

专题: 超快原子分子谱学仪器与测量方法

阿秒瞬态吸收光谱: 揭示电子动力学的超快光学探针*

张一晨¹⁾²⁾ 丁南南¹⁾ 李加林^{1)2)†} 付玉喜^{1)2)‡}

1) (中国科学院西安光学精密机械研究所, 超快光科学与技术全国重点实验室, 阿秒科学与技术研究中心, 西安 710119)

2) (中国科学院大学光电学院, 北京 100049)

(2025年4月24日收到; 2025年5月13日收到修改稿)

阿秒瞬态吸收光谱是一种全光学泵浦-探测光谱技术. 该技术利用阿秒脉冲(极紫外至软 X 射线区间)激发或探测应用体系, 实时追踪电子跃迁、量子态演化及能量传递等过程, 为揭示电子和核相关超快动力学机制提供了前沿研究手段. 其核心优势在于: 1) 同时具备超快时间(亚飞秒级)和精细光谱(meV 级)分辨能力; 2) 宽谱阿秒脉冲同时激发多个量子态, 实现多能级并行探测; 3) 内壳层-价态跃迁的元素与位点特异性, 使其能够解析电荷转移、自旋态变化及局域结构演化. 目前, 阿秒瞬态吸收光谱已在原子分子物理、电子相干动力学及强场物理等研究领域取得重要突破. 本文系统地阐述了阿秒瞬态吸收光谱的技术原理, 重点分析其在气相和凝聚相体系的应用进展, 展望其在超快物理化学和量子材料等领域的应用前景. 同时, 针对阿秒激光发展趋势和探测技术特点, 探讨了阿秒瞬态吸收光谱技术未来发展方向.

关键词: 阿秒瞬态吸收光谱, 电子动力学, 阿秒脉冲**PACS:** 33.20.Xx, 32.80.-t, 42.65.Re, 78.47.jb**DOI:** 10.7498/aps.74.20250546**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250546

1 引言

在微观物质体系中, 传统基础学科之间的界限较为模糊. 物理、化学、生物和材料等学科通过原子、分子以及纳米结构中的电子动力学实现了紧密关联. 例如, 原子内部的电子跃迁会引发特征的电磁辐射; 分子轨道中电子的重排与分布变化直接影响化学键的形成与断裂, 决定了分子活性与化学反应路径; 生物大分子中电子的超快迁移构成了生物信息传递的物理基础, 调控着生命系统的化学组成与功能演化; 纳米电子器件中, 电流的高速切换决定了信息处理速率. 虽然量子理论和激光光谱技术已取得突破性进展, 但人们对原子尺度电子动力学的认知仍存在诸多不足. 由于电子能级自 eV 至 keV

的能量间隔对应着阿秒($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$)量级的时间尺度, 因此, 要实现电子在原子内部、分子轨道或固体能带中运动过程的精确测量, 需要达到阿秒量级的时间分辨率.

当前, 针对电子运动的探测技术主要包含光电子飞行时间能谱^[1,2]、角分辨光电子能谱^[3]、速度成像谱^[4]、冷靶反冲离子动量成像^[5]、以及阿秒瞬态吸收光谱(attosecond transient absorption spectroscopy, ATAS)^[6]等. 与电子或离子动量/能量谱技术相比, 作为全光学泵浦探测手段的 ATAS 技术, 不仅具有高数据采集效率, 同时还具备高时间(亚飞秒级)和高光谱(meV 级)分辨率的优势. 其技术特点表现为: 1) 阿秒脉冲的光子能量通常位于极紫外(extreme-ultraviolet, XUV)至软 X 射线区域, 能够诱导电子跃迁至高激发的里德伯态或引

* 中国科学院基础研究领域青年团队(批准号: J23-117-III)、陕西省自然科学基金(批准号: 2024JC-DXWT-03)和西安光机所基础科研部(批准号: E25126Z1)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lijialin@opt.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: fuyuxi@opt.ac.cn

发内壳层/价态电子电离, 通过监测这些过程中吸收光谱的变化, 实现对电子动力学过程的实时跟踪; 2) ATAS 一般对应于宽能级间隔的电子跃迁过程, 不仅简化了光谱解析, 同时也提升了信号清晰度; 3) 孤立阿秒脉冲具有宽连续谱特征, 可同时激发多个量子态, 为研究多个吸收特征与泵浦-探测延迟之间的关系提供了可能; 4) ATAS 主要探测电子从内壳层到价态的跃迁, 因此具有元素特异性和位点特异性, 未占据价态轨道周围化学环境的微小变化会引起电子态的细微改变, 并灵敏反映在核-价吸收信号上, 使 ATAS 具备解析电荷态、自旋态和结构信息的能力。

自 2010 年 Goulielmakis 等^[7]首次观测到氦原子的电子相干性以来, ATAS 技术已在多个研究领域取得重要进展, 其应用范围从稀有气体原子和多原子分子扩展到金属、电介质、半导体等材料体系, 展现出广阔的应用前景. 本综述系统梳理了 ATAS 技术的发展现状, 主要内容包含三个部分: 1) ATAS 实验技术与理论计算模型的介绍, 2) ATAS 在气相和凝聚相体系中的研究进展及其应用前景, 以及 3) 对 ATAS 技术瓶颈与发展前景的探讨. 与已有综述文献相比^[6,8-11], 本文着重讨论了 ATAS 的技术特点, 分析了其在气相和凝聚相领域的研究进展, 并概述了其前沿发展方向和面临的技术挑战。

2 ATAS 技术原理

作为一种泵浦-探测技术, ATAS 通过测量体系对阿秒脉冲光吸收度的变化来研究超快动力学。

该技术通过调控泵浦脉冲 (通常为飞秒驱动激光) 与探测脉冲 (通常为阿秒脉冲) 之间的时间延迟 τ , 测量瞬态吸收光谱, 获取体系量子态布居演化、相干效应及能量传递过程等动态信息。

2.1 实验技术

ATAS 的实验技术包括孤立阿秒脉冲产生、样品吸收和吸收光谱测量三个模块. 典型的实验装置如图 1 所示, 图中红线代表少周期飞秒驱动脉冲光, 蓝紫线代表产生的阿秒脉冲光. 少周期飞秒驱动光经分束镜分为两路, 一路产生阿秒脉冲, 一路经过时间延迟与阿秒脉冲合束入射至样品上进行泵浦探测, 最后由电荷耦合器件 (charge-coupled device, CCD) 相机实时监测并采集样品的透射或反射光谱, 传输至电脑上, 进行数据分析. 需要注意的是, 由于阿秒光子能量通常处于 XUV 至软 X 射线区间, 其极易被空气吸收, 因此相关实验需在高真空环境 (一般优于 10^{-6} mbar (1 mbar = 100 Pa)) 下进行。

2001 年, 奥地利维也纳技术大学的 Hentschel 及其同事^[12]成功在实验上获得了 650 as 的孤立阿秒脉冲, 自此阿秒脉冲的产生技术持续发展并日趋成熟. 目前产生孤立阿秒脉冲的主要技术包括 HHG^[12]、X 射线自由电子激光器^[13]、光场合成^[14]等. 其中基于气体的 HHG 技术因其易于操作、阿秒光源指标均衡等已成为应用最广泛的技术方案之一. 气体 HHG 的物理机制可通过半经典的三步模型 (隧穿电离、加速和复合) 来解释^[15]. 实验上利用少周期飞秒驱动光与稀有气体相互作用, 一般

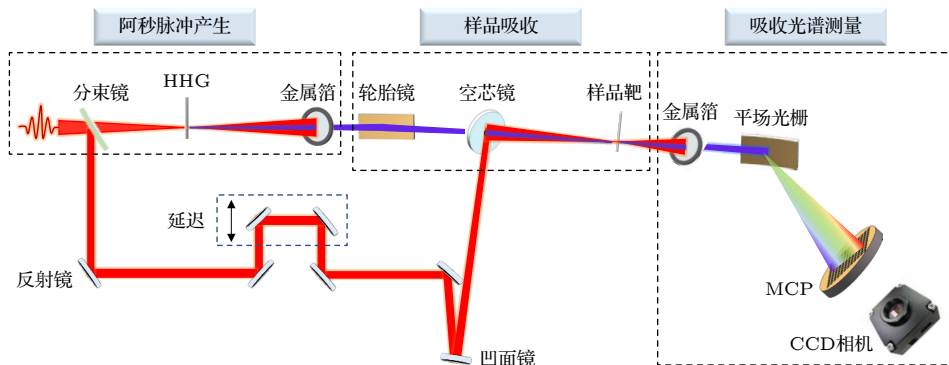


图 1 ATAS 实验装置示意图 (HHG, 高次谐波产生; MCP, 微通道板). 其中, 金属箔 (铝箔、铜箔、铅箔等, 根据探测的光谱范围选择) 用于阻挡驱动光; 轮胎镜用于将阿秒脉冲聚焦到样品靶上; 空芯镜用于将飞秒光与阿秒脉冲合束

Fig. 1. Schematic of the ATAS setup (HHG, high-order harmonic generation; MCP, microchannel plate). Metal foils (e.g., aluminum, indium, or zirconium, chosen by spectral range) block the driving light. A toroidal mirror focuses the attosecond pulses onto the sample, and a hole mirror combines the femtosecond beam with the attosecond pulses.

