

专题: 超快原子分子谱学仪器与测量方法

阿秒符合干涉仪与原子分子及团簇体系 阿秒光电子电离延迟测量*

王旭涵¹⁾²⁾ 欧显彬¹⁾²⁾ 官晓春^{1)2)†}

1) (浙江大学光电科学与工程学院, 极端光学技术与仪器全国重点实验室, 杭州 310027)

2) (浙江大学杭州国际科创中心, 杭州 311215)

(2025年8月28日收到; 2025年10月23日收到修改稿)

孤立原子、分子及复杂体系中电子本征时间尺度演化规律及调控机理, 一直是原子分子物理基础科研与量子材料前沿应用十分重要的科学问题. 近二十年阿秒光脉冲产生以及阿秒度量谱学的发展, 为这一科学问题的探索带来新的契机和挑战. 传统飞行时间谱仪、速度动量成像谱仪等探测方式已能在极高时间能量分辨率下揭示阿秒时间尺度光电离电子发射过程中的阿秒散射相移过程, 然而在多体符合测量、三维动量关联方面存在局限性, 这极大限制了对多电子关联、电子-核耦合非绝热超快动力学等物理过程的探索. 为实现对光电离过程中电子、离子三维动量的多维实时观测, 电子-离子符合测量系统中引入了阿秒干涉仪, 发展出符合干涉测量系统. 本文介绍了一种结合阿秒脉冲泵浦-红外飞秒脉冲探测和冷靶反冲离子动量谱仪符合测量的阿秒符合干涉仪, 该装置能够对原子分子体系中所有带电粒子碎片的动量进行阿秒时间分辨成像, 从而深入探究光电离过程的动力学机制; 并着重介绍了近年来阿秒符合干涉仪在原子、分子以及更复杂体系的光电离动力学研究中的应用和取得的突破性进展.

关键词: 符合测量, 阿秒光谱学, 原子分子超快动力学, 微观体系光电离**PACS:** 32.80.-t, 33.20.Xx, 33.60.+q**DOI:** 10.7498/aps.74.20251166**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251166

1 引言

飞秒超快激光技术发展催生出飞秒尺度化学反应相干精密谱学测量方法, 并产生了飞秒化学这一重要学科分支^[1], 其中的飞秒时间分辨泵浦-探测技术原理, 主要基于一束飞秒泵浦脉冲引发超快分子动力学, 另一束飞秒时间精确调控的探测脉冲测量分子动态结构演化过程. 然而物质与强场或超快激光辐照相互作用时, 内部电子会跃迁至高激发态乃至连续态, 这一电子激发电离过程伴随阿秒时间尺度的波包演化相位变化, 与原子分子等体系内部势场结构、瞬时变化以及外部作用场有着紧密联

系, 而探测阿秒时间尺度电子及电子关联动力学需要支持阿秒时间分辨的超快激光脉冲以及测量谱学方法. 非线性超连续光谱、啁啾脉冲放大、周期量级飞秒脉冲产生、载波包络相位调控、高次谐波产生等超快激光技术的发展, 进一步推进了极紫外 (extreme ultraviolet, XUV) 阿秒光脉冲^[2]乃至可见光亚飞秒光脉冲^[3]的产生. 阿秒光脉冲产生以及阿秒度量谱学技术^[4]使得从原子分子到复杂凝聚态体系内部阿秒尺度电子超快动力学能在电子本征运动尺度得以实现逐帧精确测量与调控. 目前两种主流的阿秒尺度微观动力学观测方法——利用频域干涉原理的双光子跃迁干涉阿秒拍频重构 (reconstruction of attosecond beating by inter-

* 国家自然科学基金 (批准号: 12261160363, 12122404) 和上海市科委科技基金 (批准号: 23560760100) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xcgong@zju.edu.cn

ference of two-photon transitions, RABBITT) 技术^[5,6] 和利用时域能量缀饰的阿秒条纹相机^[7,8], 已广泛应用于原子^[9-11]、分子^[12-14] 及凝聚态物质^[15-18] 中的阿秒时间分辨光电子发射动力学研究, 揭示了源自不同电离壳层^[19-21]、形状共振^[12,13,22,23]、电子关联^[24]、轨道不对称性^[25]、空间不对称性(手性)^[14] 及电子离域化^[26] 所引起的光电子发射时间延迟. 这些实验发现为深入了解原子物理、电子相干性及共振效应提供了全新的视野.

时间分辨超快动力学的发展, 除了得益于超短激光脉冲、太赫兹、飞秒电子束、自由电子激光器等超快驱动脉冲技术的发展之外, 高能光子、电子、离子探测技术的发展革新也不同程度地推动了时间分辨超快动力学研究. 本文主要针对具备三维动量测量的反应显微成像谱仪^[27,28] 以及冷靶反冲离子动量谱仪 (cold-target recoil-ion momentum spectroscopy, COLTRIMS)^[27,29] 展开. 相比具备能量高分辨的飞行时间谱仪、磁瓶式谱仪, 高速数据采集的速度动量成像谱仪, COLTRIMS 最显著的特点在于其“近单发脉冲单体过程”数据采集以及电子离子三维动量符合测量. 高次谐波 XUV 光源与 COLTRIMS 的结合最早始于 2008 年, Sandhu 等^[30] 利用多层膜单色镜筛选的飞秒 XUV 光源与飞秒近红外 (near infrared, NIR) 光源构建 XUV-NIR 泵浦探测光场, 借助 COLTRIMS 的三维动量符合测量, 实现核间距分辨的 O₂ 分子 Feshbach 共振以及 H₂ 分子核波包相干操控^[31]. 2014 年苏黎世联邦理工学院 (ETH Zürich) 的 Sabbar 等^[32] 首次将 XUV 阿秒脉冲串以及孤立阿秒脉冲与 COLTRIMS 结合, 以解决隧穿电离延迟这一阿秒钟核心问题^[33,34]. 电子离子多体三维动量符合测量通常设置在近单帧采集下运行, 以满足符合测量的基本要求. 独特的符合测量功能同时也引入数据采集时间周期长的局限性. 如何提高采集速度以及提升信噪比是目前阿秒符合干涉仪亟需解决的问题. 为获得高信噪比的信号, 要求极紫外阿秒光源具有高稳定、高通量的基本品质, 从而保证数据的一致性; 为提高数据采集效率, 高重频高稳定极紫外阿秒光源是亟待开发的.

本文简要汇总 XUV 阿秒光脉冲与 COLTRIMS 结合组建的阿秒干涉仪, 及其在阿秒超快光电离研究领域的重要应用. 首先简要介绍阿秒符合干涉仪的基本原理; 其次在原子体系中, 简要介绍分波分

辨的双光子跃迁关联的阿秒电离延迟问题; 然后在简单分子体系中, 针对分子形状共振现象, 重点介绍分子坐标系方法提取分子的阿秒光电离时延信息; 最后拓展到更复杂的体系, 介绍阿秒团簇尺寸分辨谱学测量技术, 团簇尺寸依赖的时间延迟信息填补了孤立原子分子体系与复杂凝聚态体系之间电子局域演化的测量空白.

2 阿秒符合干涉仪基本原理

本文主要介绍利用 RABBITT 技术构建的阿秒符合干涉仪, 原理如图 1 所示. XUV 阿秒脉冲串与 NIR 脉冲聚焦于 COLTRIMS 中的超声分子束, XUV 阿秒光脉冲电离产生的电子、离子在红外 (infrared, IR) 光场的缀饰下, 经电场磁场导引, 被谱仪两侧的电子离子探测器俘获, 探测器上测量的飞行时间以及位置信息用于重建电子离子的三维动量. XUV 阿秒脉冲串与 NIR 探测光场构建的阿秒干涉仪可以精确调控测量原子分子乃至团簇体系内部光电离辐射过程, 实验上泵浦-探测光之间的时间延迟可通过非共线主动反馈控制系统精确调控, 时间抖动精度可以维持在 10—30 as 范围内^[32,35]. 该时间延迟抖动精度与阿秒脉冲宽度是阿秒干涉仪测量阿秒超快动力学过程的核心因素.

时间与相位是表征处于原子 (分子) 势场及辐射场中的量子波包动力学的两个关键参数, 然而在量子力学中, 不存在代表时间的厄米算符. Eisenbud^[36], Wigner^[37] 和 Smith^[38] 在量子力学理论框架内推导并发展了散射时延的概念, 定义为粒子穿越势场传播过程中所获得的散射势相移对能量的导数, 该散射相移可类比为光波在色散介质中传播时的群速度延迟. 入射粒子的每一分波均获得总相位移动 $\delta_l(k)$, 并获得相应的时延 $\tau_{l,\text{wig}} = 2\hbar d\delta_l(k)/dE$. 其中的系数“2”源于入射粒子与散射势相互作用的入射和出射过程, 而光电离辐射过程相当于一个半散射过程.

在 RABBITT 中 XUV 光与 NIR 光会激发两条量子路径 (吸收一个 NIR 光子的 $2q-1$ 级次谐波线, 以及受激发射一个 NIR 光子的 $2q+1$ 级次谐波线) 发生干涉, 导致边带强度随 XUV 与 IR 光场间时间延迟以 NIR 驱动激光频率的两倍 ($2\omega_{\text{NIR}}$) 振荡. 在时域中, 边带 $2q$ 的振荡由 $S(\tau) = \alpha +$

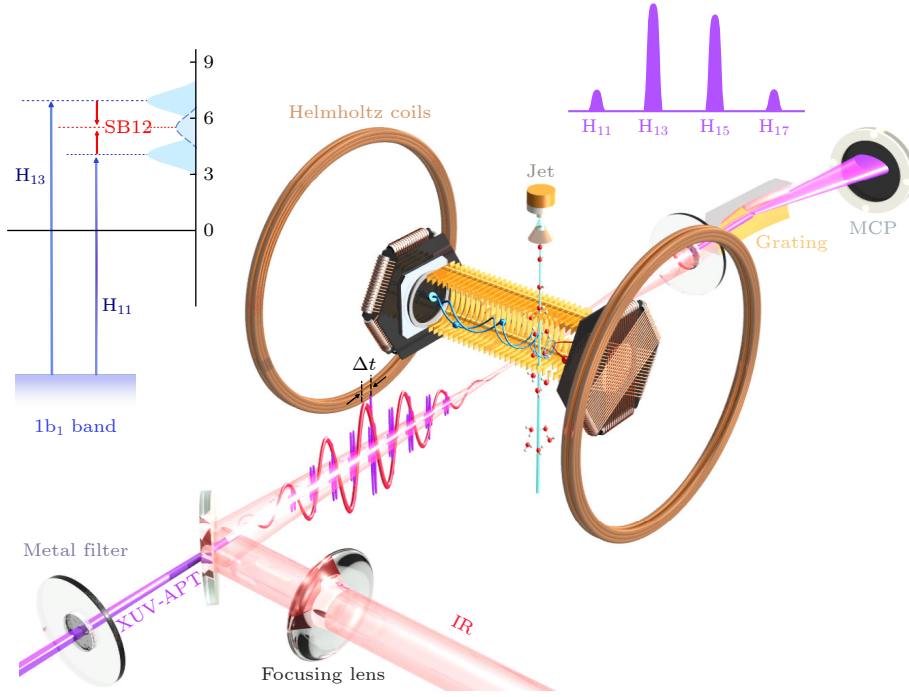


图1 阿秒干涉仪示意图. 相位锁定的XUV阿秒脉冲串与NIR脉冲被聚焦到待测样品上, 光电离产生了离子和电子, 动量及动能随泵浦-探测延迟的变化关系被测量记录. 左上角插图展示了光电离过程中边带 (sideband, SB) 电子的能级

Fig. 1. Schematic diagram of attosecond interferometry. The phase stabilized extreme-ultraviolet attosecond pulse train and near infrared pulse are focused onto the targets, generating the ions and electrons by photoionizing, of which the momentum and kinetic energy are measured as a function of the pump-probe delays. The inset in the left corner shows the energy diagram of the sideband (SB) electron generation.

