

专题: 超快原子分子谱学仪器与测量方法

强场多光子跃迁干涉方法探测原子 分子电离时间延迟*

卫孟昊 李兴 罗嗣佐 赫兰海[†] 丁大军[‡]

(吉林大学, 原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(2025 年 5 月 16 日收到; 2025 年 6 月 10 日收到修改稿)

阿秒电离动力学作为超快科学的重要研究方向, 其关键实验方法与理论模型的突破对于揭示物质的超快演化过程具有重要的科学意义. 强场多光子跃迁干涉方法是该领域的前沿技术之一, 利用量子路径干涉原理实现对强场多光子电离动力学过程的阿秒时间分辨探测, 已广泛应用于从原子到复杂分子体系中量子态分辨的阿秒级电离延迟测量与表征, 为强场物理研究提供了全新的时间分辨视角. 本文围绕强场多光子跃迁干涉方法在原子与分子强场多光子电离时间延迟探测中的应用展开, 系统阐述该方法的量子干涉机制, 总结近年来原子分子阈上电离动力学及共振量子态间阿秒级时间延迟研究方面的最新进展, 并展望了该技术在未来可能的应用前景与面临的挑战.

关键词: 强场多光子跃迁干涉方法, 电离时间延迟, 阿秒电子动力学**PACS:** 33.15.Vb, 31.15.at, 32.80.-t**DOI:** 10.7498/aps.74.20250647**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250647

1 引言

人类对微观世界的认知始终受到观测工具时间分辨率的限制. 19 世纪, 科学家仍依赖机械钟表记录化学反应的宏观时间演化, 难以想象百年后人们已能追踪电子的运动轨迹——这一过程的时间尺度远超传统观测手段的极限. 时间测量技术的飞跃始于激光技术的诞生, 并在阿秒脉冲出现后迈入新的时代. 从毫秒 (10^{-3} s) 到阿秒 (10^{-18} s), 每一次时间分辨率的跃迁都推动了人类对物质基本行为规律更深刻的理解.

超快激光技术的发展推动了人类探索微观时间尺度的极限. 1960 年, 第 1 台红宝石激光器的问世^[1]标志着该领域的起点. 早期激光脉冲的持续

时间处于毫秒量级, 主要用于基础光学研究. 随后, Q 开关技术^[2]的引入使脉冲宽度压缩至纳秒 (10^{-9} s) 级, 为研究等离子体形成等快速过程提供了可能. 锁模技术^[3,4]将脉冲进一步缩至皮秒 (10^{-12} s) 量级, 为分子振动等过程的研究打开了大门. Mourou 和 Strickland 提出的啁啾脉冲放大技术 (chirped pulse amplification, CPA)^[5,6], 不仅显著提升了激光强度, 并使染料激光器突破至飞秒 (10^{-15} s) 壁垒, Mourou 和 Strickland 因此获得 2018 年诺贝尔物理学奖. Zewail 团队^[7-9]将该技术应用于化学反应动力学研究, 首次“拍摄”到分子解离的超快过程, 开创了“飞秒化学”这一全新研究方向, 并因此荣获 1999 年诺贝尔化学奖. 1991 年, 掺钛蓝宝石激光器^[10]的问世进一步推动了飞秒激光技术的稳定发展, 使其成为实验室超快科学研究的

* 国家自然科学基金 (批准号: 12134005, 12334011) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: helanhai@jlu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: dajumd@jlu.edu.cn

标准工具. 基于这些技术, 科学家得以实时追踪分子反应过程中的超快过程, 包括分子的转动与振动^[11-13]、势能面上沿束缚态或排斥态的演化过程^[14,15], 甚至是沿锥形交叉区^[16,17]发生的复杂非绝热动力学行为等.

即便飞秒激光已大幅缩短了时间分辨极限, 但仍受限于激光单个光学周期的持续时间, 实现更短时间分辨率的关键突破始于高次谐波产生技术 (high-order harmonic generation, HHG)^[18-23] 的发展. 当超快强激光脉冲聚焦到气体介质中时, 电子响应展现出高度非线性, 产生远高于驱动激光频率的高次谐波, 从而将可见/红外激光转化为极紫外 (XUV) 阿秒脉冲. HHG 技术不仅实现了时间分辨率向阿秒 (attosecond, as) 量级的跨越, 还推动了在电子运动本征时间尺度下追踪电子动力学的研究. 为此, Pierre Agostini, Ferenc Krausz 和 Anne L'Huillier 于 2023 年共同荣获诺贝尔物理学奖.

阿秒脉冲技术的诞生, 使得研究电子尺度的超快动力学从理论设想变为实验现实, 该技术与原子分子内部电子运动时间尺度高度匹配. 例如, 由玻尔模型推断氢原子中电子绕核运动一周约需 150 as, 而内壳层电子的弛豫过程往往也发生在阿秒量级, 这些特性使得阿秒脉冲成为观测电子实时行为的理想探针. 然而, 尽管阿秒脉冲提供了前所未有的时间分辨, 其超短时域特性也对测量方法学提出了严峻挑战. 随着实验技术的演进, 一系列阿秒尺度测量方法相继被提出, 包括阿秒钟 (attoclock)^[24-27]、阿秒瞬态吸收谱学^[28] 等. 其中, 阿秒条纹相机^[29-33] (attosecond streaking camera) 和双光子跃迁干涉重构阿秒拍频^[20,34-40] (reconstruction of attosecond beating by interference of two-photon transitions, RABBITT) 方法, 已成为探测原子分子电离时间延迟的核心技术手段. 这些实验技术的不断进步, 挑战了传统光电离理论“瞬时性”的基本假设. 尽管爱因斯坦光电效应理论成功揭示了光电子发射的能量规律, 但并未涉及时间维度, 难以描绘光电离过程的微观动力学细节. 实验观测表明, 电离过程存在可观测的、约几十阿秒量级的时间延迟^[36], 这一现象与 Eisenbud^[41], Wigner^[42] 和 Smith^[43] 等于 20 世纪 50 年代提出的量子散射时滞理论高度吻合. 实验与理论的双重印证, 深化了对光与物质非线性相互作用的理解, 也为多体量子系统的精细动力学建模提供了坚实的基础.

近年来, 受 RABBITT 方法的启发, 一种衍生的干涉测量手段被提出并用于研究强场下时间分辨的阿秒电离动力学^[44], 该方法将 RABBITT 方案中的极紫外 XUV 脉冲替换为波长 400 nm 的强场激光脉冲, 并通过与波长 800 nm 的近红外 IR 脉冲形成多光子路径干涉产生边带结构, 从而构建出“强场多光子跃迁干涉方法” (strong-field multi-photon transition interferometry, SFMPTI). 这种基于激光驱动的设计不仅显著提高了实验的可控性与重复性, 也使得传统依赖 XUV 源的阿秒测量手段得以在相对简单的台式激光平台上实现, 大幅拓展了实验应用的普适性. 该方法现已成功应用于双色强场多光子电离动力学的研究, 并在实验与理论层面取得了一系列重要进展^[44-49].

2 SFMPTI 方法中的光场控制与干涉机制

SFMPTI 方法通过双色激光场的精密调控, 实现对原子分子强场电离中阿秒时间尺度电子动力学的探测. 这一方法最初由 Zipp 等^[44] 于 2014 年提出, 通过波长 400 nm 的强 UV 激光诱导多光子电离, 并引入波长 800 nm 的弱 IR 激光诱导干涉探测, 替代了传统 RABBITT 技术中需依赖高次谐波的极紫外脉冲源. 该技术不仅简化了实验构型, 也增强了对近场电子态动力学探测的灵敏度. 随后, Song 等^[49] 发展了相关理论模型, 提出了干涉路径与电子轨道之间的定量对应关系, 明确了不同轨道对干涉条纹调制的贡献, 从而奠定了 SFMPTI 方法的理论基础并推动其向时间延迟测量、电离路径分析等方向广泛拓展.

该技术核心在于利用强场诱导的多光子电离特性: 当原子或分子在强 400 nm 激光场中吸收多个光子发生阈上电离 (above-threshold ionization, ATI) 过程^[50-52] 后形成一系列间隔为单 400 nm 光子能量 (3.1 eV) 的结构, 通过弱 800 nm (单光子能量 1.55 eV) 激光诱导不同阶次 ATI 峰间的量子干涉, 即处于连续态的 n 阶 ATI 峰会吸收或者 $n+1$ 阶 ATI 峰会释放一个 800 nm 光子, 这两条多光子路径的终态电子动能相同, 会发生路径干涉并形成可解析的边带结构. 边带振幅随 400 nm 和 800 nm 激光场间相对延迟 τ 的变化呈现周期性振荡. 这种振荡相位直接编码了多光子电离过程的时间延迟

信息,使研究者能够解析电子吸收多个光子(甚至超过电离阈值数倍)后的复杂动力学行为。

在 Zipp 等^[44]的开创性工作中,Ar 原子被相位调控的 400 nm 与 800 nm 双色激光场作用发生阈上多光子电离并开展了时间延迟探测。在实验测量得到的光电子动量分布(photoelectron momentum distribution, PMD)看到明显的边带结构,且边带和 ATI 均随着双色激光场相对相位出现非对称振荡。边带结构来自于相邻的 ATI 峰对 IR 激光脉冲的吸收和释放,所以边带的振荡信号会记录相邻 ATI 通道的光谱相位,通过分析边带信号的振荡相位就可以得到电离动力学时间相关信息。根据 Ar 原子在不同相对相位下的光电子成像会显示出上下反对称的结构特点(沿激光场偏振方向两端出射),可以进一步提取光电子的动量分布随双色场相对相位 ϕ 振荡调制的非对称度:

$$S_{\text{contrast}}^n = (S_+^n - S_-^n) / (S_+^n + S_-^n), \quad (1)$$

其中, S_+^n 和 S_-^n 表示光电子能谱第 n 个电子峰沿激光场 \pm 半球角度的积分信号,且对应的能量为 $E_n = n\hbar\omega - U_p - I_p$ 。对于 ATI 峰, n 为偶数;对于边带电子峰, n 为奇数。 U_p 为电子在振荡的电磁场中获得的有质动力能, I_p 为原子的电离势。双色激光场的形式可以表示为

$$\mathbf{E} = E_0 \sin(2\omega t + \phi) + E_p \sin(\omega t) \hat{z}. \quad (2)$$