获得的是持续时间为飞秒量级的阿秒脉冲串, 通过从脉冲串中选通分离, 获得孤立的阿秒脉冲, 其核心原理是限制高次谐波使其仅在驱动光的半个光周期内发射. 常用的选通技术包括电离选通、振幅选通和偏振选通等. 最近, 国防科技大学的赵增秀教授团队^[16]基于近红外光场通过提升选通技术获得了 51 as 的孤立阿秒脉冲, 刷新了国内最短阿秒脉冲纪录.

由于阿秒脉冲能量较低, 一般采用少周期飞秒驱动光配合阿秒脉冲实现泵浦探测. 阿秒脉冲和飞秒驱动光的时序控制方案有两种, 一种是将驱动光分成两路, 一路用来产生 HHG, 另一路通过延迟线调控后再与产生的阿秒脉冲合束. 如图 1 所示, 产生的阿秒脉冲与不同延迟时间的少周期飞秒脉冲合束至样品靶上, 与样品相互作用. 另一种方案是将驱动光与阿秒脉冲共线传输, 利用双组分同心球面镜(内镜镀多层膜反射阿秒脉冲光, 外镜镀银膜反射驱动光)来实现时间延迟^[7,17], 但由于驱动光参数难以调制且多层膜制备困难, 限制了该方案的应用.

如图 1 所示, 与样品相互作用后的阿秒脉冲经过平场凹面光栅衍射进入探测系统. 平场凹面光栅将入射光光谱分量会聚于焦平面上, 成像光谱直接采用 XUV CCD 探测器进行数据采集与记录, 但探测器靶面一般较小, 探测的光谱范围有限. 为了增大探测的光谱范围和强度, 实验上可采用 MCP 将光谱分量进行信号放大并记录在荧光屏上, 随后用可见光 CCD 相机对荧光屏上的荧光位置和强度进行成像. 但相比于 XUV CCD 直接采集光谱的方法, MCP-荧光屏可能会导致光谱分辨率降低, 实验中要综合考虑探测范围和光谱分辨率来选择探测器. 最后获得包含时间延迟 (τ)、光子能量 (ω) 与透射光强 (I) 的三维数据, 提取光吸收度变化的 ATAS 信号: $\Delta OD(\omega, \tau) = -\lg \frac{I_{\text{pump on}}(\omega, \tau)}{I_{\text{pump off}}(\omega)}$.

2.2 理论模型

理论上, 在中等强度(针对稀有气体: $10^{12} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$)的近红外 (near infrared, NIR) 光缀饰下, 通过计算单电子 (single active electron, SAE) 近似下的单原子响应可以获得吸收光谱. 根据文献报道^[18], 计算单光子吸收截面有三种方法, 即非厄米瑞利-薛定谔摄动理论、含时薛定谔方程 (time-dependent Schrödinger equation, TDSE) 投影法以及基

于原子响应的时频方法. 另外, Chen 等^[19]也报道了一种定性解释色散线型和能移的激光诱导相位简化模型. 当考虑 XUV 脉冲的传播效应时, 可使用 TDSE 与麦克斯韦波动方程 (Maxwell wave equation, MWE) 耦合 (TDSE-MWE) 的宏观方法; 对于电子之间有关联的复杂体系, SAE 近似不再适用, 此时可通过 Hartree-Fock 近似、组态相互作用、多体微扰理论或含时密度泛函理论等近似方法求解全电子 TDSE 来计算吸收截面; 而在能引起强场电离的 NIR 光强下, 则可采用 Santra 等^[20,21]报道的考虑自旋-轨道耦合的绝热强场电离理论进行计算.

这里以具有广泛适用性的基于原子响应的时频方法为例, 介绍 ATAS 的理论模型, 在此方法中, 首先定义响应函数 $\tilde{S}(\omega)$ ^[18,22], 以下公式均使用原子单位制:

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{\infty} \omega \tilde{S}(\omega) d\omega, \quad (1)$$

其中 ΔE 表示原子从光场中获得的总能量. $\tilde{S}(\omega)$ 需要求解含时 TDSE 计算, 在 SAE 近似和偶极近似下, 在施加沿 z 轴线偏振的外电场时, TDSE 表示为

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle = [\hat{H}_0 + \varepsilon(t, \tau) \hat{z}] |\psi\rangle, \quad (2)$$

其中 \hat{H} 为系统的总哈密顿量, \hat{H}_0 为系统的初始无外场哈密顿量, \hat{z} 是自由电子的位置算符, $\varepsilon(t, \tau)$ 是延迟为 τ 的阿秒脉冲和驱动光的双色电场. 由此推导出能量变化率:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \hat{z} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}. \quad (3)$$

将 \hat{z} 的期望值 $\langle \hat{z} \rangle$ 简写为 $z(t)$, 并通过 $z(t)$ 和 $\varepsilon(t)$ 的傅里叶变换 $\tilde{z}(\omega)$ 和 $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ 改写 ΔE 积分表达式, 由于 $\varepsilon(t)$ 是实数, $\tilde{\varepsilon}(-\omega) = \tilde{\varepsilon}^*(\omega)$, 故而:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{dt} dt = \int_{-\infty}^{\infty} z(t) \frac{\partial \varepsilon(t)}{\partial t} dt \\ &= - \int_0^{\infty} \omega 2\text{Im} [\tilde{z}(\omega) \tilde{\varepsilon}^*(\omega)] d\omega. \end{aligned} \quad (4)$$

由偶极矩 $\tilde{\mu}(\omega, \tau) = -\tilde{z}(\omega, \tau)$, 对比 (1) 式可得响应函数表达式:

$$\tilde{S}_+(\omega, \tau) = 2\text{Im} [\tilde{\mu}(\omega, \tau) \tilde{\varepsilon}^*(\omega, \tau)] \omega > 0, \quad (5)$$

其中 $\tilde{S}_+(\omega, \tau)$ 中的 + 下标表示只对正频率进行积分时对应的响应函数. 同时考虑正负频率, 可求得

单原子吸收截面 $\tilde{\sigma}(\omega)$:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{4\pi\alpha\omega\tilde{S}(\omega)}{|\tilde{\varepsilon}(\omega)|^2} = g4\pi\alpha\omega \operatorname{Im} \left[\frac{\tilde{\mu}(\omega)}{\tilde{\varepsilon}(\omega)} \right], \quad (6)$$

其中 α 为精细结构常数, g 为自由电子数目. 据 Chen 等^[19] 报道, 低密度样品下, 基于原子响应的时频方法与考虑 XUV 光传播的 TDSE-MWE 方法计算的吸收谱结果一致. 根据 Santra 等^[21] 理论验证, 用朗伯-比尔定律描述 XUV 光场的传播是近似成立的. 因此在稀薄气体下, 可采用朗伯-比尔定律计算吸光度 $A(\omega)$:

$$A(\omega) = -\ln \frac{I_{\text{out}}}{I_{\text{in}}} = \tilde{\sigma}(\omega) \text{NL} = g4\pi\alpha\omega \operatorname{Im} \left[\frac{\tilde{\mu}(\omega)}{\tilde{\varepsilon}(\omega)} \right] \text{NL}, \quad (7)$$

其中 NL 为气体密度-长度积. 由此, 只要计算出偶极矩谱 $\tilde{\mu}(\omega)$ 即可得到样品的吸收光谱. 由于矩阵元的形式, 很难直接从含时波函数中计算偶极矩, 一般通过加速度来计算偶极矩:

$$a(t) = \frac{dz^2}{dt} = - \left[\hat{H}, \left[\hat{H}, \hat{z} \right] \right]. \quad (8)$$

$\tilde{\mu}(\omega) = \tilde{a}(\omega)/\omega^2$, 计算 $\tilde{\mu}(\omega)$, 首先要求解 TDSE, SAE 近似下的 TDSE 通过有限差分法求解. 对于简单的分子体系 (能级数目有限), 也能将波函数进行基矢展开, 结合高阶 Runge-Kutta 方法进行简化求解.