$\beta \cos(2\omega_{\text{NIR}}\tau - \phi_{\text{SB}})$ 给出, 其中, α 为一恒定变量, β 为相对调制深度; $\phi_{\text{SB}} = \Delta\phi_{\text{XUV}} + \Delta\phi_{\text{sys}}$, $\Delta\phi_{\text{XUV}}$ 为相邻谐波级次 ($2q+1$ 与 $2q-1$) 的光谱相位差, 表征了 XUV 阿秒脉冲串的啁啾特性; $\Delta\phi_{\text{sys}}$ 为系统特定的相位差, 等价于光电离时延. 若单一分波足以描述光电离过程, 则 $\Delta\phi_{\text{sys}}$ 可进一步分解为 $\Delta\phi_{\text{sys}} = \Delta\phi_{\text{wig}} + \Delta\phi_{\text{cc}}$, 其中 $\Delta\phi_{\text{wig}}$ 为 Wigner 相移,

$\Delta\phi_{\text{cc}}$ 为连续态-连续态相移. 对于 s 轨道原子光电离, 此条件通常可以满足; 其他原子情形中, Fano 选择定则也倾向于单一分波占主导^[39]. 而在后文展开讨论的分子情形中, 往往不存在主导的单一分波, 多个分波互相干涉, 阻碍了 $\Delta\phi_{\text{wig}}$ 和 $\Delta\phi_{\text{cc}}$ 的完全分离^[40]. 利用分波求和, 依赖于时延的光电离角度分辨的边带强度可表述为

$$I_{\text{SB}}(\theta, \tau) \propto \int d\phi \sum_m \left| \sum_{L\lambda l} (M_{L\lambda lm}^+ Y_{lm}(\theta, \phi) e^{i\omega\tau} + M_{L\lambda lm}^- Y_{lm}(\theta, \phi) e^{-i\omega\tau}) \right|^2,$$

而边带相位可表述为

$$\phi_{\text{SB}}(\theta, \tau) = \arg \left[\int d\phi \sum_{mL\lambda l} (M_{L\lambda lm}^+ Y_{lm}(\theta, \phi) e^{i\omega\tau} + M_{L\lambda lm}^- Y_{lm}(\theta, \phi) e^{-i\omega\tau}) \right],$$

其中+/-分别表示 NIR 光子吸收与发射路径, M 为双光子跃迁矩阵元, Y_{lm} 为球谐函数, 末态角动量为 L , 初态与中间态角动量分别为 l 与 λ . 由于 XUV 与 NIR 光场均为线偏振且平行, 初态磁量子数 m 在双光子跃迁过程中守恒. 测量所得的边带相位由各 m 通道内不同分波的相干干涉所定义, 当初态简并时还需对不同的离子剩余通道进行非

相干求和.

XUV 阿秒脉冲串的宽光子能量带宽为时域与频域的光电离动力学测量提供了可能. 然而, 由于分子、团簇、液体和固体的光电子能谱较宽, 多个轨道或能带的谱峰重叠增加了重构光电离相移或时延的难度. 复数主成分分析拟合法的提出, 以普适性方式解决了这一问题, 实现了从谱峰重叠的光

电子能谱中提取光电离时延^[41,42]. 第一步, 利用一组高斯函数拟合仅含 XUV 辐射的光电子能谱, 以识别源自各电离轨道或能带的主峰. 第二步, 额外添加一组高斯函数以复现 XUV 加 NIR 组合光场下的光电子能谱. 接下来, 沿阿秒光电子能谱的时间延迟轴进行快速傅里叶变换, 并将变换后位于二倍 NIR 激光角频率 ($2\omega_{\text{NIR}}$) 附近的能带通过将 XUV 加 NIR 拟合中的每一个高斯分量乘一个复振幅 e^{z_j} 的方法进行拟合:

$$I_{\text{fit}}(E) = \sum_j p_j(E) e^{z_j} = \sum_j \underbrace{e^{a_j} p_j(E)}_{A_j(E)} e^{ib_j}, \quad (1)$$

其中 $p_j(E)$ 是光电子能带 j 的高斯拟合. 该复数 $z_j = a_j + ib_j$ 同时表征了边带特定延迟 $\tau_j = -b_j/(2\omega_{\text{NIR}})$, 并在 $|e^{a_j}| < 1$ 时允许存在有限的调制对比度.

3 原子体系: 阿秒量子分波干涉仪

传统 RABBITT 测量作为理解气相至凝聚相物质中超快电子动力学的核心技术, 采用平行偏振的 XUV 阿秒脉冲串与 NIR 激光场, 可以观测到柱对称的光电子角分布及随角度变化的相移 (可高达 π), 该现象被归因于未完全遵循法诺倾向定则的量子干涉^[43-45]. 然而, 当 XUV 阿秒脉冲串与 NIR 激光场的相对偏振方向发生偏转时, 柱对称性即被打破^[46-48]. 这种诱导产生的不对称性不仅为研究双光子跃迁诱导的光电离时间延迟提供了新途径, 更使得分辨不同磁量子数分波间的干涉成为可能. 通过将光电离表征为半散射过程, 连续态光电子波包可分解为角量子数与磁量子数分辨的通道集合, 这种“分波分析”为实验现象解读提供了有效方法. 光电子角分布正是分波间干涉效应的体现^[49], 因此, 精确探测并表征单个分波贡献及其干涉行为, 成为揭示光-物质相互作用的散射通道分辨机制的关键. 为解决个体分波的时序测定及其贡献调控的问题, 2022 年的一项研究中^[50], 科研人员开发了偏振调控型阿秒测时术, 通过将 XUV 阿秒脉冲串与 NIR 激光脉冲的偏振轴从平行旋转至垂直, 构建分波测量手段. 该偏振调控型 RABBITT 方案通过操控边带电子的不同分波, 实现了光电子发射动力学的时空同步监测, 结合阿秒时延测量 He, Ne, Ar 原子的光电子角分布, 揭示了光电离瞬间的对称性与散射相位作用机制. 如图 2 所示, 实验观测到光电子角分布和原子相移随光电子发射角及偏振

调控角的柱对称性被显著破坏, 这种非对称分布源于不同分波的相干干涉与离子筒并通道的非相干叠加. 该研究通过调控不同分波间的相对占比, 实现了磁亚能级分辨的原子相移测量, 同时含时 R 矩阵数值模拟与软光子近似解析理论有力地佐证了实验结果. 对称性分辨的分波分析表明: 各分波呈现均匀散射相移分布; 在 Ne, Ar 体系中, 偏振调控角通过改变 (偶次谐波) 边带内出射电子的不同磁量子数贡献, 形成阿秒光发射时延调控旋钮. 该发现揭示了通过调控偏振角与 NIR 脉冲强度可实现连续态-连续态相移的精密操控, 并被进一步应用于阿秒原子钟及底层时间分辨光电离动力学的深入研究^[51-53].

常规实验中, RABBITT 采用的 IR 脉冲强度为 10^{10} — 10^{11} W/cm² 量级, 由于分子和团簇截面较低, 所需脉冲强度稍高^[26,54,55]. 这限制了 RABBITT 谱的双光子过程 (一个 NIR 光子加一个 XUV 光子), 只有遵循双光子跃迁规则的分波才对观测到的边带信号有贡献^[43,56]. 但在更高的脉冲强度下, 多光子跃迁会激发高阶分波, 此时整体信号仍由单光子或双光子过程主导, 这使得高阶分波贡献的分离极为困难. 一种利用分波间干涉表征 He 原子 RABBITT 中的高阶贡献的类外差探测技术被提出, 通过高阶拓展的 RABBITT 技术揭示了高阶过程的作用^[57]. 在该实验中, He 原子少光子电离的 RABBITT 谱经傅里叶变换后显示出四倍 NIR 光子能量的振荡, 验证了四光子电离路径的存在. 从光电子角分布中提取的各向异性参数综合分析表明, 与 s , d_0 , g_0 及 i_0 分波相对应的干涉的参数贡献度为 10%—20%, 而该实验利用干涉效应实现了对不可探测高阶分波的外差测量. 该研究通过含时 R 矩阵的理论模拟计算发现, 忽略 g_0 波的模拟无法复现角度分辨的相移随角度分布的异常, 以此证实了 g_0 波对 $2\omega_{\text{NIR}}$ 振荡的贡献. 即使模拟结果显示 g_0 波对边带的贡献仅约 1%, 但与其与低阶分波的干涉对再现实验测量相位至关重要. 实验结果表明, 即使在中低 NIR 脉冲强度 (约 10^{12} W/cm² 量级) 下, 原子阿秒光电离中的少光子跃迁过程仍不可忽略, 尤其涉及共振通道的 RABBITT 实验中, 少光子跃迁布居的分波比双光子跃迁布居的分波具有更高的角动量, 从而显著影响实验观测值. 这项高阶拓展的 RABBITT 分析结合理论模拟证实了高阶分波干涉对光电离时间延迟的显著影响,

