

专题: 超快原子分子谱学仪器与测量方法

飞行时间光电子谱仪在超快光学测量实验中的应用*

朱孝先¹⁾²⁾ 高亦谈¹⁾²⁾ 王一鸣²⁾ 赵昆^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2025年5月29日收到; 2025年6月28日收到修改稿)

飞行时间光电子谱仪 (time-of-flight photoelectron spectrometer, TOF-PES) 作为超快电子动力学研究的核心工具, 凭借其数十皮秒量级的飞行时间分辨率与宽能量探测范围, 在阿秒脉冲表征与强场量子过程研究中提供了不可替代的技术支撑. 本文尝试系统地总结飞行时间光电子谱仪的技术原理与发展历程, 探讨磁瓶式高分辨率谱仪技术在电子轨迹控制与收集效率提升方面的突破, 并结合双光子跃迁干涉阿秒拍频重构、阿秒条纹相机等实验技术分析其在阿秒脉冲表征中的关键作用. 此外, 还介绍了 TOF 技术与其他高精度探测手段之间的融合应用, 包括角分辨光电子能谱、冷靶反冲离子动量谱仪及速度成像谱仪, 展示其在获取多维电子动力学信息方面的潜力. 最后对 TOF 技术瓶颈以及未来发展方向进行了探讨.

关键词: 飞行时间光电子谱仪, 阿秒脉冲表征, 角分辨光电子能谱, 超快电子动力学**PACS:** 42.65.Re, 79.60.-i, 07.81.+a, 42.50.Hz**DOI:** 10.7498/aps.74.20250698**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250698

1 引言

光电子能谱是研究原子、分子、团簇、纳米颗粒、表面及体材料物理和化学特性的最基本实验技术之一, 其通过直接探测材料中电子能量-动量分布, 是目前唯一能对电子能带进行定量表征的实验手段. 随着超快光学技术的发展, 尤其是阿秒科学的兴起, 传统稳态光电子能谱正经历着从静态能带表征向动态过程解析的转变. 在这一转变中, 飞行时间光电子谱仪 (time-of-flight photoelectron spectrometer, TOF-PES) 作为一种强大的工具, 在超快光学领域, 尤其是阿秒 (attosecond, 1 as = 10^{-18} s) 时间尺度的测量中发挥着关键作用.

TOF-PES 通过测量光电子从样品到探测器的飞行时间, 将其转化为能量信息, 从而实现对电子动力学过程的精确探测. 其核心原理基于光电子在

无场区域的运动规律: 在固定距离下, 电子的飞行时间反映其初始速度, 进而可推算其动能. TOF-PES 的独特优势在于其高时间分辨率和宽能量范围的探测能力, 能够同时记录整个能量范围内的电子信号, 极大地提高了实验效率, 因此被广泛应用于阿秒脉冲的产生、探测和表征. 此外, TOF-PES 在研究超快电子动力学过程方面也具有重要应用, 如揭示电子在强激光场中的隧穿电离过程等, 其高时间分辨率和高收集效率的特点使得即使在低信噪比的条件下, 也能准确捕捉到电子信号的变化, 为前沿阿秒物理与超快化学研究提供了不可或缺的技术支撑.

本文首先梳理 TOF-PES 的技术演进脉络, 深入解析其核心组件的工作原理与性能边界; 其次聚焦磁瓶式高分辨率 TOF 谱仪技术, 探讨其在宽角度电子收集与能量分辨率提升方面的创新设计; 结合双光子跃迁干涉阿秒拍频重构、阿秒条纹相机等

* 中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划 (批准号: YSBR-059) 和国家自然科学基金 (批准号: 92150103) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaokun@iphy.ac.cn

实验技术, 阐述 TOF-PES 在阿秒脉冲表征中的关键作用; 并进一步拓展其在角分辨光电子能谱与冷靶反冲离子动量谱仪、速度成像谱仪中的交叉应用; 最后通过对比分析现有技术瓶颈, 展望其与先进光源、量子探测技术融合的未来发展方向。

2 飞行时间光电子谱仪的组成与测量原理

飞行时间方法在分析仪器领域的首次应用可追溯至质谱分析技术的起源. 1948 年, Cameron 和 Eggers^[1] 成功研制出首台基于 TOF 原理的质谱装置. 这一装置利用离子在电场中加速后飞行至探测器的时间差异对不同质量的离子进行区分. 然而受限于当时的技术条件, 初代仪器的质量分辨率和时间测量精度较低, 难以满足光电子能谱分析等高精度测量的需求. 为了克服这些局限性, 1955 年, Wiley 和 McLaren^[2] 提出了经典的 TOF-PES 设计, 他们通过引入第 2 个加速场对离子进行加速和分离, 实现了空间聚焦和能量聚焦. 具体而言, 第 1 个加速场将离子从离子源推出, 而第 2 个加速场通过优化电场分布补偿了离子初始位置和能量的差异. 这种设计显著提高了仪器的性能, 获得了高达 300 的质量分辨能力 (即 $m/\Delta m = 300$), 极大地提升了飞行时间技术的潜力, 为后续发展奠定了基础. 随着技术的进步, 飞行时间方法逐渐拓展至电子能谱领域. 1967 年, Baldwin 和 Friedman^[3] 提出了测量电子飞行时间 (eTOF) 的技术, 并设计了一款用于测量低能电子与分子碰撞截面的能谱仪. 他们的仪器通过记录电子从发射到探测的时间, 分析电子的能量分布, 为后续电子能谱研究提供了重要参考. 同年, Nakai 等^[4] 也开展了 eTOF 的相关研究, 他们构建了低能电子枪, 并利用纳秒级脉冲技术实现了电子飞行时间的精确测量. 这种技术依赖于高精度计时系统, 能够分辨电子飞行时间的微小差异, 从而推导出电子的能量信息. 到 20 世纪 70 年代, 随着脉冲离子束和激光技术的快速发展, 飞行时间方法被引入光电子能谱领域. 1975 年, Bachrach 等^[5] 利用斯坦福正负电子对撞机 (SPEAR) 的同步辐射光源, 开发并应用了 eTOF 技术. 这是飞行时间方法在光电子能谱领域的早期应用之一, 标志着该技术向光电子动力学研究的拓展. 他们的工作通过测量光电子的飞行时间, 实现了对电子能

量和动量的分析, 为研究固体材料的电子结构开辟了新途径. 进入 20 世纪 90 年代, TOF 技术在性能参数上取得了显著突破. Hemmers 等^[6] 设计了一种重要的 eTOF 仪器. 该仪器通过一个新颖的透镜系统, 将电子减速至初始动能的约 2%, 大幅延长了电子的飞行时间, 从而提高了能量分辨率. 具体来说, 这种减速机制利用静电透镜对电子进行精确操控, 使飞行时间差异被放大, 最终实现了超过 10^4 的能量分辨率 (即 $E/\Delta E > 10000$). 这一设计成为后续多种 eTOF 仪器的模板, 并在文献 [7,8] 中得到验证和应用.

具体来说, TOF-PES 是一种通过测量不同动能的光电子到达探测器的飞行时间来确定其动能的高精度分析仪器, 其核心结构由超高真空系统、电子光学系统、探测系统以及数据采集系统等 4 个功能模块协同构成, 结构如图 1 所示. 首先, 超高真空系统通过分子泵与离子泵多级联用, 将腔体真空维持在 10^{-7} — 10^{-9} mbar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) 确保电子在长达数米的飞行路径中不会与气体分子发生碰撞. 电子光学系统包含加速电场组件与漂移管, 前者通过施加 1—5 kV/cm 的均匀静电场对光电子进行动能调制, 后者作为零电场的圆柱形金属腔体 (典型长度 0.5—2 m), 内壁需镀金以消除残余电势, 并配备 μ 金属屏蔽层以隔离外界电磁干扰. 探测系统采用的微通道板 (microchannel plate, MCP) 探测器是一种电子倍增器, 可将单个电子信号放大 10^6 量级以上, 转化为可检测的电脉冲, 从而大幅提高仪器对低强度光电子信号的灵敏度. MCP 有时与延迟线阳极 (delay-line anode) 结合使用, 进一步提升位置探测能力. 而电子学系统则通过恒比鉴别器 (constant fraction discriminator, CFD) 可以消除由于原始信号幅值波动引入的计时偏差, 利用时间数字转换器 (time to digital converter, TDC) 获得 25 ps 量级的时间分辨精度. 最后, 可实现多通道同步的数据采集系统通过校正初始角度分布引起的时间弥散 (采用时间聚焦技术) 以及电子间库仑排斥效应 (空间电荷补偿算法) 从原始时间谱中提取出真实的电子动能分布, 最终将时间谱转换为涵盖 0.1—1000 eV 范围的动能分布图. TOF-PES 核心技术基于带电粒子在电场加速与自由漂移过程中的动力学特性: 受脉冲光源激发产生的光电子经加速电场后进入无场漂移管进行自由飞行时的初始动能不同. 由于不同动能

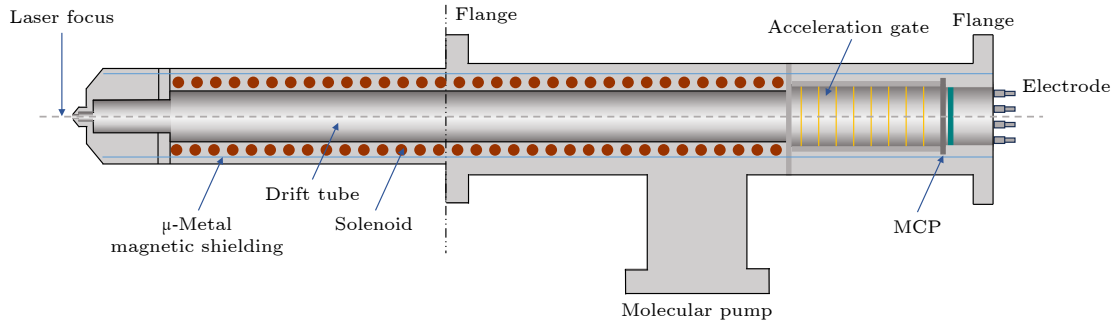


图 1 TOF 结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the TOF structure.

