b) 中 ‘LP-a’ 相似的激发。另一方面，当光子能量太大时载流子的激发将远离 Weyl 点，此时跃迁过程将与体系的拓扑性质无关，其激发路径如图 5.16 (a) 中路径②所示。因此，在以上的两种情况下（THz 及可见光波段光场），均不会体现出载流子激发路径对极化方向的选择性，从而只能观察到各向同性的层间滑移。

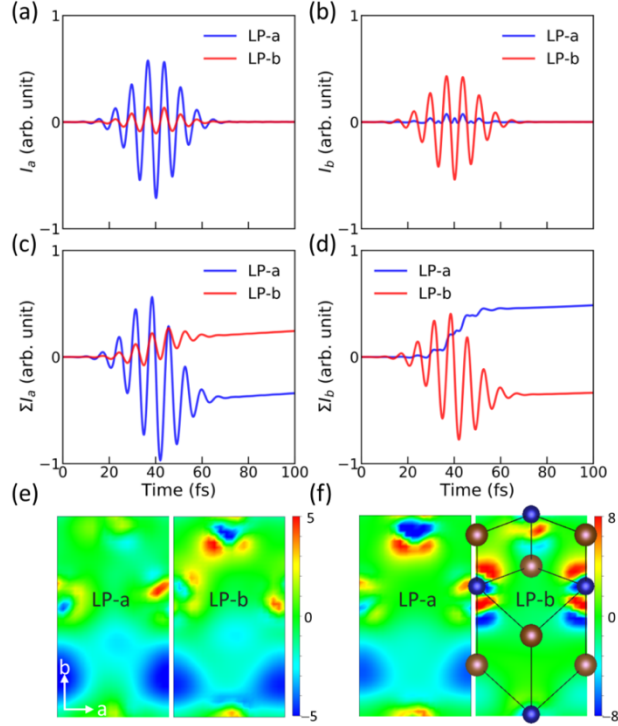


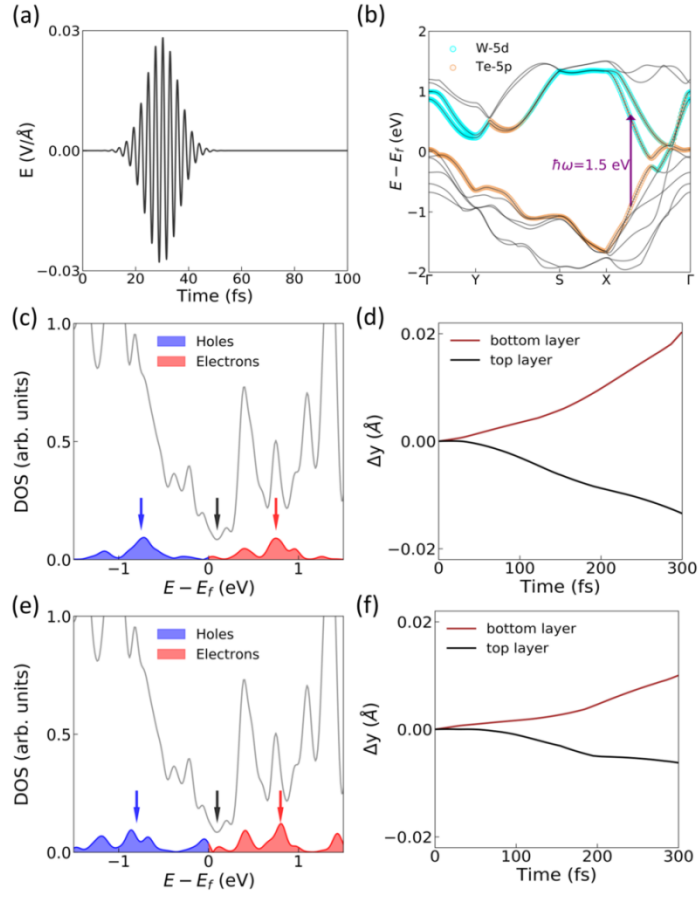
图 5.17 线偏振光极化方向依赖的光电流。**a-b.** 由 LP-a 及 LP-b 线偏振光诱导的沿着晶体  $a$  轴和  $b$  轴方向的光电流  $I_a$ ,  $I_b$ ; **c-d.** 对  $I_a$ ,  $I_b$  做时间积分; **e-f.** 50 fs 及 150 fs 时刻激发态与基态之间的差分电荷密度分布。

**Figure 5.17** Laser polarization dependent photocurrent. **a-b.** Laser induced current along  $a$ -axis ( $I_a$ ) and  $b$ -axis ( $I_b$ ) under LP-a and LP-b excitations; **c-d.** Time integrals of  $I_a$  and  $I_b$ ; **e-f.** Charge density differences between ground and excitation states at 50 fs and 150 fs.

为了证实以上说法, 我们统计了原胞内每个原子的位置随时间的变化, 并对每层原子的位移做加和平均, 例如, 沿着晶体  $b$  轴方向的层间位移定义为:

$$\Delta y(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{y_i(t) - y_i(0)\} \dots \dots \dots (5.12)$$

其中  $y_i(t)$  为第  $i$  个原子在  $t$  时刻沿着  $b$  轴方向的位置。图 5.18 展示的是当光子能量为 1.5 eV 时被激发载流子的能量分布及层间位移情况。此时光场的半高宽为 6 fs, 在 30 fs 时达到最大幅值  $E_0 = 0.028 \text{ V/\AA}$  (图 5.18 (a))。可以看到, 对于 LP-a 及 LP-b 两种极化方向, 电子和空穴都被激发到远离费米能级的电子态上。层间滑移的方向不依赖于线偏振光极化方向, 总是趋向于使体系恢复中心反演对称, 这和已有的实验事实相一致。



**图 5.18** 光子能量为 1.5 eV 时  $\text{WTe}_2$  中载流子的激发及层间位移。**a.** 光场波形; **b.** 载流子激发路径的示意图; **c.** 在 LP-a 激发下, 载流子的能量分布。红色及蓝色箭头代表受激发电子及空穴的峰值位置分别为 0.8 eV 及 -0.7 eV; **d.** 层间运动沿着晶体  $b$  轴的位移; **e** 及 **f** 类似于 **c** 及 **d**, 为 LP-b 光情况下的结果。

**Figure 5.18** Carrier excitation and interlayer shear displacement with photon energy of 1.5 eV. **a.** The Waveform of applied laser pulse; **b.** Schematic illustration of the carrier excitation under the light field; **c.** Energy distribution of the excited carriers with LP-a excitation, where the red and blue arrows denote the peaks of the excited electrons and holes, which locate at the energy level of 0.8 eV and -0.7 eV, respectively; **d.** Shear displacements of two layers along  $b$ -axis; **e** and **f** are analogous to **c** and **d** but under LP-b excitation.

我们预言当光子能量使得由原子轨道对称性决定的 Weyl 点附近选择性激发有效时（例如 0.6 eV），将发生滑移方向依赖于线偏振光极化方向的层间运动，如图 5.19 所示。在 LP-a 及 LP-b 光的激发下， $\text{WTe}_2$  中相邻两层原子的运动速度几乎相同 ( $\approx 0.25 \text{ \AA/ps}$ )，但是在这两种情况下层间相对位移的方向相反。在 LP-a 光的激励下，下层及上层原子分别沿着晶体  $b$  轴正向及负向运动，导致体系逐渐恢复中心反演对称，即发生从  $T_d$  到  $1T'$  或  $1T'(*)$  相的转变。然而对 LP-b 光，由于层间位移方向与前者相反，导致体系的不对称性进一步地增强。这说明，可以根据层间运动方向对线偏振光的依赖关系使  $\text{WTe}_2$  变成中心对称的拓扑平庸相或另一非中心对称的拓扑相。

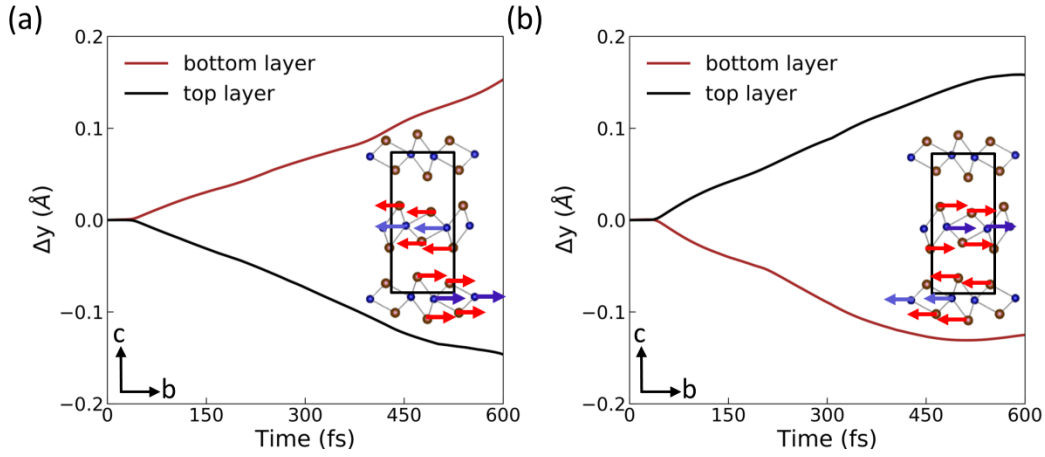


图 5.19 光子能量为 0.6 eV 时层间相对运动方向对线偏振光的依赖。**a.** 线偏振光极化方向沿着晶体  $a$  轴（LP-a）的结果；**b.** 线偏振光极化方向沿着晶体  $b$  轴（LP-b）的结果。插图为相应的运动模式。