其中, E_0 和 E_p 分别代表波长为 400 nm(角频率为 2ω) 和 800 nm(角频率为 ω) 两激光的电场包络, ϕ 为双色激光的相对相位, \hat{z} 表示沿激光偏振方向的单位矢量。对于一个弱的 800 nm 探测场,信号的振荡形式可以表达成:

$$S_{\text{contrast}}^n = a_n \cos(\phi - \delta_n), \quad (3)$$

式中, a_n 是一个常数, δ_n 是关于原子响应与强度依赖的相位移动。探测场的强度需足够低才可以保证相对相位的延迟调制仅对应于单个 800 nm 光子的吸收或释放。随着探测场强度的增大,探测光子的高阶跃迁过程也会随之开始,光电子的信号振荡对比度 S_{contrast}^n 也会获得更高的频率分量。在 RABBIT 方法的实验中也会观察到这种高频成分的出现^[53]。

800 nm 光子的探测过程包含相邻 ATI 间的跃迁矩阵元,在这个过程中会引入“测量相位” ρ_m 。随后电子的散射过程也会引入一个相移 η_{sc} , 它对

应终态的库仑散射相移的积分结果。考虑这些贡献,可以将测量过程和散射相移的贡献组合成一个时间延迟 τ_m , 那么总的时间延迟可以表达为

$$\frac{\delta_n}{\omega} \approx \frac{\varphi(E_{n+1}) - \varphi(E_{n-1})}{\omega} + \frac{\rho_m + \eta_{\text{sc}}}{\omega} \approx \tau_{\text{ATI}} + \tau_m, \quad (4)$$

其中 $\varphi(E_{n+1})$ 表示能量为 E_{n+1} 的电子的固有相移。

在强激光场的存在下,本征延迟 τ_{ATI} 被抑制。同时也表明需要更严格的理论分析来正确地解释非微扰多光子电离中的测量延迟 τ_m 。

理论层面上, Song 等^[49]结合半经典方法以及广义量子轨迹蒙特卡罗模拟(the generalized quantum-trajectory Monte Carlo, GQTMC)方法^[54,55]复现了 Zipp 等^[44]的开创性工作,并基于统计量子轨道和轨迹分析方法,研究了其中的超快动力学时间信息。发现高阶 ATI 峰几乎由直接电离电子主导,相应的散射电子对低阶 ATI 的贡献则较为明显。在 ATI 结构中,重散射过程,即电子被库仑场短暂地重新捕获到负能态并在获得足够的能量后释放的过程,最终导致了低阶光电子峰的相位发生了较大的偏移。对于第一阶 ATI,直接电子和散射电子的贡献使其偏移会达到 $\pi/2$, 而第五阶 ATI 的偏移量则很小。这种重俘获(re-trapped resonant scattering, RETRS) 散射延迟正是 Wigner 时延的一种典型表现。如此,这证实了 Wigner 时延和库仑时间延迟是统一的,为近阈多光子电离动力学研究带来了新的方法和视角。

SFMPPTI 方法通过双色激光场相位调控,实现了对强场电离中阿秒时间尺度动力学的精密探测,其实验的主要思路是基于飞秒激光系统搭建的双色场实验光路(图 1)。此处以美国相干公司出产的掺钛蓝宝石飞秒激光器(Libra HE)为例,其输出脉冲中心波长 800 nm,脉宽 50 fs,重复频率 1 kHz,最大脉冲功率为 4 mJ。当水平偏振的 800 nm 激光脉冲经过 β -BBO 晶体时,会产生垂直偏振的 400 nm 激光,倍频效率约为 20%。此时,400 nm 倍频光和 800 nm 基频光共存于同一光路中并达成了空间上的共束。

实验中,双色激光场的时间延迟调控是通过方解石(calcite)结合光楔对(wedges)来实现的。400 nm 激光在产生时就会与 800 nm 激光存在群速度色散(group velocity dispersion, GVD),且光路中的大部分光学元件,如光楔对、半波片、光学

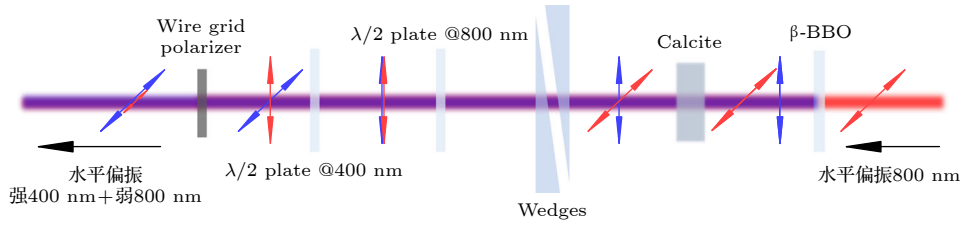


图 1 强场多光子跃迁干涉方法的光路图

Fig. 1. Schematic of the strong-field multiphoton transition interferometry (SFMPTI) setup.

窗口甚至是空气都会累积大量的正色散, 导致两束激光在时域上的分离. 因此需要在光路中插入一定厚度的负单轴晶体方解石来产生负色散, 从而对整体光路色散进行补偿. 精确的时间调控是通过光楔对实现的, 它由两片色散棱镜平行相对放置组成, 不同波长的激光在经过时因折射角不同而产生光程差, 通过步进推动器调控其中一片棱镜的位置, 从而实现相对时间延迟的阿秒量级精确控制.

双色激光的偏振方向可以根据实验的研究方向来设计. 当实验需要互相平行的双色激光脉冲 (parallel two-color, PTC) 时, 可以结合相应波长的半波片和偏振片, 在保证线偏振的同时调节对应激光脉冲的强度 (通常需要 800 nm 激光脉冲强度约为 400 nm 激光脉冲强度的 1%). 当需要两束激光偏振方向互相垂直 (orthogonal two-color, OTC) 或者圆偏振/椭圆偏振的激光时也可以通过多光学镜片组合实现.

在得到合适强度比例的强 400 nm + 弱 800 nm 的双色激光场后, 首先要对双色激光场相对相位的空间重合 (相对群延迟为零) 进行控制. 双色场相位的绝对值 (初始偏离值) 并不确定, 但由于相位的周期性特性, 可以通过控制光楔对的相

对位置引入相位增量, 通过相位增量来提取时间信息. 在选择一个点作为零参考点之后, 就可以获得其余电子峰相对于零参考点的相位增量进而获得各电离路径间的相位增量差, 这是我们所关注的核心参数 (而非相位绝对值). 在对 Ar 原子电离延迟测量的实验中^[47], 相对相位标定由测量 Ar 原子在双色场中电离产生的光电子边带的非对称度参数来完成, 将多光子电离通道的第四阶边带 (12 eV) 的振幅最大值处设置为零参考点. 利用光楔对在重合区附近前后移动改变双色激光脉冲的光程差, 使两束激光产生一个延时从负到正的变化, 同时记录扫描光楔对位置改变时对应的离子或电子相对产率的变化. 图 2(a) 所示为扫描光楔对的移动所记录的 Ar⁺ 产率随光楔位置的关系图, 图中 Ar⁺ 产率最高的位置即为双色脉冲重合最优处. 以此选定进行实验测量的重合区, 在重合区内部选择数个周期进行实验即可. 确定重合区后, 选择恰当的光楔移动步长并采集足够的的数据点, 一般需保证将近两个完整的光场相位周期, 如此才可满足后续分析工作.

数据采集过程前的调试阶段需要先进行成像条件判断. 图 2(b1)–(b3) 所示为不同光场相对相

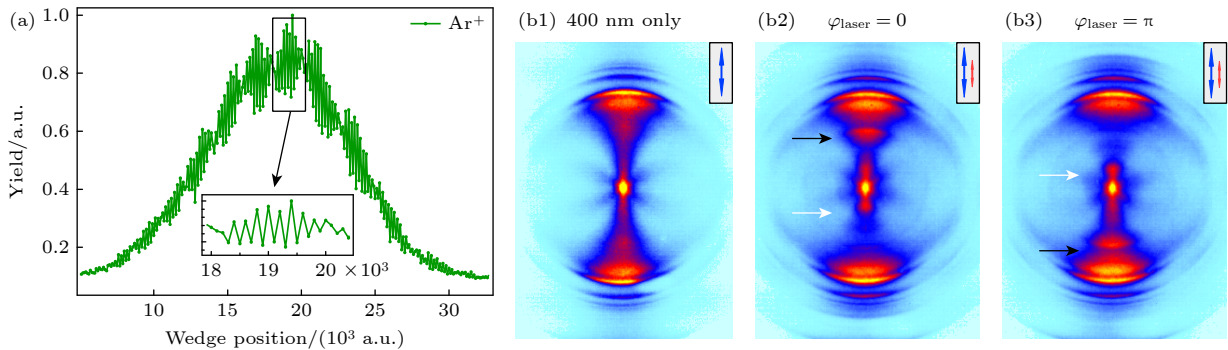

 图 2 调控光场相位测量光电子边带 (a) 双色场重合区相位扫描中的 Ar⁺ 产率; (b1) Ar 原子在 400 nm 激光下的光电子成像; (b2), (b3) Ar 原子在双色激光场中不同相位点下的光电子成像

 Fig. 2. Phase-controlled measurement of photoelectron sidebands: (a) Ar⁺ yield as a function of phase delay in the overlapping region of the two-color laser field; (b1) photoelectron imaging of Ar atoms under a 400 nm laser field; (b2), (b3) photoelectron imaging of Ar atoms at different relative phases of the two-color laser field.

位延迟下的光电子动量成像的结果,可以直接观察成像来判断实验条件是否已经符合要求:首先进行 Ar 原子在单 400 nm 脉冲下光电子成像,结果如图 2(b1) 所示;接着在光场重合的位置引入 800 nm 并适当改变数个相位点,观察成像. 双色场中的成像结果如图 2(b2), (b3) 所示. 可以清楚地看到,光电子成像的基本结构没有发生大的变化,对比 400 nm 光场下的光电子成像,引入 800 nm 光场后,“原先”的光电子峰的“中间”反而出现了新的峰(如黑色和白色箭头所指示),且它们随光场相位改变发生的对称性调制也十分明显,反观对应于 400 nm 原有峰的对称性变化则不那么“明显”. 在实验条件恰当时,边带的振荡频率将会由 2ω 主导.

SFMPTI 通过强场多光子电离与非线性干涉的耦合,成功将电离延迟研究拓展至强场阈上电离区. 近年来,该方法已在双色场电离相位调控、分子共振态分辨及强关联电子体系动力学等领域取得突破性进展,为揭示强激光场中电子-光子-核的多体相互作用提供了关键实验窗口 [44-49,56,57].

3 SFMPTI 方法的应用

SFMPTI 方法能够实现强场阈上多光子电离过程中阿秒分辨时间信息的有效探测. 这一技术为研究强场作用下电离电子的光谱相位提供了全新的思路和方法,有望进一步推进科研人员对激光与物质相互作用基本动力学过程的深入探索. 下面将举例阐述此方法在原子与分子强场电离时间延迟研究领域所取得的一些最新进展.