的电子在漂移管中飞行速度存在差异, 通过精确记录电子从激发到被探测器捕获的时间, 结合漂移管几何参数与电磁场条件, 即可反推出光电子的初始能量分布. 在无场条件下, 电子的飞行时间 t 与动能 E_{kin} 之间的关系式为 $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{md^2}{2t^2}$, 其中 d 为漂移长度, t 为飞行时间, m 为电子质量. 在实际使用中 TOF-PES 常配备电子透镜系统, 通过特殊设计的电压分布来减速高能区的电子, 获得更高的测量精度. 此时电子的动能和飞行时间之间的关系变得复杂, 上述简单公式不再适用, 通常采用拟合经验公式的方法, 通过测量已知能量光电子峰的位置, 拟合比例常数以完成电子的动能 E_{kin} 与飞行时间 t 关系的标定.

在 TOF-PES 中, 能量分辨率 ΔE 主要取决于飞行时间 t 的测量精度 Δt . 理论上, 能量分辨率与飞行时间的关系为 $E/\Delta E = \frac{1}{2}t/\Delta t$. 这表明提高能量分辨率可以通过延长飞行时间 t 或提高时间测量精度 Δt 来实现. 延长飞行时间 t 可以通过增大漂移管长度 d 或降低电子速度来实现; 而提高时间测量精度 Δt 则可以通过使用高精度计时设备, 如 TDC. 漂移管长度 d 对 TOF-PES 性能至关重要. 理论上, 增大 d 可延长飞行时间 t , 从而提高能量分辨率. 然而, 过长的漂移管会增大电子与残余气体碰撞的概率, 导致信号衰减和测量精度下降. 因此, 实际设计中需权衡性能与实用性, 漂移管长度通常在 0.5—2 m 之间.

传统的 TOF-PES 只能接收约 2° 夹角内的电子, 且随着接受角度的增大, 能量分辨率迅速恶化. 这导致当电子初始运动方向与漂移管方向偏离时大多数电子将无法进入探测器的有效收集区域, 这种情况在高次谐波激发下的自由电子中尤为明显. 高次谐波阿秒脉冲电离产生的自由电子通常具有

较低的动能, 并且发射角度较宽, 这意味着它们会在飞行过程中受到地磁场或环境磁场的影响, 进一步偏离漂移管的轴向, 从而降低可探测的电子数量. 此外, 在多光子电离实验中, 激光光束通常聚焦在一个极小的区域, 电子的发射量有限且角度分布广泛. 为提高测量的精度和电子的收集效率, 必须采取措施有效调控电子进入漂移管时的角度范围, 从而收集大范围初始方向的电子. 为了解决这一问题, 研究者们提出在电离区附近引入磁场的磁瓶式电子谱仪 (magnetic bottle electron spectrometer, MBES), 通过在电离区附近构建强磁场, 将电子的轨迹平行化, 可以显著扩大可收集的电子角度范围, 甚至覆盖 2π 或 4π 的立体角, 从而提高电子收集率.

MBES 的发展经历了多个阶段, 早期 MBES 的核心突破在于磁场构型的优化. 1976 年, Hsu 和 Hirshfield^[9] 就提出利用磁场梯度将从小体积区域各向发射的电子转化为近似平行的束. Beamson 等^[10] 于 1980 年率先提出基于超导螺线管的轴向非均匀磁场设计, 通过发散的磁场将光电子横向动能转化为轴向动能, 实现无需聚焦元件的高效测量. 该方案在 7.7 T 超导磁场下, 5 eV 电子垂直磁场发射时轨道半径约 $1 \mu\text{m}$, 各向同性发射时半高宽约 $1.7 \mu\text{m}$, 为表面电子态成像提供了新途径. 随后, Kruit 和 Read^[11] 于 1983 年改进 MBES 设计, 利用电磁铁构建 $1-10^{-3}$ T 的磁场梯度, 在绝热条件下实现电子轨迹平行化. 结合漂移管前减速电场优化时间展宽, 使低能电子 (0.62 eV) 在 TOF 模式下的能量分辨率提升至 15 meV (对应 $\Delta E/E \approx 2.4\%$), 时间分辨率达 15 ns, 这奠定了 MBES 高分辨率与高效率并存的技术基础.

随着实验需求的精细化, MBES 的分辨率提

升成为技术焦点. 2001年, Giniger等^[12]引入脉冲减速技术 (impulse deceleration), 在电子脱离区施加瞬时电场抵消离子速度对动能的影响, 将 0.28 eV 电子的分辨率提升至 8 meV, 同时保持 60% 收集效率, 为低光子通量实验提供了可行方案. 2014年, Hikosaka等^[13]通过静电减速降低漂移管内电子速度, 将能量分辨率提升至 $KE/\Delta KE \approx 200$, 为电子符合测量提供了高分辨率与高效率的解决方案. 对于宽动能范围电子测量, 2013年 Kothe团队^[14]开发的 MBES 在 100 eV 动能点实现 $\Delta E/E = 1.6\%$. 该设计通过 500 mT 永磁场与 1.26 mT 漂移场组合实现高收集效率, 并采用 102 cm 漂移管与 2 ns 时间分辨探测系统保障高能段性能. 在阿秒科学领域, 2009年 Zhao等^[15]开发了新型 MBES, 结合永磁体和螺线管磁场, 实现了 0.44 eV@150 eV 的能量分辨率, 为测量亚 25 as 脉冲的阿秒条纹相机提供了关键探测技术. 2014年, Zhang等^[16]量化了 MBES 分辨率对阿秒脉冲对比度测量的影响, 提出通过限制接收角 (孔径设计) 将脉宽为 25 as 主脉冲的卫星脉冲强度测量误差控制在 10% 以内, 为阿秒泵浦-探测实验提供了优化方案.

典型的 MBES 结构如图 2 所示, 其设计的原理基于磁动量守恒, 通过将电子从高磁场区引导到一个低场区域, 使得电子的横向动能降低, 纵向动能增大, 最终使电子轨迹趋于平行. 这种平行化后的电子束在后续均匀磁场中的飞行时间主要由其能量决定, 降低了初始发射角度对测量结果的影响. 此外使用非均匀磁场不仅会导致电子轨迹的平行化, 还会导致电子分布的横向空间放大. 在电子束被平行化后, 可以使用多种常规技术来分析电子的能量.

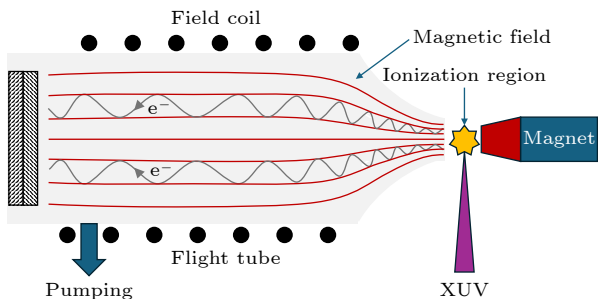


图 2 MBES 结构示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the MBES.

磁瓶设计的优势不仅体现在提高电子收集效率和能量分辨率, 还在于其通过精确设计磁场构

型, 可以实现对电子运动轨迹的有效精确控制, 同时降低外部磁场干扰的影响. 这种控制能力对于研究复杂材料系统和动态过程具有重要意义.

3 TOF 光电子谱仪在阿秒脉冲表征实验中的应用

基于 TOF-PES 的阿秒脉冲表征技术在过去二十年间经历了显著的技术革新, 成为测量极紫外 (extreme ultraviolet, XUV) 阿秒脉冲时域特性的核心手段. TOF-PES 在阿秒脉冲的表征中扮演了关键角色, 尤其是在双光子跃迁干涉阿秒拍频重构 (reconstruction of attosecond beating by interference of two-photon transitions, RABBITT) 和阿秒条纹相机实验技术中, TOF 通过测量电子的飞行时间, 将时间信息转化为动能信息, 与泵浦探测技术结合从而实现阿秒脉冲的时间和相位特性的精确测量.