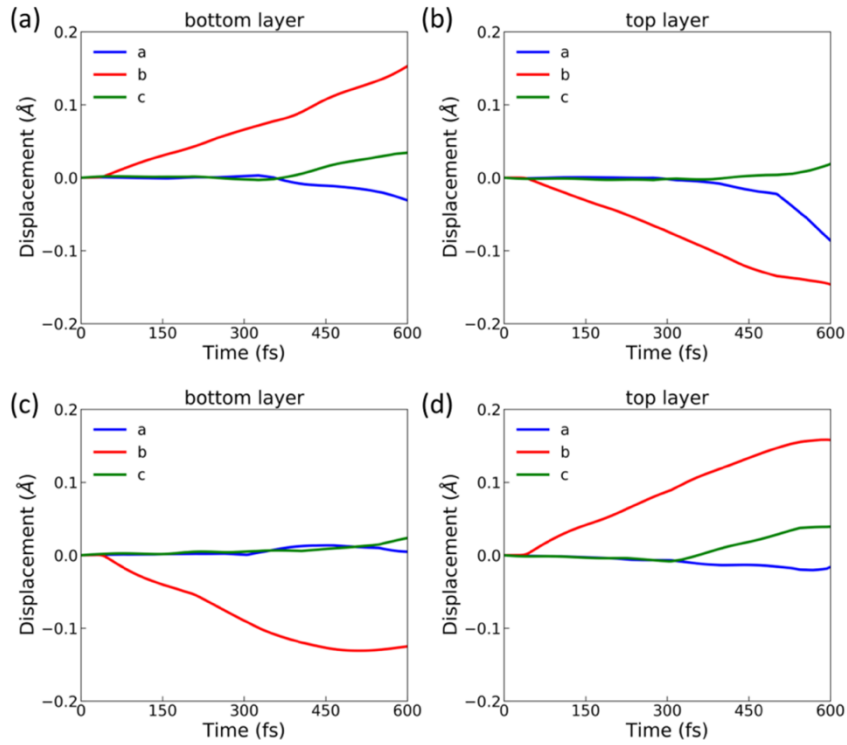
**Figure 5.19** Polarization-anisotropic response of interlayer shear displacement with photon energy of 0.6 eV. **a.** Interlayer shear displacement under LP-a excitations; **b.** Interlayer shear displacement under LP-b excitations. The inset in each panel shows the corresponding shear mode.

按照上文相同的方法, 我们同时统计了体系每层原子沿着晶体  $a$  轴及  $c$  轴的平均位移, 分别定义为

$$\Delta x(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{x_i(t) - x_i(0)\} \dots \dots \dots (5.13)$$

$$\Delta z(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{z_i(t) - z_i(0)\} \dots \dots \dots (5.14)$$

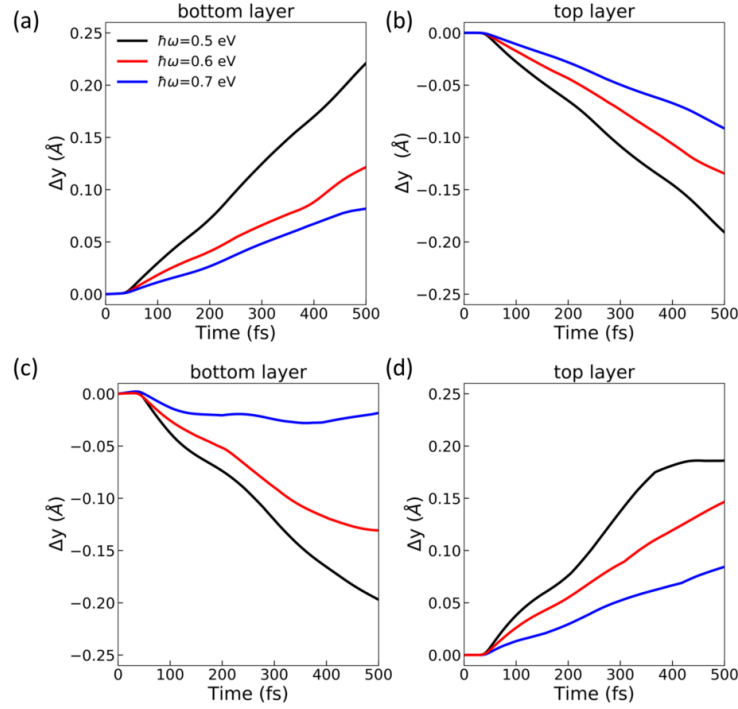
其中  $x_i(t)$  及  $z_i(t)$  分别为第  $i$  个原子在  $t$  时刻沿着  $a$  轴及  $c$  轴方向的位置。图 5.20 展示的当光子能量为 0.6 eV 时沿着三个方向的运动情况比较。与  $b$  轴明显的层间位移相比, 其它两个方向的层间相对运动几乎可以忽略不计。这是因为  $T_d\text{-WTe}_2$  只有沿着  $b$  轴的层间剪切声子模式, 使得在该方向上电子、声子耦合的强度最大 [227,228]。



**图 5.20**  $\text{WTe}_2$  沿着不同方向的层间运动。**a-b**. 原胞内下层及上层原子在 LP-a 光激发下沿着  $a, b, c$  轴的平均位移; **c-d** 类似于 **a-b**, 但对应的是 LP-b 光下的结果。

**Figure 5.20** Interlayer displacements of  $\text{WTe}_2$  along different directions. **a-b**. The averaged atomic displacement of one layer along  $a, b, c$ -axis under LP-a excitations; **c-d**. The figures are analogous to **a-b**, but under LP-b excitation.

以上，我们以光子能量为 0.6 eV（脉冲半高宽 10 fs，光强  $6.5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ ）的结果为例说明了各向异性的层间运动模式和 Weyl 点附近波函数的奇异性密切相关。实际上我们改变光子能量的值，发现在 0.5~0.8 eV 的范围内都会得到类似的结果。图 5.21 展示的是该范围内三个不同光子能量下的结果。我们看到，当光子能量越小时，层间相对运动的速度越快，这可能归因于此时载流子的激发更靠近 Weyl 点。受限于第一性原理模拟激发态动力学的计算成本巨大，目前我们模拟的最长时间为 600 fs，所以本工作中展示的结果只对应着相变过程的早期阶段。在之后，体系可能在达到一个层间位移的阈值后返回其初始状态，并呈现出周期振荡的行为，不过这需要进一步地研究。



**图 5.21** 层间相对运动对光子能量的依赖。**a-b.** 原胞内下层及上层原子在 LP-a 光激发下沿着  $b$  轴的平均位移; **c-d** 类似于 **a-b**，但对应的是 LP-b 光下的结果。这里，所有脉冲光的持续时间和强度都相同。

**Figure 5.21** Photon-energy dependence of interlayer shear displacement. **a-b.** Time-evolutions of interlayer shear displacement of the bottom and the top layer under LP-a excitation; **c-d.** The figures are analogous to **a-b**, but under LP-b excitation. For all the light pulses, the laser duration and intensity are same as those shown in Fig. 5.14 (a).

极化方向依赖的层间相对运动为调控  $\text{WTe}_2$  的拓扑性质提供了一种有效方法。由于原子层间的相对运动，体系 Weyl 点的位置也会随之改变。在 LP-a 光激励下，所有 Weyl 点都会湮灭掉，而在 LP-b 光下，手性相反的 Weyl 点在动量空间中的距离会不断增大，并在表面形成极长的费米弧结构。图 5.22 展示的是在不同情况下 Weyl 点的位置随时间的变化，其中 WP1 及 WP2 为最近邻的两个 Weyl 点，对应的陈数分别是+1和-1。在平衡条件下 ( $t = 0$  fs)，两个 Weyl 点在动量空间中的距离大概为  $0.7\%|\mathbf{G}_2|$ ，其中  $|\mathbf{G}_2|$  为倒易晶格矢量。在 LP-a 光的激励下，Weyl 点相互靠近并且在  $t = 150$  fs 时发生湮灭，体系总的 Weyl 点的数目为零，成为拓扑平庸态。而在 LP-b 光下 Weyl 点相互远离，导致在动量空间中分离程度更大，例如在  $t = 300$  fs 时两个 Weyl 点间的距离为  $5\%|\mathbf{G}_2|$ 。较大程度的 Weyl 点分离有助于实现巨大的量子反常霍尔效应，霍尔电导正比于 Weyl 点在动量空间中的距离<sup>[229,230]</sup>。当进一步地增大层间相对位移时，WP2 在  $t = 600$  fs 时将与其镜面对称且相反手性的 Weyl 相遇并最终湮灭，拓扑半金属  $\text{WTe}_2$  中 Weyl 点的数量由八个变为四个。因此，可以通过改变线偏振光的极化方向和光子能量调控  $\text{WTe}_2$  中 Weyl 点的距离及数量，图 5.23 展示的是 Weyl 点之间分离程度对光子能量及极化方向的依赖相图。