3.1 原子中光电子发射的超快时间延迟

Ar 原子 [58] 作为自然界中含量最丰富的惰性气体(约占地球大气体积的 0.93%),独特的物理化学特性使其成为超快科学研究的重要基准体系. 3p 电子壳层的闭壳层结构(电离能 15.76 eV)不仅避免了分子体系中核运动的复杂干扰,更兼具多光子电离效率与理论计算可行性,因而被广泛选为验证量子力学理论与实验方法的理想模型. 基于 XUV + IR 组合的 RABBITT 技术正是以 Ar 原子为突破口 [38],通过 XUV 单光子电离与红外双光子干涉,首次实现了 3p 与 3s 电子壳层间电离时间延迟的精确测量,为光电子时域探测奠定了方法基础. 在强场物理研究中,SFMPTI 方法的首次提出

即采用 400 nm + 800 nm 的双色激光场方案 [44] 应用于 Ar 原子阈上电离研究,为强场超快多光子电离机制及其中涉及的阿秒电离延迟提供了新的视角.

另一方面,多光子电离过程中的共振效应(如 Freeman 共振 [59])对电离相位的影响仍是一个悬而未决的基础科学问题因而备受关注. 在原子与分子的多光子电离过程中,电子激发态由于斯塔克效应导致其与基态间形成多光子共振激发,这便是 Freeman 共振过程的基本原理. 近年的一些研究关注于共振过程对电离相位的影响 [60]. Kheifets 和 Bray [61] 的理论研究表明,共振电离通道中的相位变化与电子波包跨越电离势垒的连续-连续跃迁过程有很强的关系,共振电离产生的低能光电子(接近电离阈值)会引入复杂相位变化,这给边带相位的高精度解析提出严峻挑战,且共振电离延迟同样在 RABBITT 测量中被观测到 [62].

2017 年, Gong 等 [57] 使用 SFMPTI 方法结合 COLTRIMS 装置,首次在 Ar 原子强场电离过程中观测到由 Freeman 共振引起的 (140 ± 40) as 相对时间延迟,该工作的核心在于揭示了里德伯态共振路径对光电子发射时间的独特调控机制. 与常规直接电离路径不同, Freeman 共振路径光电子能量特征稳定,低能电子相位受多光子干涉和库仑势修正影响,高能电子以重散射为主,相位差趋近于零. 该研究首次实证强场电离中 Freeman 共振路径引入亚周期时间延迟,为理解光与物质超快相互作用提供新视角,对阿秒脉冲产生和超快光谱学等领域意义重大.

基于上述研究背景,我们将激光强度进一步提高,发现 Ar 原子在多光子电离过程中出现了一系列共振态(3d, 5p, 4f, 5g 和 6h)的贡献 [47]. 通过 SFMPTI 方法并结合速度成像谱仪(velocity map imaging spectrometer, VMIs),观测到光电子能谱中所出现的一系列共振态对应的边带结构,进而对各通道间的相对相位进行跟踪探测. 这一进展为研究多共振通道间的电离时间延迟提供了可能,是深入理解原子(共振)电离动力学的关键一步.

实验过程中对 400 nm 的激光场强度进行了调控,即低光强 (1.1×10^{14} W/cm²) 和高光强 (1.4×10^{14} W/cm²) 条件. 理论模型所使用激光脉冲强度与实验保持一致. 实验结果如图 3(a), (b) 所示. 此处所示为在低光强下,单 400 nm 和双色场中光电

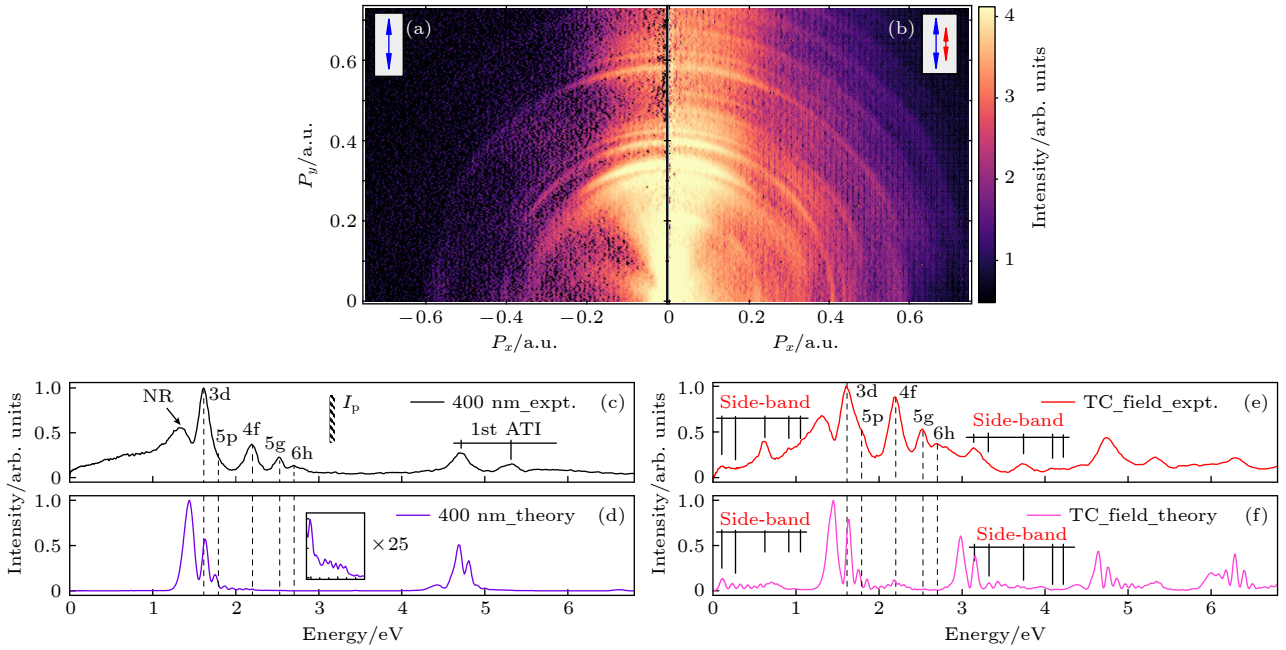


图3 Ar原子在强场中电离实验和理论结果^[47] (a)单400 nm激光作用下的光电子二维动量分布; (b)双色激光场中Ar光电子二维动量分布; (c)–(f)相应的400 nm激光场和双色激光场实验测量和理论计算得到的光电子能谱

Fig. 3. Experimental and theoretical results of strong-field ionization of Ar atoms^[47]: (a) Photoelectron momentum distribution under a single 400 nm laser field; (b) photoelectron momentum distribution in a two-color laser field; (c)–(f) the measured and calculated photoelectron spectra at the single 400 nm field and the TC field, respectively.

子二维动量分布. 通过对比可以清晰地看到在图3(b)中, 光电子的动量分布中出现了新的边带结构, 如在动量 P_y 约为0.2 a.u.和0.5 a.u.处. 通过角度积分可以得到在不同光场条件中的光电子能谱, 其中, 双色场中的光电子能谱是求取光场相对相位周期平均的结果, 如图3(e)所示.

光电子能谱的对比也可以发现这种结构的变化, 如电子能量区间在0–1.4 eV和3–3.4 eV之间出现了明显的光电子峰数目的增多. 这新出现的数个电子峰与1.6–2.8 eV之间电子峰的能量差别为1.55 eV, 对应一个800 nm光子的能量. 而这些主峰, 如图3(c)所标示的, 位于1.6, 1.8, 2.2, 2.5, 2.7 eV, 它们来自于Ar原子的里德伯态的共振激发电离^[63,64], 共振通道分别由共振态来表示为3d, 5p, 4f, 5g, 6h.

实验得到的光电子二维能量-相位谱与理论结果的比较如图4(b), (c)所示. 图4(d)进一步计算了不对称参数. 为了模拟符合实验条件的光电子能谱, 采用基于时变表面通量(tSURFF)方法对含时薛定谔方程(TDSE)数值求解. 光电子的相位依赖不对称性来自于吸收不同光子数到相同光电子峰的两个干扰电离路径之间的振幅差, 这被用于捕获

多光子区原子的阿秒电离延迟, 其提高了能谱的分辨率, 同时可以有效地消除实验系统引入的测量不稳定性, 有助于识别光电子峰的来源. 理论结果如图4(e)所示.

进一步对各电子峰进行拟合, 拟合公式如下^[37,44]:

$$S = A_0 + B_0 \cos(2\omega t + \varphi), \quad (5)$$

$$\varphi = \varphi_{\text{pump}} + \varphi_{\text{atom}} + \varphi_{\text{CC}}, \quad (6)$$

式中, φ_{pump} 是在多光子吸收或电离过程中积累的相位延迟, φ_{atom} 是原子光电离过程中存在的本征相位延迟, φ_{CC} 则是电离过程中连续-连续跃迁中的相位延迟. 时间延迟和相对相位的可以写成 $\tau = \varphi / (2\omega)$, 边带的振荡频率为800 nm激光场的两倍, 对应的时间周期约为1335 as. 由此计算出各个峰的时间延迟.