在 RABBITT 实验中 (如图 3 所示), TOF 用于记录高次谐波与探测光 (通常为红外光) 与气体靶中的原子相互作用后产生的电子动能谱. 通过分析电子动能谱中的边带信号, 可以提取高次谐波的相位信息, 反演出阿秒脉冲串的时间特性. TOF 的高时间分辨率使得能够分辨出高次谐波的微小时间延迟, 从而实现对阿秒脉冲串的精确重建. 2001年, Paul等^[17]通过 MBES 结合双色场相位扫描技术, 利用红外激光场与高次谐波的延迟调控, 观测氩气靶中光电子能谱的边带振幅振荡, 通过提取相邻谐波的相位差, 首次重构出脉宽约 250 as 的脉冲序列, 展示了 TOF 探测系统在相位敏感性实验中的重要作用. 2003年, Mairesse团队^[18]利用 MBES 系统 (含 1 m 焦距聚焦透镜) 测量谐波同步性. 通过 RABBITT 技术分析边带振荡相位, 精确量化了谐波发射时间随激光强度的变化规律. 实验测得最小时间漂移 $\Delta\tau = (33 \pm 3)$ as, 并通过相位重构技术实现了 130 as 脉冲合成, 证明了 TOF 系统在解析谐波时间漂移与重构脉冲中的关键能力. 2011年, Klünder团队^[19]采用 MBES 系统, 在氩原子 $3s^2$ 与 $3p^6$ 壳层电离实验中通过 Cr 滤光片选择 10 eV 带宽高次谐波, 结合精密飞行路径设计, 首次区分了不同电离通道的边带振荡, 凸显了 TOF 在低能电子 (<30 eV) 信号采集中的优势. 2016年, Gruson团队^[20]在氦原子 Fano 共振实验

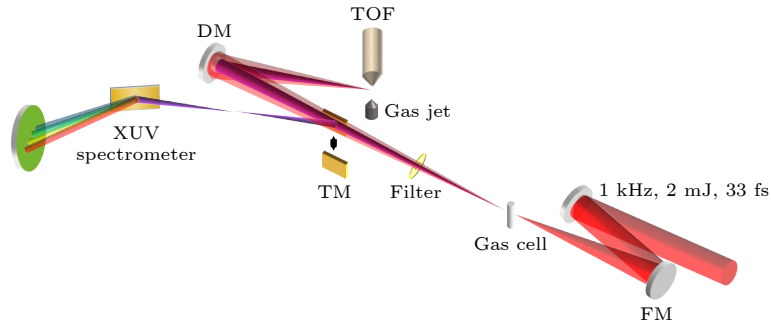


图 3 RABBITT 实验示意图

Fig. 3. Schematic diagram of the RABBITT experiment.

中采用 2 m 高分辨率 MBES 系统 (能量分辨率 1.9%), 通过 RABBITT 技术研究了氦原子的 2s2p 自电离共振态, 结合傅里叶时域重构首次观测到共振态 3 fs 建立过程. 该工作展示了 TOF 的 1.9%(190 meV@10 eV) 能量分辨与多通道同步采集能力在电子关联动力学研究中的突破. 2018 年, Jordan 团队^[21]设计的紧凑型 TOF 通过整合双操作模式 (无场模式与磁瓶模式) 优化了 RABBITT 技术在气/液两相阿秒光谱中的应用: 在无场模式下, 0.5 m 漂移管配合减速网格实现高能量分辨率 ($\Delta E/E = 0.03@>20$ eV), 通过可调减速电压将电子动能降至 2 eV 以下以提升分辨率, 但伴随约 50% 的电子损失; 磁瓶模式下则借助永磁体与螺线管组合将收集效率提升约 10 倍或更高, 显著增强弱信号检测能力——此模式尤其适用于 RABBITT 技术中低通量高次谐波产生的光电子边带测量. 2021 年, Wang 团队^[22]设计的 MBES 结合 RABBITT 技术成功实现了 H₂ 分子不同振动态的阿秒级光致电离时间延迟探测. 该谱仪核心采用 1.2 m 长飞行管, 通过可调减速电压系统 (0 V/3 V/5.5 V 三级) 优化不同能区分辨率以扩展高分辨测量范围, 为发现核-电子耦合效应提供了关键分辨能力. 2023 年, Kumar 团队^[23]设计的双螺线管结构 MBES, 结合 RABBITT 技术成功测量了平均脉宽 260 as 的阿秒脉冲序列. 其设计采用真空内短螺线管 (长度 150 mm) 与真空外长螺线管 (长度 1 m) 的组合布局, 显著降低材料放气量并提升有效流导. 该结构结合小型涡旋分子泵实现了超高真空 (5×10^{-8} mbar) 同时获得 25% 的高收集效率.

孤立阿秒脉冲的主流测量技术是阿秒条纹相机, 其原理基于阿秒脉冲与同步红外 (IR) 脉冲的联合作用: 当阿秒脉冲电离气体靶 (如氦原子) 时, IR

脉冲的瞬时电场对光电子动量产生调制, TOF 谱仪通过记录不同延迟下光电子的动能分布变化, 构建出二维条纹能谱图, 进而通过迭代算法反演出阿秒脉冲的时域强度与相位信息. 早期研究中, Hentschel 等^[24]首次将正交几何配置的 TOF 谱仪应用于 XUV 与可见光脉冲的互相关测量. 实验中采用与光束方向和电场矢量正交的锥形收集系统 (受电子透镜系统的数值孔径限制收集角度约为 40°), 有效抑制了沿电场方向的阈上电离 (ATI) 背景噪声, 通过记录光电子能谱随延迟时间变化的周期性展宽, 实现了对 (650 ± 150) as 脉宽的 XUV 脉冲的首次测量. 该工作创新性地利用激光电场对光电子的动量调制效应, 将阿秒脉冲的时间信息编码在电子动能分布中, 通过 TOF 谱仪的高灵敏度测量揭示了光场振荡与 XUV 脉冲的亚周期同步性, 为后续技术奠定了基础. 2004 年, Kienberger 等^[25]进一步提出“原子瞬态记录器”(atomic transient recorder) 技术, 通过引入磁场约束电子轨迹的 MBES, 将电子收集立体角扩大至接近 4π , 显著提升了信号强度. 其关键改进在于利用强激光场对光电子的动量调制, 结合时间-动量分布的层析重建算法, 成功表征了 250 as 的孤立 XUV 脉冲, 并首次展示了亚飞秒量级的时序稳定性. 2006 年, Sansone 等^[26]将 TOF 谱仪与载波包络相位 (carrier-envelop phase, CEP) 稳定的 5 fs 驱动脉冲结合, 通过偏振选通技术产生孤立阿秒脉冲. 实验中, TOF 谱仪以 $\pm 2^\circ$ 的接收角收集氦气靶上产生的光电子, 分辨由 IR 脉冲引起的与光电子带宽相当的最大约 8 eV 的光电子能移. 通过扫描阿秒脉冲与 IR 脉冲的相对延迟, 获得了包含相位调制信息的能谱图, 并利用迭代算法重建出 130 as 的孤立单周期脉冲. 该实验首次实现单周期阿秒脉冲的完整时域表征, 验证了

TOF 谱仪的灵敏度优势. 随后 Goulielmakis 等^[27] 在单周期非线性光学实验中, 利用 TOF 谱仪收集由阿秒 XUV 脉冲在近红外 (NIR) 场中释放的光电子, 通过原子瞬态记录仪 (ATR) 技术测量条纹谱, 结合 300 nm 厚 Zr 滤光片补偿群延迟色散和改进的 FROG 检索算法, 从条纹谱中重构出 (80 ± 5) as 的 XUV 脉冲轮廓 (带宽 28 eV), 展示了 TOF 系统在阿秒条纹测量中的高灵敏度. 2012 年, Zhao 等^[28] 进一步发展了 MBES, 其 3 m 长飞行管和 0.8 T 的磁场设计实现了 0.5 eV 的能量分辨率 (覆盖 0—200 eV 范围). 通过结合 PROOF 和 FROG-CRAB 算法, 他们在低红外光强度 (2.5×10^{11} W/cm²) 条件下成功从 55—130 eV 超连续谱中提取出 67 as 的脉冲, 并验证了广角收集 ($\pm 90^\circ$) 对重构结果的影响小于 ± 2 as, 突破了传统算法对收集角度的限制. 2017 年, Li 等^[29] 将 TOF 技术推向水窗波段, 利用 3 m 的 MBES 结合氦气探测 (避免多轨道干扰), 通过反馈控制的压电延迟平台 (532 nm 共路激光稳定干涉) 和 PROOF 方法, 首次在碳 K 吸收边 (284 eV) 附近实现了 53 as 脉冲的测量. 该系统采用 400 nm 锡滤光片补偿初始啁啾, 并利用镀镍的环面镜聚焦 XUV 光束, 光子通量达 5×10^6 photons/shot, 标志着 TOF 在超高光子能量 (100—330 eV) 表征中的突破. 同年, Gaumnitz 等^[30] 提出多线 Volkov 变换广义投影算法 (ML-VTGPA), 彻底解决了 TOF 数据处理中光电子能谱重叠与复杂光电离矩阵元素的难题. 该团队采用被动 CEP 稳定的中红外驱动源 (1.8 μ m, 11.5 fs) 结合空芯光纤压缩技术, 生成带宽 100 eV 的超连续谱, 通过 TOF 测量并结合能量依赖的 PME (光电离矩阵元素) 修正, 最终重构出 43 as (误差 ± 1 as) 的世界纪录脉冲. 此技术首次实现了对任意带宽阿秒脉冲的完整表征, 且无需依赖中心动量近似 (CMA), 为复杂分子体系的阿秒动力学研究提供了通用工具.