3 ATAS 应用研究进展

如前文所述, ATAS 技术具有诸多优点, 其不同体系中的研究应用已经取得系统性进展. 例如, 研究者利用该技术实现了气相体系中光诱导态、Autler-Townes(AT) 分裂以及交流斯塔克 (AC Stark) 位移等现象的高精度观测, 深化了对电荷迁移机制和势能面锥形交叉动力学过程的理解^[23-25]. 而在凝聚相中, 研究者利用 ATAS 技术追踪了半导体材料中载流子激发态动力学演化过程^[26-29], 解析了相变材料和过渡金属中的电子关联作用等微观机制^[30,31]. 这些研究成果不仅建立了极端外场条件下物质超快响应模型, 更为新型光电材料与超快光开关的设计等应用前景奠定了坚实的基础.

3.1 ATAS 在气相体系中的应用

在 ATAS 的应用研究中, 调节驱动光与阿秒脉冲之间的相对时间延迟 τ (正延迟、零延迟、负延

迟) 可实现不同超快动力学过程的探测, 包括驱动光与阿秒脉冲在时间上重合 (零延迟附近: -20 — 20 fs)、驱动光先于阿秒脉冲 (正时间延迟) 以及驱动光跟随阿秒脉冲 (负时间延迟). 其中, 在负时间延迟下的研究已应用于自电离态衰减时间尺度的测量^[32,33]、间距与时间延迟成反比的双曲边带的研究^[34,35] 以及电子态之间量子拍频的表征^[36,37] 等. 本文主要描述基于前两类延迟的研究进展.

3.1.1 驱动光与阿秒脉冲重合 (零延迟)

不同于一般的脉冲作用顺序, 当驱动光与阿秒脉冲重合或后作用于样品时 (阿秒脉冲先激发样品, 中等强度的驱动光以特定时间延迟跟随阿秒脉冲), 仍会观察到丰富的光谱特征. 这是由于阿秒脉冲会产生时间依赖的偶极矩, 引起介质宏观极化, 极化在阿秒脉冲通过后会长时间持续存在, 当驱动光 (下文中以 NIR 光代指) 作用在样品上时, 会改变偶极矩的振幅和相位, 导致样品透射的阿秒脉冲光谱随时间延迟而变化. 驱动光与阿秒脉冲重合的情况分为两种: 一种是由于吸收或发射 NIR 光子与相邻态耦合, 导致相对缓慢变化的光谱特征, 例如光诱导态、AT 分裂和亚周期 Stark 效应. 另一种是多路径干涉的非共振耦合过程, 即量子路径干涉, 导致快速振荡, 其周期性短于扰动的激光光学周期.

例如, Chen 等^[38] 观察到了氦气中与允许原子吸收不相符的新峰, 即诱导态 (light-induced states, LISs). 在 XUV 光子和 NIR 光子的共同作用下, 电子从基态转移到暗态 (跃迁禁阻态) 或其他本征态, 在此过程中, LISs 充当了中间态 (如图 2 所示), 研究发现 LISs 的强度和位置依赖于 NIR 光强度和泵浦-探测延迟. 当 NIR 光子能量接近共振时 ($\omega_L \approx \omega_{mn}$), 初始激发态 (m) 和暗态 (n) 之间会发生强场耦合, 单个能级将会上下分裂成两条能级 (即 AT 分裂), 并且分裂的宽度会随着 NIR 光强的增强而加宽, 在 ATAS 中表现为一条吸收线劈裂成上下对称的两条, 且两条吸收线的间距会随着延时而变^[39]. Chini 等^[37] 对 AT 分裂的结构进行了计算, 发现 AT 分裂强烈依赖于激光频率偏离共振的失谐量和激光脉冲的持续时间, 当频率失谐等于零时, 吸收线对称地分裂; 而当频率略微失谐时, 分裂会立即不对称. 通过 ATAS 在实验上也观察到了 AT 分裂效应^[40] (如图 2(b) 所示). 当 NIR 光子

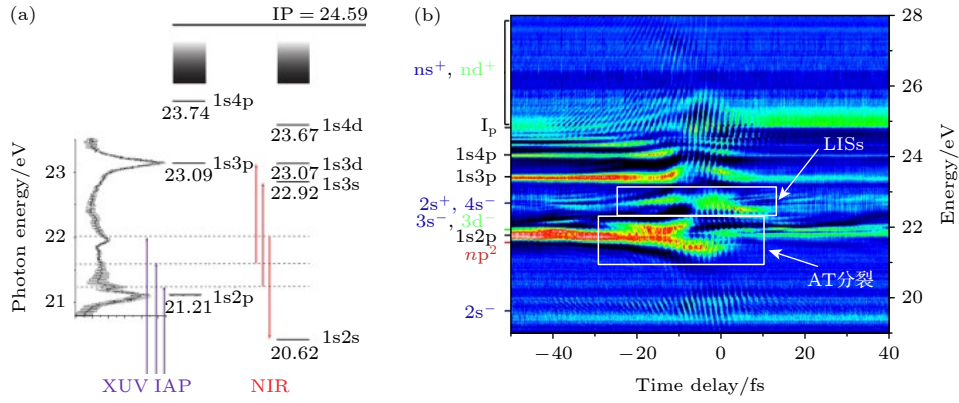


图 2 (a) LISs 态能级示意图 (出自文献 [38], 已获得授权). 黑色虚线为 LISs, LISs 通过吸收一个 XUV 光子 (紫色) 和吸收或发射一个 NIR 光子 (红色) 将基态耦合到 $1s_{ns}$ 和 $1s_{nd}$ 态; (b) He 原子的 ATAS 图 (出自文献 [40], 已获得授权). 图中观察到 AT 分裂和 LISs 时间延迟依赖的吸收特征 (+代表辐射 NIR 光子, -代表吸收 NIR 光子)

Fig. 2. (a) Schematic energy level diagram of light-induced states (LISs). Reproduced with permission from Ref. [38]. The black dashed line indicates the LISs, which couple the ground state to the $1s_{ns}$ and $1s_{nd}$ states via absorption of one XUV photon (purple) and absorption or emission of one NIR photon (red); (b) ATAS spectrum of He, showing AT splitting and time-delay-dependent absorption features of the LISs. Here, “+” denotes NIR photon emission and “-” denotes NIR photon absorption. Reproduced with permission from Ref. [40].

能量偏离共振频率时, 会发生 AC Stark 效应, 使能级产生亚周期位移, 诱导偶极矩相移, 导致吸收线型发生改变. Chini 等 [41] 首次通过 ATAS 在实验中观察到了氦气的亚周期 Stark 效应. Ott 等 [42] 进一步表明通过 NIR 光引入相移氦原子吸收特征的 Lorentz 线型可以转换为 Fano 线型, 反之亦然. Drescher 等 [43] 对 CH_3I 的 ATAS 进行了研究, 由于 AC Stark 效应, 一个 NIR 光引发的光诱导相位 [42] $\varphi(\tau)$ 被累积, $\varphi(\tau)$ 通过在光强依赖的 Stark 位移 $\Delta E(t, \tau)$ 上时间积分得到:

$$\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \Lambda(t) \Delta E(t, \tau) dt, \quad (9)$$

其中 $\Lambda(t)$ 表示在零时间延迟下所涉及状态的寿命; $\Delta E(t, \tau)$ 为强度依赖的 Stark 位移, 取决于 NIR 光的强度和持续时间, 因此 $\Delta E(t, \tau)$ 也是延迟依赖的. 研究发现光诱导相位会引起吸收线型变化, 如图 3(a) 所示, 在 53—57 eV 处, 吸光度不对称地上升和下降, 吸收谱线被重塑为类 Fano 线型.

此外, 在 ATAS 中还观察到了由两种路径干涉引起的亚周期振荡条纹, 如图 3(a) 中 50—52 eV 和 57—59 eV 所示. Chini 等 [40] 和 Wang 等 [34] 通过瞬态吸收观察到了由 Schafer 小组 [44] 理论预言的亚周期振荡条纹. 研究表明两种路径会到达相同的终态, 一种是直接路径, 仅吸收一个 XUV 光子将布居数从基态转移到激发态; 另一种是间接路径, 即先吸收一个 XUV 光子到达激发态, 再吸收

(发射) 2 个 (或 4 个) NIR 光子到达终态. Wang 等 [34] 的研究发现将间接路径消除后, 亚周期振荡条纹随即消失, 证明了量子路径干涉的机制, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示. 这些由路径干涉引起的亚周期干涉条纹表明, 随着 NIR 光脉冲在初始激发能级之间转移布居数, 系统中的布居数能在阿秒时间尺度上被操纵.