对于国际上多光子电离通道的相对相位结果, 图5(a), (b)为高光强下实验和理论的光电子能谱, 能谱中相邻ATI之间的能量差为3.1 eV, 相邻ATI和边带之间的能量差为1.55 eV. 计算得到的ATI与边带的相位依赖性与时间延迟如图5(c)所示, 总体趋势和Zipp等^[44]的报道相近但仍有一些细微的区别, 即在高能区相对延迟相位实际上略小

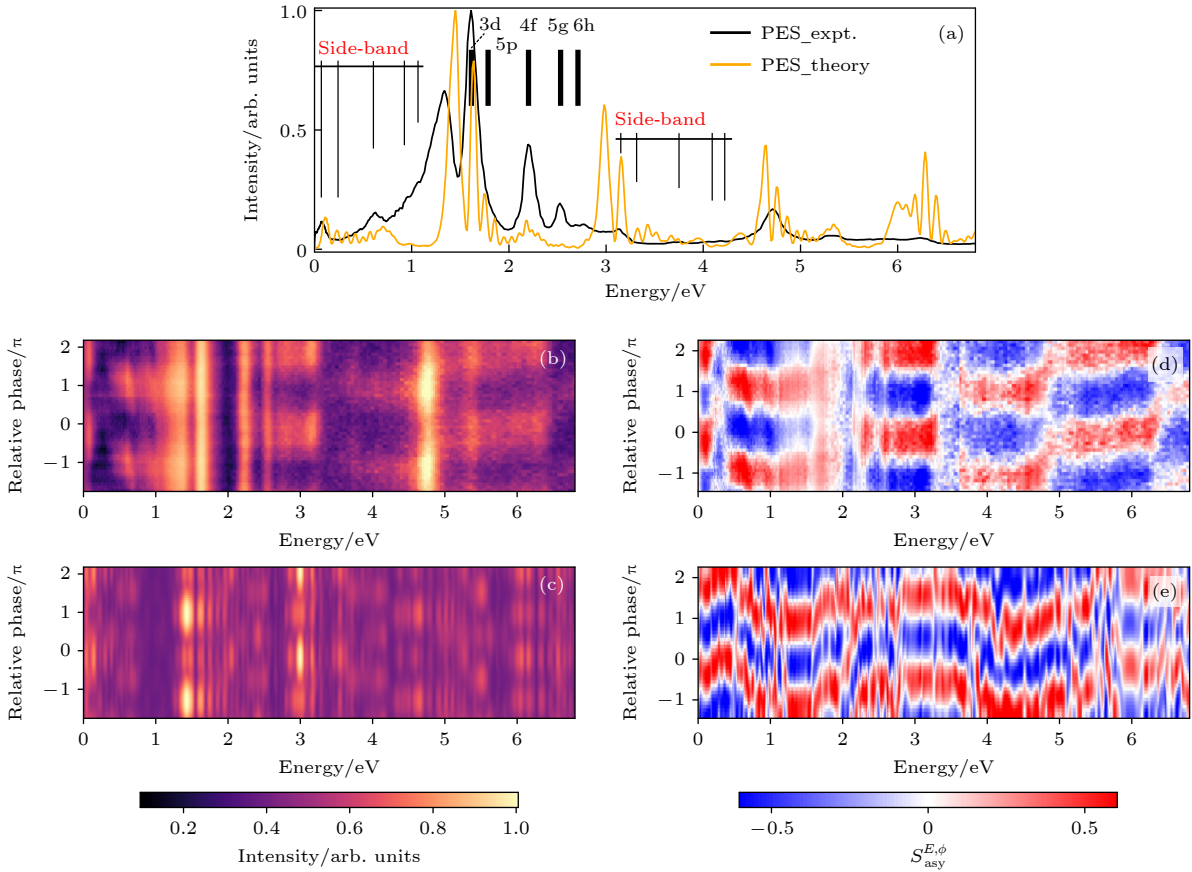


图 4 Ar 原子光电子能量-相位谱的实验和理论比较^[47] (a) 低光强条件下的实验和理论的光电子能谱; (b), (c) 双色场中实验和理论的光电子二能-相位谱; (d), (e) 对应 (b), (c) 的数据计算得到的能谱非对称度

Fig. 4. Experimental and theoretical comparison of photoelectron energy-phase spectra of Ar atoms^[47]: (a) Photoelectron spectra under low laser intensity, comparing experiment and theory; (b), (c) two-dimensional energy-phase spectra of photoelectrons in two-color laser field from experiment and theory, respectively; (d), (e) energy spectrum asymmetries calculated from (b) and (c), respectively.

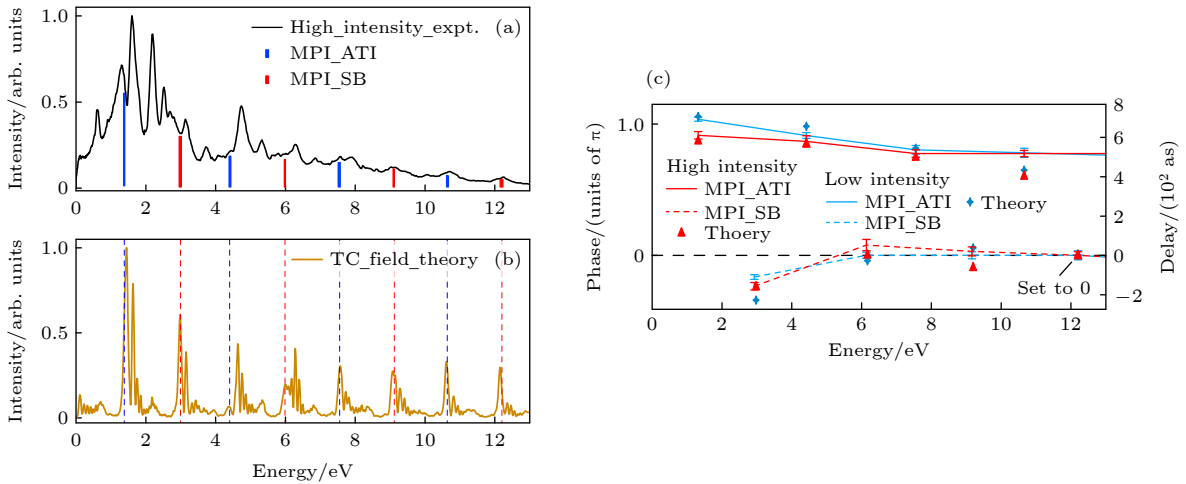


图 5 Ar 原子在双色场中多光子电离相对延迟结果^[47] (a), (b) 高光强下 (a) 实验测量和 (b) 理论模拟的光电子能谱; (c) 两种光强中多光子电离的 ATIs 和边带的相对相位 (时间延迟)

Fig. 5. Relative delay results of multiphoton ionization of Ar atoms in a two-color laser field^[47]: (a) Experimental and (b) theoretical photoelectron energy spectra under high laser intensity; (c) relative phase (time delay) of ATI peaks and sidebands at two laser intensities.

于 π , 降低了 150 as, 并且在低能区, ATI 的延迟偏移明显小于边带的延迟偏移, 如边带的偏移达到了 200 as, 第一阶 ATI 的延迟在 π 附近. 这可能是由于多光子电离过程中激光-库仑耦合或者高阶跃迁干涉所引起的^[65,66].

进一步对各共振态通道间的电离时间延迟进行分析, 共振态光电子峰的位置主要集中在 0—6 eV, 对共振态第一阶和第二阶边带时间信息的提取如图 6 所示. 图 6 中的点所示为在两种激光强度下测量到的 5 个共振通道的第一和第二阶边带的相对相位. 连续曲线则对应 TDSE 模拟的结果, 理论结果是通过傅里叶变换^[67]从理论频率的相位. 可以看到, 3d, 5p 和 4f 的相对相位的变化非常明显, 如 4f 与 5p 之间的相位差 $\Delta\tau_{4f-5p}^1 = 147$ as (5p 相位需要进行 2π 修正), 这个数值与 Gong 等^[57]利用正交双色场 (400 nm + 800 nm) 得到的结果 (140 as) 非常吻合. 而 3d 与 4f 之间的延迟差更是达到了 $\Delta\tau_{3d-4f}^1 = 460$ as, 对比余下的 5g 和 6h 与 4f 通道的相位差则非常小 (接近零值). 这些测量结果表明, 不同的共振增强多光子电离 (resonance enhanced multiphoton ionization, REMPI) 通道间的相对延迟对相应的里德伯态敏感, 但对 400 nm 激光强度的依赖性非常弱. 同时, 此类实验的解释比典型的 RABBITT 框架更加复杂^[37,68].

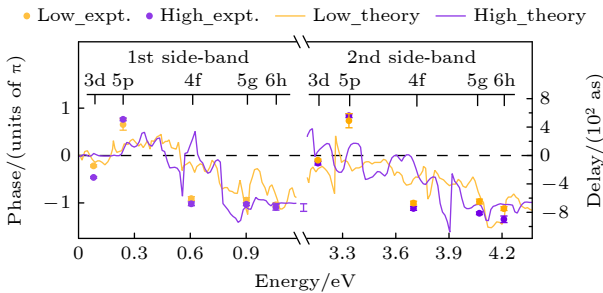


图 6 Ar 原子多光子电离中共振通道间的相对相位和时间延迟^[47]

Fig. 6. Extracted relative phase and time delays between resonant ionization channels in the multiphoton ionization of Ar atoms^[47].

测量得到的相对相位各个组成成分, 可以通过比较吸收相同光子数量的通道之间的相对延迟来消除 φ_{pump} , 后面两项则是共振通道间的相位差不同引起的. 原子相位 φ_{atom} 是原子释放光电子通过库仑势时的群延迟, 也就是 Wigner 时延. 通常情况下, Wigner 时延随着光电子能量的增加而减小,

当电子能量足够高时, 此时 Wigner 时延在能量上收敛. 若考虑共振通道, 如此处的 Ar 原子的 REMPI 过程, 额外的共振相移 φ_{res} 会明显地使 φ_{atom} 增高. 共振相移^[61]可以表示为 $\varphi_{\text{res}} = \arctan(\Gamma/\Delta)$, 其中 Γ 为光谱宽度, Δ 为激光场引入的能量失谐. 此式可以理解为共振相移受激光场强度以及探测场中心频率 ω 的影响^[61,62]. 然而, 如图 6 所示, 不同的光强条件中的时间延迟结果显示出光场强度对时间延迟结果的影响不明显. 对于公式 (6) 中的最后一项 φ_{CC} , 即连续-连续跃迁过程中的相移, 它同样依赖于光电子能量^[37]. 一般地, φ_{CC} 在相对高能量区^[39]或者通道间能量差别较小^[45]的时候可以被忽略. 而在对 Ar 原子电离延迟测量的^[47]近阈电离情形中, φ_{atom} 和 φ_{CC} 的效应则变得很明显. 在先前的理论描述^[38]中, 低能区的变化梯度将会增大, 那么在很小的能量范围, 通道间的相位 (时间) 延迟变化也会非常大, 也就是在低能区实验会观测到的较大延迟的结果. 综上所述, 测量相位包含很多成分, 它们来自光电离中不同的过程, 同时也包含原子势场和激光外场的共同作用, 讨论相对延迟时, φ_{Wigner} , φ_{res} 和 φ_{CC} 是导致最终实验观测结果的主要因素.