在国内, TOF 技术的发展同样推进了阿秒脉冲产生和表征的研究工作. 2013 年, 中国科学院物理研究所团队^[31] 将 TOF 谱仪与阿秒条纹相机技术结合, 通过扫描 XUV 与 IR 脉冲间的延迟并记录光电子动能分布, 利用 FROG-CRAB 算法成功重建出 160 as 的脉冲. 2020 年, 中国科学院西安光学精密机械研究所团队^[32] 自主研发了 MBES 系统, 其 2 m 长飞行路径显著提高了能量分辨率 (理

论分辨率 < 0.1 eV @100 eV), 同时采用 532 nm 激光辅助锁定干涉条纹的同步技术, 将延时扫描稳定精度提升至 < 20 as (均方根), 并基于 PROOF 算法反演得到 159 as 的脉冲. 2024 年国防科技大学团队^[33] 通过双光选通 (GDOG) 技术调控驱动光场波形生成孤立脉冲, 结合改进型 MBES 和快速相位检索算法 (quick phase retrieval by omega oscillation filtering, qPROOF), 实现了 51 as 的测量结果; 其中 qPROOF 通过单频滤波提取相位信息, 将重构误差控制在 ± 4 as.

这些技术进展表明, TOF 光电子谱仪通过磁场优化、探测器时间分辨率提升以及宽谱采集算法的改进, 已成为阿秒脉冲表征中兼顾高时间分辨率 (< 100 as) 与宽谱覆盖 (至 330 eV) 的关键工具. 未来 TOF 设计将继续沿袭紧凑化、多模态灵活切换以及高效真空管理的方向发展, 以同步满足阿秒条纹相机 (依赖小角度高分辨) 和 RABBIT (依赖大立体角高通量) 等技术的差异化需求, 最终推动阿秒超快动力学在气相、液相及复杂界面体系中的原位探测能力.

4 TOF 光电子谱仪在 ARPES 中的应用

超快光学技术的发展为角分辨光电子能谱 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 带来了革命性的进步, 其时间分辨能力使得探测电子在极短时间尺度内的演化过程成为可能, 从而推动了时间分辨 ARPES (TR-ARPES) 的快速发展. 在传统 ARPES 中, 通过光电效应提取材料的静态能带信息已经取得了丰硕成果, 而 TR-ARPES 则利用泵浦-探测技术实时捕捉激发后电子的动态变化, 进而揭示非平衡态下的电子相互作用和弛豫过程^[34-36]. 飞秒 TR-ARPES 已成功实现对材料中电子非平衡态动力学过程的观测, 但其时间分辨率通常受限于激光脉冲宽度和电子探测系统的响应速度, 难以捕捉阿秒尺度上的超快电子行为. 阿秒光学的引入不仅进一步缩短了光脉冲的持续时间, 同时极大地提升了时间分辨率, 这为观察诸如电子隧穿、能带重构以及光诱导相变等极快过程提供了可能. 与此同时, 基于 TOF 技术的 ARPES 凭借其高时间分辨率和并行探测能力, 为实现这一目标提供了关键支持.

TOF-ARPES 的基本原理是通过测量光电子从样品表面飞向探测器的时间来推算其动能, 同时利用探测器的空间分辨能力记录电子发射角度, 从而获取动量信息. 与传统 ARPES 中常用的半球分析仪相比 (见图 4), TOF-ARPES 具有显著优势: 其避免了传统半球分析仪的入口狭缝限制, 无需机械旋转样品或调整狭缝位置, 因此有并行探测能力; 可以在单次激光脉冲中捕获全部光电子, 适合高重复频率 (>100 kHz) 光源 (如 Yb 光纤激光), 显著提升数据采集效率^[37]; 此外, 角分辨飞行时间谱仪 (angular resolved time-of-flight, ARTOF) 无需复杂电子透镜系统, 通过漂移管设计降低设备复杂度, 便于集成动量显微镜实现微米级空间分辨. 这些特性使得 TOF-ARPES 在超快测量中具有不可替代的价值.

TOF 技术在 ARPES 中的应用可以追溯到 20 世纪 80 年代末. 当时 Haight 等^[38] 采用了一种基于 Nd:YAG 激光泵浦染料激光器生成的 10.7 eV 紫外脉冲系统, 他们使用多阳极探测器提升了 TOF 谱仪的灵敏度, 能量分辨率达 100 meV, 并初步实现了角度信息的捕获^[39]. 这种设计使得在单次激光脉冲中可以同时记录多个电子的信号, 从而提高了数据采集效率和角度分辨率, 奠定了 TOF 技术在光电子能谱中的基础地位. 然而, 早期的多阳极探测器在信号处理和数据分析方面存在一定的局限性, 例如信号的并行处理复杂性和多粒子事件 (multihit events) 的处理能力不足. 此后带电粒子成像技术的发展在二维位置探测器方面获得突破, 产生了冷靶反冲离子动量谱, 此项技术本文稍后介绍.

至 2008 年, Kirchmann 团队^[40] 开发了二维位置敏感 TOF(pTOF) 谱仪, 结合微通道板与六角形延迟线阳极实现电子动量并行探测. 其设计基础

接收角为 $\pm 11^\circ$, 结合 200 mm 漂移管在 2 eV 电子动能下达到 5 meV 能量分辨率 (光子能量 6.2 eV). 通过三线层阳极提供数据冗余以及时间累加算法解决多事件串扰问题. 该系统支持高重复频率光源下的单脉冲多事件采集, 角度分辨率达 0.06° , 为飞秒激光实验提供完整的角分辨分析能力. 2009 年 Wannberg^[41] 在此基础上进行理论拓展, 提出角度分辨飞行时间系统 (AR-TOF), 通过静电透镜系统实现电子减速与角度聚焦, 并结合探测器端的时间-位置映射模型解析动量. 其核心突破在于脱离传统透镜限制, 通过原始时空测量直接实现 3D 动量解析. 该系统在 $\pm 15^\circ$ 接收锥角内优化了 1—20 eV 动能范围的分析能力, 理论能量分辨率达 5 meV (@1 eV, 100 ps 时间分辨率). 2010 年, Ohrwall 团队^[42] 在 BESSY 同步辐射源上验证该技术, 成功获取金和碳的内壳层三维能量-角度分布数据, 并证实其低能截止特性可抑制散射电子干扰.

2010 年后, TOF-ARPES 系统逐步成熟并拓展至复杂材料研究, 开始与同步辐射和自由电子激光等大型设施深度结合. Berntsen 团队^[43] 开发的 10.5 eV 激光 TOF 系统采用三次谐波光源与 THEMIS 1000 型 TOF 分析仪, 实现 $\pm 15^\circ$ 接收角内 4.7 meV 能量分辨率, 其延迟线探测器 (delay-line detector, DLD) 支持全布里渊区快速测量, 成功应用于铜酸盐超导体 Bi2212 费米面映射. 2013 年 Ovsyannikov 团队^[44] 提出的 ARTOF 技术通过六元电子透镜与 25 ps 时间分辨率探测器的结合, 将传输效率提升近 3 个数量级, 并在 BESSY II 装置上实现 8.1 K 低温下的 3.8 meV 超高分辨率, 该工作引用 Ohrwall 团队 2010 年成果, 强调延迟线探测器非线性校准与光子散射法时间零点标定对性能提升的关键作用. 同年, Wang 团队^[45] 利用商用 TOF 谱仪 (SPECS Phoibos 225) 捕捉

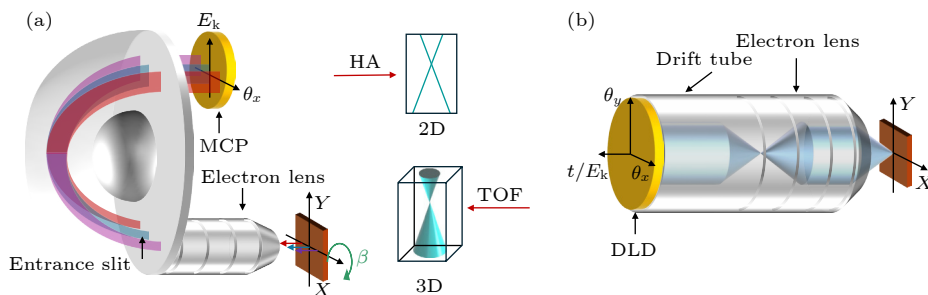


图 4 电子谱仪的比较 (a) 半球形分析仪; (b) 角分辨飞行时间谱仪

Fig. 4. Comparison of electron spectrometers: (a) Hemispherical analyzer; (b) angle-resolved time-of-flight spectrometer.

到拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 中光子缀饰的狄拉克锥复制带, 验证了 TOF 技术对瞬态电子态的高通量捕获能力. Holladack 团队^[46] 在 BESSY II 光源开发的脉冲选择技术 (PPRE) 与 ARTOF 谱仪结合, 通过单束 X 射线脉冲分离实现 19 meV 能量分辨率和 10^3 倍于半球分析仪的数据采集效率, 为兆赫兹级别重复频率的时间分辨实验开辟新路径. 而 Oloff 团队^[47] 则在 SACLA 自由电子激光装置上通过半球分析仪与 TOF 技术耦合研究 Ti-1s 能级电子动力学, 记录到了 3 keV 动能下因空间电荷引起的 3 eV 能量位移. Medjanik 等^[48] 开发的全场动量显微镜通过 TOF 能量分析实现四维光谱函数测绘, 在 3 h 内完成三维布里渊区全覆盖. Kühn 等^[49] 进一步设计的 60° 宽接收角透镜通过加速网格优化将角度覆盖率扩展至 $\pm 30^\circ$, 并在 1000 eV 动能下保持 1 eV 能量分辨率, 证实 TOF 技术在软 X 射线能区的高精度探测潜力.