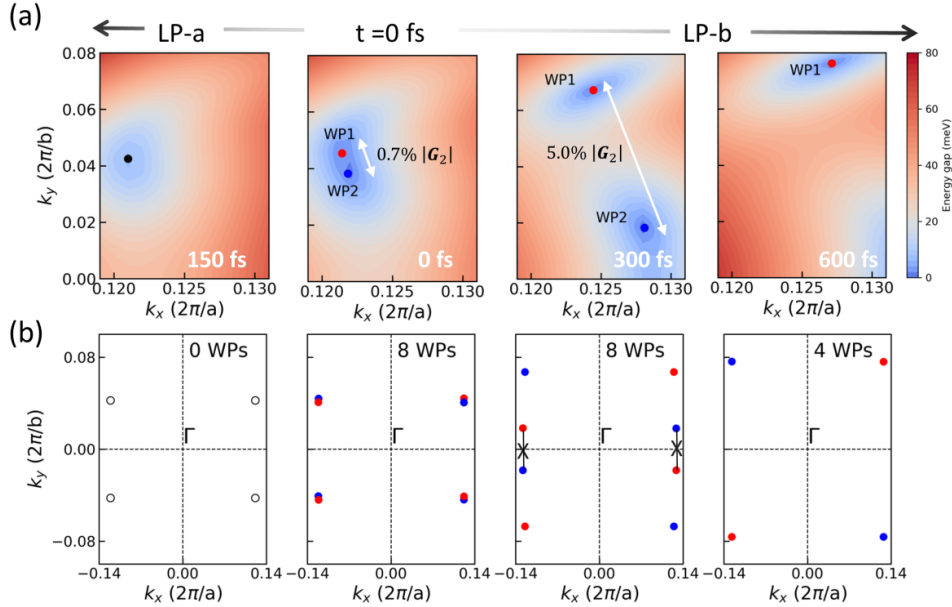
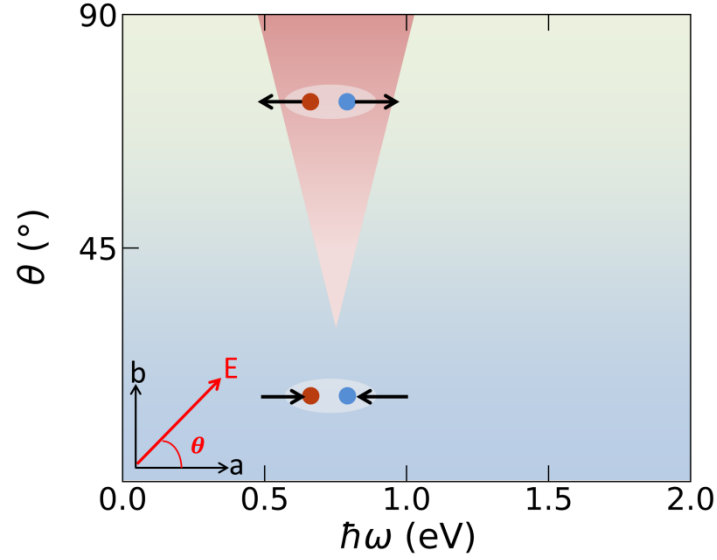


图 5.22 不同光场条件下 Weyl 点位置的实时演化。a.  $k_z = 0$  平面内两个最邻近 Weyl 点的位置; b.  $k_z = 0$  平面内 Weyl 点的数目及分离程度。

**Figure 5.22** Time-dependent position of Weyl points under different laser fields. **a.** The two nearest Weyl points in the  $k_z = 0$  plane at various shear displacement conditions; **b.** Schematic illustration of the number of Weyl points and their separations in the  $k_z = 0$  plane.



**图 5.23**  $T_d$ -WTe<sub>2</sub> 中光致拓扑相变对线偏振光光子能量 ( $\hbar\omega$ ) 及极化方向 ( $\theta$ ) 的依赖相图。

**Figure 5.23** Phase diagram of laser-driven  $T_d$ -WTe<sub>2</sub> topological phase transition on the dependence of photon energy  $\hbar\omega$  and incident angle  $\theta$ .

#### 5.4 本章小结

在本章中，我们利用 TDDFT 分子动力学模拟揭示了在第二类 Weyl 半金属  $\text{WTe}_2$  中可以通过改变线偏振光的激光参数调控其相变过程。我们提出在 Weyl 点附近的载流子激发不但要关注 Weyl 点的手性还要仔细分析其附近的波函数原子轨道特征，两者都将导致对激发路径的选择性。其次，我们给出  $\text{WTe}_2$  中光致拓扑相变对线偏振光极化方向和光子能量依赖的相图。该工作为深入理解 Weyl 点的奇异性提供了理论依据。另外，本文所采用的计算方法及相关分析手段有望成为未来研究拓扑材料中非线性光学现象的有力工具。

## 第6章 总结与展望

超短强激光脉冲与凝聚态物质相互作用，会导致一系列非线性效应的出现，例如高次谐波产生、光电子发射及结构相变等。这些强场效应为研究微观世界的结构和超快动力学过程提供了丰富的信息。基于第一性原理的 DFT 与 TDDFT 能从原子尺度上研究光子、电子、声子、等离激元、磁振子等粒子或准粒子间的相互作用，为理解强场驱动下广泛量子系统的动力学过程提供了重要的工具和手段。在未来光伏器件、光催化、光电子器件的应用中能够拓展材料的应用范围并改良相关器件的性能。在本论文中，我们利用 TDDFT 方法，从不同方面对凝聚态量子材料的强场效应进行了探索。本文的主要研究内容和创新之处总结如下：

(1) 我们揭示了二维材料中高次谐波产率对微观电子结构的依赖关系，并提出可以利用应力、双色光等手段控制材料内部的电子动力学。首先，我们指出光滑平坦的能带色散及贝里曲率有助于谐波强度的增加，其机制在于带间及带内跃迁的协同促进作用。可以利用应力条件下 HHG 谱的变化重构能带结构，例如带隙大小、色散关系等。其次，我们指出二维材料的非线性光电响应特征介于固体体相及气体体系之间，并可以通过改变双色光之间的相位差进行超快调控。

(2) 我们研究了强光场驱动下不同类型单壁碳纳米管场电子发射的微观机制。指出金属型和半导体型纳米管截然不同的场发射行为源于费米面附近独特的电子结构，在金属管中，高能量占据态的跃迁由于其线性的能带色散而被禁止。这将导致极强场下在半导体型碳纳米管中能够观察到高度非线性的电子发射，而金属型碳纳米管的场发射特征却类似于普通金属纳米结构。另外，我们展示了动态的场发射图样，其对应实际场发射过程的早期阶段，由体系的原子和电子结构共同决定，直观地揭示了强场电子隧穿的实空间图像。

(3) 我们揭示了在第二类 Weyl 半金属  $\text{WTe}_2$  中由原子轨道对称性所导致的 Weyl 点附近载流子的选择性激发，其激发路径可以通过改变线偏振光的光子能量及极化方向加以控制。载流子的不对称跃迁将决定体系层间滑移的方向，从而实现材料拓扑性质的调控，例如 Weyl 点的数目及其在动量空间中的分离程度。

因此我们提出在 Weyl 点附近的载流子激发不但要关注 Weyl 点的手性还要仔细分析其附近的波函数原子轨道特征，该工作为深入理解 Weyl 点的奇异性提供了理论依据。

以上内容分别对应凝聚态物质在激光辐照下的三个典型动力学过程。其中，高次谐波产生及光电子发射的时间尺度均在百飞秒以内，此时光子、电子之间的相互作用至关重要。虽然在这两个过程中我们关注的侧重点不同，但无论是高能量的光子产生还是非线性的电子发射，其本质都来源于电子在固定材料构型下的光致激发。在强激光场与凝聚态物质相互作用的早期阶段，这两个过程相伴而生，得到的高能量光子及电子可用于各类动力学过程的超快控制及探测技术，例如角分辨的光电子能谱（ARPES）及时间分辨的透射电子显微镜（TEM）等。考虑更长的时间尺度时（大于皮秒量级），凝聚态量子材料中电子、声子之间的耦合愈加显著，这可能会诱导出某些特定的声子模式，从而导致材料在不同结构相之间的相互转变。在拓扑半金属中通过改变光场参数来控制其相变方向有助于实现对原子及电子结构无耗散地超快调控。总的来说，本文是以部分典型的凝聚态物质为例，研究不同粒子（准粒子）相互作用在皮秒时间尺度内的动力学过程，以期建立起在强光场下材料宏观动力学行为与其微观原子结构、电子性质的关联。

目前，国际上已有众多的研究人员投身于强场物理领域的研究中，越来越多突破性的工作不断涌现。本文举的几个例子只是广泛强场效应中的小小缩影，更多新奇有趣的物理效应，例如电子的俄歇过程、载流子在材料中的振荡散射、电荷传递、光致熔化解等现象仍有待我们的深入研究。由于所涉及到的自由度众多，光与物质的相互作用就如同浩瀚的大海般复杂有趣，虽然我们每个人只能汲取一捧甘露在手细细品尝，但也能对整个领域的发展起到非常积极的作用。

基于本文内容，我们对未来的研究做简要的展望，未来还将从以下几个方面进一步地研究凝聚态物质的强场效应及激发态动力学性质。

首先，在上述研究中我们考虑的均是激光场中的电场分量与材料的相互作用。当进一步地考虑光场的磁场分量时，可能导致材料的光致磁化、退磁、磁性翻转和铁磁-反铁磁相变等过程的发生。例如，通过磁场与电子自旋的相互耦合，利用超快强激光已经可以在金属 Ni、单层 MoS<sub>2</sub> 中实现超快地退磁。对磁介质的超