3.1.2 阿秒脉冲跟随驱动光 (正延迟)

正时间延迟是先使用少周期的红外/NIR/可见/紫外飞秒脉冲激发分子, 再使用宽带阿秒脉冲探测电子和核动力学的演变过程. 利用此方法可以探测电子相干和振动波包引起的量子拍频现象, 以及分子在锥形交叉点 (conical intersection, CI) 的电子态转换动力学和电荷迁移等现象.

由于电子和原子核自由度之间的强耦合, 非绝热过程不能采用 Born-Oppenheimer 近似来描述, 分子中的 CI 就是一种非绝热现象, 目前关于此现象及相关化学键解离现象的研究已有许多报道 [24, 45–47]. 例如, Chang 等 [47] 研究了烷基碘 CI 附近的电子态转换, 如图 4 所示. 随着核间距的增加, 势能曲线先从排斥区进入 ${}^3Q_0/{}^1Q_1$ 的 CI, 一部分电子在 CI 处切换到 1Q_1 态, 再到达渐进区, R-I 解离成 I^* 和 I 原子. 利用 ATAS 的核-价激发特异性和灵敏性, 可以提供 CI 处电子态之间波包分叉转换的确切图像, 实现从紫外光激发到光产物形成的化学反应的

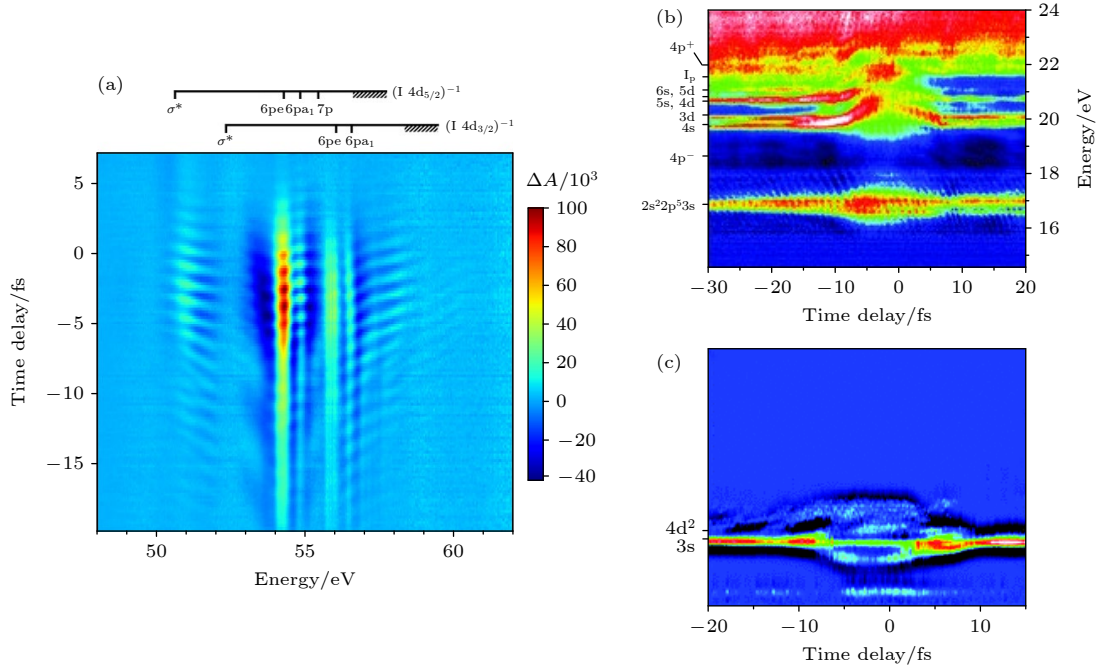


图 3 (a) CH₃I 的 ATAS 图: 顶部标尺中 σ^* 代表价态, $6pe$, $6pa_1$, $7p$ 代表 Rydberg 态, 53—57 eV 处吸收线型变为类 Fano 线型. 出自文献 [43], 已获得授权. Ne 原子的 (b) 原始和 (c) 间接路径消除后的 ATAS. 出自文献 [34], 已获得授权

Fig. 3. (a) ATAS spectrum of CH₃I: the top scale marks the valence state (σ^*) and Rydberg states ($6pe$, $6pa_1$, $7p$); the absorption profile between 53—57 eV turns Fano-like. Reproduced with permission from Ref. [43]. (b) The original ATAS and (c) ATAS after indirect path elimination of Ne atom. Reproduced with permission from Ref. [34].

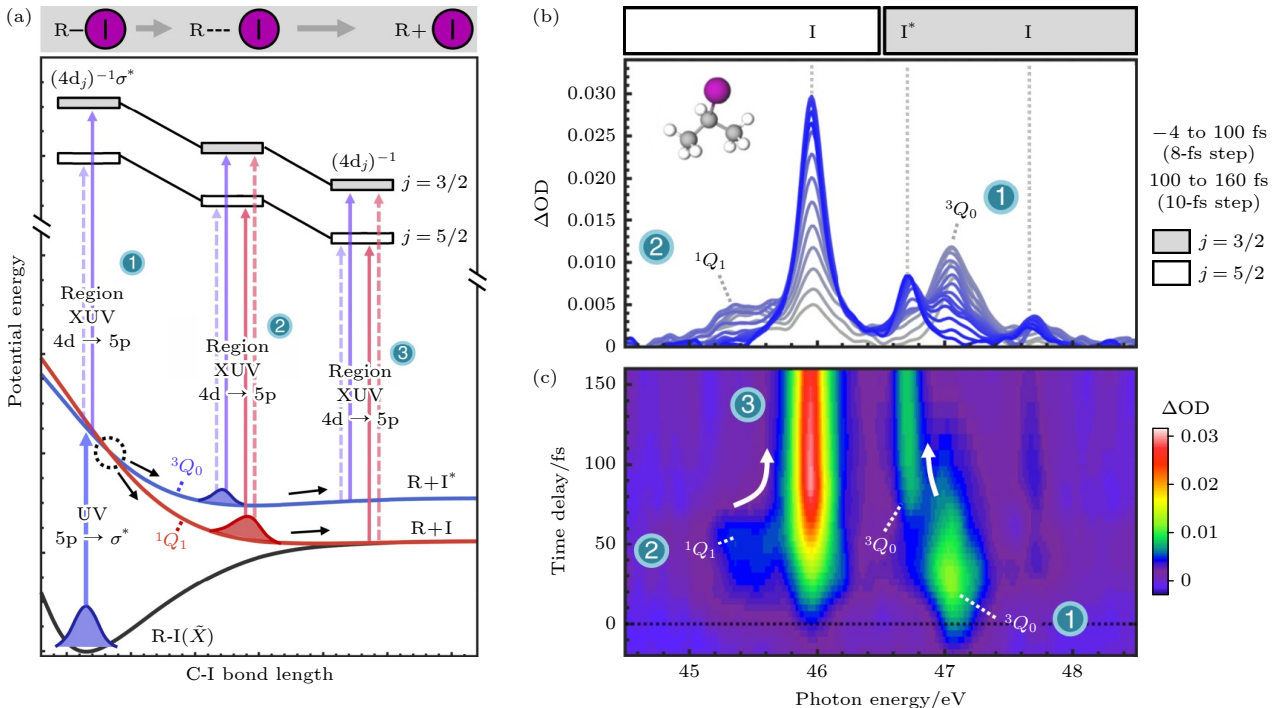


图 4 (a) R-I 势能曲线示意图; (b) *i*-C₃H₇I 在 -4—160 fs 延迟处的吸收光谱图. 光谱以灰色颜色绘制, 随着延迟的增加, 光谱向蓝色演化, 虚线表示碘原子跃迁对应的位置; (c) *i*-C₃H₇I 的 ATAS 图, 根据图 (a) 中介绍的 Region 1—3 标记方案, 对状态特异性分子特征及其向原子跃迁的收敛 (箭头所示) 进行标记. 出自文献 [47], 已获得授权

Fig. 4. (a) Schematic of the R-I potential energy curve; (b) absorption spectrum of *i*-C₃H₇I between -4 and 160 fs delay: gray curves shift toward blue with delay, the dashed line marks the iodine transition; (c) ATAS spectrum of *i*-C₃H₇I with state-specific molecular features and their convergence toward atomic transitions (arrows) labeled using the Region 1—3 scheme. Reproduced with permission from Ref. [47].