近年来, TOF-ARPES 技术在超快动力学与符合测量领域取得突破, 在高重复频率光源与复杂材料研究中展现成熟应用. Zong 团队^[50] 采用 Scienta ARTOF 10k 探测器研究 LaTe_3 光致相变, 通过 10.75 eV 极紫外光源与 230 fs 脉冲压缩技术实现 50 meV 能量分辨率, 首次观测到电荷密度波体系中拓扑缺陷的动态演化. Maklar 等^[51] 的对比研究表明, TOF 动量显微镜在 1 MHz 重复频率下通过螺旋扫描阳极与微通道板组合, 将检测效率提升至传统扫描模式的百倍以上. 2021 年, Schönhense 团队^[52] 在 FLASH 装置升级 HEXTOF 动量显微镜, 通过静电透镜系统将空间电荷抑制效率提升 3—4 个量级, 实现 120 meV 能量分辨率与 50 fs 时间抖动控制. Berntsen 团队^[43] 开发的 10.5 eV 高次谐波系统通过 8 MHz 重复频率与静电透镜电压补偿技术, 在 Au(111) 表面态测量中实现 0.021 \AA^{-1} 动量分辨率和 4.7 meV 能量分辨率, 其三维探测能力直接揭示了自旋轨道耦合分裂. Guo 团队^[53] 进一步优化高次谐波产生光源, 采用多层带通反射镜与环形光束聚焦在 250 kHz 重复频率下实现 9—18 meV 带宽, 并通过石墨烯泵浦-探测实验验证 165 fs 时间分辨率, 成功解析高温超导体 Bi-2212 中超导能隙的动量依赖性.

总体而言, ARTOF 技术通过结合时间飞行原理与延迟线探测器, 实现了电子能量与二维角度的同步测量, 显著提升了数据通量与实验效率. 借助

超短脉冲光源与多维信息并行记录能力, ARTOF 在超快光电子能谱研究中展现出高能量分辨率、宽立体角接收及飞秒时间分辨率的综合性能, 为拓扑绝缘体、高温超导体和非平衡态体系中的瞬态电子结构研究提供了关键工具. 未来 ARTOF 技术将重点适配高重复频率光源 (如 MHz 级 Yb 光纤激光), 通过动态电压补偿抑制空间电荷效应, 并深化多维数据实时算法开发, 整合非线性角度校正模型与百万事件/秒级处理能力, 以同步满足时间分辨 ARPES 的飞秒级精度需求和量子材料有限动量区的高通量解析, 最终推动强关联体系与拓扑相变在飞秒-埃尺度下的全维度动态过程研究.

5 TOF 谱仪在超快电子动力学探测的应用

在超快电子动力学研究中, 冷靶反冲离子动量谱仪 (the cold target recoil ion momentum spectroscopy, COLTRIMS) 和速度映像系统 (velocity map imaging, VMI) 是两类经典动量测量手段, 用于探测光与物质相互作用的瞬态过程. COLTRIMS 的技术路线 (见图 5) 是通过测量带电粒子的三维动量分布来解析超快过程中的动力学行为, 能够对原子、分子反应中的电子与离子碎片进行全动量关联分析, 但其位置分辨率受探测器的位置分辨 (典型值为 0.1 mm) 以及靶在探测器平面内的展宽制约^[54,55]; 而 VMI 技术 (图 6) 通过静电透镜系统对光电子角分布进行径向投影, 利用反 Abel 变换重构二维速度分布, 在电子能谱的单次成像中展现出高效率优势, 但对复杂动量分布的分辨能力受限于图像采集和反演算法的精度. 然而不论哪种技术, TOF 都在其中扮演着至关重要的角色. TOF 通过

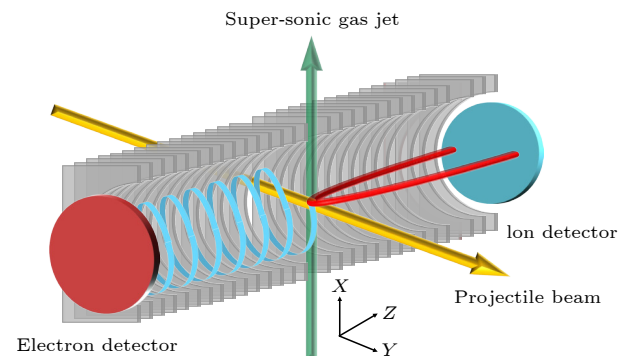


图 5 COLTRIMS 装置原理示意图

Fig. 5. Schematic diagram of the COLTRIMS apparatus.

测量粒子从源到探测器所需的飞行时间, 推算出其速度和能量, 具有同时获得时间分辨和动量分辨的能力. 在 COLTRIMS 中, TOF 被用来测定电子和离子的飞行时间, 进而与 DLD 给出的位置信息结合计算其三维动量, 确保动量分布的高精度测量; 在 VMI 中, TOF 则用于区分不同荷质比的离子, 从而帮助提取速度分布, 增强图像载荷的信噪比和可靠性. TOF 技术的高时间分辨率使得研究人员能够精确捕捉超快动力学过程, 为深入探索光与物质相互作用的微观机制提供了关键支撑.

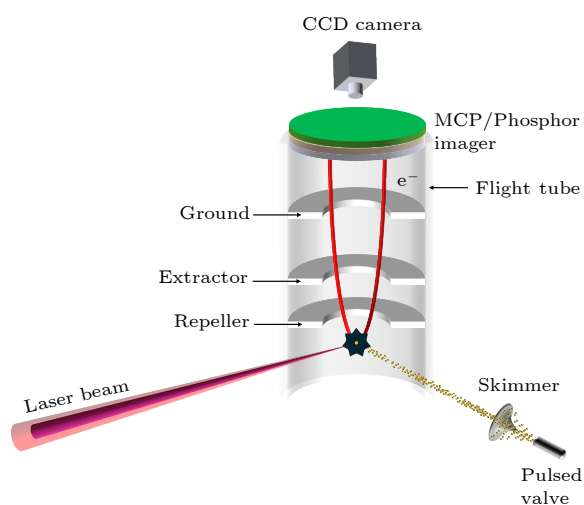


图 6 VMI 装置原理示意图
Fig. 6. Schematic diagram of the VMI apparatus.

COLTRIMS 技术的发展始终与 TOF 测量技术的创新紧密交织. 1987 年, Ullrich 和 Schmidt-Böcking^[56] 首次提出基于 TOF 的反冲离子动量谱仪原型, 利用 TOF 技术测量反冲离子横向速度替代传统束流偏转法从而规避了束流发散限制, 实现 μrad 级 (低至 3×10^{-6} rad) 的入射粒子散射角定量分析, 为后续技术发展奠定基础. 1993 年 Frohne 等^[57] 采用匀强电场提取技术, 通过 TOF 与楔形-条纹阳极位置探测器协同实现三维动量重建. 其 TOF 系统通过时间差分析确定纵向动量分量 (分辨率 11 a.u. FWHM), 配合横向位置首次在快重离子碰撞实验中解析出 Ne 离子纵向动量分布特征. 该技术克服了热运动干扰和电场畸变影响, 实现了 90° 方向低能离子动量精确测量, 揭示了电子转移过程中的反向反冲现象. 1995 年 Mergel 等^[58] 开发超音速气体喷射靶系统, 通过优化静电提取场设计, 采用 1:2 的提取区与漂移区长度比实现一阶时间聚焦, 配合 330 mV/cm 的均匀提取电

场, 将靶动量展宽压缩至纵向 ± 0.13 a.u. (FWHM 为 0.26 a.u.)、横向 ± 0.02 a.u., 实现反冲离子动量的高精度测量. 同年 Moshhammer 团队^[59] 开发的 COLTRIMS 通过 10 G ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) 轴向磁场与静电场协同作用, 实现了 30 eV 以下电子的全立体角动量测量. 其 TOF 系统采用灵敏微通道板探测器 (40 mm 直径), 配合三重符合测量, 电子飞行时间分辨率达 1 ns; 结合 13 cm 电场加速区的几何配置, 使电子纵向动量分辨率达到 ± 0.08 a.u. 1998 年 Mergel 团队^[60] 采用弱静电提取场 (1.4 V/cm) 结合电场构型优化, 实现靶区离子的三维空间聚焦. 通过楔形-条形位置灵敏探测器记录反冲离子位置, 横向动量分辨率达 $\Delta K_{x,z} = \pm 0.075$ a.u., $\Delta K_y = \pm 0.15$ a.u.