快磁性动力学过程的深入理解将为快速信息存储技术的发展提供理论依据,具有重要的研究意义。

其次,我们应紧跟计算机技术的发展,进一步地开发含时密度泛函理论方法。目前,受限于计算资源,我们所研究体系的原子数较少( $\sim 100$ ),时间尺度在 1 ps 以内。通过提高计算机性能、优化软件的并行方式及传播子的演化方法等手段有望提高软件的计算能力,以便处理原子数更多、模拟时间更长的物理体系。另外,需要在软件中加入电子-电子关联作用、电子-空穴相互作用、电子-等离激元相互作用等多体效应。由于在很多材料中多种相互作用存在协同或竞争的关系,上述粒子及准粒子间的复杂相互作用对深入研究前沿的物理现象非常重要。

未来,我们前进的方向之一应当是将实验事实、理论模型以及第一性原理的模拟计算相结合。实验技术能够提供动力学过程的直接观测,以此为基础,第一性原理的模拟计算将揭示其微观的机制。最终,可以将物理图像抽象为较为简单直观的理论模型。反之,从模型化的物理体系出发也可以预言及解释普适的物理现象,其可以弥补第一性原理模拟在计算量大、各种相互作用耦合难以区分等方面的不足。三者的相辅相成必然会为深入理解各类微观动力学过程提供有力的工具。

以上几点都为我们未来的工作提出了新的机遇和挑战,希望本文工作能为强场下凝聚态物质的激发态动力学研究起到抛砖引玉的作用。



## 参考文献

- 1 Einstein A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt[J]. Annalen der physik: 1905, 322: 132-148.
- 2 Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby[J]. Nature: 1960, 187: 493-494.
- 3 McClung F, Hellwarth R. Giant optical pulsations from ruby[J]. Journal of Applied Physics: 1962, 33: 828-829.
- 4 DeMaria A, Ferrar C, Danielson Jr G. Mode locking of a  $\text{Nd}^{3+}$  doped glass laser [J]. Applied Physics Letters: 1966, 8: 22-24.
- 5 Strickland D, Mourou G. Compression of amplified chirped optical pulses[J]. Optics Communications: 1985, 56: 219-221.
- 6 Brabec T, Krausz F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics[J]. Reviews of Modern Physics: 2000, 72: 545.
- 7 Rossi F, Kuhn T. Theory of ultrafast phenomena in photoexcited semiconductors[J]. Reviews of Modern Physics: 2002, 74: 895.
- 8 Corkum P á, Krausz F. Attosecond science[J]. Nature Physics: 2007, 3: 381.
- 9 Krausz F, Ivanov M. Attosecond physics[J]. Reviews of Modern Physics: 2009, 81: 163.
- 10 Ghimire S, Reis D A. High-harmonic generation from solids[J]. Nature Physics: 2018, 15: 10.
- 11 Kruchinin S Y, Krausz F, Yakovlev V S. Colloquium: Strong-field phenomena in periodic systems[J]. Reviews of Modern Physics: 2018, 90: 021002.
- 12 Zewail A H. Femtochemistry. Past, present, and future[J]. Pure and applied chemistry: 2000, 72: 2219-2231.
- 13 Drescher M, Hentschel M, Kienberger R, et al. Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy[J]. Nature: 2002, 419: 803-807.
- 14 Goulielmakis E, Loh Z-H, Wirth A, et al. Real-time observation of valence electron motion[J]. Nature: 2010, 466: 739-743.

- 15 Calegari F, Ayuso D, Trabattoni A, et al. Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses[J]. *Science*: 2014, 346: 336-339.
- 16 Cavalieri A L, Müller N, Uphues T, et al. Attosecond spectroscopy in condensed matter[J]. *Nature*: 2007, 449: 1029-1032.
- 17 Schultze M, Bothschafter E M, Sommer A, et al. Controlling dielectrics with the electric field of light[J]. *Nature*: 2013, 493: 75-78.
- 18 Schultze M, Ramasesha K, Pemmaraju C, et al. Attosecond band-gap dynamics in silicon[J]. *Science*: 2014, 346: 1348-1352.
- 19 Corkum P B. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization[J]. *Physical Review Letters*: 1993, 71: 1994.
- 20 Schafer K, Kulander K. Energy analysis of time-dependent wave functions: Application to above-threshold ionization[J]. *Physical Review A*: 1990, 42: 5794.
- 21 Muller H, Kooiman F. Bunching and focusing of tunneling wave packets in enhancement of high-order above-threshold ionization[J]. *Physical Review Letters*: 1998, 81: 1207.
- 22 Reiss H R. Effect of an intense electromagnetic field on a weakly bound system[J]. *Physical Review A*: 1980, 22: 1786.
- 23 Faisal F H. Multiple absorption of laser photons by atoms[J]. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*: 1973, 6: L89.
- 24 Keldysh L. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave[J]. *Soviet Physics-JETP* (translation of *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*): 1965, 20: 1307-1314.
- 25 Agostini P, Fabre F, Mainfray G, et al. Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms[J]. *Physical Review Letters*: 1979, 42: 1127.
- 26 Bormann R, Gulde M, Weismann A, et al. Tip-enhanced strong-field photoemission[J]. *Physical Review Letters*: 2010, 105: 147601.
- 27 Krause J L, Schafer K J, Kulander K C. High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime[J]. *Physical Review Letters*: 1992, 68: 3535-3538.
- 28 Itatani J, Levesque J, Zeidler D, et al. Tomographic imaging of molecular orbitals[J]. *Nature*: 2004, 432: 867.

- 
- 29 Worner H J, Bertrand J B, Kartashov D V, et al. Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry[J]. *Nature*: 2010, 466: 604-607.
  - 30 Ferray M, L'Huillier A, Li X F, et al. Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*: 1988, 21: L31-L35.
  - 31 Goulielmakis E, Schultze M, Hofstetter M, et al. Single-cycle nonlinear optics[J]. *Science*: 2008, 320: 1614-1617.
  - 32 Ghimire S, DiChiara A D, Sistrunk E, et al. Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal[J]. *Nature Physics*: 2011, 7: 138-141.
  - 33 Naotaka Yoshikawa T T, Koichiro Tanaka. High-harmonic generation in graphene enhanced by elliptically polarized light excitation[J]. *Science*: 2017, 356: 736-738.
  - 34 Luu T T, Garg M, Kruchinin S Y, et al. Extreme ultraviolet high-harmonic spectroscopy of solids[J]. *Nature*: 2015, 521: 498-502.
  - 35 Hohenleutner M, Langer F, Schubert O, et al. Real-time observation of interfering crystal electrons in high-harmonic generation[J]. *Nature*: 2015, 523: 572-575.
  - 36 Liu H, Li Y, You Y S, et al. High-harmonic generation from an atomically thin semiconductor[J]. *Nature Physics*: 2016, 13: 262-265.
  - 37 Vampa G, Hammond T J, Thire N, et al. All-Optical Reconstruction of Crystal Band Structure[J]. *Physical Review Letters*: 2015, 115: 193603.
  - 38 Huttner U, Schuh K, Moloney J V, et al. Similarities and differences between high-harmonic generation in atoms and solids[J]. *Journal of the Optical Society of America B*: 2016, 33: C22.
  - 39 Tancogne-Dejean N, Mücke O D, Kärtner F X, et al. Ellipticity dependence of high-harmonic generation in solids originating from coupled intraband and interband dynamics[J]. *Nature Communications*: 2017, 8: 745.
  - 40 You Y S, Reis David A, Ghimire S. Anisotropic high-harmonic generation in bulk crystals[J]. *Nature Physics*: 2016, 13: 345-349.
  - 41 Schubert O, Hohenleutner M, Langer F, et al. Sub-cycle control of terahertz high-harmonic

- p>generation by dynamical Bloch oscillations[J].
- Nature Photonics*
- : 2014, 8: 119.
- 42 Garg M, Kim H, Goulielmakis E. Ultimate waveform reproducibility of extreme-ultraviolet pulses by high-harmonic generation in quartz[J]. *Nature Photonics*: 2018, 12: 291-296.
- 43 You Y S, Wu M, Yin Y, et al. Laser waveform control of extreme ultraviolet high harmonics from solids[J]. *Optics Letters*: 2017, 42: 1816-1819.
- 44 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: 253201.
- 45 Tancogne-Dejean N, Mucke O D, Kartner F X, et al. Impact of the Electronic Band Structure in High-Harmonic Generation Spectra of Solids[J]. *Physical Review Letters*: 2017, 118: 087403.
- 46 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: 1686.
- 47 Liu H, Guo C, Vampa G, et al. Enhanced high-harmonic generation from an all-dielectric metasurface[J]. *Nature Physics*: 2018, 14: 1006-1010.
- 48 Sivilis M. Tailored semiconductors for high harmonic optoelectronic[J]. *Science*: 2017, 357: 303-306.
- 49 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: 097402.
- 50 Silva R, Blinov I V, Rubtsov A N, et al. High-harmonic spectroscopy of ultrafast many-body dynamics in strongly correlated systems[J]. *Nature Photonics*: 2018, 12: 266.
- 51 Luu T T, Wörner H J. Measurement of the Berry curvature of solids using high-harmonic spectroscopy[J]. *Nature Communications*: 2018, 9: 916.
- 52 Vampa G, Hammond T, Thiré N, et al. All-optical reconstruction of crystal band structure[J]. *Physical Review Letters*: 2015, 115: 193603.
- 53 Hafez H A, Kovalev S, Deinert J-C, et al. Extremely efficient terahertz high-harmonic generation in graphene by hot Dirac fermions[J]. *Nature*: 2018, 561: 507.