通过比较不同 REMPI 边带间的相对时延, 可以获得相对时延的能量依赖性. 图 6 所示为两种激光强度下这些不同 REMPI 通道的相对延迟的演变, 它们表现出相似的行为. 对两阶边带上不同 REMPI 通道的延迟的观察不能简单地用 φ_{Wigner} 和 φ_{CC} 的贡献来解释, 因为一阶和二阶边带的这两种延迟与电子的能量表现出相似的趋势. 用最低阶微扰理论^[61]解释了共振和非共振电离之间阈值附近的相位跳变, 但该理论可能不适用于解释强激光场中测量到的延迟时间, 特别是对于不满足模型^[69]的二阶边带. 此外, 在低光强和高光强之间观察到一些微小的相位差. 推测这可能是由激光场诱导的斯塔克效应引起的失谐变化引起的, 有待进一步的实验和理论研究. 因此, 测量的相对延迟时间可以被指定为束缚里德伯态中捕获的电子的共振相移的贡献, 也受到连续-连续过渡期间相移的影响. 两个共振电离通道的时间延迟是不均匀的, 产生的电子在过渡到连续介质之前会在共振中间态停留很长时间^[49,56]. 测量到的不同相位点可能受到几个相关因素的影响, 如吸收光子的数量或里德伯态电子的角动量, 所有这些因素都可能导致共振态之间的

时间延迟.

综上所述, 利用超快相位控制光电子能谱研究了 Ar 强场电离过程中 REMPI 通道的相对时间延迟^[47]. 通过扫描 400 nm 和 800 nm 激光器的相对相位, 提取了 5 个共振态 (3d, 5p, 4f, 5g 和 6h) 之间的阿秒时间延迟. 根据在 REMPI 过程中观察到的通道和顺序解析延迟时间, 讨论了相位分量 φ_{pump} , φ_{atom} , φ_{CC} , φ_{res} 等的不同贡献. 通道分辨时间延迟可以被指定为特定里德伯态中捕获的电子的共振相移的贡献, 也受到连续-连续跃迁期间相移的影响. 尽管 REMPI 过程的时间延迟可以通过测量精确地获得并通过 TDSE 模型再现, 但由于涉及大量电子态和复杂的电子多体效应, 精确解释 REMPI 过程电离时间延迟的物理机制仍然具有挑战性. 尽管如此, 这项工作将促进对多光子吸收过程的理解, 并为原子和分子的多光子电离提供额外的信息.

3.2 分子中光电子发射的超快时间延迟

在分子的电离动力学研究中, RABBITT 实验结合理论计算证实, 即使分子键长度的微小改变也会导致光电离时间延迟的显著变化^[39,70], 在光电子出射时刻核运动会导致分子库仑势的微小改变, 从而导致了百阿秒量级的电离时间延迟, 这个发现打破了对电子跃迁过程“瞬时性”的认识. 核-电子耦合^[71,72]也是决定 H_2 分子电离时间延迟的关键

因素^[73,74], 电离相位会随着核动能的变化发生显著的改变. 电离电子与解离后碎片的符合测量 (coincidence measurements) 使得 CO 和 NO 等极性分子的取向依赖电离时间延迟测量成为可能^[75,76]. 相对 Wigner 延迟可追踪到几十阿秒精度. 共振尤其是形状共振在单光子电离中的影响也引起了广泛关注^[77]. 实验和理论结果都表明, 共振可以增强不同振动态之间的电离延迟, 并进一步影响不同发射角下的电离时间延迟^[39,70,76,78,79]. 在分子多光子电离中, 由于电离通道的复杂性及其超出微扰机制的强场效应, 从多光子电离图像中追踪电离动力学对于实验和理论都是一个巨大的挑战. 对映体手性分子出射的正向和反向电子之间进行了阿秒延迟测量, 发现共振态在实验中会引起相当大的时间延迟^[46]. 此外, 在分子坐标系中观测了 H_2 , CO 分子电离中的 Wigner 时延, 并解析了电子隧穿后诞生位置的空间位移^[80,81]. 在 NO 分子的阈下共振电离中, $\text{A}^2\Sigma^+$ 和 $\text{B}^2\Pi$ 之间的耦合被证明在双色激光场下的两个亚周期电离动力学中是至关重要的^[82].

我们以 NO 分子为研究对象, 利用相对相位可控的双色场 (强 400 nm + 弱 800 nm) 结合光电子动量成像, 成功实现了对 NO 分子 REMPI 过程中振动态分辨的阿秒级电离时间延迟探测^[45]. 同时, 实验测量对比理论分析表明, 中间电子态 $\text{A}^2\Sigma^+$ 和 $\text{B}^2\Pi$ 的非绝热耦合在 NO 分子的 REMPI 过程中的电离时间延迟有重要影响.

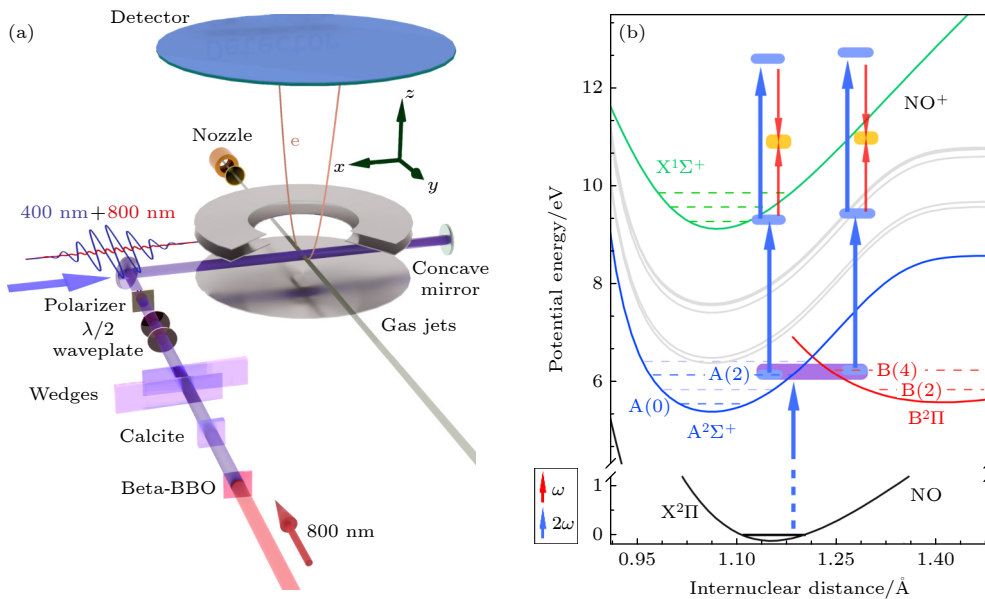


图 7 (a) 实验装置示意图; (b) NO 分子势能曲线^[45]

Fig. 7. (a) Schematic of the experimental setup; (b) potential energy curves of the NO molecule^[45].

实验过程中 400 nm 激光场的强度为 $(6-9) \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. 整个光路设计和信号采集如图 7(a) 所示, 实验设计思路如图 7(b) 所示. 电子从基态经过中间电子态 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 混合的 REMPI 过程, 这两个中间共振态由于非绝热 Rydberg-valence 耦合^[83] 对电离过程中的延迟时间产生了极大的影响. REMPI 过程可以发生在两个不同的通道中, 通过吸收两个 400 nm 光子, 对应于 6.2 eV 附近的紫色块, 电子从基态激发到中间电子态 $A^2\Sigma^+(\nu=2)$ 和 $B^2\Pi(\nu=4)$. 随着弱 800 nm 激光的引入路径干涉的边带信号随之产生, 如图 7(b) 橙色方块所示.

图 8(a), (b) 绘制了实验测量和理论计算的光电子能谱与 400 nm, 800 nm 激光之间的时间延迟的变化. 对 NO 分子的理论计算是使用二维含时波包模拟进行实验数据的重构, 该方法通过考虑振动和旋转自由度, 在二维网格上求解含时 Schrödinger 方程. 图 8(c) 为通过积分光电子动量分布得到的光电子能谱, 双色场的数据是求取整周期 $(0-2\pi)$ 相位平均的结果. 两种光场条件中的光电子能谱的结果对比清晰地显示了边带的出现位置. 在 400 nm 激光场 (蓝色线) 下, 出现了双驼峰结构, 其中在 2—3 eV 处高的驼峰来自于 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 叠加态的 2+2 光子的共振电离; 而在 1.65 eV 处较低的驼峰结构则来自于更高位里德伯态的 2+2 光子的电离过程^[83]. 当一束弱的 800 nm 激光场加入到探测过程后, 能谱中 (红色线) 在低于 1.5 eV 的位置出现了更多的电子峰. 如图 8(c) 所示, 它们就是来自于 800 nm 光子的连续吸收或释放引入的干涉产生的边带电子峰. 光电子能谱表现出较宽的能量分布, 这是来自不同振动态的贡献. 对应的边带信号也是如此, 它们位于 0.5—1.4 eV, 包含 6 个独立的电子峰, 能量间隔分别为 0.14 eV. 它们与高驼峰的能量差为 1.55 eV. NO 分子的离子态 $X^1\Sigma^+$ 的振动能量分布为 $\sim 0.29 \text{ eV}$, 大于电子峰的能量间隔, 如此, 这数个边带电子峰是不可以简单地解释为单独吸收光子从 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 跃迁而形成离子振动态. 在相关的研究中, 在双色场中双光子跃迁通过混合 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 态产生电离. 测量得到光电子能谱的不对称度如图 8(d) 所示.

在分子体系中, φ 的组成部分与原子并不相同, 因为核运动耦合、多中心干涉、电子关联效应等的影响, φ 表达为

$$\varphi = \varphi_{\text{laser}} + \varphi_{\text{mol}} + \varphi_{\text{CC}}, \quad (7)$$

其中, φ_{laser} 是 400 nm 激光脉冲带来的群速度延迟, φ_{CC} 则是电离中连续-连续跃迁中的相位延迟, φ_{mol} 是分子中电子 REMPI 过程累积的相位延迟. 在这种情况下, φ_{mol} 可以分为两部分, 其中一部分是共振相移 φ_{res} , 另一部分是电子离开分子势产生的相位 φ_{Wigner} . 由于在不同的振动状态下, φ_{laser} 是相同的, 并且 φ_{CC} 的差异可以忽略不计, 因此可以在很小的能量范围内监测相位变化而不受任何干扰^[38]. 通过对多个振动通道进行差分测量, 可以消除测量引起的延迟 ($\varphi_{\text{laser}}, \varphi_{\text{CC}}$). 在阿秒时间尺度上监测激发和电离过程中激发态的振动运动成为可能^[39].