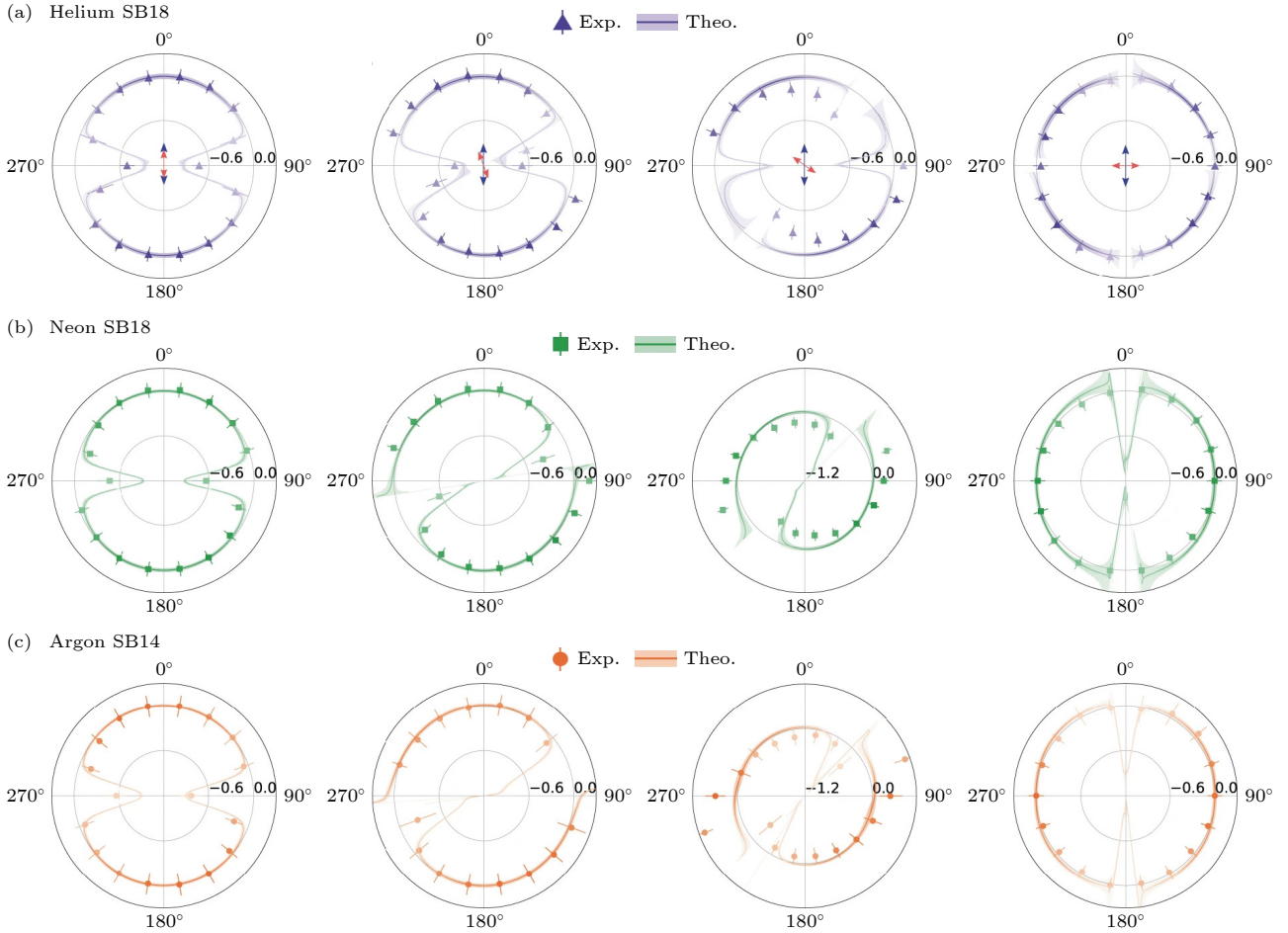


图 2 归一化的原子相移分布 (单位: π) 随光电子发射角的变化. 研究对象分别为 (a) He 原子、(b) Ne 原子、(c) Ar 原子. 每组图片从左至右依次对应偏振调控角为 0° , 20° , 54.7° , 90° , 三角 (方形、圆形) 符号与实线分别表示实验与理论结果, 实验误差棒代表标准偏差, 阴影区域标示拟合误差范围, 线色权重由光电子角分布产量决定. 图片改编自文献 [50]

Fig. 2. Normalized atomic phase shift distributions (in units of π radians) as a function of the photoelectron emission angle of (a) helium, (b) neon, (c) argon. Each column includes the four situations with the skew-angle of 0° , 20° , 54.7° and 90° correspondingly. The triangles (squares/dots) and solid lines show the experimental and theoretical results, respectively. The error bars in the experimental results represent the standard deviation. The shaded area indicates the fitting error uncertainty and the line colors are weighted by the yield of the photoelectron angular distribution. Figure adapted from Ref. [50].

拓展了光电子动力学的阿秒分辨研究, 为理解从微扰电离区向强场电离的转变机制提供了具有普适性的分波分辨方法.

4 分子体系: 分子坐标系阿秒时钟

原子分波分析为在阿秒时间尺度上探测乃至调控原子体系电子动力学提供了强有力的手段, 在原子光电离时延测量之后 [19,39], 分子光电离时延的首批测量结果也被报道 [12], 在原子体系中, 一系列量子分波研究通过偏振调控的阿秒干涉仪分离并观测到不同角动量分波对光电离时延的独立贡献及其干涉效应. 这种分波分辨的测量思想, 为理解

光与物质相互作用的量子本质提供了亚原子尺度的清晰图景. 然而, 当研究体系从具有球对称性的原子拓展至具有特定几何结构与电子结构的分子时, 情况变得更为复杂. 分子的各向异性势场不仅会引入新的动力学通道 (如形状共振、核运动), 更关键的是, 它通常会同时激发多个分波, 且这些分波之间的干涉模式强烈地依赖于分子的空间取向. 将原子体系中成熟的分波分析思想应用于分子体系, 存在从单一主导分波到多分波相干、从实验室坐标系到分子坐标系的范式转变等问题.

在实验取得突破的同时, 关于其中动力学机制的理论框架也得到了发展 [40]. 研究人员实验获取了 N_2O 与 H_2O 分子的最外层价电子轨道之间依赖于

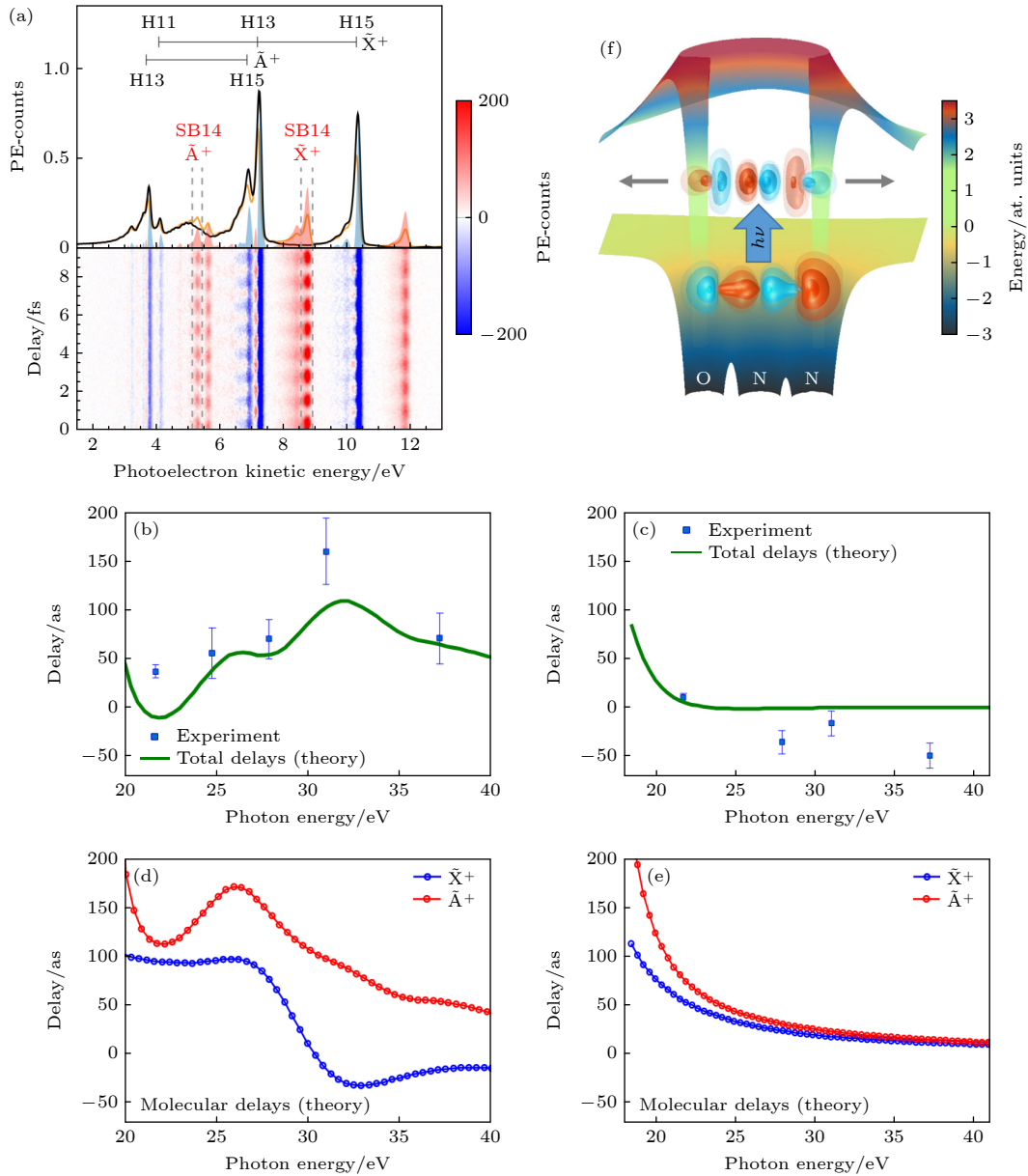


图3 N₂O与H₂O分子的光电离时延 (a) N₂O分子的阿秒干涉测量; (b) 实验测得的从N₂O分子HOMO-1与HOMO轨道移出的电子光发射时延差值; (c) 同(b), 但研究对象为H₂O分子; (d), (e) 理论计算的光电离时延; (f) 与N₂O阳离子A态相关的 σ 对称性形状共振(光子能量范围25—30 eV). 图片改编自文献[12]

Fig. 3. Molecular photoionization time delays in N₂O and H₂O: (a) Attosecond interferometry of N₂O molecules; (b) measured photoemission time delay differences between electrons removed from HOMO-1 and HOMO of N₂O molecule; (c) same as panel (b) but for H₂O molecule; (d), (e) calculated photoionization time delays; (f) shape resonance of σ symmetry in the photon-energy range of 25–30 eV associated with the A state of the N₂O cation. Figure adapted from Ref. [12].