完全映射. Zinchenko 等 [46] 进一步地将 ATAS 扩展到碳的 K 边, 通过在 $C_2H_4^+$ 的两个最低电子态 D_0 和 D_1 选择性地发射波包, 观察到电子经过 CI 从 D_0 到 D_1 态的弛豫时间为 (6.8 ± 0.2) fs. 同时通过研究分子的多维结构动力学, 发现化学键的成键和反键特性在光谱上的区别表现为随时间延迟变化的周期结构相位相反.

由电子相干和振动相干引起的量子拍频现象也可利用 ATAS 进行研究. 例如, Goulielmakis 等 [7] 首次观测到 Kr^+ 的 $4p_{3/2}^{-1}$ 和 $4p_{1/2}^{-1}$ 自旋劈裂态的电子相干性. 当宽带 XUV 探测光促使系统从其叠加态跃迁到相同末态时, 电子相干性的存在使其在吸收谱中观察到了量子拍频信号, 其中, 吸收信号的振幅体现了叠加态的相干程度, 其随泵浦探测延迟的变化揭示了系统随时间的演化. 此外, 研究还发现通过吸收谱相位重构和密度矩阵可以反演出空穴波包密度分布的周期性演化. Kobayashi 等 [48] 在强场电离下利用 ATAS 研究了溴化氙的电子相干和振动相干动力学. 如图 5 所示, 振动相干性表示原子在势能曲线的平衡位置附近做振动运动, 体现了化学键的振动模式, 电子相干性则表明不同电子态之间的相干程度. 研究表明探测方向会影响电子相干量子拍频的相位, 且相干电子运动与空穴密度沿 NIR 光场方向的振荡相对应.

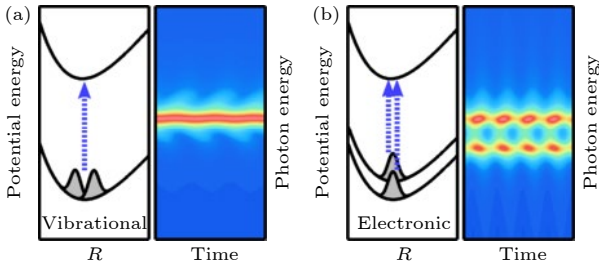


图 5 (a) 振动相干和 (b) 电子相干示意图. 出自文献 [48], 已获得授权

Fig. 5. Schematic of (a) vibrational and (b) electronic coherences. Reproduced with permission from Ref. [48].

ATAS 还被用于实时跟踪振动运动的相位信息, 为振动波包的制备机制提供见解, 且通过光谱能量随延时的最大变化能估计出化学键的振动位移大小. Wei 等 [49,50] 对烷基碘化物中的多模运动进行了解析, 表明了该方法对多原子体系的适用性. 分子的旋转运动也可以用 ATAS 进行表征, 例如 Peng 等 [51,52] 研究了 N_2 , O_2 和 H_2 中转动波包的特征, 在实验上实现了对分子 Rydberg 态对

称性的指认, 并证明通过量子相干可以控制吸收谱线的形状.

对强场电离、电荷迁移等现象的研究也可借助 ATAS 技术. 如 Holler 等 [53] 利用阿秒脉冲序列观察到 He 原子高次谐波吸收率以两倍 NIR 光频率超快振荡, 证明了离子产额受到激光频率的调制. 研究发现超快振荡主要来源于阿秒脉冲序列产生的瞬态束缚电子波包的干涉. Sabbar 等 [54] 利用 ATAS 的状态特异性, 跟踪了氙的两个价态自旋-轨道态的实时强场电离过程. 结果表明, 价空穴的产生不仅可以从通常预期的不可逆隧穿机制中产生, 还可以从可逆极化途径中产生.

电荷迁移代表了电荷转移的超快和有效的第一步, Hollstein 等 [23] 的研究表明, 利用 ATAS 的位点特异性 [55] 可以直接将吸收谱与部分电荷、轨道布居数等物理量相关联, 从而获得对电荷迁移的直观洞察. Kobayashi 等 [56] 从理论上研究了复偶极子相位在阿秒探测电荷迁移中的作用. 通过对 $ICCB^+$ 的量子化学计算表明, 在 I-4d 和 Br-3d 瞬态吸收光谱窗口之间存在一个恒定的 π 相位差, 导致两元素光谱窗口内的量子拍频表现出异相振荡, 对应着电子密度在分子 I 端和 Br 端之间迁移的直观图像, 由此重建了电荷迁移动力学.

3.2 ATAS 技术在凝聚相体系中的应用

除了在气相体系中的应用, ATAS 技术在凝聚相体系也应用广泛. 该技术不仅以阿秒级时间分辨率揭示了半导体导带载流子的超快动力学与光场操控物理性质的机制, 还研究了相变材料中的电子关联驱动性质和过渡金属中局域电子的强相互作用动力学.

跨越飞秒到微秒的时间尺度能够解析载流子输运和电子-空穴复合弛豫过程. 然而, 载流子在激发过程中的动态积累和相互作用则需要阿秒时间分辨率来探测. ATAS 通过泵浦光将电子从价带 (valence band, VB) 激发到导带 (conduction band, CB), 结合阿秒脉冲探测载流子初生动力学与电场激发后电介质物理性质的实时演变. Schlutze 等 [28] 先后对 SiO_2 和 Si 中强场脉冲激发后载流子的响应进行了研究, 首先, 他们用短于 4 fs 的 NIR 光脉冲和 72 as 的 XUV 脉冲对 SiO_2 进行了泵浦探测, 发现 109 eV 处的吸光度和 CB 边吸收峰的位置都会以 NIR 驱动场的二倍频率进行振荡, 且振荡出

现在驱动场的单个半周期内,并在几飞秒后以类似的突然性终止.这种超快可逆特性证实了电介质物性可通过光场实现亚周期尺度操控,为太赫兹带宽信号调制开辟了新路径.随后的2014年,他们还

对Si的带隙动力学进行了研究,探测原理如图6(a)所示^[29],发现了100.35 eV处透过率出现的尖锐台阶,与载波包络相位稳定的泵浦激光电场振荡同步,如图6(b)所示.通过台阶的上升时间和高斯半高全宽拟合估计出CB中载流子-载流子相互作用的时间尺度上限为450 as(图6(b)内插图),将载流子-载流子相互作用(<450 as)和晶格响应(约60 fs)两种机制导致的带隙窄化效应相分离,证实了电子瞬时响应与晶格延迟响应的失配,表明超短脉冲激发可在无显著晶格畸变或样品损伤的前提下实现百分级高效载流子布居调控. Mashiko等^[26]还利用ATAS技术,首次捕捉到氮化镓半导体材料内1.16 PHz量级的偶极子振荡信号,发现VB和CB电子叠加态的相干性导致的量子干涉是发生时间调制的原因,这表明半导体的电导率可以在阿秒时

间尺度上进行操控,为PHz光电高速信号处理技术奠定了物理基础.

在强关联体系中,ATAS技术也展现出研究价值. Jager等^[31]通过监测钒的 $M_{2,3}$ 边光吸收度变化追踪了 VO_2 从绝缘体到金属的相变过程,发现该过程发生在 (26 ± 6) fs的短时间尺度上,与Mott相变机制相符(不符合Peierls相变机制),如图6(c)和图6(d)所示,且初始激发后(initial)和载流子作用后(final)的组分存在动力学演化差异.这一发现有助于理解 VO_2 相变的机制,并展示了利用ATAS研究强关联材料中非平衡动力学的潜力.另外, Volkov等^[30]利用内壳层跃迁对屏蔽效应的敏感性,研究了过渡金属的多体电子动力学,发现泵浦脉冲会引起Ti中d轨道电子的超快局域化,导致系统的电子结构以及集体动态响应在比光场周期快得多的时间尺度上被修改,证明了在电子热化之前调控固体电子性质的可能性.