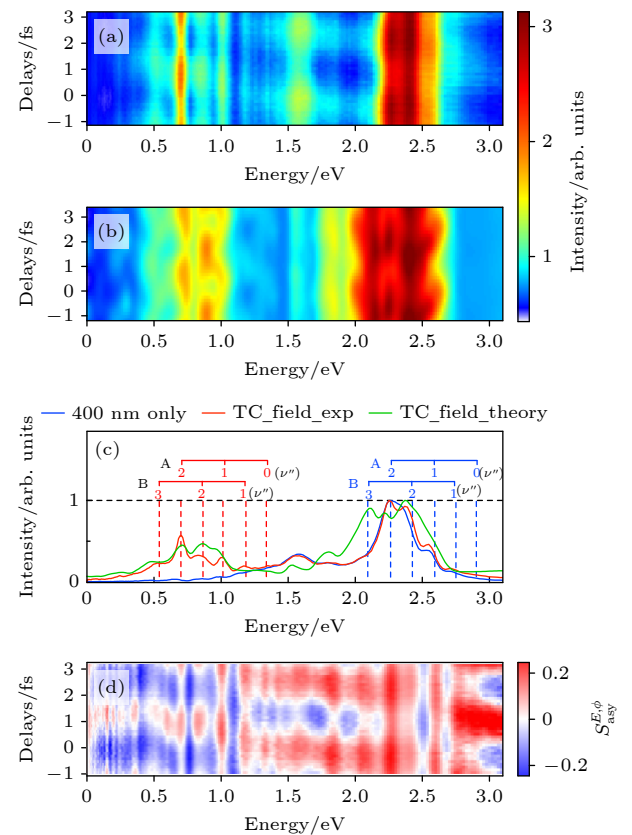


图 8 (a), (b) 测量和模拟的光电子能谱; (c) 光电子能谱; (d) 不对称度^[45]

Fig. 8. (a), (b) Measured and simulated photoelectron spectra, respectively; (c) photoelectron energy spectra; (d) asymmetry^[45].

图 9(a) 对比了在不同激光强度下实验测量的相位变化与理论结果. 可以看到, 电离时间延迟并不会受到 400 nm 激光强度的影响. 具体分析 0.5—1.4 eV 能量范围内的边带电子峰, 如图 9(b) 所示. 从图 9(b) 可以识别出两组不同的边带, 分别对应于从 $A^2\Sigma^+(\nu=2)$ 到 $X^1\Sigma^+(\nu=0, 1, 2)$ 和 $B^2\Pi(\nu=4)$

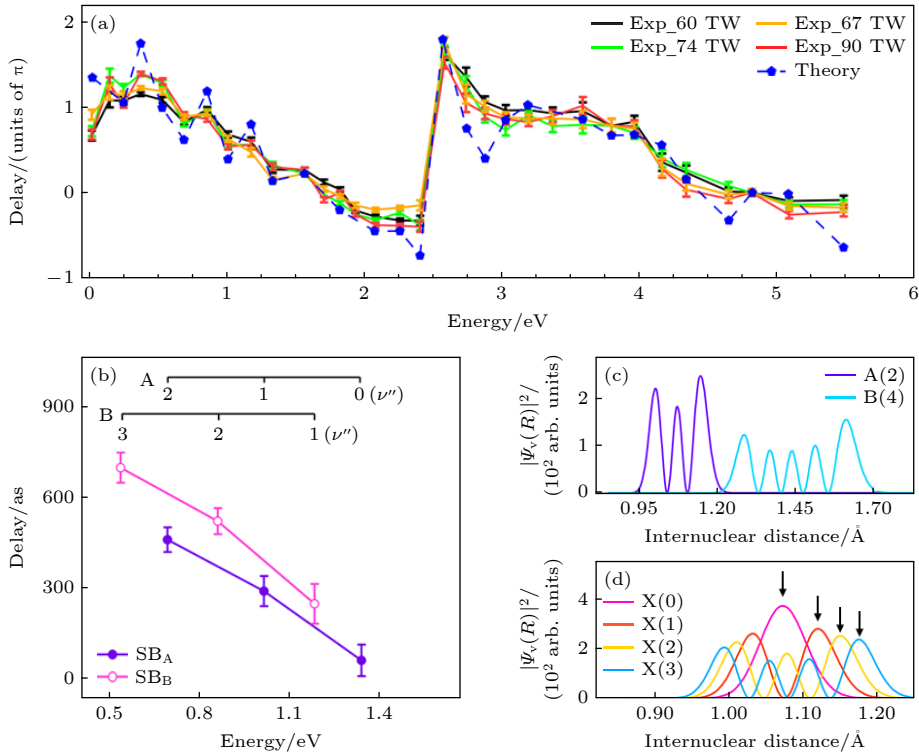


图9 (a) 各光电子峰时间延迟; (b) $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 共振形成的边带时间延迟; (c) $A^2\Sigma^+(\nu=2)$, $B^2\Pi(\nu=4)$ 和 (d) 离子态 $X^1\Sigma^+$ 不同振动态波函数的绝对值平方^[45]

Fig. 9. (a) Time delays of each photoelectron peak; (b) time delays of the sidebands formed by the resonance of $A^2\Sigma^+$ and $B^2\Pi$ states; (c), (d) absolute squares of the vibrational wave functions for different vibrational levels of the neutral and ionic states, respectively^[45].

到 $X^1\Sigma^+(\nu=1, 2, 3)$ 的电离过程. 所以, 这 6 个边带光电子信号可以依据对应的跃迁通道的中间态分为两组, 每组由 3 个约 0.3 eV 的能量间隔开的峰组成, 对应于正离子 $X^1\Sigma^+$ 的不同振动态级 (使用 ν'' 表示).

通过对比来自相同振动态级 ($\nu=1, 2$) 的电离延迟来研究中中间共振态 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 对相位变化的影响, 结果表明 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 之间的时间延迟均在 50—60 as 左右, 在测量的精度范围内. 因此, 受共振态宽度影响的电离延迟, 其中来自相同最终振动态的两个电离路径的 φ_{Wigner} , φ_{CC} 小于 60 as^[84]. 此外, 我们还比较了相同中间共振态 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 的 3 个振动态级的阿秒电离延迟. 测量结果表明, 电离延迟强烈依赖于振动态且会随着振动量子数的增加而增大: $\delta\nu=2$ 的振动态之间的差异约为 420 as; $\nu=0$ 和 $\nu=3$ 的振动态之间的时间延迟达到 630 as. 考虑从相同的中间共振态产生的电子, 这种差异是由于释放的电子波包从分子库仑势中散射而产生的, 即 φ_{Wigner} .

由于激发态的振动运动, 分子的键长可能会发

生变化, 导致两个振动状态之间的电离延迟达到数百阿秒, 正如在 N_2 分子的单光子电离中观察到的那样^[39]. 最近的研究主要集中在电离位置对 CO 分子的影响上, 通过取向依赖的 RABBITT 测量^[85], 发现两个电离点之间的延迟在 10—160 as 之间, 突出了电离位置对电子动力学的重要性. 不同的核间距或者电子电离点对应的核的位置会引起势垒发生微小变化, 从而导致较大的电离延迟. 在与这些工作对比后, 可以用相同的机制考虑本工作观察到的现象. REMPI 过程中观察到的, NO 分子的电离延迟是由不同核间距发生的进一步电离引起的. 图 9(c) 显示了振动态 $A^2\Sigma^+(\nu=2)$ 和 $B^2\Pi(\nu=4)$ 时波函数的绝对平方. 两个中间共振态的电离发生在不同的距离上, 即 1.15 Å 和 1.28 Å. 如前所述, 对电离延迟的主要贡献应来自于出射电子在库仑势上的不同散射位置, 即不同的 φ_{Wigner} , 同时共振中间态对通道间的时间延迟的贡献可以被忽略. 因此计算了 NO 离子态 $X^1\Sigma^+(\nu=0, 1, 2, 3)$ 在核间距上波函数的概率分布, 如图 9(d) 所示, 图中用黑色箭头清楚地显示出电子离开分子库仑势 (势能面右

侧) 时形成不同离子振动态时对应的核间距的变化, 从 1.07 Å 到 1.17 Å, 即总的 0.1 Å 的核间距变化就引起了 630 as 的时间延迟. 这一观察结果揭示了核的运动对分子电离动力学的显著影响, 其意味着需要一个新的描述来解释分子 REMPI 中的电离相, 这个理论模型必须考虑核和电子运动之间的耦合.

进一步讨论双色场光电子在出射角度上的相位差别. 图 10(a) 给出了边带电子的角分布, 分别对应从 $A^2\Sigma^+$ 态到 $X^1\Sigma^+(\nu = 1, 2)$ 以及从 $B^2\Pi$ 到 $X^1\Sigma^+(\nu = 2, 3)$. 可以看到, 同一中间电子态的不同振动态的角分布表现出相似分布, 表明振动态间的电子跃迁占主导地位. 相位 $\varphi_{\text{res}}(\theta) = \arg(M_{\text{res}}(\theta))$ 的角度依赖性对分子库仑势的各向异性 and 共振态到 $X^1\Sigma^+$ 之间的跃迁非常敏感.

图 10(b), (c) 所示为 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 态下测量到的与角度相关的电离延迟, 其中延迟在 0° 处归一化为零. 从图 10(b) 可以看到, 来自两个最终振动能级的电子表现出类似的角度依赖性, 在 0° — 30° 左右相对相位保持不变, 在 30° — 65° 之间轻微增

大, 之后不断减小直至 90° . 这意味着从 $A^2\Sigma^+$ 态到离子态 $X^1\Sigma^+(\nu = 1, 2)$ 的电离过程决定了电子的最终角度分布. 从 $B^2\Pi$ 态电离而形成离子态 $X^1\Sigma^+(\nu = 2, 3)$ 的两个边带的相位角分布则略微不同, 其中电离至离子态 $X^1\Sigma^+(\nu = 2)$ 的边带电子的相对相位角度依赖与 $A^2\Sigma^+$ 态的边带电子类似, 而电离至离子态 $X^1\Sigma^+(\nu = 3)$ 的边带电子的相对相位角度依赖在 30° 以后会逐渐下降, 直至 65° . 两个边带电子的相对相位在 65° 时会相差一个 π . 这表明, 在 NO 分子的 REMPI 电离过程中, $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 的非绝热耦合确实对光电离电子的发射动力学有显著的影响.