能量的光电离时延, 如图3(a)所示. 这些测量通过使用单发探测方案实现, 该方案可以重构仅含XUV辐射的单光子电离能谱、XUV加NIR组合光场的双光子电离能谱以及两种能谱在连续时间序列中出现的差值. 实验中采用100 nm厚的金属箔对阿秒脉冲串进行光谱滤波: 锡滤光片可以透射800 nm驱动光的11—15阶谐波(16.4—23.9 eV), 钛滤光片可以透射17—21阶谐波(26.5—32.5 eV), 铬滤

光片则可以透射23—27阶谐波(35.3—43.4 eV). 通过此种方式可以对阿秒脉冲串进行滤波, 实现特定阶数光谱的分离, 有利于提高光谱重叠度可控性及提取N₂O与H₂O的光电离时延. 如图3(b)所示, 在N₂O中测得的时延在21.7—31.0 eV光谱区间内逐渐增大, 并在该区间内达到最大时延差(160±34) as. 在同一光谱区间内, H₂O中测得的时延幅值则明显更小. 2 q 阶边带测得的时延可表述为^[40]

$$\tau(2q, \hat{R}) = \frac{1}{2\omega} \arg \left[C_{2q+1} C_{2q-1}^* \times \sum_{LML'M'} b_{LM,2q+1}(\hat{R}) b_{L'M',2q-1}^*(\hat{R}) \right], \quad (2)$$

其中 $2q \pm 1$ 表示单光子 XUV 跃迁中的高次谐波阶次, \hat{R} 为将分子坐标系旋转至对应的实验室坐标系的算符, C_{2q+1} 为忽略基态贡献的双光子跃迁矩阵元在渐近近似基组展开的系数, $b_{LM,2q+1}$ 为渐近近似基组与对应球谐函数 Y_{LM} 的比值. 类似地, 对于原子时延, 实验室坐标系下这些关于光电离角度积分的有效时延可分解为 $\tau(2q) = \tau_{cc}(2q) + \tau_{mol}(2q)$, τ_{cc} 为连续态-连续态时延, τ_{mol} 为分子体系关联的时延. 根据该表达式计算得到的时延如图 3 所示, 与实验结果高度一致.

这些结果中特别令人关注的是 N_2O 的结果在 31.7 eV 处的局部极大值, 其源于形状共振现象. 当在势垒处隧穿通过, 而衰变的准束缚态由于离心势与分子势的联合作用出现时, 就会发生形状共振. 此类形状共振的典型寿命在数百阿秒量级. 对于 N_2O 而言, 造成 31.7 eV 处局部极大值的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) HOMO-1 光电离通道的形状共振, 其寿命在实验上尚未明确, 因为能量分辨的截面并未显示出典型的 Lorentz 或 Fano 线型. 因此, 必须通过时间分辨的测量才能获取此类共振的寿命. HOMO-1 通道内共振寿命的理论计算值约为 110 as, 该值与图 3(b) 中 31.7 eV 处计算得到的相对时延近乎一致. 由于计算得到的相对时延与测量值存在约 50 as 差异, 该形状共振的实际寿命约为 160 as, 该数值处于共振寿命简化计算的误差范围之内 (详见文献 [12]).

在首次分子光电离时延研究的四年后, 研究者们探讨了分子离子末态振动能级对形状共振寿命的影响 [13]. 以 N_2 在约 30 eV 处充分表征的形状共振为例, 振动分辨的 RABBITT 测量结果中提取的相对时延如图 4 所示. 在光吸收和电子从形状共振中逃逸这两个过程之间, 原子核可能发生移动, 从而改变光电子所经历的势场. 这可能导致光电离过程中产生相位移动. Nandi 等 [13] 结合高光谱分辨率的 RABBITT 技术, 成功捕捉了核运动对 N_2 分子中 $3\sigma_g^1$ 形状共振离心势垒的影响. N_2^+ 的末态振动波函数在 $v' = 0$ 和 $v' = 1$ 能级时最大值分别

出现在核间距 $R = 1.113 \text{ \AA}$ 和 1.09 \AA 处. 如图 4 所示, 实验测量并理论模拟了振动态分辨的光电子动能谱. 理论计算表明, 核间距发生约 0.02 \AA 的微小拉伸即可引起近 200 as 的光电离时延变化. $v' = 0$ 和 $v' = 1$ 振动能级间观测到的这种振动态分辨时延差异表明, 电子-核耦合效应对光电离过程的阿秒时间尺度具有显著影响.

CH_4 与 CD_4 分子以光电离后极速核运动著称, 为了进一步分析光电离导致的核运动过程, 研究人员结合阿秒电子-离子符合谱学及电子-核动力学的理论计算, 探究了两种同位素分子的光电离动力学 [55]. 该研究引入了直接量化核运动对分子光电离时延影响的新方法: 首先, 对比分子阳离子同一终态电子态的解离与非解离电离时延, 消除不同轨道电离的电子效应以分离核运动作用; 其次, 通过同位素分子 CH_4 与 CD_4 时延的差异量化核质量的贡献. 光电子在 XUV 区光子能量下于数十阿秒内脱离母离子, 因此仅最快的核运动可能对时延产生影响. 研究中选择了具有最快电离诱导核运动的 CH_4 分子, 其 HOMO 电离使 CH_4^+ 处于 T_d 点群中的 2T_2 三重简并态, 触发 Jahn-Teller (JT) 效应, 导致分子从中性基态四面体构型畸变为 C_{2v} 对称平衡构型, 并伴随约 1.5 eV 的异常能量稳定化. 该稳定化仅源于 H(或 D) 原子位移, 驱动已知最快的电离诱导核运动——核自相关函数在 2 fs 内衰减至零 [58,59], 此超快核运动特征已通过高次谐波谱学实验验证 [60]. CH_4^+ 的强 JT 效应还导致 HOMO 电离后发生直接解离电离, 这为研究阳离子同一终态 (2T_2) 的解离与非解离电离通道时延差提供了条件. 该研究还采用 RABBITT 技术结合 COLTRIMS 同步测量了 CH_4^+ (CD_4^+) 完整阳离子或 $CH_3^+ + H$ ($CD_3^+ + D$) 解离碎片的光电子波包时延差, 从而量化 HOMO 轨道电子电离事件中核运动对非解离与解离电离过程的影响. 如图 5 所示, 理论计算的 RABBITT 谱包含分子中的电子连续态、激光诱导连续态与连续态之间的跃迁, 并重点引入 $CH_3^+ + H$ ($CD_3^+ + D$) 解离路径的核运动效应 (解释电离概率与时延在核运动中的变化), 实现了与实验结果的定量符合: CH_4 与 CD_4 的解离与非解离电离间存在高达 20 as 的时延差, 但两种分子的光电离时延无显著差异. 这表明解离与非解离通道的电子连续态间存在不可忽视的新的相位偏移, 且观测效应符合光电离时延

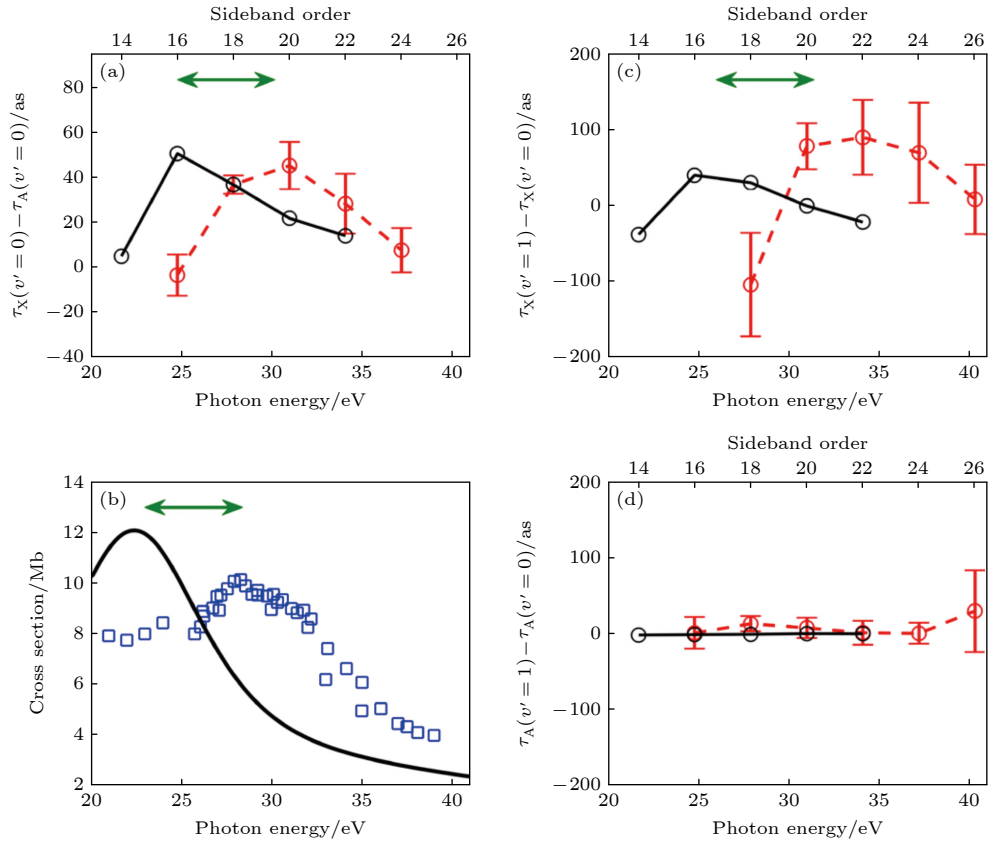


图4 N_2 分子的阿秒光发射时延 (a) $v'=0$ 振动态下 $X^2\Sigma_g^+$ 态与 $A^2\Pi_u^+$ 态的时延差值; (b) $X^2\Sigma_g^+$ 态的光电离截面; (c) $X^2\Sigma_g^+$ 态中 $v'=1$ 与 $v'=0$ 振动态的时延差值; (d) $A^2\Pi_u^+$ 态中 $v'=1$ 与 $v'=0$ 振动态的时延差值. 图中实线空心圆圈表示理论结果, 虚线空心圆圈表示实验结果. 图改编自文献 [13]

Fig. 4. Attosecond photoemission time delays of N_2 molecules: (a) Time delay difference between $X^2\Sigma_g^+$ and $A^2\Pi_u^+$ state for $v'=0$; (b) photoionization cross section of the $X^2\Sigma_g^+$ state; (c) time delay difference between $v'=1$ and $v'=0$ for $X^2\Sigma_g^+$ state; (d) same as panel (c) but for $A^2\Pi_u^+$ state. The open circles with solid line represent theoretical results and the experimental results are highlighted by the dashed line. Figure adapted from Ref. [13].

随电离轨道空间离域度增大而增强的规律. 该研究揭示了对核运动作用的全新认知: 在同类电离通道内, 氘代引起的核运动速度差异对相对时延的影响可忽略; 但在涉及异类核运动模式的通道间, 核运动对相对时延产生可观测影响.