近二十多年来, COLTRIMS 向超快时间分辨与复杂系统分析拓展, 并持续突破极限灵敏度. 2000 年 Dörner 等^[61] 发展延迟线阳极与事件模式数据存储技术, 实现了多碎片飞行时间和位置的同步记录. 该系统通过测量通道板起始信号与 4 路位置信号, 结合 TOF 精确测量, 将符合事件死时间压缩至 10—20 ns, 显著提升了符合效率, 为分子库仑爆炸解离动力学研究提供了关键技术支撑. 同年 Weber 等^[62] 通过 COLTRIMS 结合 220 fs, 800 nm 飞秒激光泵浦首次测量了 He^{2+} 离子的三维动量分布. 实验中 TOF 测量结合位移量反演动量分量, 实现了 meV 能区离子动量的高精度重建, 观测到沿激光偏振方向的强双峰结构 (最高强度 $6.6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$), 为电子再散射机制提供了关键微分证据. 2006 年, Ergler 等^[63] 利用库仑爆炸成像中动能释放重构核间距离, 将 TOF 与 7 fs 泵浦-探测激光脉冲结合首次捕捉了 D_2^+ 振动波包的时空演化, 观察到了波包快速退相与复苏现象. 2012 年 Schmidt 等^[64] 通过 COLTRIMS 实现了 H_2^+ 振动波函数的量子极限空间成像, 其 TOF 系统结合碎片飞行时间差与 80 mm 六角形延迟线阳极探测器的位置信息, 精确测定碎片动能释放及 He^+ 动量 (平行分量分辨率 0.04 a.u.), 从而反演初始核波函数分布, 首次直接观测振动激发态波函数的空间节点结构, 为单分子成像提供了量子力学基准. 2014 年, Sabbar 等^[65] 开发了 AttoCOLTRIMS 装置, 实现了阿秒级干涉仪稳定度 (7 h 内标准偏差 < 60 as), 并将 COLTRIMS 用于阿秒脉冲时域波形测量, 验证了 FROG-CRAB 重建技术的可行性, 并首次实

现了椭圆偏振 IR 电场矢量的时间分辨测量. 2019 年, Fehre 等^[66]在 COLTRIMS 系统中利用单级加速电场 (场强 119 V/cm, 加速长度 21 cm) 将离子碎片动能提升至约 2.5 keV. 该系统通过关联碎片的到达时间与撞击位置, 实现了五重符合测量, 可同时解析 H⁺, C⁺, O⁺等碎片的三维动量矢量. 2020 年 Grundmann 等^[67]在氢分子双电离实验中, 利用 COLTRIMS 精确测定质子对和光电子的三维动量, 结合动能释放反推分子键长及电离瞬间构型, 并筛选高能电子 (>96% 剩余能量) 以最小化库仑关联干扰, 从而通过电子干涉图案的非对称性分析, 揭示出光子穿越分子导致的 247 zs (zeptosecond, 1 zs = 10⁻²¹ s) 出生时间延迟, 突显了 TOF 技术在超快时间尺度动力学研究中的核心作用.

综上所述, TOF 技术的进步推动了 COLTRIMS 的发展, 其在电场构型设计中的精确要求驱动了从单一加速场向多级梯度聚焦与双极性场升级; 在探测系统层面, TOF 时间分辨率的需求推动了探测器从通道板跃升至具有超快门控能力的延迟线阳极技术, 实现时间与空间信息的精确同步获取; 数据处理方面, TOF 提供的高精度时序信息将单参数记录拓展为多维粒子符合关联, 显著提升符合效率与动量重建精度. 未来 TOF 技术在 COLTRIMS 中的发展可从以下几个方向推进: 一是时间分辨的极限突破, 借助更短的光脉冲 (如阿秒脉冲) 有望实现更精细时域尺度的动力学成像; 二是多事件检测器的扩展与升级, 例如研制更大尺寸或像素化的延迟线/微通道阵列, 以提高空间分辨率和降低多碎片探测中的死时间; 三是电场与磁场配置优化, 针对更复杂大分子体系和更宽能量分布的碎片流, 设计更精准的飞行时间聚焦装置; 四是高速数据处理系统, 包括降低 TDC 死时间、提升采样率和实时数据分析, 以适应更高重复频率激光和更多粒子同时探测的实验需求; 这些改进将进一步提升 COLTRIMS 在超快时间分辨和复杂体系分析中的能力, 为研究粒子相互作用的微观动力学提供更强大的技术支持.

在 VMI 技术的发展历程中, TOF 技术同样是核心测量手段. Eppink 和 Parker^[68]于 1997 年首次提出 VMI 技术原理, 通过非均匀电场设计将相同速度的离子聚焦到探测器同一位置, 同时利用 TOF 区分不同质荷比的粒子, 显著提升了传统离子成像的能量分辨率, 为后续切片成像技术奠定基

础. 2000 年, Eland 团队^[69]将 DLD 与 TOF 结合, 开发了首个支持多粒子符合测量的 3D 成像系统. 该系统利用 DLD 的时间分辨能力和位置灵敏度, 同步记录电子和离子的三维动量分量, 为符合成像实验提供了关键技术基础. 2001 年, Kitsopoulos 团队^[70]开发脉冲切片成像技术, 首次通过延迟提取电场控制粒子在 TOF 轴上的扩展, 结合门控探测器捕获牛顿球中心切片, 实现了速度分布的轴向分辨. 这一方法通过优化电场参数使 TOF 分辨率达到纳秒量级, 但受限于门控时间精度 (10 ns) 导致部分速度信息丢失. 2003 年, Suits 和 Lin 团队^[71,72]分别提出直流切片成像 (DC slice imaging), 通过调节静电场梯度使 TOF 轴拉伸, 结合更精细的时间门控 (1 ns) 实现亚纳秒级时间分辨. 2014 年, Li 团队^[73]突破性地将高速 CMOS 相机与高速数字化仪结合, 开发出全光学 3D-VMI 系统. 该系统通过光电倍增管检测微通道板/磷光屏的光信号, 并用数字化仪采样 PMT 波形获取 TOF 信息, 实现与相机二维位置的同步关联, 时间分辨率达 200 ps, 空间分辨率为 500 μm , 并支持多离子符合事件检测, 超越传统 DLD 的死时间限制. 2015 年 Li 团队^[74]进一步升级系统, 采用快速闪烁体 (P47) 与硅光电倍增管 (Si-PM) 替代 MCP 直接采集信号, 将电子 TOF 分辨率提升至 0.48 ns, 通过全局波形拟合算法解析重叠 TOF 峰, 解决了超短时间间隔 (<1 ns) 多粒子事件的检测难题, 为阿秒角向条纹技术提供了关键支持. Urbain 团队^[75]在 2015 年验证了光强-振幅关联法的可行性, 通过 Si-PM 检测荧光屏亮度与 MCP 电信号的幅度, 实现了时间-位置信息的匹配. 2021 年该方案进一步优化, 采用 Exalite 404 闪烁体与 Si-PM 组合, 避免了传统 MCP 电信号采集中的噪声和死时间问题, 从而实现了与混合检测相当的时间分辨率 (约 50 ps) 和更优的死时间, 显著提升了多粒子检测能力^[76]. 2017 年 Nomerotski 团队引入基于 Timepix3 的 Tpx3 Cam 相机 (时间戳精度 1.56 ns)^[77], 结合 SPIDR 数据采集系统实现每秒 80 百万像素的采集能力, 使 TOF 测量从传统的帧模式升级为数据驱动的时间标记模式^[78]. 这种事件驱动型检测技术消除了传统相机的帧率限制, 使得 TOF 测量不再依赖触发信号, 而是能够实时记录每个事件的时间戳和位置信息, 为强场物理中的阿秒动力学研究提供了新的实验范式^[79].

综上所述, TOF 在 VMI 中的应用从最初的二维测量逐步发展到高性能的三维成像系统, 通过技术创新不断提升时间分辨率、动量分辨率和多粒子事件检测能力. 从早期的 DLD 到现代的高速相机和全光学方法, TOF 技术为研究超快电子动力学和化学反应过程提供了不可替代的实验手段. 未来 TOF 技术在 VMI 中的发展将围绕更高时间精度、更强多粒子分辨能力和更广适用范围展开, 比如皮秒级事件驱动探测器、像素化探测阵列配合高速读出系统以及融合图像与时间信息的智能算法等. 在高事件通量条件下, VMI 将与阿秒光源和 FEL 系统集成, 实现原子与凝聚态体系的动态全息成像. 借助 AI 分析与连续采集技术, TOF-VMI 有望突破帧率与死时间限制, 成为探索强场、阿秒和多体过程的核心手段.

6 结 论

当前 TOF-PES 在阿秒脉冲表征、强场电离动力学、电子-离子符合测量等前沿领域展现出不可替代的技术优势. 通过与阿秒条纹相机技术的结合, 已成功实现孤立阿秒脉冲的完整时域重建, 将脉冲宽度测量推进至 50 as 以下. 在极端时间分辨实验中, MBES 通过电子轨迹平行化与飞行路径优化设计显著扩大可收集的电子角度范围, 从而提高了电子收集效率, 为电子隧穿时间延迟、阿秒尺度电荷迁移等关键科学问题的实验验证提供了可靠工具. 此外 TOF 技术与 ARPES、COLTRIMS 以及 VMI 技术的深度交叉融合, 正在催生多维动量-能量-时间关联测量新范式, 使在单次实验中同步获取电子态密度、动量分布和超快演化过程成为可能.

随着实验体系从气相原子向凝聚态材料拓展, TOF-PES 面临着空间电荷效应加剧、磁场均匀性要求提升、多通道数据解析复杂度倍增等新挑战. 特别是在高重复频率光源与量子材料研究的双重驱动下, 如何平衡高计数率与高分辨率之间的矛盾, 已成为制约该技术向更深层次发展的关键瓶颈. 这些挑战既源于基础物理层面的测量原理限制, 也涉及精密仪器工程中的技术创新需求, 亟待通过光场调控技术、量子探测方法与人工智能算法的跨学科融合寻求突破.