因此, 非绝热耦合态, 即 $A^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Pi$ 的叠加态, 电离到离子态并且最终能量落在离子态 $X^1\Sigma^+(\nu = 1, 2)$ 的电离过程, 光电子发射主要受 $A^2\Sigma^+$ 到 $X^1\Sigma^+$ 的跃迁影响. 而 $X^1\Sigma^+(\nu = 3)$ 的相位特征表明光电子发射受 $B^2\Pi$ 到 $X^1\Sigma^+$ 的跃迁过程主导, 与先前的工作发现一致^[86,87]. 通过分析 NO 分子不同振动态的相对时间延迟, 发现电离时间延

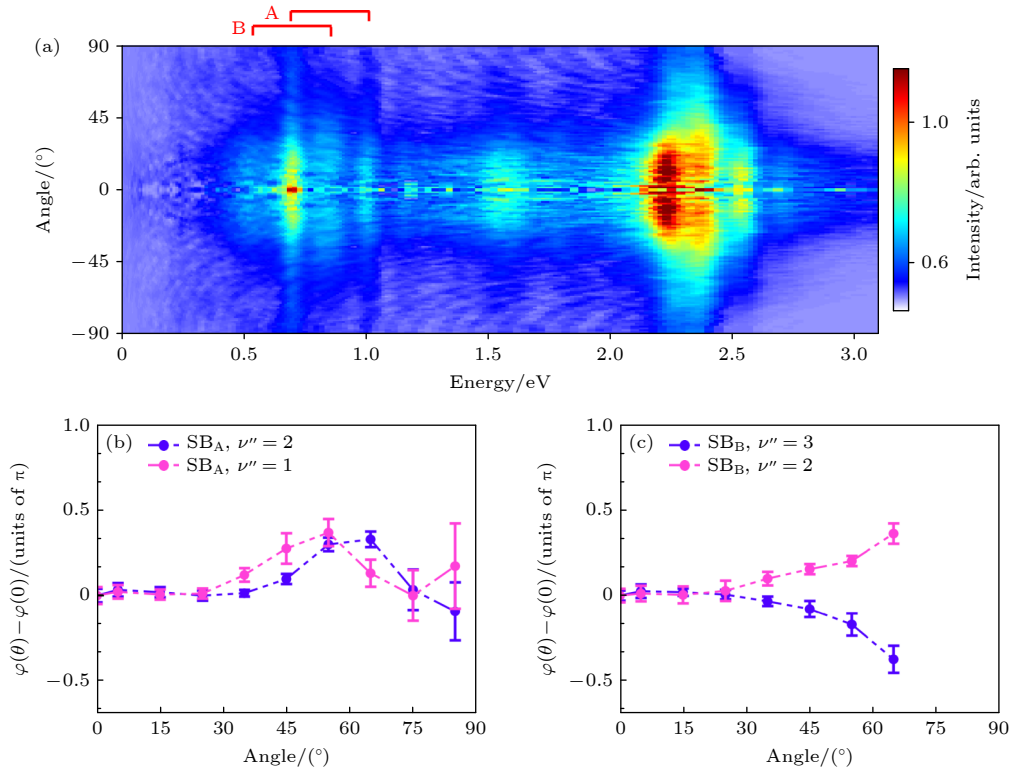


图 10 (a) 测量得到的从 $+y$ 轴发射的光电子相位积分角度分布; (b) 对应于 $A^2\Sigma^+$ 态的两个边带相位角度依赖的比较; (c) 对应于 $B^2\Pi$ 的两个边带相位角度依赖的比较, $\nu'' = 1, 2, 3$ 表示 NO^+ 的不同振动态^[45]

Fig. 10. (a) Measured phase-integrated angular distribution of photoelectrons emitted along the $+y$ axis; (b) comparison of angle-dependent phases retrieved for two sidebands of the $A^2\Sigma^+$ states; (c) same as panel (b), but for sidebands of the $B^2\Pi$ states, $\nu'' = 1, 2, 3$ denotes different vibrational states of the NO^+ ^[45].

迟主要源于光电子在离开分子库仑势时对应核的位置的差别. 比较不同振动态的波函数的概率分布, 发现当不同振动态的核间距的改变量为 0.1 Å 时, 对应的电离延迟时间为 630 as, 表明分子电离过程中, 核的运动会对电离过程中的电子相位产生明显的影响.

4 结 论

强场多光子跃迁干涉 (SFMPPTI) 方法通过紫外-红外双色激光场中多光子量子路径的相位干涉调控, 为原子与分子的电离动力学提供了阿秒分辨的观测手段, 开辟了超快科学研究的新路径. 本文在详细介绍其原理以及发展历程的基础上, 并通过其在 Ar 原子和 NO 分子两个典型体系上的应用, 验证了该方法的广泛适用性与独特优势: 在 Ar 原子中, 观测到不同中间态的共振增强多光子电离 (REMPI) 过程对电离时间延迟产生显著影响, 揭示了共振中间态在光电子发射动力学中的关键作用; 在 NO 分子中, 实验发现核振动通过势能面的非绝热耦合导致电离时间延迟发生变化. 特别地, 仅 0.1 Å 的核间距变化可引发高达 630 as 的时间延迟, 充分体现了电子-核协同演化对超快过程的敏感性. 这些发现不仅验证了 SFMPPTI 方法从简单原子到复杂分子体系中的适用性, 更凸显其解析多体关联效应的能力. 通过多光子路径干涉与边带相位分析, 该方法能够实现电子关联、核运动及分子几何结构变化等多种耦合自由度的分离探测. 这一能力使其成为当前强场阿秒研究中一种兼具解析力与适应性的干涉手段. 其技术优势主要体现在 3 个方面: 一是多光子兼容性, 可同时解析多个多光子跃迁电离路径的干涉行为; 二是动态范围扩展, 在相对较高激光强度下仍保持干涉信号清晰可辨; 三是体系适应性强, 可拓展至结构复杂、自由度耦合显著的原子分子系统.

展望未来, SFMPPTI 方法的发展或可从以下 3 个方向深化: 1) 技术优化方面, 可进一步提高时间分辨率和干涉对比度, 例如通过优化激光场波形、增强相位稳定性等手段; 2) 理论建模方面, 应构建更加精确的电子-核-光子耦合动力学模型, 以量化不同物理机制对电离相位的贡献; 3) 应用拓展方面, 可将该方法推广至更广泛的目标体系, 从双原子与三原子等简单分子, 到具有手性结构的生

物小分子 (如氨基酸发色团), 乃至复杂量子材料体系 (如超导手性纳米管^[88] 和手性自旋电子学器件^[89]), 推动其在光化学调控、功能材料设计与生物分子识别等方向的交叉应用. SFMPPTI 方法的发展体现了阿秒测量技术正从被动探测向主动调控迈进, 其跨学科应用潜力将在基础物理、光电功能材料、生命科学等多个前沿领域中展现出重要价值.

参考文献

- [1] Maiman T 1960 *Phys. Rev. Lett.* **4** 564
- [2] Pilipovich V A, Morgun Y F 1965 *J. Appl. Spectrosc.* **3** 67
- [3] DeMaria A J, Stetser D A, Heynau H 1966 *Appl. Phys. Lett.* **8** 174
- [4] Shank C V, Ippen E P 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** 373
- [5] Maine P, Strickland D, Bado P, Pessot M, Mourou G 1988 *IEEE J. Quantum Electron.* **24** 398
- [6] Strickland D, Mourou G 1985 *Opt. Commun.* **55** 447
- [7] Zewail A H 1990 *Sci. Am.* **263** 76
- [8] Zewail A H 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 5660
- [9] Zewail A H, Bernstein R B 1988 *Chem. Eng. News* **66** 24
- [10] Spence D E, Kean P N, Sibbett W 1991 *Opt. Lett.* **16** 42
- [11] Herschbach D R 1987 *Angew. Chem. Int. Ed.* **26** 1221
- [12] Lee Y T 1987 *Science* **236** 793
- [13] Zare R N, Bernstein R B 1980 *Phys. Today* **33** 43
- [14] Ueda K, Eland J H D 2005 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** S839
- [15] Chandler D W, Houston P L 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1445
- [16] Arasaki Y, Takatsuka K, Wang K, McKoy V 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 124307
- [17] Wörner H J, Bertrand J B, Fabre B, et al. 2011 *Science* **334** 208
- [18] Ditmire T, Donnelly T, Falcone R W, Perry M D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3122
- [19] Ghimire S, DiChiara A D, Sistrunk E, Agostini P, DiMauro L F, Reis D A 2011 *Nat. Phys.* **7** 138
- [20] Paul P M, Toma E S, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou P, Muller H G, Agostini P 2001 *Science* **292** 1689
- [21] Golde D, Meier T, Koch S W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075330
- [22] Ferray M, L'Huillier A, Li X F, Lompre L A, Mainfray G, Manus C 1988 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** L31
- [23] McPherson A, Gibson G, Jara H, et al. 1987 *J. Opt. Soc. Am. B* **4** 595
- [24] Pfeiffer A N, Cirelli C, Smolarski M, Dörner R, Keller U 2011 *Nat. Phys.* **7** 428
- [25] Eckle P, Smolarski M, Schlup P, et al. 2008 *Nat. Phys.* **4** 565
- [26] Pfeiffer A N, Cirelli C, Smolarski M, Dimitrovski D, Abu-Samha M, Madsen L B, Keller U 2012 *Nat. Phys.* **8** 76
- [27] Li X K, Liu X W, Wang C C, et al. 2024 *Light Sci. Appl.* **13** 250
- [28] Schultze M, Ramasesha K, Pemmaraju C D, et al. 2014 *Science* **346** 1348
- [29] Cavalieri A L, Müller N, Uphues T, et al. 2007 *Nature* **449** 1029
- [30] Schultze M, Bothschafter E M, Sommer A, et al. 2013 *Nature* **493** 75
- [31] Sommer A, Bothschafter E M, Sato S A, Jakubeit C, Latka T, Razskazovskaya O, Fattahi H, Jobst M, Schweinberger W, Shirvanyan V, Yakovlev V S, Kienberger R, Yabana K, Karpowicz N, Schultze M, Krausz F 2016 *Nature* **534** 86
- [32] Drescher M, Hentschel M, Kienberger R, Uiberacker M,