同样以 CH_4 与 CD_4 同位素分子为研究对象, 另外一项通过 RABBITT 技术监测双色场光电离谱的研究 [61], 揭示了阳离子内部核动力学对光电子信号的影响机制. 实验结果表明: 核动力学在飞秒量级时域内显著调控光电子产额振荡的振幅与对比度, 其效应源于同位素取代导致的核自相关函数衰减时间差异及振动基态空间展宽. 理论上, 该现象可通过自相关函数的傅里叶变换在频域阐释. 相较于高次谐波谱仅能探测激光周期尺度的阳离子基态动力学 (受限于强场电离对电离势的敏感性), RABBITT 技术具有多重优势: 该技术适用于

长时域范围 (覆盖 XUV 及 IR 脉冲宽度) 的情况; 通过解离通道或光电子能量筛选可以实现任意阳离子态的中短时域范围动力学普适性研究; 测量结果可以凸显同位素取代的核动力学差异. 时域自相关函数的短持续时间 (数飞秒) 限制了阿秒脉冲串与分子相互作用的相干时间, 但在具有超快动力学的分子体系中 [62], 电子-核波包的相干性将主导光电离过程, 这一研究为阿秒计量学发展提供了关键支撑.

前述实验均在实验室坐标系中进行, 而 21 世纪初以来, 电子-离子三维动量符合谱学的发展为分子坐标系重构奠定了基础 [28,29], 通过在分子坐标系中进行测量, 可进一步挖掘分子光电离时延的信息. 在满足轴向反冲近似假设的解离电离情形下, 这种重构是可行的. 该近似假设的核心在于忽略解离光电离过程中的分子转动. 依据分子离子的碎裂

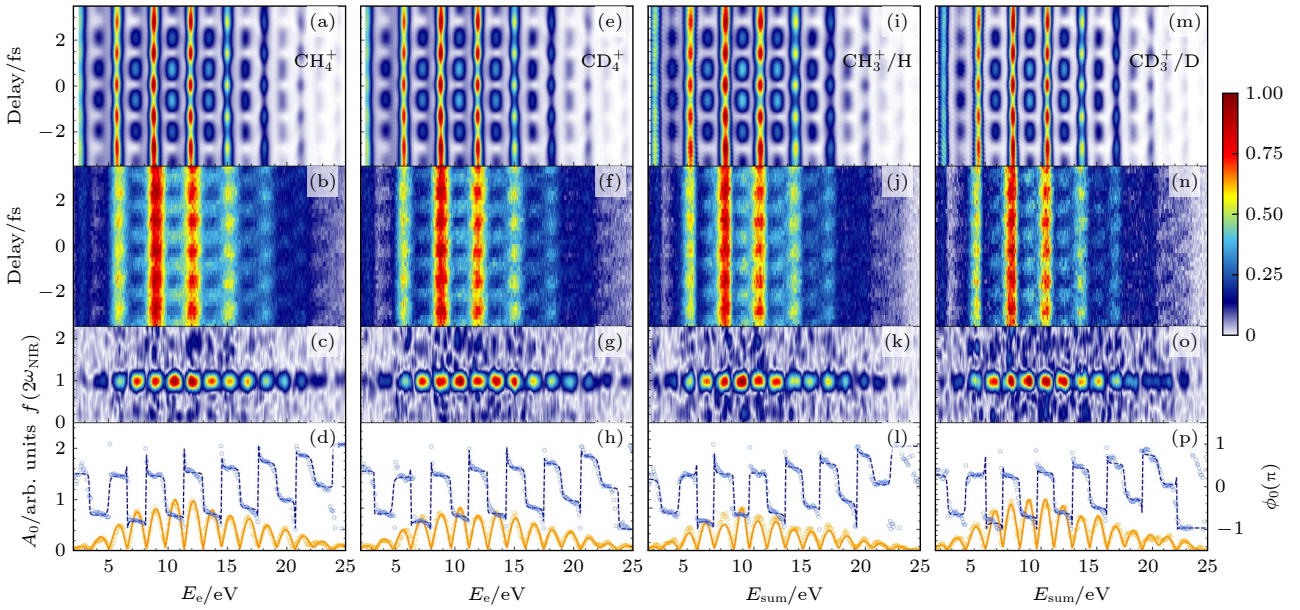


图5 CH_4 的阿秒光电子谱 (a) 理论计算与 (b) 实验测量的 CH_4 光电子能谱 (E_e) 与 CH^+ 碎片符合信号随阿秒脉冲串-IR 脉冲间的时延的变化; (c) 为 (b) 中阿秒光电子谱的傅里叶变换振幅; (d) 为 (b) 中阿秒光电子谱在 $2\omega_{\text{NIR}}$ 频率处的归一化振荡振幅 (橙色实线) 与相位 (蓝色虚线), 彩色圆点为拟合值. (e)–(h) 同 (a)–(d), 但研究对象为 CD_4 . (i)–(l) 和 (m)–(p) 分别展示了 CH_4 与 CD_4 分子中对应 ($\text{CH}_3^+ + \text{H}$) 和 ($\text{CD}_3^+ + \text{D}$) 碎片的符合光电子谱, 其中 $E_{\text{sum}} = E_e + E_{\text{mol}}$ (E_{mol} 为分子产生的阳离子动能). 图片改编自文献 [55]

Fig. 5. Attosecond photoelectron spectroscopy of CH_4 : (a) Theoretically calculated and (b) experimentally measured photoelectron spectrum (E_e) of CH_4 in coincidence with CH^+ as a function of attosecond pulse train-IR delay; (c) Fourier-transform amplitude of the attosecond photoelectron spectra in panel (b); (d) normalized oscillation amplitude (orange solid line) and phase (navy dashed line) at $2\omega_{\text{NIR}}$ of the attosecond photoelectron spectra in panel (b), and the fitted results are shown as colored circles. (e)–(h) Same as (a)–(d) but for CD_4 . (i)–(l) and (m)–(p) show the photoelectron spectra of CH_4 and CD_4 in coincidence with ($\text{CH}_3^+ + \text{H}$) and ($\text{CD}_3^+ + \text{D}$) ions, respectively, where $E_{\text{sum}} = E_e + E_{\text{mol}}$, with E_{mol} being the kinetic energy of the molecular cation. Figure adapted from Ref. [55].

模式, 测量可在分子坐标系或分子阳离子的反冲坐标系中进行. 利用这些方法进行的开创性光电离时延测量, 研究对象包括 H_2 [63], 以及 CO 中“立体”时延的测定 [25]——即电子朝分子碳端与氧端发射的时延差值. CO 中“立体”时延研究在理论计算的支撑下, 提取了关于 CO 立体时延及其在分子坐标系中物理解释的丰富信息. 关于轴向反冲近似在 CO 光电离中适用性的局限性, 文献 [23] 的补充材料中进行了进一步探讨.

在反冲坐标系下, 研究人员利用阿秒电子-离子符合谱学探索了 CF_4 中多个形状共振的光电离时延 [22]. 如图 6 所示, 实验结果表明, 由外层价轨道 $1t_1$ (HOMO) 和 $4t_2$ (HOMO-1) 光电离中的形状共振引起的光电离时延高达 600 as. 在 $1t_1$ 通道的形状共振附近, 测得相对时延为 (614 ± 190) as, 该值显著超过以往报道的所有时延数据. 图 6(c) 展示了束缚电子波函数及共振处连续态波函数的分布. 共振连续态波函数呈现出明显的笼效应特征,

这是由四个氟原子构成的高电子密度结构所致. 图 6(b) 显示 $4t_2$ 通道存在具有 t_2 和 a_1 对称性的两个重叠的形状共振. 图 6(d) 展示了 $4t_2$ 轨道电子波函数及对应的形状共振能量处 a_1 连续态的分布, 其中电子波函数在碳氟原子周围的局域化清晰表明强烈的分子笼效应. 此外, 研究还解析了时延随电子发射方向相对于 CF_4^+ 解离轴的变化关系. 在 F-CF_3^+ 反冲坐标系中, 实验观测到了角度分辨时延的显著变化, 对于 $1t_1$ 通道, t_2 形状共振导致光电离时延在 F 端与 CF_3^+ 端呈现明显不对称性, 在 18.6 eV 光子能量处 (边带 12), 时延差 $\tau_{\text{CF}_3^+} - \tau_{\text{F}} = 250$ as; 在 21.7 eV (边带 14) 处为 40 as; 更高光子能量处则降至更小的数值. 在 $4t_2$ 通道中, 同样两个最低光子能量处也观测到较大的不对称性, 但在更高能量处消失. 上述现象可统一解释为: 在形状共振对应的光子能量下, 共振效应选择性增强极少数分波, 正是这些分波导致了观测到的时延高度不对称性. 形状共振的存在还会引起散射相位随能量的急

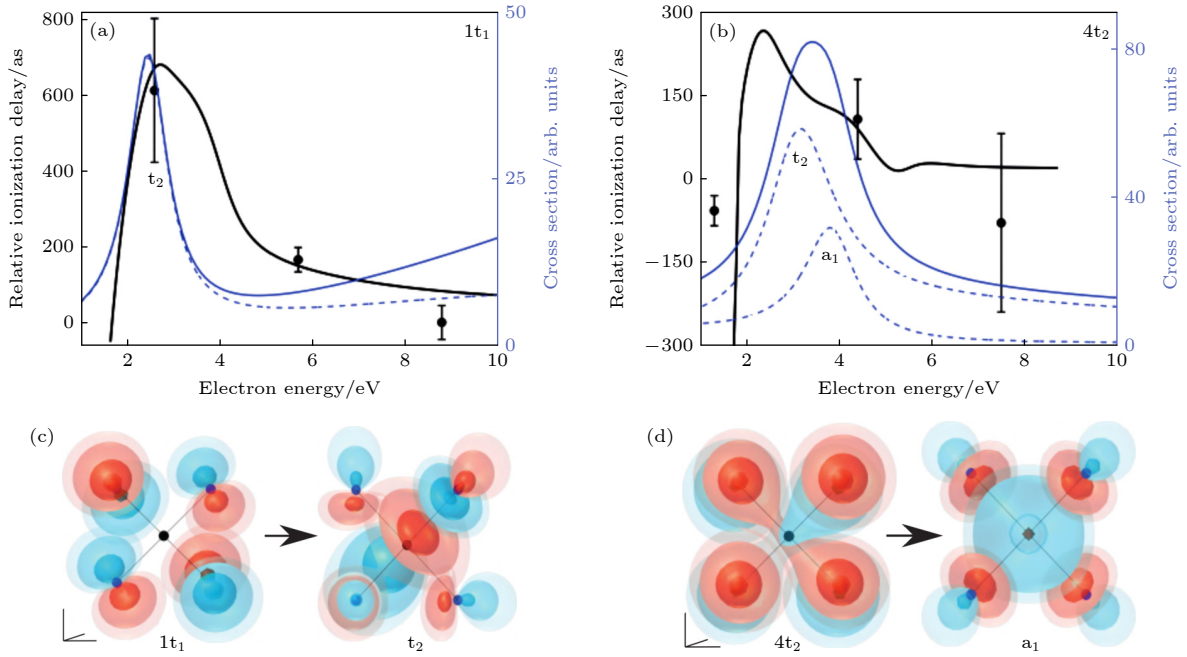


图 6 实验室坐标系的 CF_4 分子光电离时延 (a) 实验测得的从 $1t_1$ 轨道移出电子的光电离时延; (b) 实验测得的从 $4t_2$ 轨道移出电子的光电离时延; (c) $1t_1$ HOMO 轨道的三维波函数 (左图) 与共振能量处 t_2 对称性偶极激发波函数 (右图); (d) $4t_2$ HOMO 轨道的三维波函数 (左图) 与共振能量处 a_1 对称性偶极激发波函数 (右图). 图片改编自文献 [22]

Fig. 6. Laboratory-frame photoionization time delays of CF_4 molecules. Experimentally measured photoionization time delays of the electron removal from $1t_1$ (a) and $4t_2$ (b); (c) three-dimensional orbital wave functions for the $1t_1$ HOMO (left) and the t_2 dipole-prepared wave function at the resonance energy (right); (d) same as panel (c), but for $4t_2$ HOMO-1 and its dipole-prepared resonant a_1 wave function. Figure adapted from Ref. [22].

