

专题: 阿秒物理

## NO 分子形状共振阿秒动力学精密测量\*

徐一丹<sup>1)</sup> 姜雯昱<sup>1)</sup> 童继红<sup>1)</sup> 韩露露<sup>1)</sup> 左子潭<sup>1)</sup>  
许理明<sup>2)</sup> 官晓春<sup>1)†</sup> 吴健<sup>1)‡</sup>

1) (华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 201100)

2) (华东师范大学化学与分子工程学院, 上海 201100)

(2022 年 9 月 4 日收到; 2022 年 9 月 29 日收到修改稿)

形状共振是分子电离散射过程中的一种重要现象, 其阿秒量级的光电离延时的精密测量, 是深入认识形状共振过程及成因的重要基础. 本文使用基于近红外飞秒激光与极紫外阿秒脉冲串的阿秒符合干涉仪, 利用双光子干涉的阿秒拍频重构的探测方法, 对一氧化氮 (NO) 分子  $4\sigma$  电子的形状共振过程进行研究, 实验测量了分子内有效电离延时对光子能量的依赖关系, 通过对比双光子跃迁延时与单光子跃迁延时, 发现单光子过程的 Wigner 延时是双光子跃迁延时随能量变化的主要原因. 基于单中心展开的量子散射理论计算表明, 在分子形状共振位置的电子电离延时, 主要由连续态中高角动量离心势囚禁的电子决定.

**关键词:** 分子形状共振, 电子阿秒电离延时, 阿秒符合干涉仪**PACS:** 33.20.Xx, 32.80.-t, 42.65.Re**DOI:** 10.7498/aps.71.20221735

## 1 引言

在光与物质的相互作用中, 当处于基态的中性原子或分子吸收的光子能量大于其电离能时, 中性原子或分子体系会失去电子, 产生正离子碎片及连续态光电子, 为探索微观物质结构及动力学提供重要探测途径. 与飞秒时间尺度原子核波包转动<sup>[1]</sup>、分子化学键断裂<sup>[2]</sup>、分子内电子-原子核关联<sup>[3]</sup>动力学过程相比, 电子的运动发生在极小的空间尺度与极短的时间尺度 ( $10^{-18}$  s) 上, 需要阿秒时间分辨的精密测量手段. 近年来, 聚焦于电子超快动力学的阿秒精密测量技术, 已经被应用于探测原子分子电离延时<sup>[4-7]</sup>、化学键断裂<sup>[8]</sup>、电荷转移<sup>[9]</sup>等过程.

分子形状共振于 1935 年由 Fermi 等<sup>[10]</sup>首先在人工放射性慢中子捕获实验中发现, 此后, 一直

是物理、化学、生物领域研究的热点问题, 例如放射性核衰变<sup>[11]</sup>、超冷碰撞<sup>[12]</sup>、低能电子散射<sup>[13,14]</sup>、DNA 辐射损伤<sup>[15]</sup>等. 在光致分子电离的过程中, 电子的动力学过程如图 1 所示, 具有一定动能的自由电子被离心势垒短暂捕获, 等效于实验观测到的电子隧穿通过原子核势垒导致的百阿秒量级的电离时间延时. 同时, 在共振能量附近, 分子光电离散射截面出现显著共振增强峰, 上述共振寿命与能量取决于束缚电子的势垒形状, 因此得名“形状共振”, 进一步的研究表明在共振能量点, 出射光电子的角分布不对称参数有明显的下降<sup>[16,17]</sup>.

近几年, 极紫外阿秒光脉冲产生技术的发展, 极大地推进了阿秒尺度电子极端超快动力学精密测量的实验研究, 例如基于极紫外阿秒脉冲和近红外飞秒脉冲的双光子干涉的阿秒拍频重构 (reconstruction of attosecond beating by interference of

\* 国家科技支撑计划 (批准号: 2018YFA0306303, 2019YFA0308300)、国家自然科学基金 (批准号: 12122404, 11974114, 11804098, 11834004, 91950203, 11621404) 和上海市科委科技基金 (批准号: 19560745900, 19JC1412200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xcgong@lps.ecnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jwu@phy.ecnu.edu.cn

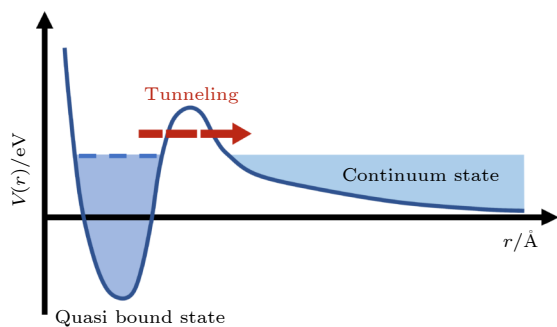


图1 形状共振中电子隧穿过程示意图. 蓝色曲线为电子感受到的随电子到原子核距离  $r$  变化的离心势垒. 电子发生形状共振时, 可被离心势垒短暂束缚, 之后隧穿进入连续态

Fig. 1. Schematic illustration of the electron tunneling process in shape resonance. The blue curve indicates the centrifugal potential of the electron as a function of the distance to the nuclei. During the shape resonance process, the electron is temporally trapped by the centrifugal potential barrier, and then tunnels into the continuum state.