- 
- 54 Higuchi T, Stockman M I, Hommelhoff P. Strong-field perspective on high-harmonic radiation from bulk solids[J]. *Physical Review Letters*: 2014, 113: 213901.
- 55 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: 053850.
- 56 Tamaya T, Ishikawa A, Ogawa T, et al. Diabatic Mechanisms of Higher-Order Harmonic Generation in Solid-State Materials under High-Intensity Electric Fields[J]. *Physical Review Letters*: 2016, 116: 016601.
- 57 Wu M, Ghimire S, Reis D A, et al. High-harmonic generation from Bloch electrons in solids[J]. *Physical Review A*: 2015, 91: 043839.
- 58 Yu C, Jiang S, Lu R. High order harmonic generation in solids: a review on recent numerical methods[J]. *Advances in Physics: X*: 2019, 4: 1562982.
- 59 Park D, Ahn Y. Ultrashort field emission in metallic nanostructures and low-dimensional carbon materials[J]. *Advances in Physics: X*: 2020, 5: 1726207.
- 60 Maier S A. Plasmonics: fundamentals and applications[M]. Springer Science & Business Media, 2007.
- 61 Novotny L, Hecht B. Principles of nano-optics[M]. Cambridge university press, 2012.
- 62 Herink G, Solli D, Gulde M, et al. Field-driven photoemission from nanostructures quenches the quiver motion[J]. *Nature*: 2012, 483: 190-193.
- 63 Sivilis M, Pazos-Perez N, Yu R, et al. Continuous-wave multiphoton photoemission from plasmonic nanostars[J]. *Communications Physics*: 2018, 1: 13.
- 64 Karnetzky C, Zimmermann P, Trummer C, et al. Towards femtosecond on-chip electronics based on plasmonic hot electron nano-emitters[J]. *Nature Communications*: 2018, 9: 2471.
- 65 Putnam W P, Hobbs R G, Keathley P D, et al. Optical-field-controlled photoemission from plasmonic nanoparticles[J]. *Nature Physics*: 2016, 13: 335.
- 66 Krüger M, Schenk M, Hommelhoff P. Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip[J]. *Nature*: 2011, 475: 78.
- 67 Piglosiewicz B, Schmidt S, Park D J, et al. Carrier-envelope phase effects on the strong-field photoemission of electrons from metallic nanostructures[J]. *Nature Photonics*: 2014, 8:

- 37-42.
- 68 Li Y, Sun Y, Yeow J. Nanotube field electron emission: principles, development, and applications[J]. *Nanotechnology*: 2015, 26: 242001.
  - 69 Pirio G, Legagneux P, Pribat D, et al. Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode[J]. *Nanotechnology*: 2001, 13: 1.
  - 70 Jung S I, Choi J S, Shim H C, et al. Fabrication of probe-typed carbon nanotube point emitters[J]. *Applied Physics Letters*: 2006, 89: 233108.
  - 71 Lim S C, Lee D S, Choi H K, et al. Field emission of carbon-nanotube point electron source[J]. *Diamond and related materials*: 2009, 18: 1435-1439.
  - 72 Song X, Gao J, Fu Q, et al. Novel planar field emission of ultra-thin individual carbon nanotubes[J]. *Nanotechnology*: 2009, 20: 405208.
  - 73 Li C, Zhou X, Zhai F, et al. Carbon Nanotubes as an Ultrafast Emitter with a Narrow Energy Spread at Optical Frequency[J]. *Advanced Materials*: 2017, 29: 1701580.
  - 74 Li C, Chen K, Guan M, et al. Extreme nonlinear strong-field photoemission from carbon nanotubes[J]. *Nature Communications*: 2019, 10: 4891.
  - 75 Hommelhoff P, Sortais Y, Aghajani-Talesh A, et al. Field emission tip as a nanometer source of free electron femtosecond pulses[J]. *Physical Review Letters*: 2006, 96: 077401.
  - 76 Krüger M, Schenk M, Hommelhoff P. Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip[J]. *Nature*: 2011, 475: 78-81.
  - 77 Ciappina M, Pérez-Hernández J, Shaaran T, et al. Electron-momentum distributions and photoelectron spectra of atoms driven by an intense spatially inhomogeneous field[J]. *Physical Review A*: 2013, 87: 063833.
  - 78 Yalunin S V, Gulde M, Ropers C. Strong-field photoemission from surfaces: Theoretical approaches[J]. *Physical Review B*: 2011, 84: 195426.
  - 79 Wopperer P. Efficient and accurate modeling of electron photoemission in nanostucture with TDDFT[J]. *The European Physical Journal B*: 2017.
  - 80 Nguyen N L, Borghi G, Ferretti A, et al. First-Principles Photoemission Spectroscopy and

- Orbital Tomography in Molecules from Koopmans-Compliant Functionals[J]. Physical Review Letters: 2015, 114: 166405.
- 81 Giustino F. Electron-phonon interactions from first principles[J]. Reviews of Modern Physics: 2017, 89: 015003.
- 82 Lian C, Zhang S B, Meng S. Ab initio evidence for nonthermal characteristics in ultrafast laser melting[J]. Physical Review B: 2016, 94: 184310.
- 83 Lian C, Zhang S J, Hu S Q, et al. Ultrafast charge ordering by self-amplified exciton-phonon dynamics in TiSe<sub>2</sub>[J]. Nat Commun: 2020, 11: 43.
- 84 Zhang J, Lian C, Guan M, et al. Photoexcitation Induced Quantum Dynamics of Charge Density Wave and Emergence of a Collective Mode in 1T-TaS<sub>2</sub>[J]. Nano Letters: 2019, 19: 6027-6034.
- 85 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review: 1964, 136: B864.
- 86 Bludman S, Daitch P. Validity of the Born-Oppenheimer approximation[J]. Physical Review: 1954, 95: 823.
- 87 Hartree D R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 111-132 (Cambridge University Press).
- 88 Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals[J]. Reviews of Modern Physics: 1999, 71: 1253.
- 89 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review: 1965, 140: A1133.
- 90 Hamann D, Schlüter M, Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials[J]. Physical Review Letters: 1979, 43: 1494.
- 91 Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B: 1994, 50: 17953.
- 92 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B: 1990, 41: 7892.
- 93 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters: 1996, 77: 3865.
- 94 Runge E, Gross E K. Density-functional theory for time-dependent systems[J]. Physical

- Review Letters: 1984, 52: 997.
- 95 Onida G, Reining L, Rubio A. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches[J]. Reviews of Modern Physics: 2002, 74: 601.
  - 96 Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory[J]. Reviews of Modern Physics: 2001, 73: 515.
  - 97 Sternheimer R. On nuclear quadrupole moments[J]. Physical Review: 1950, 80: 102.
  - 98 Che L, Ren Z, Wang X, et al. Breakdown of the Born-Oppenheimer Approximation in the  $F+o\text{-D}_2 \rightarrow DF+D$  Reaction[J]. Science: 2007, 317: 1061-1064.
  - 99 Parandekar P V, Tully J C. Mixed quantum-classical equilibrium[J]. The Journal of chemical physics: 2005, 122: 094102.
  - 100 Schmidt J, Parandekar P V, Tully J C. Mixed quantum-classical equilibrium: Surface hopping[J]. The Journal of chemical physics: 2008, 129: 044104.
  - 101 Parandekar P V, Tully J C. Detailed balance in Ehrenfest mixed quantum-classical dynamics[J]. Journal of chemical theory and computation: 2006, 2: 229-235.
  - 102 Roy S, Shenvi N, Tully J C. Dynamics of open-shell species at metal surfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry C: 2009, 113: 16311-16320.
  - 103 Andrade X, Alberdi-Rodriguez J, Strubbe D A, et al. Time-dependent density-functional theory in massively parallel computer architectures: the octopus project[J]. Journal of Physics: Condensed Matter: 2012, 24: 233202.
  - 104 Noda M, Sato S A, Hirokawa Y, et al. SALMON: Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience[J]. Computer Physics Communications: 2019, 235: 356-365.
  - 105 Sugino O, Miyamoto Y. Density-functional approach to electron dynamics: Stable simulation under a self-consistent field[J]. Physical Review B: 1999, 59: 2579.
  - 106 Dewhurst K, Sharma S, Nordstrom L, et al. The elk FP-LAPW code[J]. ELK, <http://elk.sourceforge.net>: 2016.
  - 107 Meng S, Kaxiras E. Real-time, local basis-set implementation of time-dependent density functional theory for excited state dynamics simulations[J]. The Journal of chemical physics: 2008, 129: 054110.