未来发展方向需聚焦于多学科技术的协同创新: 通过光-物联用探测架构整合飞秒光学调控与

量子材料响应特性, 开发基于机器学习的光电子轨迹实时校正算法; 利用单光子计数与量子化数据采集技术突破传统探测器的动态范围限制; 结合高次谐波光源的宽谱特性与自由电子激光的高亮度优势, 实现从阿秒到飞秒尺度的多模态动力学追踪. 随着阿秒光学、量子工程与计算物理的深度融合, TOF-PES 将发挥更关键的作用, 为极端时间尺度下的物质行为研究提供不可替代的技术支撑.

参考文献

- [1] Cameron A E, Eggers Jr D F 1948 *An Ion "Velocitron"* (Atomic Energy Commission) p1
- [2] Wiley W C, McLaren I H 1955 *Rev. Sci. Instrum.* **26** 1150
- [3] Baldwin G C, Friedman S I 1967 *Rev. Sci. Instrum.* **38** 519
- [4] Nakai M Y, LaBar D A, Harter J A, Birkhoff R D 1967 *Rev. Sci. Instrum.* **38** 820
- [5] Bachrach R Z, Brown F C, Hagström S B M 1975 *J. Vac. Sci. Technol.* **12** 309
- [6] Hemmers O, Whitfield S B, Glans P, Wang H, Lindle D W, Wehlitz R, Sellin I A 1998 *Rev. Sci. Instrum.* **69** 3809
- [7] Ulrich V, Barth S, Lischke T, Joshi S, Arion T, Mücke M, Förstel M, Bradshaw A M, Hergenhan U 2011 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **183** 70
- [8] Bostedt C, Bozek J D, Bucksbaum P H, Coffee R N, Hastings J B, Huang Z, Lee R W, Schorb S, Corlett J N, Denes P 2013 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46** 164003
- [9] Hsu T, Hirshfield J L 1976 *Rev. Sci. Instrum.* **47** 236
- [10] Beamson G, Porter H Q, Turner D W 1980 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **13** 64
- [11] Kruit P, Read F H 1983 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** 313
- [12] Giniger R, Hippler T, Ronen S, Cheshnovsky O 2001 *Rev. Sci. Instrum.* **72** 2543
- [13] Hikosaka Y, Sawa M, Soejima K, Shigemasa E 2014 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **192** 69
- [14] Kothe A, Metje J, Wilke M, Mognilevski A, Engel N, Al-Obaidi R, Richter C, Gornak R, Kiyani I Y, Aziz E F 2013 *Rev. Sci. Instrum.* **84** 023106
- [15] Zhao K, Zhang Q, Chini M, Chang Z H 2012 *Multiphoton Processes and Attosecond Physics* Berlin, Heidelberg, July 3–8, 2012 p109
- [16] Zhang Q, Zhao K, Chang Z H 2014 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **195** 48
- [17] Paul P M, Toma E S, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou Ph, Muller H G, Agostini P 2001 *Science* **292** 1689
- [18] Mairesse Y, De Bohan A, Frasinski L J, Merdji H, Dinu L C, Monchicourt P, Breger P, Kovačev M, Taïeb R, Carré B, Muller H G, Agostini P, Salières P 2003 *Science* **302** 1540
- [19] Klünder K, Dahlström J M, Gisselbrecht M, Fordell T, Swoboda M, Guenot D, Johnsson P, Caillat J, Mauritsson J, Maquet A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 143002
- [20] Gruson V, Barreau L, Jiménez-Galan Á, Risoud F, Caillat J, Maquet A, Carré B, Lepetit F, Hergott J F, Ruchon T, Argenti L, Taïeb R, Martín F, Salières P 2016 *Science* **354** 734
- [21] Jordan I, Jain A, Gaumnitz T, Ma J, Wörner H J 2018 *Rev.*

- Sci. Instrum.* **89** 053103
- [22] Wang A L, Serov V V, Kamalov A, Bucksbaum P H, Kheifets A, Cryan J P 2021 *Phys. Rev. A* **104** 063119
- [23] Kumar M, Singhal H, Ansari A, Chakera J A 2023 *Rev. Sci. Instrum.* **94** 023303
- [24] 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
- [25] Kienberger R, Goulielmakis E, Uiberacker M, Baltuska A, Yakovlev V, Bammer F, Scrinzi A, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U 2004 *Nature* **427** 817
- [26] Sansone G, Benedetti E, Calegari F, Vozzi C, Avaldi L, Flammini R, Poletto L, Villoresi P, Altucci C, Velotta R 2006 *Science* **314** 443
- [27] Goulielmakis E, Schultze M, Hofstetter M, Yakovlev V S, Gagnon J, Uiberacker M, Aquila A L, Gullikson E M, Attwood D T, Kienberger R 2008 *Science* **320** 1614
- [28] Zhao K, Zhang Q, Chini M, Wu Y, Wang X W, Chang Z H 2012 *Opt. Lett.* **37** 3891
- [29] Li J, Ren X M, Yin Y C, Zhao K, Chew A, Cheng Y, Cunningham E, Wang Y, Hu S Y, Wu Y, Chini M, Chang Z H 2017 *Nat. Commun.* **8** 186
- [30] Gaumnitz T, Jain A, Pertot Y, Huppert M, Jordan I, Ardana-Lamas F, Wörner H J 2017 *Opt. Express* **25** 27506
- [31] Zhan M J, Ye P, Teng H, He X K, Zhang W, Zhong S Y, Wang L F, Yun C X, Wei Z Y 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 093201
- [32] Wang X L, Xu P, Li J, Yuan H, Bai Y L, Wang Y S, Zhao W 2020 *Chin. J. Lasers* **47** 415002 (in Chinese) [王向林, 徐鹏, 李捷, 袁浩, 白永林, 王屹山, 赵卫 2020 *中国激光* **47** 415002]
- [33] 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
- [34] Lee C, Rohwer T, Sie E J, Zong A, Baldini E, Straquadine J, Walmsley P, Gardner D, Lee Y S, Fisher I R 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 043102
- [35] Boschini F, Zonno M, Damascelli A 2024 *Rev. Mod. Phys.* **96** 015003
- [36] Madéo J, Man M K, Sahoo C, Campbell M, Pareek V, Wong E L, Al-Mahboob A, Chan N S, Karmakar A, Mariserla B M K 2020 *Science* **370** 1199
- [37] Buss J H, Wang H, Xu Y, Maklar J, Joucken F, Zeng L, Stoll S, Jozwiak C, Pepper J, Chuang Y D 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 023105
- [38] Haight R, Silberman J A, Lilie M I 1988 *Rev. Sci. Instrum.* **59** 1941
- [39] Na M, Mills A K, Jones D J 2023 *Phys. Rep.* **1036** 1
- [40] Kirchmann P S, Rettig L, Nandi D, Lipowski U, Wolf M, Bovensiepen U 2008 *Appl. Phys. A* **91** 211
- [41] Wannberg B 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A: Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* **601** 182
- [42] Öhrwall G, Karlsson P, Wirde M, Lundqvist M, Andersson P, Ceolin D, Wannberg B, Kachel T, Dürr H, Eberhardt W 2011 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **183** 125
- [43] Berntsen M H, Götberg O, Tjernberg O 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 095113
- [44] Ovsyannikov R, Karlsson P, Lundqvist M, Lupulescu C, Eberhardt W, Föhlisch A, Svensson S, Mårtensson N 2013 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **191** 92
- [45] Wang Y H, Steinberg H, Jarillo-Herrero P, Gedik N 2013 *Science* **342** 453
- [46] Holldack K, Ovsyannikov R, Kuske P, Müller R, Schälicke A, Scheer M, Gorgoi M, Kühn D, Leitner T, Svensson S 2014 *Nat. Commun.* **5** 4010
- [47] Oloff L P, Oura M, Rossnagel K, Chainani A, Matsunami M, Eguchi R, Kiss T, Nakatani Y, Yamaguchi T, Miyawaki J 2014 *New J. Phys.* **16** 123045
- [48] Medjanik K, Fedchenko O, Chernov S, Kutnyakhov D, Ellguth M, Oelsner A, Schönhense B, Peixoto T R, Lutz P, Min C H 2017 *Nat. Mater.* **16** 615
- [49] Kühn D, Sorgenfrei F, Giangrisostomi E, Jay R, Musazay A, Ovsyannikov R, Strählmann C, Svensson S, Mårtensson N, Föhlisch A 2018 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **224** 45
- [50] Zong A, Kogar A, Bie Y Q, Rohwer T, Lee C, Baldini E, Ergeçen E, Yilmaz M B, Freelon B, Sie E J 2019 *Nat. Phys.* **15** 27
- [51] Maklar J, Dong S, Beaulieu S, Pincelli T, Dendzik M, Windsor Y W, Xian R P, Wolf M, Ernstorfer R, Rettig L 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 123112
- [52] Schoenhense G, Kutnyakhov D, Pressacco F, Heber M, Wind N, Agustsson S Y, Babenkov S, Vasilyev D, Fedchenko O, Chernov S 2021 *Rev. Sci. Instrum.* **92** 053703
- [53] Guo Q, Dendzik M, Grubišić-Čabo A, Berntsen M H, Li C, Chen W, Matta B, Starke U, Hessmo B, Weissenrieder J 2022 *Struct. Dyn.* **9** 024304
- [54] Zhu X L, Ma X W, Sha S, Liu H P, Wei B R, Wang Z L, Cao S P, Qian D B 2004 *Nucl. Electron. Detect. Technol.* **24** 253 (in Chinese) [朱小龙, 马新文, 沙杉, 刘惠萍, 魏宝仁, 汪正林, 曹士娉, 钱东斌 2004 *核电子学与探测技术* **24** 253]
- [55] Guo D L, Ma X W, Feng W T, Zhang S F, Zhu X L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 113401 (in Chinese) [郭大龙, 马新文, 冯文天, 张少锋, 朱小龙 2011 *物理学报* **60** 113401]
- [56] Ullrich J, Schmidt-Böcking H 1987 *Phys. Lett. A* **125** 193
- [57] Frohne V, Cheng S, Ali R, Raphaelian M, Cocke C L, Olson R E 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 696
- [58] Mergel V, Dörner R, Ullrich J, Jagutzki O, Lencinas S, Nüttgens S, Spielberger L, Unverzagt M, Cocke C L, Olson R E, Schulz M, Buck U, Zanger E, Theisinger W, Isser M, Geis S, Schmidt-Böcking H 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2200
- [59] Moshhammer R, Unverzagt M, Schmitt W, Ullrich J, Schmidt-Böcking H 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At.* **108** 425
- [60] Mergel V, Achler M, Dörner R, Khayyat Kh, Kambara T, Awaya Y, Zoran V, Nyström B, Spielberger L, McGuire J H, Feagin J, Berakdar J, Azuma Y, Schmidt-Böcking H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 5301
- [61] Dörner R, Mergel V, Jagutzki O, Spielberger L, Ullrich J, Moshhammer R, Schmidt-Böcking H 2000 *Phys. Rep.* **330** 95
- [62] Weber Th, Weckenbrock M, Staudte A, Spielberger L, Jagutzki O, Mergel V, Afaneh F, Urbasch G, Vollmer M, Giessen H, Dörner R 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 443
- [63] Ergler Th, Rudenko A, Feuerstein B, Zrost K, Schröter C D, Moshhammer R, Ullrich J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 193001
- [64] Schmidt L Ph H, Jahnke T, Czausch A, Schöffler M, Schmidt-Böcking H, Dörner R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 073202
- [65] Sabbar M, Heuser S, Boge R, Lucchini M, Gallmann L, Cirelli C, Keller U 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 103113
- [66] Fehre K, Eckart S, Kunitski M, Pitzer M, Zeller S, Janke C, Trabert D, Rist J, Weller M, Hartung A, Schmidt L Ph H, Jahnke T, Berger R, Dörner R, Schöffler M S 2019 *Sci. Adv.* **5** eaau7923
- [67] Grundmann S, Trabert D, Fehre K, Strenger N, Pier A, Kaiser L, Kircher M, Weller M, Eckart S, Schmidt L Ph H,