ATAS技术对固体样品厚度有一定要求(几十纳米量级).而对于不透明厚样品(如块状金属),

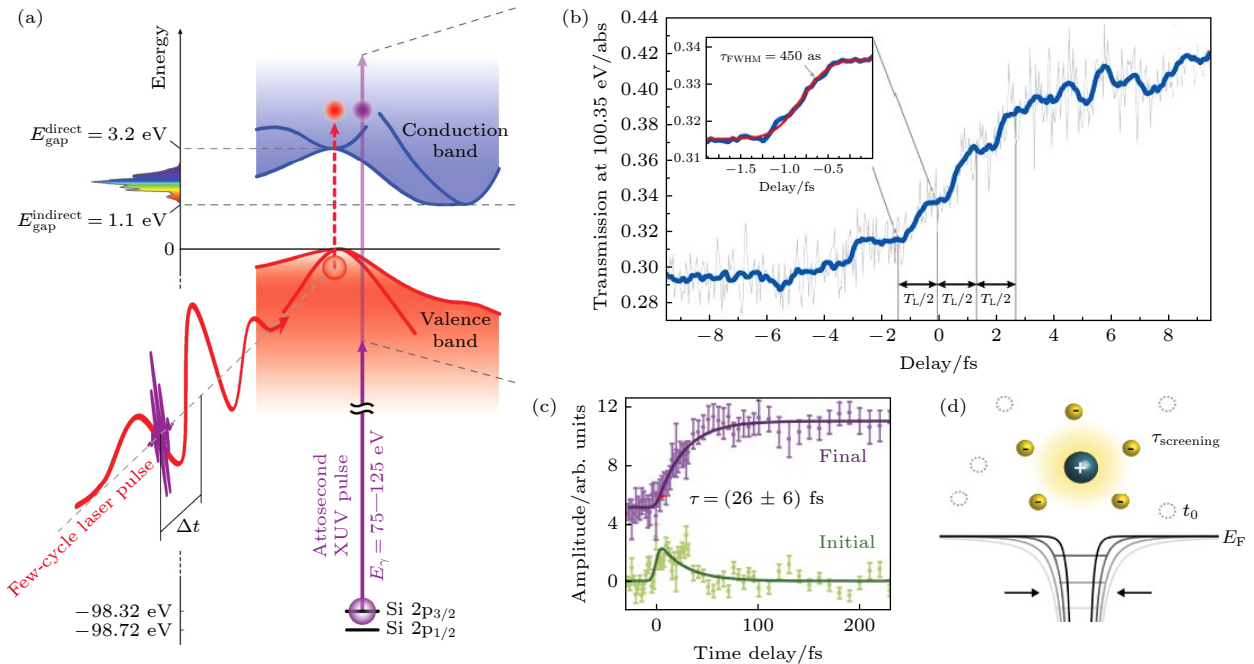


图6 (a) Si带隙动力学的阿秒探测原理(出自文献^[29],已获得授权);(b)100.35 eV处XUV透射率的时间演化图(出自文献^[29],已获得授权),内插图显示了对阶跃上升时间的拟合;(c)绝缘相动力学行为的双组分拟合(出自文献^[31],已获得授权);(d)自由载流子屏蔽介导的Mott相变示意图,库仑力的驱动下载流子在空间上重新分配以屏蔽离子核($t_0 - t_0 + \tau_{\text{screening}}$).出自文献^[31],已获得授权

Fig. 6. (a) Principle of attosecond probing of band-gap dynamics in Si. Reproduced with permission from Ref. ^[29]. (b) XUV transmission at 100.35 eV over time; the inset illustrates a fit for the step rise time. Reproduced with permission from Ref. ^[29]. (c) A two-component fit for the dynamics behavior of insulating phase. Reproduced with permission from Ref. ^[31]. (d) Schematic of free-carrier screening-mediated Mott transition, Coulomb forces drive the carriers redistribute spatially to screen the ion cores ($t_0 - t_0 + \tau_{\text{screening}}$). Reproduced with permission from Ref. ^[31].

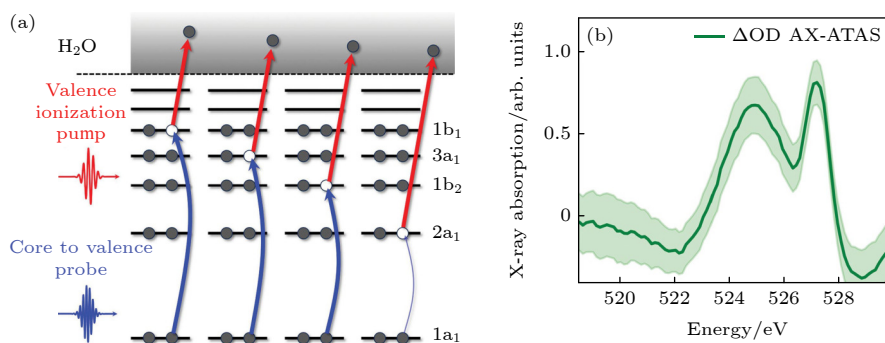


图 7 (a) 液态水氧 K 边的阿秒探测原理; (b) 0.6 fs 延迟处液态水 AX-ATAS 光谱. 出自文献 [60], 已获得授权

Fig. 7. (a) Principle of attosecond probing of oxygen K-edge electrons in liquid water; (b) AX-ATAS spectrum of liquid water at 0.6 fs delay. Reproduced with permission from Ref. [60].

则需采用阿秒瞬态反射谱 (attosecond transient reflection spectroscopy, ATRS) 进行探测. ATRS 对固体表面信号具有更高灵敏度, 可有效研究基底上的块状固体与薄膜材料, 捕捉基底上纳米级薄层的反射信号 [57–59].

除了在固体样品中的应用, ATAS 还用于液体薄膜体系. 2024 年, Li 等 [60] 首次实现了液态水中的全 X 射线阿秒泵浦阿秒探测 (all X-Ray attosecond transient absorption spectroscopy, AX-ATAS), 他们通过泵浦光 (ω) 电离价带电子, 探测光 (2ω) 扫描氧 K 边 (510–540 eV) 区域的来自 $1b_1$, $3a_1$ 和 $1b_2$ 等价带的空穴吸收信号 (如图 7(a) 所示), 证明了 X 射线发射光谱中的 $1b_1$ 分裂与动力学有关, 而非源于环境液态水中两个结构基元. ATAS 的实验结果和不同理论模型的数据都表明在 600 as 内 (超快解离发生之前), $1b_1$ 态只有单峰结构 (如图 7(b) 所示), 这一发现直接否定了室温液态水中 $1b_1$ 双峰结构竞争的理论假设.

4 挑战和展望

尽管 ATAS 具有诸多优势, 其实验实施仍面临多重挑战. 首先, 由于高次谐波产生过程中气体流动的非线性波动以及驱动激光指向和能量的不稳定性, 导致阿秒脉冲稳定性较差, 使得 ATAS 可测信号强度通常局限在 mOD 量级. 同时, 不同实验采用的阿秒脉冲产生方案存在差异, 难以定量分析 HHG 和驱动光的不稳定性与测量噪声的关系. 此外, 实验系统的外界环境扰动和机械振动 (数十纳米量级) 也对阿秒级时间分辨测量构成严峻挑战. 针对 ATAS 信噪比局限问题, 目前主要发展了两种噪声抑制策略: 一种是基于参考光光路系统的

方法 [17,61], 通过同步获取阿秒参考光谱来消除光源波动, 但会增加光路复杂度和降低探测通量. 另一种侧重于后处理降噪技术 [62,63], 包括边缘像素参考、奇异值分解和自适应迭代重加权主成分回归等算法 [64], 这些方法虽然便捷, 但需警惕伪影消除和最优解寻找的问题.

ATAS 技术的发展与飞秒驱动光源的进步密切相关. 近年来, 中红外光参量放大器和工业级光纤激光器的应用, 将基于 HHG 的阿秒脉冲扩展至软 X 射线区间 (100–1000 eV), 同时实现了重复频率的数量级提升 [65]. 软 X 射线光谱区丰富的元素内壳层吸收边, 如碳 K 吸收边和氧 K 吸收边使阿秒时间尺度上揭示有机光电材料、生物大分子以及过渡金属氧化物的超快电子动力学过程成为可能. 重复频率的提升增强了光谱亮度, 缩短了信号采集时间并改善了信噪比.

ATAS 技术随着阿秒脉冲产生技术的进步不断拓展应用至新兴研究领域. 在阿秒脉冲偏振调控研究方向上, 圆偏振光源的获取为磁性材料超快自旋动力学研究提供了新型实验手段. 基于圆偏振阿秒脉冲与磁性材料相互作用的优势, 研究者已在 Ni-Pt 多层膜体系中观测到少飞秒量级的光致自旋响应现象, 这为探索超快自旋操控机制开辟了新途径 [66]. 阿秒泵浦-阿秒探测技术因其可提供阿秒电子动力学的直接观测能力而备受关注. 然而, 该技术长期受限于阿秒脉冲的光子通量低. 近年来, 随着驱动光源能量与 HHG 产生效率的提升, 利用 ATAS 进行阿秒泵浦-阿秒探测 [60,67–69] 测量正在涌现.