剧变化, 从而导致相邻边带间相对时延符号反转. 最后, 在 $4t_2$ 通道中, 研究还证实了两个重叠形状共振 (a_1 与 t_2 对称性) 的光发射干涉效应对角度分辨时延的影响 [22].

分子初始态及势能面的不对称性导致了不对称的形状共振 [64]. 如图 7 所示, 研究人员 [23] 利用光子能量范围 23.8—36.5 eV 的 XUV 阿秒脉冲串, 构建分子坐标系阿秒时钟, 以 NO 分子为例, 探究 HOMO-2 轨道形状共振附近的分子坐标系光电离时延. 在分子的氮端与氧端的光发射之间观测到 150 as 的最大时延差值. 相关量子散射计算表明, 这种依赖分子取向的光电离时延差异可归因于共振分波与非共振分波间的相干干涉效应.

5 团簇体系: 阿秒电子局域化

原子、分子体系的符合测量实验持续发展, 推动了相关物理机制的理论解释不断完善. 而更复杂的体系中的光电离研究也受到了关注. 例如一项将此前用于气相孤立原子研究的阿秒技术拓展至凝聚态体系及表面电子运动实时观测的研究, 通过探

测单晶钨的光电子发射, 展示了以阿秒分辨率直接获取电荷动力学时域信息的能力 [15]. 实验数据说明了金属局域核态释放的光电子与离域导带态释放的光电子之间存在约 100 as 的发射延迟, 证实了阿秒计量学不仅是研究气相体系的有力工具, 更能用于探索凝聚态体系及表面发生的阿秒级基本电子过程. 而在之后的另一项研究中, 研究人员应用阿秒脉冲串测量了过渡金属镍的自由电子终态与未占据体带对应末态的光电子发射时间延迟 [17], 发现当末态与未占据激发态能带重合时光电子寿命增加 (212 ± 30) as, 并从晶体内部终态波函数衰减长度的角度解释了这一现象. 实验还观测到了与末态能带色散特征相关的光电子发射时延的角度依赖性 (即动量依赖性). 除了在固体体系中进行光电离实验外, 液态水也成了阿秒测量研究的另一焦点. 对液态水的研究此前一直被限制在飞秒尺度, 常见的研究方法是 X 射线瞬态吸收谱 [65,66] 或电子衍射成像 [67]. 但液态水的光电离动力学问题一直未能实现时间分辨测量, 比较重要的原因是无法评估液态水中低动能电子的电子波函数空间扩展、溶剂化结构、弹性和非弹性电子散射以及均值自由路

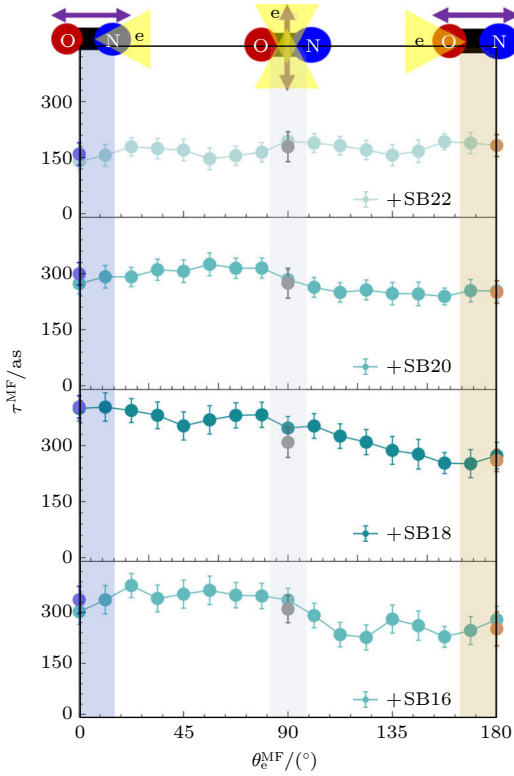


图7 一氧化氮分子的分子坐标系光电离时延. 蓝色与橙色圆点分别表示朝氮(N)原子端和氧(O)原子端发射的光电子时延; 青色圆点表示偶极平面内各方向偏振平均的角度分辨时延. 图改编自文献 [23]

Fig. 7. Molecular-frame photoionization time delay of nitric oxide molecules. The blue and orange dots indicate the photoelectron emitted to the N atom and O atom sites, respectively. The cyan dots show the angle-resolved time delays with the light polarization averaged over all directions in the dipole plane. Figure adapted from Ref. [23].

径的作用. 而随着液相阿秒光谱学的发展^[18], 这种情况已经发生了根本性的变化. 由于结合能的差异, 与水蒸气相关的光电子光谱和液体射流相关的光电子光谱得以被区分开, 使用金属箔滤光片来降低阿秒脉冲串的带宽, 结合在第2节提到的对光电子能谱进行复数主成分分析的方法, 研究人员成功提取了液态水和气态水最外层(1b₁)价壳层之间的光电离延迟.

从孤立水分子的电离路径问题^[68]到水二聚体中的超快质子转移过程^[69]再到液态水的光电离延迟, 水的复杂体系超快动力学符合测量研究日趋完善. 为了进一步实现将孤立分子光电离动力学测量^[12]推广到凝聚相^[18], 研究人员发展出了阿秒尺寸分辨团簇谱学 (attosecond size-resolved cluster spectroscopy, ASCS)^[26], 分波干涉的思想被提升到了一个新的层次, 它不再是单个分子内不同角动量通道之间的干涉, 而是电子在整个团簇的离域轨道上发射时所经历的与多个散射中心相互作用导致的相干效应; 同时, 阿秒尺寸分辨团簇谱学还在分波干涉思想的基础上建立了水团簇体系中阿秒电子动力学的分子层面理解. 相较于孤立分子, 团簇体系为研究电子波函数的离域程度提供了独特平台, 同时, 在团簇体系中可以探究光电离过程中近中性分子实体对电子的散射效应. 通过精确控制团簇尺寸, 能够解析逐个添加水分子对光电离时延的影响机制. 实验上, 每个所测量的水团簇单元均可测得

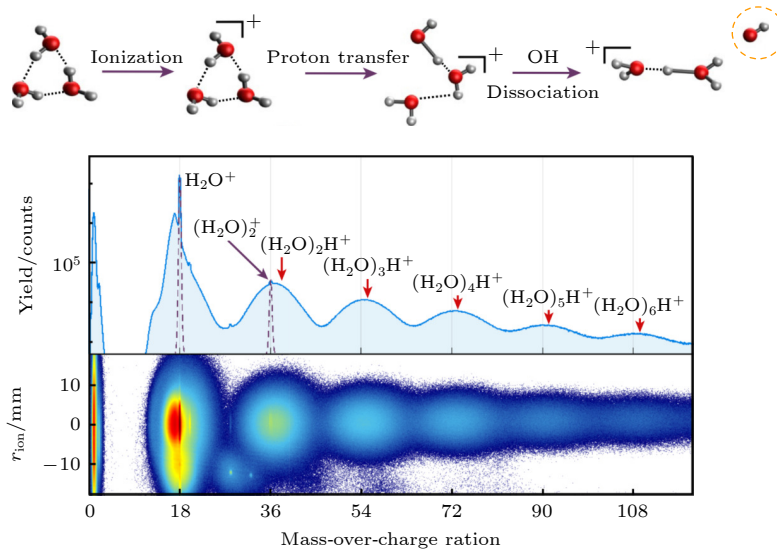


图8 水团簇电离碎裂示意图(上图)及团簇质谱, 其中 r_{ion} 表示探测器实测碎裂碎片分布半径. 图片改编自文献 [26]

Fig. 8. Illustration of the fragmentation of small water clusters following ionization (top) and mass spectrum of the water clusters, where r_{ion} is the measured fragmentation radius at the detector. Figure adapted from Ref. [26].

独特的 RABBITT 迹线 (图 8 所示). 质荷比 18 处的锐峰对应 H_2O^+ 阳离子 (源自 H_2O 单体的光电离); 更高质荷比处的宽峰序列来自质子化水团簇 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, 这些离子几乎完全源自尺寸更大一级的团簇 $(\text{H}_2\text{O})_{n+1}$ 的解离电离过程.

如图 9 所示, 在对应 6 eV 光电子能量的边带 12 中, 观测到含 4—5 个分子团簇的时延持续增大, 而更大团簇的时延变化趋缓. 基于 ePolyScat 的量子散射计算 (含耦合通道光电离模型) 证明, 这些时延正比于产生电子空穴的空间展宽, 其数值随团簇尺寸增大先增加后因结构无序性而出现部分定域化. 该发现揭示了尚未被充分认知的光电离时延对电子空穴离域现象的灵敏度, 并确立了电子结构与阿秒光电离动力学间的直接关联. 团簇尺寸依赖的离域效应可视为 Anderson 定域化^[70] 在点群体系中的类比呈现. 正如晶体平移对称性导致了完全离域的能带 (布洛赫态), 而破缺的存在将使其定域化, 此处小尺寸团簇的高点群对称性 (最稳定四聚体呈 S_4 对称) 导致了团簇轨道离域 (图 9 左上), 而

大尺寸团簇中则使其发生定域化转变. 体相液态水的电子结构计算 (采用周期性边界条件) 已证实: 其电子波函数同样呈现部分局域化特征^[71,72]. 这些针对团簇的阿秒时间分辨实验, 在原子核运动尚未介入的时间尺度上为电离电子动力学提供了实验观测窗口, 也是对团簇电离过程中纯电子运动的首次直接探测. 通过新发展的 ASCS 技术, 决定了后续飞秒尺度原子核动力学的水 (团簇) 电离过程^[65,73] 得以实现实验表征. 对水 (团簇) 电离过程的研究进一步证实初始产生的空穴具有部分离域特性, 并为量化该电子空穴离域度提供了新路径.