two-photon transitions, RABBIT) [18] 方法可以用于测量形状共振中电子电离的延时动力学. 2016 年 Huppert 等 [5] 利用 RABBIT 方法研究了  $\text{N}_2\text{O}$  分子的形状共振过程, 测得  $\tilde{X}^+$  态与  $\tilde{A}^+$  态之间存在 160 as 的光电离延时, 在 21.7—37.2 eV 光子能量范围内存在  $\sigma$  对称与  $\pi$  对称的形状共振, 其中  $\sigma$  对称的形状共振对分子光电离延时有显著影响, 与  $\tilde{A}^+$  相关的  $\sigma$  共振能量为 28.8 eV, 共振寿命为 114 as, 而与  $\tilde{X}^+$  态相关的  $\sigma$  共振能量在 25.5 eV, 共振寿命为 97 as [5]. 2020 年, Nandi 等 [4] 利用 RABBIT 方法研究了  $\text{N}_2$  分子  $3\sigma_g^{-1}$  的形状共振过程, 发现分子振动影响核运动, 使势垒发生微小变化, 造成光电子出射延时改变达 200 as, 证明 Franck-Condon 图像在光电离动力学中的局限性, 即电子跃迁不能当作相对于原子核的瞬时运动. 2021 年 Heck 等 [19] 研究了  $\text{CF}_4$  分子 HOMO 和 HOMO-1 轨道的不对称电离延时, 将这种不对称性的原因追溯到共振时主要有 2—3 个分波占主要贡献. 2022 年 Ahmadi 等 [20] 同样研究了  $\text{CF}_4$  分子, 发现出射光电子所受的分子势取决于发射方向, 不同高度的势垒导致了各向异性的时间延时;  $\text{CO}$  [17],  $\text{NO}$  [21,22] 等分子利用阿秒技术的探测工作也陆续开展, 实现了电子隧穿延时的精密测量.

$\text{NO}$  分子中存在多个电子态相关的形状共振过程, 对理解分子形状共振具有重要意义. 1981 年, Wallace 等 [23] 通过理论预测了  $\text{NO}$  分子  $\sigma$  光电离通道中的形状共振现象, 并讨论了原子核运动对光

电离截面与光电子角分布等观测值的影响. 近几年, Suzuki 等 [24] 利用 time-energy mapping 表征了  $\text{NO}$  分子的空间电离动力学, 利用  $\ell$  分波轨道杂化方法解释了电离动力学中的相位与量子缺陷之间的差异; 高次谐波光谱和强场电离也用于研究  $\text{NO}$  耦合的电子波包, 发现在光子能量 14 eV 附近处,  $\text{NO}$  分子的自电离与形状共振的存在极大改变了偶极矩的角度分布 [25]. Veyrinas 等 [26] 利用同步辐射光源, 研究了光子能量在 23—33 eV 范围内  $\text{NO}^+ \text{C}^3\Pi$  电子态的形状共振光电子动力学, 发现对称性为  $\Pi$  和  $\Sigma$  的  $\text{NO}^+$  电子态动力学行为有明显区别.

电子波包在分子形状共振附近的光电离延时, 即形状共振的寿命相关的测量工作陆续开展. 然而, 这些电离延时测量都是在分子轴方向上取角度平均值 [4,5]、对比平行跃迁和垂直跃迁情况 [27], 或探测定态的光电子角分布 [17,21]. 分子形状共振的角分辨延时测量, 特别是 RABBIT 实验方法中的双光子电离延时与单光子吸收电离的 Wigner 电离延时之间的相对关系, 仍然是一个有待探讨的问题.

本文结合阿秒极紫外光源和电子-离子符合探测系统, 对  $\text{NO}$  分子  $4\sigma \rightarrow \sigma^*$  形状共振过程进行研究, 通过基于 RABBIT 实验采集的 Ar 原子、He 原子、 $\text{NO}$  分子的光电子谱进行相位提取, 得到出射光电子的有效延时时对入射光子能量的依赖关系, 进一步探究了双光子过程光电离延时与单光子延时、连续态传播跃迁延时之间的关系. 理论计算得到形状共振过程初、末态电子波函数轨道, 讨论了其分子形状共振双光子电离延时与单光子电离延时之间的联系与区别, 并且发现  $f$  分波对该形状共振起主导作用.

## 2 阿秒符合干涉仪

### 2.1 阿秒电子离子三维动量符合测量

如图 2 所示, 实验中使用 Ti:sapphire 激光器产生近红外飞秒脉冲 (near-infrared femtosecond pulse, NIR), 中心波长为 790 nm, 激光脉宽 28 fs, 脉冲功率为 1.6 mJ, 重复频率为 10 kHz. 飞秒脉冲通过分束镜后, 其中一束光通过内部充满惰性气体氙气的光纤波导装置 [28], 基于气体高次谐波原理 [29,30] 产生极紫外 (extreme ultraviolet, XUV) 阿秒脉冲串, 产生的高次谐波主要覆盖 15 级到 23 级, 对应的光子能量为 23.85—36.57 eV. 产生极紫外

脉冲串后采用厚度为 100 nm 的铝箔将 XUV 中的 NIR 部分滤掉, 并通过镀金环面镜进行聚焦 ( $f = 50$  cm). 极紫外阿秒脉冲与近红外飞秒脉冲两路光构成马赫-曾德尔干涉仪, 泵浦探测光路的相对光程, 由时间精度在阿秒级压电陶瓷电机主动伺服反馈控制系统实时调节, 精确操控泵浦探测光之间的相对延时.