5 结论

ATAS 作为一种新兴的超快光谱技术, 在原子

分子和凝聚相物质研究中展现出了巨大的应用潜力。该技术通过解析不同体系在阿秒量级的电子动力学行为与量子相干特性,深化了人们对分子内禀结构及电子动态过程的本质认知,为原子分子、生物大分子、固体材料等体系量子现象研究开辟了新的时间维度。尽管 ATAS 技术已在多个研究领域取得显著进展,但仍有许多挑战需要突破,例如,提高信噪比和构建高精理论模型等。

展望未来,随着超快光学技术和探测工具的不断进步和研究的深入,ATAS 将在量子材料设计、光电器件开发和生物分子动力学等更广泛的科学领域中发挥重要作用,为理解复杂系统的动力学过程提供新的工具和方法。ATAS 未来发展将不限于现有的应用框架,还将探索更多未知领域,加速基础科学到产业应用的转化进程。

参考文献

- [1] Drescher M, Hentschel M, Kienberger R, Uiberacker M, Yakovlev V, Scrinzi A, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U, Krausz F 2002 *Nature* **419** 803
- [2] Li M X, Xie M, Wang H Y, Jia L J, Li J L, Wang W T, Cai J A, Hong X C, Shi X S, Lv Y, Zhao X N, Luo S Z, Jiang W, Peng L, Ding D J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 253201
- [3] Tao Z S, Chen C, Szilvási T, Keller M, Mavrikakis M, Kapteyn H, Murnane M 2016 *Science* **353** 62
- [4] Sansone G, Kelkensberg F, Pérez-Torres J F, Morales F, Kling M F, Siu W, Ghafur O, Johnsson P, Swoboda M, Benedetti E, Ferrari F, Lépine F, Sanz-Vicario J L, Zherebtsov S, Znakovskaya I, L'Huillier A, Ivanov M Y, Nisoli M, Martín F, Vrakking M J J 2010 *Nature* **465** 763
- [5] Cattaneo L, Vos J, Bello R Y, Palacios A, Heuser S, Pedrelli L, Lucchini M, Cirelli C, Martín F, Keller U 2018 *Nat. Phys.* **14** 733
- [6] Borrego-Varillas R, Lucchini M, Nisoli M 2022 *Rep. Prog. Phys.* **85** 066401
- [7] Goulielmakis E, Loh Z, Wirth A, Santra R, Rohringer N, Yakovlev V S, Zherebtsov S, Pfeifer T, Azzeer A M, Kling M F, Leone S R, Krausz F 2010 *Nature* **466** 739
- [8] Beck A R, Neumark D M, Leone S R 2015 *Chem. Phys. Lett.* **624** 119
- [9] Ramasesha K, Leone S R, Neumark D M 2016 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67** 41
- [10] Di Palo N, Inzani G, Dolso G L, Talarico M, Bonetti S, Lucchini M 2024 *APL Photonics* **9** 020901
- [11] Kobayashi Y, Leone S R 2022 *J. Chem. Phys.* **157** 180901
- [12] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, Reider G A, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, Heinzmann U, Drescher M, Krausz F 2001 *Nature* **414** 509
- [13] Duris J, Li S Q, Driver T, Champenois E G, MacArthur J P, Lutman A A, Zhang Z, Rosenberger P, Aldrich J W, Coffee R, Coslovich G, Decker F, Glowia J M, Hartmann G, Helm W, Kamalov A, Knurr J, Krzywinski J, Lin M, Marangos J P, Nantel M, Natan A, O'Neal J T, Shivaram N, Walter P, Wang A L, Welch J J, Wolf T J A, Xu J Z, Kling M F, Bucksbaum P H, Zholents A, Huang Z, Cryan J P, Marinelli A 2020 *Nat. Photonics* **14** 30
- [14] Alqattan H, Hui D D, Pervak V, Hassan M Th 2022 *APL Photonics* **7** 041301
- [15] Krausz F, Ivanov M 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 163
- [16] Wang X W, Xiao F, Wang J C, Wang L, Zhang B, Liu J L, Zhao J, Zhao Z X 2024 *Ultrafast Sci.* **4** 0080
- [17] Stooß V, Hartmann M, Birk P, Borisova G D, Ding T, Blättermann A, Ott C, Pfeifer T 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 053108
- [18] Gaarde M B, Buth C, Tate J L, Schafer K J 2011 *Phys. Rev. A* **83** 013419
- [19] Chen S H, Wu M X, Gaarde M B, Schafer K J 2013 *Phys. Rev. A* **88** 033409
- [20] Santra R, Dumford R W, Young L 2006 *Phys. Rev. A* **74** 043403
- [21] Santra R, Yakovlev V S, Pfeifer T, Loh Z 2011 *Phys. Rev. A* **83** 033405
- [22] Wu M X, Chen S H, Camp S, Schafer K J, Gaarde M B 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 062003
- [23] Hollstein M, Santra R, Pfannkuche D 2017 *Phys. Rev. A* **95** 053411
- [24] Timmers H, Zhu X L, Li Z, Kobayashi Y, Sabbar M, Hollstein M, Reduzzi M, Martínez T J, Neumark D M, Leone S R 2019 *Nat. Commun.* **10** 3133
- [25] Bækhoj J E, Lévêque C, Madsen L B 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 023203
- [26] Mashiko H, Oguri K, Yamaguchi T, Suda A, Gotoh H 2016 *Nat. Phys.* **12** 741
- [27] Zürich M, Chang H, Borja L J, Kraus P M, Cushing S K, Gandman A, Kaplan C J, Oh M H, Prell J S, Prendergast D, Pemmaraju C D, Neumark D M, Leone S R 2017 *Nat. Commun.* **8** 15734
- [28] Schultze M, Bothschafter E M, Sommer A, Holzner S, Schweinberger W, Fiess M, Hofstetter M, Kienberger R, Apalkov V, Yakovlev V S, Stockman M I, Krausz F 2013 *Nature* **493** 75
- [29] Schultze M, Ramasesha K, Pemmaraju C D, Sato S A, Whitmore D, Gandman A, Prell J S, Borja L J, Prendergast D, Yabana K, Neumark D M, Leone S R 2014 *Science* **346** 1348
- [30] Volkov M, Sato S A, Schlaepfer F, Kasmi L, Hartmann N, Lucchini M, Gallmann L, Rubio A, Keller U 2019 *Nat. Phys.* **15** 1145
- [31] Jager M F, Ott C, Kraus P M, Kaplan C J, Pouse W, Marvel R E, Haglund R F, Neumark D M, Leone S R 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **114** 9558
- [32] Bernhardt B, Beck A R, Li X, Warrick E R, Bell M J, Haxton D J, McCurdy C W, Neumark D M, Leone S R 2014 *Phys. Rev. A* **89** 023408
- [33] Wang H, Chini M, Chen S Y, Zhang C, He F, Cheng Y, Wu Y, Thumm U, Chang Z H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 143002
- [34] Wang X W, Chini M, Cheng Y, Wu Y, Tong X, Chang Z H 2013 *Phys. Rev. A* **87** 063413
- [35] Cao W, Warrick E R, Neumark D M, Leone S R 2016 *New J. Phys.* **18** 013041
- [36] Beck A R, Bernhardt B, Warrick E R, Wu M, Chen S, Gaarde M B, Schafer K J, Neumark D M, Leone S R 2014 *New J. Phys.* **16** 113016
- [37] Chini M, Wang X W, Cheng Y, Chang Z H 2014 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **47** 124009
- [38] Chen S H, Bell M J, Beck A R, Mashiko H, Wu M X, Pfeiffer A N, Gaarde M B, Neumark D M, Leone S R, Schafer K J