6 展 望

本文简要介绍了阿秒符合干涉仪的原理, 并系统综述了阿秒光电离动力学符合测量技术从原子向分子、团簇体系的拓展. 在原子体系中, 分波分析方法的提出使得光电子角分布机制得以被进一步探究, 实验中发现了光电子角分布和原子相移随偏振调控角呈现的不对称性, 使得磁亚能级分辨的原子相移测量和阿秒光发射时延调控旋钮成为可能. 在分子体系中, 光电离时延对分子势场的各向异性高度敏感, 导致形状共振现象及光电子发射动力学的角度依赖性. 通过阿秒电子-离子符合谱学技术及分子光电离计算与二阶微扰理论构建的理论框架^[40], 研究人员成功观测到分子形状共振诱导的各向异性光电离时延, 诠释了形状共振现象的动力学过程; 此外, 分子坐标系的提出和应用也推进了对形状共振的理解. 而随着符合测量谱学的进一步发展, 符合测量技术不仅能用于简单原子分子体系的光电离实验, 也可用于电核相互作用更加丰富的复杂分子及团簇体系内部超快电解除离动力学的精密测量. 在团簇体系中, 阿秒尺寸分辨团簇谱学的发展为研究电子波函数的离域程度提供了独特平台, 进一步证实空穴的部分离域特性, 为量化该电子空穴离域度提供了新路径. 当前技术可进一步拓展至溶剂化分子与离子研究, 形成阿秒级光谱技术新体系, 有望解决 Auger-Meitner 衰变、粒子间库仑衰变的时间尺度及液相电荷、能量转移的初级电子过程等前沿问题. 未来需攻克孤立阿秒脉冲制备与载波包络相位锁定等关键技术瓶颈, 实现电子波包实时重构, 并发展电子空穴离域度的时延定量标度, 为化学键断裂与形成、分子内

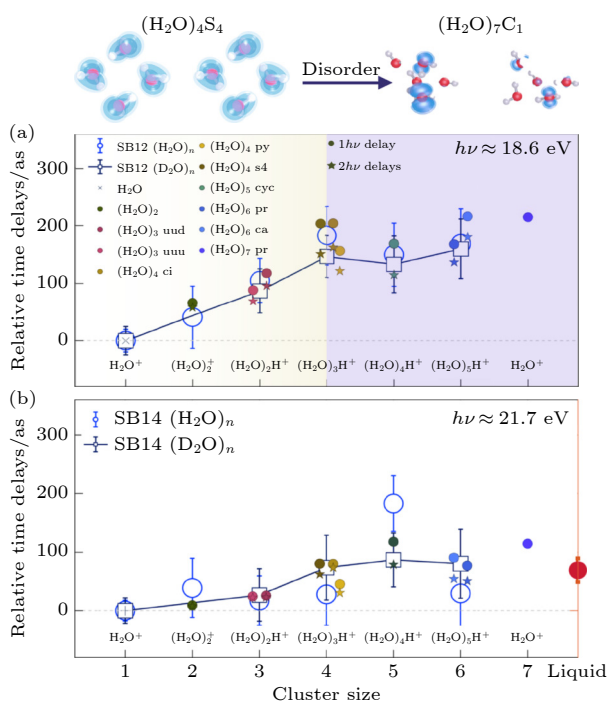


图 9 尺寸分辨的水团簇 $1b_1$ 电子能带光电离时延 (a) 边带 12 处; (b) 边带 14 处. (b) 中红点标示液相测量相对时延值^[18]. 图片改编自文献^[26]

Fig. 9. Cluster size resolved water clusters photoionization time delays of the $1b_1$ electron band at (a) SB12 and (b) SB14. The red dot in panel (b) shows the relative delay obtained in the liquid-phase measurements^[18]. Figure adapted from Ref. [26].

电荷迁移等超快过程成像提供新工具。随着光源性能提升与符合测量技术的完善,这些进展将推动量子动力学认知的范式变革,为基础物理机制研究、化学反应过程调控及生物分子功能解析奠定微观尺度的动力学基石。

参考文献

- [1] Zewail A 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 5660
- [2] Ferray M, L'Huillier A, Li X, Lompre L, Mainfray G, Manus C 1988 *J. Phys. B* **21** L31
- [3] Hassan M T, Luu T T, Moulet A, Raskazovskaya O, Zhokhov P, Garg M, Karpowicz N, Zheltikov A M, Pervak V, Krausz F, Goulielmakis E 2016 *Nature* **530** 66
- [4] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, Reider G, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, Heinzmann U, Drescher M, Krausz F 2001 *Nature* **414** 509
- [5] Paul P, Toma E, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou P, Muller H, Agostini P 2001 *Science* **292** 1689
- [6] Mairesse Y, de Bohan A, Frasiniski L, Merdji H, Dinu L, Monchicourt P, Breger P, Kovacev M, Taïeb R, Carré B, Muller H, Agostini P, Salières P 2003 *Science* **302** 1540
- [7] Itatani J, Quéré F, Yudin G, Ivanov M, Krausz F, Corkum P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 173903
- [8] Goulielmakis E, Uiberacker M, Kienberger R, Baltuska A, Yakovlev V, Scrinzi A, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U, Drescher M, Krausz F 2004 *Science* **305** 1267
- [9] Guenot D, Kroon D, Balogh E, Larsen E W, Kotur M, Miranda M, Fordell T, Johnsson P, Mauritsson J, Gisselbrecht M, Varju K, Arnold C L, Carette T, Kheifets A S, Lindroth E, L'Huillier A, Dahlstrom J M 2014 *J. Phys. B* **47** 245602
- [10] Palatchi C, Dahlstrom J M, Kheifets A S, Ivanov I A, Canaday D M, Agostini P, DiMauro L F 2014 *J. Phys. B* **47** 245003
- [11] Alexandridi C, Platzner D, Barreau L, Busto D, Zhong S, Turconi M, Neoricic L, Laurell H, Arnold C L, Borot A, Hergott J F, Tcherbakoff O, Lejman M, Gisselbrecht M, Lindroth E, L'Huillier A, Dahlstrom J M, Salières P 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** L012012
- [12] Huppert M, Jordan I, Baykusheva D, von Conta A, Wörner H J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 093001
- [13] Nandi S, Plesiat E, Zhong S, Palacios A, Busto D, Isinger M, Neoricic L, Arnold C L, Squibb R J, Feifel R, Declève P, L'Huillier A, Martin F, Gisselbrecht M 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba7762
- [14] Beaulieu S, Comby A, Clergerie A, Caillat J, Descamps D, Dudovich N, Fabre B, Geneaux R, Legare F, Petit S, Pons B, Porat G, Ruchon T, Taïeb R, Blanchet V, Mairesse Y 2017 *Science* **358** 1288
- [15] Cavaliere A L, Mueller N, Uphues T, Yakovlev V S, Baltuska A, Horvath B, Schmidt B, Bluemel L, Holzwarth R, Hendel S, Drescher M, Kleineberg U, Echenique P M, Kienberger R, Krausz F, Heinzmann U 2007 *Nature* **449** 1029
- [16] Lucchini M, Sato S A, Ludwig A, Herrmann J, Volkov M, Kasmi L, Shinohara Y, Yabana K, Gallmann L, Keller U 2016 *Science* **353** 916
- [17] Tao Z, Chen C, Szilvasi T, Keller M, Mavrikakis M, Kapteyn H, Murnane M 2016 *Science* **353** 62
- [18] Jordan I, Huppert M, Rattenbacher D, Peper M, Jelovina D, Perry C, von Conta A, Schild A, Wörner H J 2020 *Science* **369** 974
- [19] Klunder K, Dahlstrom J M, Gisselbrecht M, Fordell T, Swoboda M, Guenot D, Johnsson P, Caillat J, Mauritsson J, Maquet A, Taïeb R, L'Huillier A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 143002
- [20] Gong X, Lin C, He F, Song Q, Lin K, Ji Q, Zhang W, Ma J, Lu P, Liu Y, Zeng H, Yang W, Wu J 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 143203
- [21] Isinger M, Squibb R J, Busto D, Zhong S, Harth A, Kroon D, Nandi S, Arnold C L, Miranda M, Dahlstrom J M, Lindroth E, Feifel R, Gisselbrecht M, L'Huillier A 2017 *Science* **358** 893
- [22] Heck S, Baykusheva D, Han M, Ji J B, Perry C, Gong X, Wörner H J 2021 *Sci. Adv.* **7** eabj8121
- [23] Gong X, Jiang W, Tong J, Qiang J, Lu P, Ni H, Lucchese R, Ueda K, Wu J 2022 *Phys. Rev. X* **12** 011002
- [24] Ossiander M, Siegrist F, Shirvanyan V, Pazourek R, Sommer A, Latka T, Guggenmos A, Nagele S, Feist J, Burgdoerfer J, Kienberger R, Schultze M 2017 *Nat. Phys.* **13** 280
- [25] Vos J, Cattaneo L, Patchkovskii S, Zimmermann T, Cirelli C, Lucchini M, Kheifets A, Landsman A S, Keller U 2018 *Science* **360** 1326
- [26] Gong X, Heck S, Jelovina D, Perry C, Zinchenko K, Lucchese R, Wörner H J 2022 *Nature* **609** 507
- [27] Ullrich J, Moshhammer R, Dörner R, Jagutzki O, Mergel V, Schmidt-Böcking H, Spielberger L 1997 *J. Phys. B* **30** 2917
- [28] Ullrich J, Moshhammer R, Dorn A, Dörner R, Schmidt L, Schmidt-Böcking H 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 1463
- [29] Dörner R, Mergel V, Jagutzki O, Spielberger L, Ullrich J, Moshhammer R, Schmidt-Böcking H 2000 *Phys. Rep.* **330** 95
- [30] Sandhu A S, Gagnon E, Santra R, Sharma V, Li W, Ho P, Ranitovic P, Cocke C L, Murnane M M, Kapteyn H C 2008 *Science* **322** 1081
- [31] Ranitovic P, Hogle C W, Riviere P, Palacios A, Tong X M, Toshima N, Gonzalez-Castrillo A, Martin L, Martin F, Murnane M M, Kapteyn H 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111** 912
- [32] Sabbar M, Heuser S, Boge R, Lucchini M, Gallmann L, Cirelli C, Keller U 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 103113
- [33] Eckle P, Smolarski M, Schlup P, Biegert J, Staudte A, Schoeffler M, Muller H G, Doerner R, Keller U 2008 *Nat. Phys.* **4** 565
- [34] Eckle P, Pfeiffer A N, Cirelli C, Staudte A, Doerner R, Muller H G, Buettker M, Keller U 2008 *Science* **322** 1525
- [35] Chini M, Mashiko H, Wang H, Chen S, Yun C, Scott S, Gilbertson S, Chang Z 2009 *Opt. Express* **17** 21459
- [36] Eisenbud L 1948 *Ph. D. Dissertation* (Princeton: Princeton University)
- [37] Wigner E 1955 *Phys. Rev.* **98** 145
- [38] Smith F 1960 *Phys. Rev.* **118** 349
- [39] Dahlstrom J M, L'Huillier A, Maquet A 2012 *J. Phys. B* **45** 183001
- [40] Baykusheva D, Wörner H J 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 124306
- [41] Jordan I, Wörner H J 2018 *J. Opt.* **20** 024013
- [42] Gong X, Jordan I, Huppert M, Heck S, Baykusheva D, Jelovina D, Schild A, Wörner H J 2022 *Chimia* **76** 520
- [43] Heuser S, Galan A J, Cirelli C, Marante C, Sabbar M, Boge R, Lucchini M, Gallmann L, Ivanov I, Kheifets A S, Dahlstrom J M, Lindroth E, Argenti L, Martin F, Keller U 2016 *Phys. Rev. A* **94** 063409
- [44] You D, Ueda K, Gryzlova E V, Grum-Grzhimailo A N, Popova M M, Staroselskaya E I, Tugs O, Orimo Y, Sato T,