- 
- 108 Ma W, Zhang J, Yan L, et al. Recent progresses in real-time local-basis implementation of time dependent density functional theory for electron–nucleus dynamics[J]. Computational Materials Science: 2016, 112: 478-486.
- 109 Lian C, Hu S-Q, Guan M-X, et al. Momentum-resolved TDDFT algorithm in atomic basis for real time tracking of electronic excitation[J]. The Journal of chemical physics: 2018, 149: 154104.
- 110 Soler J M, Artacho E, Gale J D, et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation[J]. Journal of Physics: Condensed Matter: 2002, 14: 2745.
- 111 Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>[J]. Nano Letters: 2010, 10: 1271-1275.
- 112 Mak K F, He K, Lee C, et al. Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub>[J]. Nature materials: 2013, 12: 207-211.
- 113 Mak K F, McGill K L, Park J, et al. The valley Hall effect in MoS<sub>2</sub> transistors[J]. Science: 2014, 344: 1489-1492.
- 114 Xu X, Yao W, Xiao D, et al. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides[J]. Nature Physics: 2014, 10: 343.
- 115 Desai S B, Seol G, Kang J S, et al. Strain-induced indirect to direct bandgap transition in multilayer WSe<sub>2</sub>[J]. Nano Lett: 2014, 14: 4592-4597.
- 116 Dong L, Namburu R R, O'Regan T P, et al. Theoretical study on strain-induced variations in electronic properties of monolayer MoS<sub>2</sub>[J]. Journal of Materials Science: 2014, 49: 6762-6771.
- 117 Yun W S, Han S W, Hong S C, et al. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors ( $M=Mo, W$ ;  $X=S, Se, Te$ )[J]. Physical Review B: 2012, 85: 033305.
- 118 Feng J, Qian X, Huang C-W, et al. Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel[J]. Nature Photonics: 2012, 6: 866.
- 119 Becker P, Fragnito H, Cruz C B, et al. Femtosecond photon echoes from band-to-band transitions in GaAs[J]. Physical Review Letters: 1988, 61: 1647.

- 120 Floss I, Lemell C, Wachter G, et al. Ab initio multiscale simulation of high-order harmonic generation in solids[J]. *Physical Review A*: 2018, 97: 011401.
- 121 Kim I J, Kim C M, Kim H T, et al. Highly Efficient High-Harmonic Generation in an Orthogonally Polarized Two-Color Laser Field[J]. *Physical Review Letters*: 2005, 94: 243901.
- 122 Zeng Z, Cheng Y, Song X, et al. Generation of an Extreme Ultraviolet Supercontinuum in a Two-Color Laser Field[J]. *Physical Review Letters*: 2007, 98: 203901.
- 123 Frolov M, Manakov N, Minina A, et al. Control of Harmonic Generation by the Time Delay Between Two-Color, Bircircular Few-Cycle Mid-IR Laser Pulses[J]. *Physical Review Letters*: 2018, 120: 263203.
- 124 Edwards M R, Platonenko V T, Mikhailova J M. Enhanced attosecond bursts of relativistic high-order harmonics driven by two-color fields[J]. *Optics Letters*: 2014, 39: 6823-6826.
- 125 Yeung M, Rykovanov S, Bierbach J, et al. Experimental observation of attosecond control over relativistic electron bunches with two-colour fields[J]. *Nature Photonics*: 2017, 11: 32-35.
- 126 Shirai H, Kumaki F, Nomura Y, et al. High-harmonic generation in solids driven by subcycle midinfrared pulses from two-color filamentation[J]. *Optics Letters*: 2018, 43: 2094-2097.
- 127 Peng D, Pi L-W, Frolov M V, et al. Enhancing high-order-harmonic generation by time delays between two-color, few-cycle pulses[J]. *Physical Review A*: 2017, 95: 033413.
- 128 Li J-B, Zhang X, Yue S-J, et al. Enhancement of the second plateau in solid high-order harmonic spectra by the two-color fields[J]. *Optics Express*: 2017, 25: 18603.
- 129 Tancogne-Dejean N, Rubio A. Atomic-like high-harmonic generation from two-dimensional materials[J]. *Science Advances*: 2018, 4: eaao5207.
- 130 Le Breton G, Rubio A, Tancogne-Dejean N. High-harmonic generation from few-layer hexagonal boron nitride: Evolution from monolayer to bulk response[J]. *Physical Review B*: 2018, 98: 165308.
- 131 Tong X-M, Chu S-I. Probing the spectral and temporal structures of high-order harmonic generation in intense laser pulses[J]. *Physical Review A*: 2000, 61: 021802.

- 
- 132 Mücke O D. Isolated high-order harmonics pulse from two-color-driven Bloch oscillations in bulk semiconductors[J]. *Physical Review B*: 2011, 84: 081202.
- 133 Garg M, Zhan M, Luu T T, et al. Multi-petahertz electronic metrology[J]. *Nature*: 2016, 538: 359.
- 134 Du T-Y, Bian X-B. Quasi-classical analysis of the dynamics of the high-order harmonic generation from solids[J]. *Optics Express*: 2017, 25: 151-158.
- 135 Ndabashimiye G, Ghimire S, Wu M, et al. Solid-state harmonics beyond the atomic limit[J]. *Nature*: 2016, 534: 520-523.
- 136 Liu X, Zhu X, Zhang X, et al. Wavelength scaling of the cutoff energy in the solid high harmonic generation[J]. *Optics Express*: 2017, 25: 29216-29224.
- 137 Li L, Lan P, Zhu X, et al. Reciprocal-Space-Trajectory Perspective on High-Harmonic Generation in Solids[J]. *Physical Review Letters*: 2019, 122: 193901.
- 138 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*: 1991, 354: 56-58.
- 139 Ma W, Song L, Yang R, et al. Directly synthesized strong, highly conducting, transparent single-walled carbon nanotube films[J]. *Nano Letters*: 2007, 7: 2307-2311.
- 140 Dresselhaus G, Riichiro S. Physical properties of carbon nanotubes[M]. World scientific, 1998.
- 141 Reich S, Thomsen C, Maultzsch J. Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties[M]. John Wiley & Sons, 2008.
- 142 Yakobson B I, Avouris P. *Carbon nanotubes*. 287-327 (Springer, 2001).
- 143 Ichida M, Mizuno S, Kataura H, et al. Anisotropic optical properties of mechanically aligned single-walled carbon nanotubes in polymer[J]. *Applied Physics A*: 2004, 78: 1117-1120.
- 144 Matsunaga R, Matsuda K, Kanemitsu Y. Evidence for dark excitons in a single carbon nanotube due to the Aharonov-Bohm effect[J]. *Physical Review Letters*: 2008, 101: 147404.
- 145 Zhang J, Xi N, Chan H, et al. *Electro-Optical and Infrared Systems: Technology and Applications III*. 63950A (International Society for Optics and Photonics).
- 146 Zhao J, Buldum A, Han J, et al. First-principles study of Li-intercalated carbon nanotube ropes[J]. *Physical Review Letters*: 2000, 85: 1706.

- 147 Ren J, Musyoka N M, Langmi H W, et al. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*: 2017, 42: 289-311.
- 148 De Giovannini U, Larsen A H, Rubio A. Modeling electron dynamics coupled to continuum states in finite volumes with absorbing boundaries[J]. *The European Physical Journal B*: 2015, 88: 56.
- 149 Wopperer P, De Giovannini U, Rubio A. Efficient and accurate modeling of electron photoemission in nanostructures with TDDFT[J]. *The European Physical Journal B*: 2017, 90: 51.
- 150 Wang W, Yang W, Li Z. Field Electron Emission Images Far Away from a Semi-Infinitely Long Emitter: A Multi-Scale Simulation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*: 2018.
- 151 Jiang J, Saito R, Grüneis A, et al. Optical absorption matrix elements in single-wall carbon nanotubes[J]. *Carbon*: 2004, 42: 3169-3176.
- 152 Haroz E H, Duque J G, Lu B Y, et al. Unique origin of colors of armchair carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*: 2012, 134: 4461-4464.
- 153 Nanot S, Haroz E H, Kim J H, et al. Optoelectronic properties of single-wall carbon nanotubes[J]. *Adv Mater*: 2012, 24: 4977-4994.
- 154 Oshima C, Mastuda K, Kona T, et al. Young's interference of electrons in field emission patterns[J]. *Physical Review Letters*: 2002, 88: 038301.
- 155 Khazaei M, Farajian A A, Kawazoe Y. Field emission patterns from first-principles electronic structures: application to pristine and cesium-doped carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*: 2005, 95: 177602.
- 156 Khazaei M, Dean K A, Farajian A A, et al. Field emission signature of pentagons at carbon nanotube caps[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*: 2007, 111: 6690-6693.
- 157 Driscoll J A, Varga K. Time-dependent density-functional study of field emission from tipped carbon nanotubes[J]. *Physical Review B*: 2009, 80: 245431.
- 158 Dean K A, Burgin T P, Chalamala B R. Evaporation of carbon nanotubes during electron field emission[J]. *Applied Physics Letters*: 2001, 79: 1873-1875.