- 2012 *Phys. Rev. A* **86** 063408
- [39] Wu M X, Chen S H, Gaarde M B, Schafer K J 2013 *Phys. Rev. A* **88** 043416
- [40] Chini M, Wang X W, Cheng Y, Wu Y, Zhao D, Telnov D A, Chu S, Chang Z H 2013 *Sci. Rep.* **3** 1105
- [41] Chini M, Zhao B Z, Wang H, Cheng Y, Hu S X, Chang Z H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 073601
- [42] Ott C, Kaldun A, Raith P, Meyer K, Laux M, Evers J, Keitel C H, Greene C H, Pfeifer T 2013 *Science* **340** 716
- [43] Drescher L, Reitsma G, Witting T, Patchkovskii S, Mikosch J, Vrakking M J J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 265
- [44] Chen S H, Wu M X, Gaarde M B, Schafer K J 2013 *Phys. Rev. A* **87** 033408
- [45] Kobayashi Y, Chang K F, Zeng T, Neumark D M, Leone S R 2019 *Science* **365** 79
- [46] Zinchenko K S, Ardana-Lamas F, Seidu I, Neville S P, van der Veen J, Lanfaloni V U, Schuurman M S, Wörner H J 2021 *Science* **371** 489
- [47] Chang K F, Reduzzi M, Wang H, Poullain S M, Kobayashi Y, Barreau L, Prendergast D, Neumark D M, Leone S R 2020 *Nat. Commun.* **11** 4042
- [48] Kobayashi Y, Chang K F, Poullain S M, Scutelnic V, Zeng T, Neumark D M, Leone S R 2020 *Phys. Rev. A* **101** 063414
- [49] Wei Z R, Li J L, Wang L, See S T, Jhon M H, Zhang Y F, Shi F, Yang M H, Loh Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 735
- [50] Wei Z R, Li J L, Zhang H M, Lu Y P, Yang M H, Loh Z 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 214308
- [51] Peng P, Marceau C, Hervé M, Corkum P B, Naumov A Y, Villeneuve D M 2019 *Nat. Commun.* **10** 5269
- [52] Peng P, Mi Y H, Lytova M, Britton M, Ding X, Naumov A Yu, Corkum P B, Villeneuve D M 2022 *Nat. Photonics* **16** 45
- [53] Holler M, Schapper F, Gallmann L, Keller U 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 123601
- [54] Sabbar M, Timmers H, Chen Y, Pymmer A K, Loh Z, Sayres S G, Pabst S, Santra R, Leone S R 2017 *Nat. Phys.* **13** 472
- [55] Golubev N V, Vaníček J, Kuleff A I 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 123001
- [56] Kobayashi Y, Neumark D M, Leone S R 2022 *Opt. Express* **30** 5673
- [57] Lucchini M, Sato S A, Lucarelli G D, Moio B, Inzani G, Borrego-Varillas R, Frassetto F, Poletto L, Hübener H, De Giovannini U, Rubio A, Nisoli M 2021 *Nat. Commun.* **12** 1021
- [58] Généaux R, Kaplan C J, Yue L, Ross A D, Bækhoj J E, Kraus P M, Chang H, Guggenmos A, Huang M, Zürich M, Schafer K J, Neumark D M, Gaarde M B, Leone S R 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 207401
- [59] Kaplan C J, Kraus P M, Ross A D, Zürich M, Cushing S K, Jager M F, Chang H, Gullikson E M, Neumark D M, Leone S R 2018 *Phys. Rev. B* **97** 205202
- [60] Li S, Lu L X, Bhattacharyya S, Pearce C, Li K, Nienhuis E T, Doumy G, Schaller R D, Moeller S, Lin M, Dakovski G, Hoffman D J, Garratt D, Larsen K A, Koralek J D, Hampton C Y, Cesar D, Duris J, Zhang Z, Sudar N, Cryan J P, Marinelli A, Li X S, Inhester L, Santra R, Young L 2024 *Science* **383** 1118
- [61] Gutberlet T, Chang H, Zayko S, Sivis M, Ropers C 2023 *Opt. Express* **31** 39757
- [62] Volkov M, Pupeikis J, Phillips C R, Schlaepfer F, Gallmann L, Keller U 2019 *Opt. Express* **27** 7886
- [63] Généaux R, Chang H, Schwartzberg A M, Marroux H J B 2021 *Opt. Express* **29** 951
- [64] Faccialà D, Toulson B W, Gessner O 2021 *Opt. Express* **29** 35135
- [65] Midorikawa K 2022 *Nat. Photonics* **16** 267
- [66] Siegrist F, Gessner J A, Ossiander M, Denker C, Chang Y, Schröder M C, Guggenmos A, Cui Y, Walowski J, Martens U, Dewhurst J K, Kleineberg U, Münzenberg M, Sharma S, Schultze M 2019 *Nature* **571** 240
- [67] Okino T, Furukawa Y, Nabekawa Y, Miyabe S, Amani Eilanlou A, Takahashi E J, Yamanouchi K, Midorikawa K 2015 *Sci. Adv.* **1** e1500356
- [68] Tzallas P, Skantzakis E, Nikolopoulos L A A, Tsakiris G D, Charalambidis D 2011 *Nat. Phys.* **7** 781
- [69] Moulet A, Bertrand J B, Klostermann T, Guggenmos A, Karpowicz N, Goulielmakis E 2017 *Science* **357** 1134

SPECIAL TOPIC—Instrumentation and metrology for ultrafast atomic and molecular spectroscopy

Attosecond transient absorption spectroscopy: an ultrafast optical probe for revealing electron dynamics*

ZHANG Yichen¹⁾²⁾ DING Nannan¹⁾ LI Jialin^{1)2)†} FU Yuxi^{1)2)‡}

1) (*State Key Laboratory of Ultrafast Optical Science and Technology, Center for Attosecond Science and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*)

2) (*School of Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 24 April 2025; revised manuscript received 13 May 2025)

Abstract

Attosecond transient absorption spectroscopy (ATAS) is an all-optical pump-probe technique that employs attosecond pulses (from the extreme ultraviolet to soft X-ray) to excite or probe a system, enabling real-time tracking of electronic transitions, quantum state evolution, and energy transfer processes. This approach possesses some key advantages: 1) ultrafast temporal resolution (sub-femtosecond) combined with high spectral resolution (millielectronvolt level); 2) broadband excitation of multiple quantum states, allowing simultaneous detection of multiple energy levels; and 3) element- and site-specific insights provided by the measurements of inner-shell to valence transition reveal charge transfer dynamics, spin state changes, and local structural evolution. To date, significant breakthroughs have been achieved in atomic/molecular physics, electronic coherent dynamics, and strong-field physics by using ATAS. This paper systematically reviews the technical principles and theoretical models related to ATAS by using medium intensity near-infrared pulses, analyzes the recent progress of the applications in gas-phase systems and condensed-phase systems, and explores their future prospects in ultrafast physical chemistry and quantum materials. In gas-phase environments, the ATAS has demonstrated significant capabilities in probing energy level shifts and population transfers in atomic systems, as well as capturing nonadiabatic dynamics and charge migration in diatomic and polyatomic molecules. While in condensed-phase systems, this technique has been effectively used to study the ultrafast dynamics of carriers in semiconductors and to examine the interaction dynamics of localized electrons in insulators and transition metals. Given the rapid evolution of attosecond laser technologies and the unique advantages of the ATAS detection method, this paper also outlines potential future directions. These prospects are expected to further expand the frontiers of ultrafast spectroscopy and drive advancements in a range of disciplines in basic research and technological applications.

Keywords: attosecond transient absorption spectroscopy, electron dynamics, attosecond pulses

PACS: 33.20.Xx, 32.80.-t, 42.65.Re, 78.47.jb

DOI: [10.7498/aps.74.20250546](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250546)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250546](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250546)

* Project supported by the Young Scientists Group in Basic Research, CAS (Grant No. J23-117-III), and the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2024JC-DXWT-03), and the Basic Research Department of XIOPM (Grant No. E25126Z1).

† Corresponding author. E-mail: ljialin@opt.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: fuyuxi@opt.ac.cn



阿秒瞬态吸收光谱：揭示电子动力学的超快光学探针

张一晨 丁南南 李加林 付玉喜

Attosecond transient absorption spectroscopy: an ultrafast optical probe for revealing electron dynamics

ZHANG Yichen DING Nannan LI Jialin FU Yuxi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 153302 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250546

CSTR: 32037.14.aps.74.20250546

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250546>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超快自旋动力学：从飞秒磁学到阿秒磁学

Ultrafast spin dynamics: From femtosecond magnetism to attosecond magnetism

物理学报. 2024, 73(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240646>

阿秒脉冲的发展及其在原子分子超快动力学中的应用

Development of attosecond pulses and their application to ultrafast dynamics of atoms and molecules

物理学报. 2023, 72(5): 053202 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222436>

强激光等离子体相互作用驱动高次谐波与阿秒辐射研究进展

Research progress of high-order harmonics and attosecond radiation driven by interaction between intense lasers and plasma

物理学报. 2021, 70(8): 084206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210339>

尿嘧啶激发态动力学溶剂效应的飞秒瞬态吸收光谱研究

Solvent effect on ultrafast decay of uracil studied by femtosecond transient absorption spectroscopy

物理学报. 2022, 71(18): 184206 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220515>

容性耦合等离子体中电子加热过程及放电参数控制

Electron heating dynamics and plasma parameters control in capacitively coupled plasma

物理学报. 2021, 70(9): 095214 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210473>

高电荷态离子阿秒激光光谱研究展望

Prospect for attosecond laser spectra of highly charged ions

物理学报. 2023, 72(19): 193201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230986>