- Trinter F, Jahnke T, Schöffler M S, Dörner R 2020 *Science* **370** 339
- [68] Eppink A T, Parker D H 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 3477
- [69] Takahashi M, Cave J P, Eland J H D 2000 *Rev. Sci. Instrum.* **71** 1337
- [70] Gebhardt C R, Rakitzis T P, Samartzis P C, Ladopoulos V, Kitsopoulos T N 2001 *Rev. Sci. Instrum.* **72** 3848
- [71] Townsend D, Minitti M P, Suits A G 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 2530
- [72] Lin J J, Zhou J, Shiu W, Liu K 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 2495
- [73] Lee S K, Cudry F, Lin Y F, Lingenfelter S, Winney A H, Fan L, Li W 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 123303
- [74] Lin Y F, Lee S K, Adhikari P, Herath T, Lingenfelter S, Winney A H, Li W 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 096110
- [75] Urbain X, Bech D, Van Roy J P, Géléoc M, Weber S J, Huetz A, Picard Y J 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 023305
- [76] Orunesajo E, Basnayake G, Ranathunga Y, Stewart G, Heathcote D, Vallance C, Lee S K, Li W 2021 *J. Phys. Chem. A* **125** 5220
- [77] Zhao A, van Beuzekom M, Bouwens B, Byelov D, Chakaberia I, Cheng C, Maddox E, Nomerotski A, Svirha P, Visser J 2017 *Rev. Sci. Instrum.* **88** 11
- [78] Nomerotski A 2019 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A: Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* **937** 26
- [79] Winney A H, Lee S K, Lin Y F, Liao Q, Adhikari P, Basnayake G, Schlegel H B, Li W 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 123201

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

Applications of time-of-flight photoelectron spectrometers in ultrafast optical experiments*

ZHU Xiaoxian¹⁾²⁾ GAO Yitan¹⁾²⁾ WANG Yiming²⁾ ZHAO Kun^{1)2)†}

1) (*National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 29 May 2025; revised manuscript received 28 June 2025)

Abstract

Time-of-flight photoelectron spectroscopy (TOF-PES) with exceptional energy and temporal resolution has emerged as a cornerstone diagnostic tool in attosecond science and ultrafast dynamics. This work comprehensively reviews the TOF-PES technology, its basic principles, and its crucial role in attosecond metrology. The first part in this paper introduces the historical development of TOF methods, from early ion mass spectrometry to modern photoelectron applications, detailing key innovations such as energy and spatial focusing, magnetic shielding, and delay-line detectors. The implementation of magnetic bottle spectrometers (MBES) is discussed in depth, emphasizing their advantages in wide-angle electron collection and improving energy resolution through trajectory collimation and magnetic gradient design.

We then focus on the application of TOF-PES in attosecond pulse characterization, particularly in the RABBITT (reconstruction of attosecond beating by interference of two-photon transitions) and attosecond streaking techniques. A broad array of experimental breakthroughs is reviewed, including ultrafast delay scanning, energy-time mapping through photoelectron modulation, and the use of MBES to analyze the phase and amplitude of attosecond pulse trains with accuracy below 50 attosecond. These advances indicate that the TOF-PES is a key driving factor for temporal phase reconstruction and group delay measurement in the extreme-ultraviolet (XUV) spectral range.

Then the integration of TOF-based detection in time- and angle-resolved photoemission spectroscopy (TR-

* Project supported by the Youth Team Program in Basic Research Fields Stably Supported by Chinese Academy of Sciences (Grant No. YSBR-059) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 92150103).

† Corresponding author. E-mail: zhaokun@iphy.ac.cn

ARPES and ARTOF) is explored, making it possible to realize the full 3D momentum-resolved detection without mechanical rotation or slits. The synergistic effect between TOF and ultrafast laser sources promotes the simultaneous improvement of energy and momentum resolution in the Brillouin zone, with applications covering topological materials, superconductors, and charge-density wave systems.

Finally, this review extends to momentum-resolved ultrafast electron-ion coincidence techniques. The use of TOF in COLTRIMS (cold target recoil ion momentum spectroscopy) and VMI (velocity map imaging) is evaluated, highlighting its indispensable role in resolving related electron-ion dynamics, few-body fragmentation processes, and tunneling time delays on attosecond and even zeptosecond scales.

Overall, this work emphasizes the central role of TOF-PES in advancing the frontiers of ultrafast science. Although current challenges include space-charge effects, detector response limitations, and data handling complexity, future advances in quantum detection, AI-driven trajectory correction, and high-repetition-rate light sources are expected to overcome these barriers. TOF-PES, through its continuous evolution, is still a key platform for detecting quantum dynamics on the fastest known timescale.

Keywords: time-of-flight photoelectron spectrometer, attosecond pulse characterization, angle-resolved photoelectron spectroscopy, ultrafast electron dynamics

PACS: 42.65.Re, 79.60.-i, 07.81.+a, 42.50.Hz

DOI: [10.7498/aps.74.20250698](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250698)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250698](https://cstr.net.cn/ipac/32037.14.aps.74.20250698)

飞行时间光电子谱仪在超快光学测量实验中的应用

朱孝先 高亦谈 王一鸣 赵昆

Applications of time-of-flight photoelectron spectrometers in ultrafast optical experiments

ZHU Xiaoxian GAO Yitan WANG Yiming ZHAO Kun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 154202 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250698

CSTR: 32037.14.aps.74.20250698

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250698>

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

1T-NbSeTe电子结构的角分辨光电子能谱

Angle-resolved photoemission spectroscopy of electronic structure of 1T-NbSeTe

物理学报. 2022, 71(12): 127901 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220458>

高温超导体电子结构和超导机理的角分辨光电子能谱研究

Angle-resolved photoemission spectroscopy studies on the electronic structure and superconductivity mechanism for high temperature superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017406 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201913>

机器学习在光电子能谱中的应用及展望

Application and prospect of machine learning in photoelectron spectroscopy

物理学报. 2024, 73(21): 210701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240957>

铷离子-铷原子混合阱飞行时间谱的拟合和仿真模拟

Analysis and simulation of time-of-flight spectrum in Rb^+ -Rb hybrid trap

物理学报. 2023, 72(9): 093401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222273>

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>

结合高分辨率X射线光电子能谱和拉曼散射研究 $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92x}$ 玻璃结构

Structure of $\text{Ge}_x\text{Ga}_8\text{S}_{92x}$ glasses studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering

物理学报. 2023, 72(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221653>