- 
- 159 Lee S B, Kim S, Ihm J. First-principles dynamic simulations of field emission from carbon nanotubes on gold substrate[J]. Physical Review B: 2007, 75.
- 160 Han S, Lee M H, Ihm J. Dynamical simulation of field emission in nanostructures[J]. Physical Review B: 2002, 65: 085405.
- 161 Klitzing K v, Dorda G, Pepper M. New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance[J]. Physical Review Letters: 1980, 45: 494-497.
- 162 Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: Topological insulators[J]. Reviews of Modern Physics: 2010, 82: 3045-3067.
- 163 Qi X-L, Zhang S-C. Topological insulators and superconductors[J]. Reviews of Modern Physics: 2011, 83: 1057-1110.
- 164 Fu L. Topological crystalline insulators[J]. Physical Review Letters: 2011, 106: 106802.
- 165 Wieder B J, Bradlyn B, Wang Z, et al. Wallpaper fermions and the nonsymmorphic Dirac insulator[J]. Science: 2018, 361: 246-251.
- 166 Weng H, Fang C, Fang Z, et al. Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides[J]. Physical Review X: 2015, 5: 011029.
- 167 Lv B Q, Weng H M, Fu B B, et al. Experimental Discovery of Weyl Semimetal TaAs[J]. Physical Review X: 2015, 5: 031013.
- 168 Huang S M, Xu S Y, Belopolski I, et al. A Weyl Fermion semimetal with surface Fermi arcs in the transition metal monopnictide TaAs class[J]. Nat Commun: 2015, 6: 7373.
- 169 Wan X, Turner A M, Vishwanath A, et al. Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates[J]. Physical Review B: 2011, 83: 205101.
- 170 Chiu C-K, Teo J C Y, Schnyder A P, et al. Classification of topological quantum matter with symmetries[J]. Reviews of Modern Physics: 2016, 88: 035005.
- 171 Zhang T, Jiang Y, Song Z, et al. Catalogue of topological electronic materials[J]. Nature: 2019, 566: 475-479.
- 172 Vergniory M, Elcoro L, Felser C, et al. A complete catalogue of high-quality topological

- materials[J]. Nature: 2019, 566: 480-485.
- 173 Tang F, Po H C, Vishwanath A, et al. Comprehensive search for topological materials using symmetry indicators[J]. Nature: 2019, 566: 486-489.
- 174 Wang Z, Weng H, Wu Q, et al. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ [J]. Physical Review B: 2013, 88: 125427.
- 175 Xu S-Y, Liu C, Kushwaha S K, et al. Observation of Fermi arc surface states in a topological metal[J]. Science: 2015, 347: 294-298.
- 176 Borisenko S, Gibson Q, Evtushinsky D, et al. Experimental realization of a three-dimensional Dirac semimetal[J]. Physical Review Letters: 2014, 113: 027603.
- 177 Young S M, Zaheer S, Teo J C, et al. Dirac semimetal in three dimensions[J]. Physical Review Letters: 2012, 108: 140405.
- 178 Xu S-Y, Belopolski I, Alidoust N, et al. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs[J]. Science: 2015, 349: 613-617.
- 179 Jia S, Xu S Y, Hasan M Z. Weyl semimetals, Fermi arcs and chiral anomalies[J]. Nat Mater: 2016, 15: 1140-1144.
- 180 Armitage N P, Mele E J, Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids[J]. Reviews of Modern Physics: 2018, 90: 015001.
- 181 Wang Z, Gresch D, Soluyanov A A, et al.  $\text{MoTe}_2$ : A Type-II Weyl Topological Metal[J]. Physical Review Letters: 2016, 117: 056805.
- 182 Burkov A, Hook M, Balents L. Topological nodal semimetals[J]. Physical Review B: 2011, 84: 235126.
- 183 Chiu C-K, Schnyder A P. Classification of reflection-symmetry-protected topological semimetals and nodal superconductors[J]. Physical Review B: 2014, 90: 205136.
- 184 Weng H, Liang Y, Xu Q, et al. Topological node-line semimetal in three-dimensional graphene networks[J]. Physical Review B: 2015, 92: 045108.
- 185 Berry M V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes[J]. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences: 1984, 392: 45-57.
- 186 Weyl H. Elektron und gravitation. I[J]. Zeitschrift fur Physik: 1929, 56: 330-352.

- 
- 187 Xu G, Weng H, Wang Z, et al. Chern semimetal and the quantized anomalous Hall effect in  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ [J]. *Physical Review Letters*: 2011, 107: 186806.
- 188 Wang Q, Xu Y, Lou R, et al. Large intrinsic anomalous Hall effect in half-metallic ferromagnet  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  with magnetic Weyl fermions[J]. *Nature Communications*: 2018, 9: 3681.
- 189 Liu E, Sun Y, Kumar N, et al. Giant anomalous Hall effect in a ferromagnetic kagome-lattice semimetal[J]. *Nature Physics*: 2018, 14: 1125-1131.
- 190 Liu D, Liang A, Liu E, et al. Magnetic Weyl semimetal phase in a Kagomé crystal[J]. *Science*: 2019, 365: 1282-1285.
- 191 Weng H, Dai X, Fang Z. Topological semimetals predicted from first-principles calculations[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*: 2016, 28: 303001.
- 192 Nielsen H B, Ninomiya M. The Adler-Bell-Jackiw anomaly and Weyl fermions in a crystal[J]. *Physics Letters B*: 1983, 130: 389-396.
- 193 Huang X, Zhao L, Long Y, et al. Observation of the chiral-anomaly-induced negative magnetoresistance in 3D Weyl semimetal TaAs[J]. *Physical Review X*: 2015, 5: 031023.
- 194 Hasan M Z, Xu S-Y, Belopolski I, et al. Discovery of Weyl fermion semimetals and topological Fermi arc states[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*: 2017, 8: 289-309.
- 195 Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z, et al. Type-II Weyl semimetals[J]. *Nature*: 2015, 527: 495-498.
- 196 Tamai A, Wu Q S, Cucchi I, et al. Fermi Arcs and Their Topological Character in the Candidate Type-II Weyl Semimetal  $\text{MoTe}_2$ [J]. *Physical Review X*: 2016, 6.
- 197 Lin C L, Arafune R, Liu R Y, et al. Visualizing Type-II Weyl Points in Tungsten Ditelluride by Quasiparticle Interference[J]. *ACS Nano*: 2017, 11: 11459-11465.
- 198 Huang L, McCormick T M, Ochi M, et al. Spectroscopic evidence for a type II Weyl semimetallic state in  $\text{MoTe}_2$ [J]. *Nat Mater*: 2016, 15: 1155-1160.
- 199 Haubold E, Koepernik K, Efremov D, et al. Experimental realization of type-II Weyl state in noncentrosymmetric  $\text{TaIrTe}_4$ [J]. *Physical Review B*: 2017, 95.

- 200 Bradlyn B, Cano J, Wang Z, et al. Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals[J]. Science: 2016, 353: aaf5037.
- 201 Son D, Spivak B. Chiral anomaly and classical negative magnetoresistance of Weyl metals[J]. Physical Review B: 2013, 88: 104412.
- 202 Potter A C, Kimchi I, Vishwanath A. Quantum oscillations from surface Fermi arcs in Weyl and Dirac semimetals[J]. Nature Communications: 2014, 5: 1-6.
- 203 Xiao D, Chang M-C, Niu Q. Berry phase effects on electronic properties[J]. Reviews of Modern Physics: 2010, 82: 1959.
- 204 Li Z, Jin Y-Q, Tohyama T, et al. Second harmonic generation in the Weyl semimetal TaAs from a quantum kinetic equation[J]. Physical Review B: 2018, 97: 085201.
- 205 Du Z Z, Wang C M, Lu H Z, et al. Band Signatures for Strong Nonlinear Hall Effect in Bilayer WTe<sub>2</sub>[J]. Physical Review Letters: 2018, 121: 266601.
- 206 Chan C K, Lee P A, Burch K S, et al. When Chiral Photons Meet Chiral Fermions: Photoinduced Anomalous Hall Effects in Weyl Semimetals[J]. Physical Review Letters: 2016, 116: 026805.
- 207 Sodemann I, Fu L. Quantum Nonlinear Hall Effect Induced by Berry Curvature Dipole in Time-Reversal Invariant Materials[J]. Physical Review Letters: 2015, 115: 216806.
- 208 Osterhoudt G B, Diebel L K, Gray M J, et al. Colossal mid-infrared bulk photovoltaic effect in a type-I Weyl semimetal[J]. Nat Mater: 2019, 18: 471-475.
- 209 Ma J, Gu Q, Liu Y, et al. Nonlinear photoresponse of type-II Weyl semimetals[J]. Nat Mater: 2019, 18: 476-481.
- 210 Zhang Y, Ishizuka H, van den Brink J, et al. Photogalvanic effect in Weyl semimetals from first principles[J]. Physical Review B: 2018, 97: 241118(R).
- 211 Cook A M, B M F, de Juan F, et al. Design principles for shift current photovoltaics[J]. Nat Commun: 2017, 8: 14176.
- 212 Sie E J, Nyby C M, Pemmaraju C, et al. An ultrafast symmetry switch in a Weyl semimetal[J]. Nature: 2019, 565: 61.
- 213 Zhang M Y, Wang Z X, Li Y N, et al. Light-Induced Subpicosecond Lattice Symmetry