- Yakovlev V, Scrinzi A, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U, Krausz F 2002 *Nature* **419** 803
- [33] 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
- [34] Jiménez-Galán Á, Argenti L, Martín F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 263001
- [35] Aseyev S A, Ni Y, Frasiniski L J, Muller H G, Vrakking M J J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 223902
- [36] Mairesse Y, De Bohan A, Frasiniski L J, Merdji H, Dinu L C, Monchicourt P, Breger P, Kovacev M, Taïeb R, Carré B, Muller H G, Agostini P, Salières P 2003 *Science* **302** 1540
- [37] Klünder K, Dahlström J M, Gisselbrecht M, et al. 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 143002
- [38] Dahlström J M, Guénot D, Klünder K, Gisselbrecht M, Mauritsson J, L'Huillier A, Maquet A, Taïeb R 2013 *Chem. Phys.* **414** 53
- [39] Nandi S, Plésiat E, Zhong S, Palacios A, Busto D, Isinger M, Neoričić L, Arnold C L, Squibb R J, Feifel R, Declava P, L'Huillier A, Martín F, Gisselbrecht M 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba7762
- [40] Cattaneo L, Vos J, Lucchini M, Gallmann L, Cirelli C, Keller U 2016 *Opt. Express* **24** 29060
- [41] Eisenbud L 1948 *Ph. D. Dissertation* (Princeton: Princeton University)
- [42] Wigner E P 1955 *Phys. Rev.* **98** 145
- [43] Smith F T 1960 *Phys. Rev.* **118** 349
- [44] Zipp L J, Natan A, Bucksbaum P H 2014 *Optica* **1** 361
- [45] Li X, Liu Y, Zhang D D, He L H, Luo S Z, Shu C C, Ding D J 2023 *Phys. Rev. A* **108** 023114
- [46] Beaulieu S, Comby A, Clergerie A, Caillat J, Descamps D, Dudovich N, Fabre B, Géneaux R, Légaré F, Petit S, Pons B, Porat G, Ruchon T, Taïeb R, Blanchet V, Mairesse Y 2017 *Science* **358** 1288
- [47] Li X, Gao X H, Li W K, Yang T, Zhang D D, He L H, Luo S Z, Zhao S F, Ding D J 2024 *Phys. Rev. A* **109** 013103
- [48] Han M, Liang H, Ge P P, Fang Y Q, Guo Z N, Yu X Y, Deng Y K, Peng L Y, Gong Q H, Liu Y Q 2020 *Phys. Rev. A* **102** 061101
- [49] Song X H, Shi G L, Zhang G J, Xu J W, Lin C, Chen J, Yang W F 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 103201
- [50] Johnson P M 1980 *Acc. Chem. Res.* **13** 20
- [51] Bebb H B, Gold A 1966 *Phys. Rev.* **143** 1
- [52] Agostini P, Fabre F, Mainfray G, Petite G, Rahman N K 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1127
- [53] Swoboda M, Dahlström J M, Ruchon T, Johnsson P, Mauritsson J, L'Huillier A, Schafer K J 2009 *Laser. Phys.* **19** 1591
- [54] Song X H, Xu J W, Lin C, Sheng Z H, Liu P, Yu X H, Zhang H T, Yang W F, Hu S L, Chen J, Xu S P, Chen Y J, Qua W, Liu X J 2017 *Phys. Rev. A* **95** 033426
- [55] Huismans Y, Rouzée A, Gijsbertsen A, et al. 2011 *Science* **331** 61
- [56] Ge P P, Han M, Liu M M, Gong Q H, Liu Y Q 2018 *Phys. Rev. A* **98** 013409
- [57] Gong X C, Lin C, He F, Song Q Y, Lin K, Ji Q Y, Zhang W B, Ma J Y, Lu P F, Liu Y Q, Zeng H P, Yang W F, Wu J 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 143203
- [58] Saloman E B 2010 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **39** 033101
- [59] Freeman R R, Bucksbaum P H, Milchberg H, Darack S, Schumacher D, Gensic M E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1092
- [60] Su J, Ni H, Jaroń-Becker A, Becker A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 263002
- [61] Kheifets A S, Bray A W 2021 *Phys. Rev. A* **103** L011101
- [62] Kheifets A S 2021 *Phys. Rev. A* **104** L021103
- [63] Yu X, Wang N, Lei J T, Shao J X, Morishita T, Zhao S F, Najjari B, Ma X W, Zhang S F 2022 *Phys. Rev. A* **106** 023114
- [64] Maharjan C, Alnaser A, Litvinyuk I, Ranitovic P, Cocke C 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** 1955
- [65] Bertolino M, Dahlström J M 2021 *Phys. Rev. Research* **3** 013270
- [66] Isinger M, Squibb R J, Busto D, Zhong S, Harth A, Kroon D, Nandi S, Arnold C L, Miranda M, Dahlström J M, Lindroth E, Feifel P, Gisselbrecht M, L'Huillier A 2017 *Science* **358** 893
- [67] López S D, Donsa S, Nagele S, Arbó D, Burgdörfer J 2021 *Phys. Rev. A* **104** 043113
- [68] Dahlström J M, L'Huillier A, Maquet A 2012 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 183001
- [69] Bharti D, Atri-Schuller D, Menning G, Hamilton K R, Moshammer R, Pfeifer T, Douguet N, Bartschat K, Harth A 2021 *Phys. Rev. A* **103** 022834
- [70] Borrás V J, González-Vázquez J, Argenti L, Martín F 2023 *Sci. Adv.* **9** eade3855
- [71] Patchkovskii S, Benda J, Ertel D, Busto D 2023 *Phys. Rev. A* **107** 043105
- [72] Kowalewski M, Bennett K, Rouxel J R, Mukamel S 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 043201
- [73] Wang A L, Serov V V, Kamalov A, Bucksbaum P H, Kheifets A, Cryan J P 2021 *Phys. Rev. A* **104** 063119
- [74] 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
- [75] Vos J, Cattaneo L, Patchkovskii S, Zimmermann T, Cirelli C, Lucchini M, Kheifets A, Landsman A S, Keller U 2018 *Science* **360** 1326
- [76] Holzmeier F, Joseph J, Houver J C, Lebech M, Doweck D, Lucchese R R 2021 *Nat. Commun.* **12** 7343
- [77] Piancastelli M N 1999 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **100** 167
- [78] Huppert M, Jordan I, Baykusheva D, Von Conta A, Wörner H J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 093001
- [79] Kamalov A, Wang A L, Bucksbaum P H, Haxton D J, Cryan J P 2020 *Phys. Rev. A* **102** 023118
- [80] Guo Z N, Ge P P, Fang Y Q, Dou Y K, Yu X Y, Wang J G, Gong Q H, Liu Y Q 2022 *Ultrafast Sci.* **2022** 9802917
- [81] Trabert D, Brennecke S, Fehre K, Anders N, Geyer A, Grundmann S, Schöffler M S, Schmidt L P H, Jahnke T, Dörner R, Kunitski M, Eckart S 2021 *Nat. Commun.* **12** 1697
- [82] Wallace S, Dill D, Dehmer J L 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 1217
- [83] Wang B X, Liu B K, Wang Y Q, Wang L 2010 *Phys. Rev. A* **81** 043421
- [84] Neoričić L, Busto D, Laurell H, et al. 2022 *Front. Phys.* **10** 964586
- [85] Rist J, Klysssek K, Novikovskiy N M, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 6657
- [86] Hu W H, Liu Y, Luo S Z, Li X, Yu J Q, Li X K, Sun Z G, Yuan K J, Bandrauk A D, Ding D J 2019 *Phys. Rev. A* **99** 011402
- [87] Liu Y, Hu W H, Luo S Z, Yuan K J, Sun Z G, Bandrauk A D, Ding D J 2019 *Phys. Rev. A* **100** 023404
- [88] Qin F, Shi W, Ideue T, Yoshida M, Zak A, Tenne R, Kikitsu T, Inoue D, Hashizume D, Iwasa Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 14465
- [89] Naaman R, Waldeck D H 2015 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66** 263

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

Detection of ionization time-delay in atoms and molecules by strong-field multiphoton transition interferometry*

WEI Menghao LI Xing LUO Sizuo HE Lanhai[†] DING Dajun[‡]*(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)*

(Received 16 May 2025; revised manuscript received 10 June 2025)

Abstract

Attosecond ionization dynamics, a central topic in ultrafast science, largely depends on advances in experimental techniques and theoretical modeling to reveal the fundamental processes that control the evolution of matter on an ultrafast timescale. Among the cutting-edge approaches in this field, the strong-field multiphoton transition interferometry (SFMP TI) method stands out due to its ability to detect multiphoton ionization dynamics with attosecond time resolution via quantum path interference. This technique has been widely applied to the attosecond-scale measurements and characterizations of ionization time delays with quantum-state specificity, ranging from atomic systems to complex molecules. It provides a novel time-domain perspective in the study of strong-field physics. This article focuses on the application of the SFMP TI in probing strong-field multiphoton ionization time delays in atoms and molecules. We systematically present the quantum interference mechanisms behind the method: electrons undergo multi-photon above-threshold ionization (ATI) driven by a 400 nm laser pulse, while an additional 800 nm laser pulse induces the sideband signals through two-color interference. The relative phases encoding of these sidebands provides precise timing information about the ionization process. Furthermore, we summarize the recent advances in attosecond-resolved investigations of ATI dynamics and resonance-state-mediated time delays. For instance, the significant influence of resonance-enhanced multiphoton ionization processes involving different intermediate states in Ar atoms on ionization time delays is elucidated, highlighting the important influences of Freeman resonances on photoelectron emission dynamics in strong laser fields. Additionally, nuclear vibrations in NO molecules change ionization trajectories via nonadiabatic coupling of potential energy surfaces, leading to variations in time delay. Notably, the substantial influence of internuclear distance on ionization delay highlights the high sensitivity of electron-nuclear co-evolution to ultrafast phenomena. Finally, we discuss the potential applications and remaining challenges of this emerging technique, which will continue to open up new avenues for exploring attosecond electron dynamics in complex systems.

Keywords: strong-field multiphoton transition interferometry, ionization time-delay, attosecond electron dynamics

PACS: 33.15.Vb, 31.15.at, 32.80.-t

DOI: [10.7498/aps.74.20250647](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250647)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250647](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250647)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12134005, 12334011).

[†] Corresponding author. E-mail: helanhai@jlu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: dajumd@jlu.edu.cn



强场多光子跃迁干涉方法探测原子分子电离时间延迟

卫孟昊 李兴 罗嗣佐 赫兰海 丁大军

Detection of ionization time–delay in atoms and molecules by strong–field multiphoton transition interferometry

WEI Menghao LI Xing LUO Sizuo HE Lanhai DING Dajun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 153301 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250647

CSTR: 32037.14.aps.74.20250647

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250647>

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

强场原子电离响应时间的研究进展

Advances in response time of strong–field ionization of atoms

物理学报. 2023, 72(19): 193301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230983>

强激光场驱动Ar原子电离中的隧穿延时

Tunneling delay time in strong field ionization of atomic Ar

物理学报. 2022, 71(23): 233203 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221295>

费曼路径积分强场动力学计算方法

Feynman path–integral strong–field dynamics calculation method

物理学报. 2023, 72(19): 198701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230451>

时间延迟对细胞周期动力学的影响

Influence of time delay on dynamics of cell cycle

物理学报. 2021, 70(20): 208701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210323>

时间延迟双色飞秒激光中的解离动力学研究

Dissociation dynamic study of in time–delayed two–color femtosecond lasers

物理学报. 2024, 73(24): 248201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241283>

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>