- Ishikawa K L, Carpeggiani P A, Csizmadia T, Fule M, Sansone G, Maroju P K, D'Elia A, Mazza T, Meyer M, Callegari C, Di Fraia M, Plekan O, Richter R, Giannessi L, Allaria E, De Ninno G, Trovo M, Badano L, Diviacco B, Gaio G, Gauthier D, Mirian N, Penco G, Ribic P R, Spampinati S, Spezzani C, Prince K C 2020 *Phys. Rev. X* **10** 031070
- [45] Busto D, Vinbladh J, Zhong S, Isinger M, Nandi S, Maclot S, Johnsson P, Gisselbrecht M, L'Huillier A, Lindroth E, Dahlstrom J M 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 133201
- [46] Leahy D, Reid K, Zare R 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 1757
- [47] O'Keeffe P, López-Martens R, Mauritsson J, Johansson A, L'Huillier A, Véniard V, Taieb R, Maquet A, Meyer M 2004 *Phys. Rev. A* **69** 051401
- [48] Meyer M, Cubaynes D, Glijer D, Dardis J, Hayden P, Hough P, Richardson V, Kennedy E T, Costello J T, Radcliffe P, Duesterer S, Azima A, Li W B, Redlin H, Feldhaus J, Taieb R, Maquet A, GrumGrzhimailo A N, Gryzlova E V, Strakhova S I 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 193002
- [49] Reid K 2003 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** 397
- [50] Jiang W, Armstrong G S J, Tong J, Xu Y, Zuo Z, Qiang J, Lu P, Clarke D D A, Benda J, Fleischer A, Ni H, Ueda K, van der Hart H W, Brown A C, Gong X, Wu J 2022 *Nat. Commun.* **13** 5072
- [51] Kheifets A S, Xu Z 2023 *J. Phys. B* **56** 155601
- [52] Kheifets A S 2023 *J. Phys. B* **56** 022001
- [53] Ji J B, Ueda K, Han M, Wörner H J 2024 *J. Phys. B* **57** 235601
- [54] Dahlstrom J M, Guenot D, Klunder K, Gisselbrecht M, Mauritsson J, L'Huillier A, Maquet A, Taieb R 2013 *Chem. Phys.* **414** 53
- [55] Gong X, Plesiat E, Palacios A, Heck S, Martin F, Woerner H J 2023 *Nat. Commun.* **14** 4402
- [56] Toma E, Muller H 2002 *J. Phys. B* **35** 3435
- [57] Jiang W, Roantree L, Han L, Ji J, Xu Y, Zuo Z, Woerner H J, Ueda K, Brown A C, van der Hart H W, Gong X, Wu J 2025 *Nat. Commun.* **16** 381
- [58] Mondal T, Varandas A J C 2014 *J. Chem. Theory Comput.* **10** 3606
- [59] Li M, Zhang M, Vendrell O, Guo Z, Zhu Q, Gao X, Cao L, Guo K, Su Q, Cao W, Luo S, Yan J, Zhou Y, Liu Y, Lu P, Li Z 2021 *Nat. Commun.* **12** 4233
- [60] Baker S, Robinson J, Haworth C, Teng H, Smith R, Chirila C, Lein M, Tisch J, Marangos J 2006 *Science* **312** 424
- [61] Ertel D, Busto D, Makos I, Schmoll M, Benda J, Ahmadi H, Moiola M, Frassetto F, Poletto L, Schroeter C D, Pfeifer T, Moshhammer R, Masin Z, Patchkovskii S, Sansone G 2023 *Sci. Adv.* **9** eadh7747
- [62] Vacher M, Bearpark M J, Robb M A, Malhado J P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 083001
- [63] Cattaneo L, Vos J, Bello R Y, Palacios A, Heuser S, Pedrelli L, Lucchini M, Cirelli C, Martin F, Keller U 2018 *Nat. Phys.* **14** 733
- [64] Kraus P M, Baykusheva D, Woerner H J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 023001
- [65] Loh Z H, Doumy G, Arnold C, Kjellsson L, Southworth S H, Al Haddad A, Kumagai Y, Tu M F, Ho P J, March A M, Schaller R D, Yusof M S B M, Debnath T, Simon M, Welsch R, Inhester L, Khalili K, Nanda K, Krylov A I, Moeller S, Coslovich G, Koralek J, Miniti M P, Schlotter W F, Rubensson J E, Santra R, Young L 2020 *Science* **367** 179
- [66] Schild A, Peper M, Perry C, Rattenbacher D, Woerner H J 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 1128
- [67] Yang J, Dettori R, Nunes J P F, List N H, Biasin E, Centurion M, Chen Z, Cordones A A, Deponte D P, Heinz T F, Kozina M E, Ledbetter K, Lin M F, Lindenberg A M, Mo M, Nilsson A, Shen X, Wolf T J A, Donadio D, Gaffney K J, Martinez T J, Wang X 2021 *Nature* **596** 531
- [68] Ismail I, Ferte A, Penent F, Guillemin R, Peng D, Marchenko T, Travnikova O, Inhester L, Taieb R, Verma A, Velasquez N, Kukk E, Trinter F, Kouletianos D, Mazza T, Baumann T M, Rivas D E, Ovcharenko Y, Boll R, Dold S, De Fanis A, Ilchen M, Meyer M, Goldsztejn G, Li K, Doumy G, Young L, Sansone G, Doerner R, Piancastelli M N, Carniato S, Bozek J D, Puetner R, Simon M 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 253201
- [69] Schnorr K, Belina M, Augustin S, Lindenblatt H, Liu Y, Meister S, Pfeifer T, Schmid G, Treusch R, Trost F, Slavilek P, Moshhammer R 2023 *Sci. Adv.* **9** eadg7864
- [70] Anderson P 1958 *Phys. Rev.* **109** 1492
- [71] Hunt P, Sprik M, Vuilleumier R 2003 *Chem. Phys. Lett.* **376** 68
- [72] Prendergast D, Grossman J, Galli G 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 014501
- [73] Svoboda V, Michiels R, LaForge A C, Med J, Stienkemeier F, Slavicek P, Wörner H J 2020 *Sci. Adv.* **6** eaaz0385

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

Attosecond coincidence interferometer and measurement of attosecond photoelectron ionization time delay in atomic, molecular and cluster systems*

WANG Xuhan¹⁾²⁾ OU Xianbin¹⁾²⁾ GONG Xiaochun^{1)2)†}

1) (*State Key Laboratory of Extreme Photonics and Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

2) (*ZJU-Hangzhou Global Scientific and Technological Innovation Center, Zhejiang University, Hangzhou 311215, China*)

(Received 28 August 2025; revised manuscript received 23 October 2025)

Abstract

The evolution mechanisms of electrons in isolated atoms, molecules and complex systems on a natural time-scale have long been a fundamental question in atomic and molecular physics, with significant implications for the applications of quantum materials. Over the past two decades, the development of attosecond light pulses and attosecond metrology has opened new opportunities for investigating the electronic dynamics, while also posing new challenges. Traditional detection techniques, such as time-of-flight and velocity map imaging spectrometers, can be used to study the attosecond scattering phase shifts in the photoemission and ionization processes with extremely high temporal and energy resolution. However, the limitations in multi-particle coincidence detection and three-dimensional momentum correlation limit the deeper exploration of many-body correlations and non-adiabatic ultrafast dynamics involving electron-nuclear coupling. To enable multidimensional and real-time observation of the three-dimensional momenta of both electrons and ions during photoionization, the attosecond interferometry has been integrated into electron-ion coincidence systems. In this study, we utilize an attosecond coincidence interferometer that combines an attosecond pump-infrared femtosecond probe scheme with cold target recoil ion momentum spectroscopy. The apparatus enables attosecond-time-resolved momentum imaging of all charged fragments in atomic and molecular systems, thereby providing deeper insights into the dynamics of photoionization. We also highlight the recent groundbreaking applications and advances of attosecond coincidence interferometer in studying photoionization dynamics in atoms, molecules, and more complex systems.

Keywords: coincidence measurement, attosecond spectroscopy, atomic and molecular ultrafast dynamics, microscopic-system photoionization

PACS: 32.80.-t, 33.20.Xx, 33.60.+q

DOI: [10.7498/aps.74.20251166](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251166)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251166](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251166)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12261160363, 12122404) and the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant No. 23560760100).

† Corresponding author. E-mail: xcgong@zju.edu.cn



阿秒符合干涉仪与原子分子及团簇体系阿秒光电子电离延迟测量

王旭涵 欧显彬 宫晓春

Attosecond coincidence interferometer and measurement of attosecond photoelectron ionization time delay in atomic, molecular and cluster systems

WANG Xuhan OU Xianbin GONG Xiaochun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 243202 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251166

CSTR: 32037.14.aps.74.20251166

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251166>

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

NO分子形状共振阿秒动力学精密测量

Precise measurement of attosecond dynamics of NO molecular shape resonance

物理学报. 2022, 71(23): 233301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221735>

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>

阿秒瞬态吸收光谱: 揭示电子动力学的超快光学探针

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

物理学报. 2025, 74(15): 153302 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250546>

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>

高能量分辨光电子干涉仪研究进展

Research progress of high-energy-resolution photoelectron interferometer

物理学报. 2025, 74(15): 150702 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250534>

阿秒脉冲串产生和相位信息重构的对比研究

Comparative study on generation of attosecond pulse train and phase information reconstruction

物理学报. 2024, 73(12): 123201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240292>