- Switch in MoTe<sub>2</sub>[J]. Physical Review X: 2019, 9: 021036.
- 214 Tan L Z, Zheng F, Young S M, et al. Shift current bulk photovoltaic effect in polar materials—hybrid and oxide perovskites and beyond[J]. Npj Computational Materials: 2016, 2: 16026.
- 215 Sipe J, Shkrebtii A. Second-order optical response in semiconductors[J]. Physical Review B: 2000, 61: 5337.
- 216 Ibañez-Azpiroz J, Tsirkin S S, Souza I. Ab initio calculation of the shift photocurrent by Wannier interpolation[J]. Physical Review B: 2018, 97: 245143.
- 217 Ma Q, Xu S-Y, Chan C-K, et al. Direct optical detection of Weyl fermion chirality in a topological semimetal[J]. Nature Physics: 2017, 13: 842-847.
- 218 Yu R, Weng H, Fang Z, et al. Determining the chirality of Weyl fermions from circular dichroism spectra in time-dependent angle-resolved photoemission[J]. Physical Review B: 2016, 93: 205133.
- 219 de Juan F, Grushin A G, Morimoto T, et al. Quantized circular photogalvanic effect in Weyl semimetals[J]. Nat Commun: 2017, 8: 15995.
- 220 Chan C-K, Lindner N H, Refael G, et al. Photocurrents in Weyl semimetals[J]. Physical Review B: 2017, 95: 041104(R).
- 221 Duerloo K-A N, Reed E J. Structural phase transitions by design in monolayer alloys[J]. ACS Nano: 2016, 10: 289-297.
- 222 Li Y, Duerloo K-A N, Wauson K, et al. Structural semiconductor-to-semimetal phase transition in two-dimensional materials induced by electrostatic gating[J]. Nature Communications: 2016, 7: 1-8.
- 223 Cho S, Kim S, Kim J H, et al. Phase patterning for ohmic homojunction contact in MoTe<sub>2</sub>[J]. Science: 2015, 349: 625-628.
- 224 Kolobov A V, Fons P, Tominaga J. Electronic excitation-induced semiconductor-to-metal transition in monolayer MoTe<sub>2</sub>[J]. Physical Review B: 2016, 94.
- 225 Qian X, Liu J, Fu L, et al. Quantum spin Hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. Science: 2014, 346: 1344-1347.

- 226 Kim H-J, Kang S-H, Hamada I, et al. Origins of the structural phase transitions in  $\text{MoTe}_2$  and  $\text{WTe}_2$ [J]. Physical Review B: 2017, 95: 180101(R).
- 227 Zhang K, Bao C, Gu Q, et al. Raman signatures of inversion symmetry breaking and structural phase transition in type-II Weyl semimetal  $\text{MoTe}_2$ [J]. Nature Communications: 2016, 7: 13552.
- 228 Chen S Y, Goldstein T, Venkataraman D, et al. Activation of New Raman Modes by Inversion Symmetry Breaking in Type II Weyl Semimetal Candidate  $\text{T}'\text{-MoTe}_2$ [J]. Nano Lett: 2016, 16: 5852-5860.
- 229 Burkov A A, Balents L. Weyl semimetal in a topological insulator multilayer[J]. Physical Review Letters: 2011, 107: 127205.
- 230 Bansil A, Lin H, Das T. Colloquium: Topological band theory[J]. Reviews of Modern Physics: 2016, 88: 021004.

## 致 谢

物理所五年的博士生活，是我一段美好而宝贵的记忆。这里不仅见证了我收获的喜悦，也记录了我遇到困难挫折时的沮丧和迷茫。对我而言，攻读博士学位不仅仅是一次学历的提升，更重要的，它让我变得愈加坚韧，让我明白只要心之所向，便能一往无前。这些年的学习生活中，我的点滴成长和进步都离不开师长、朋友和家人的支持和帮助。在此论文完成之际，我向所有陪伴我走过这段人生之路的人表示衷心的感谢。

首先要感谢我的导师孟胜研究员。孟老师渊博的学识，敏锐的科研直觉，孜孜不倦废寝忘食的工作态度无一不让我敬佩。不仅如此，孟老师努力营造自由严谨的学术氛围，并能因材施教，让我可以在工作中发挥自己的特长并逐渐建立起对科研的信心。我在孟老师身上学到的不仅仅是如何进行科学研究的技能，更是为人处世的智慧，这必将深深影响着我，使我终身受益。

感谢国家纳米中心戴庆老师，李驰老师，陈科同学。北京大学刘开辉老师，梁晶同学，洪浩师兄。清华大学马旭村老师，宋灿立老师，韩厦师姐等在实验合作工作中的帮助。与你们的合作，让我了解到实验工作者所关心的物理问题与思维方式，拓宽了我的科研视野，带给我诸多启发。

感谢我们组的孙家涛老师、刘淼老师、张萃老师。几位老师在各自的研究领域里都经验丰富，建树颇丰，与你们的讨论让我意识到全方面看待事物的重要性，原来往往换个角度思考问题就能豁然开朗。感谢臧龙菊老师、李秋虹老师在行政，财务报销等事务上的支持。

感谢严蕾、付会霞师姐，廉超、张进、程才、刘行师兄对我科研工作的帮助。几位师兄师姐陆续教会我各种计算技巧，这为我之后的工作奠定了非常好的基础。感谢孔龙娟，胡史奇，张圣杰，赵惠，游佩桅，刘新豹，张一民，王慧敏几位同学的爱与陪伴，和你们一起在 M703 度过的日子会成为我最美好的回忆。感谢贾华显、陈大强师弟在计算集群及软件安装上的帮助。还有孟利楠师姐，徐纪玉师兄，申钰田、宋晨晨、徐喆师妹，李轩熠、王恩、周辉、卢腾龙、赵儒冀、聂正

蔚、徐秋豪、喻泽、蔡光辉师弟，虽然我们的交集相对较少，但你们每个人都是我在博士生涯里不可或缺的伙伴。祝各位同学都能学有所成，收获科研的累累硕果。

感谢我的同窗好友兼知心闺蜜，李策，高艺璇，严曦。多年的陪伴，让我们结下深厚的友谊，谢谢你们一直分享自己的快乐，分担我的痛苦难过。让我们在未来的岁月见证彼此的成长，愿友谊之树长青。

衷心感谢哺育培养我的父母，我每一点的成长和进步都离不开你们的支持和鼓励。你们永远是我前进的动力，坚强的后盾，是你们给予我足够的安全感去追求我的梦想。

祝我所有爱的人身体健康，平安顺遂。

本论文完成于 2020 年 4 月，此时全人类正经历着与新型冠状病毒 COVID-19 的斗争。在这场无硝烟的战争中，我的祖国表现出一个大国应有的担当，作为中华儿女，我深深为此感到骄傲和自豪。衷心希望在未来我能为这个伟大的国家做出更大的贡献。

2020 年 4 月

关梦雪

## 作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

### 作者简历:

2011 年 09 月——2015 年 06 月, 在吉林大学物理学院获得学士学位。

2015 年 09 月——2020 年 06 月, 在中国科学院物理研究所攻读博士学位。

### 获奖情况:

2016 年 12 月, 中国科学院大学“三好学生”;

2017 年 12 月, 中国科学院物理研究所“所长奖学金”表彰奖;

2018 年 12 月, 中国科学院大学“三好学生”;

2018 年 12 月, 中国科学院物理研究所“所长奖学金”表彰奖;

2019 年 12 月, 中国科学院物理研究所“所长奖学金”特优奖;

### 已发表(或正式接受)的学术论文:

- 1 **Guan M-X**, Lian C, Hu S-Q, et al. Cooperative evolution of intraband and interband excitations for high-harmonic generation in strained MoS<sub>2</sub>[J]. Physical Review B: 2019, 99: 184306.
- 2 **Guan M-X**, Hu S-Q, Zhao H, et al. Toward attosecond control of electron dynamics in two-dimensional materials[J]. Applied Physics Letters: 2020, 116: 043101.
- 3 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: 2018, 67: 120201-120201.
- 4 Li C<sup>+</sup>, Chen K<sup>+</sup>, **Guan M-X**<sup>+</sup> (co-first authorship), et al. Extreme nonlinear strong-field photoemission from carbon nanotubes[J]. Nature Communications: 2019, 10: 4891.
- 5 Zhang J<sup>+</sup>, Lian C<sup>+</sup>, **Guan M-X**<sup>+</sup> (co-first authorship), et al. Photoexcitation Induced Quantum Dynamics of Charge Density Wave and Emergence of a Collective Mode in 1T-TaS<sub>2</sub>[J]. Nano Letters: 2019, 19: 6027-6034.

- 6 Lian C<sup>†</sup>, **Guan M-X**<sup>†</sup> (co-first authorship), Hu S-Q, et al. Photoexcitation in Solids: First-Principles Quantum Simulations by Real-Time TDDFT[J]. Adv. Theory. Simul.: 2018, 1: 1800055.
- 7 Zhang J, **Guan M-X**, Lischner J, et al. Coexistence of Different Charge-Transfer Mechanisms in the Hot-Carrier Dynamics of Hybrid Plasmonic Nanomaterials[J]. Nano Letters: 2019, 19: 3187-3193.
- 8 Lian C, Zhang S J, Hu S-Q, **Guan M-X**, Meng S. Ultrafast charge ordering by self-amplified exciton-phonon dynamics in TiSe<sub>2</sub>[J]. Nat Commun: 2020, 11: 43.
- 9 Yan L, **Guan M-X**, Meng S. Plasmon-induced nonlinear response of silver atomic chains[J]. Nanoscale: 2018, 10: 8600-8605.
- 10 Lian C, Hu S-Q, **Guan M-X**, et al. Momentum-resolved TDDFT algorithm in atomic basis for real time tracking of electronic excitation[J]. The Journal of chemical physics: 2018, 149: 154104.
- 11 Bonafé F P, Aradi B, **Guan M-X**, et al. Plasmon-driven sub-picosecond breathing of metal nanoparticles[J]. Nanoscale: 2017, 9: 12391-12397.