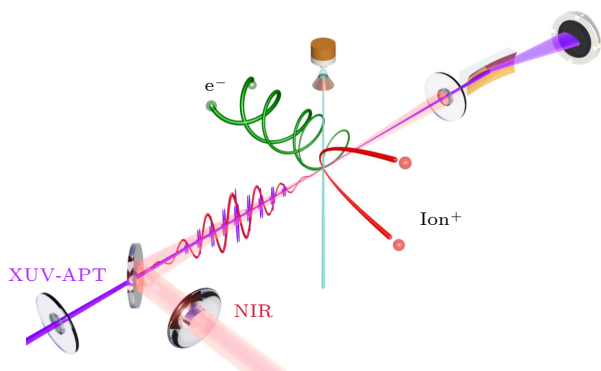


图 2 泵浦探测实验光路示意图, 泵浦光为高次谐波产生的极紫外阿秒脉冲串 (XUV-APT), 探测光为 NIR, 两路光分别聚焦后作用在 COLTRIMS 中的超声分子束上产生正离子碎片与电子

Fig. 2. Schematic diagram of the pump-probe experiment. The pump light is extreme ultraviolet attosecond pulse train (XUV-APT) generated by high-order harmonics generation process, and the probe light is NIR. Positive ion fragments and electrons are generated on an ultrasonic molecular beam in COLTRIMS. Two beams are focused respectively and reach on the ultrasonic jet in COLTRIMS to generate positive ion fragments and electrons.

此外, 实验系统还包括冷靶反冲动量谱仪 (cold target recoil ion momentum spectroscopy, COLTRIMS)[31]. 该系统具有三维动量测量、 $4\pi$  空间立体角碎片收集、电子-离子多体符合测量的功能. XUV 与 NIR 分别聚焦共同作用在 COLTRIMS 中的超声分子束上, 产生的离子碎片与电子在谱仪内部的匀强电场和磁场作用下分别到达位于真空腔体两端的离子探测器和电子探测器, 带电粒子打在探测器上的位置可以通过 MCP 与延时线装置被精确确定, 再根据带电粒子在谱仪中的飞行时间, 就可以重构出探测到的每个粒子的三维动量, 获得反应体系内每个粒子的动量、能量信息.

## 2.2 RABBIT 原理

RABBIT 方法是探测阿秒尺度电子超快电离动力学的主要方法之一. 利用 XUV-APT 作为泵浦 (pump) 光, NIR 为探测 (probe) 光, 电子首先

吸收单个 XUV-APT 光子从初态跃迁至连续态, 同时吸收或放出一个 NIR 光子, 产生含有主级次峰 (main peak) 与边带 (sideband) 的光电子能谱, 其中边带电子来自具有相同能量的两种电离路径之间的干涉, 即吸收第  $q-1$  级 XUV-APT 光子后再吸收一个 NIR 光子电离的电子波包, 与吸收第  $q+1$  级 XUV-APT 光子后释放一个 NIR 光子电离产生的电子波包之间的干涉 (图 3). 边带信号随泵浦探测延时的改变发生周期性强度变化, 边带光电子谱强度的变化频率为 NIR 光载波频率的 2 倍. 而边带电子信号的振荡相位, 携带包含了阿秒脉冲啁啾、光电子出射时短程库仑相互作用产生的延时和电子传播过程中长程库仑与激光场耦合相互作用产生的延时等信息 [32–35].

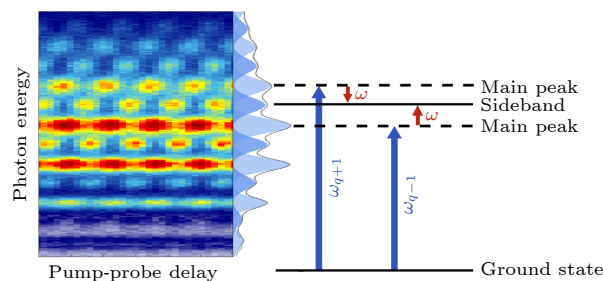


图 3 RABBIT 原理示意图. 左图为实验采集的氩原子阿秒光电子能谱, 右侧为抽运探测时间积分后的光电子能谱, 包含主级次电子和边带电子. 边带电子通过从第  $q-1$  级和第  $q+1$  级主级次电子分别吸收和释放一个 NIR 光子产生的两条量子跃迁路径干涉产生

Fig. 3. Schematic diagram of RABBIT method. The left figure shows the experimentally measured attosecond photoelectron spectrum of argon atoms. The pump-probe time delay integrated photoelectron kinetic energy distribution is shown in the right panel including the main peaks and sidebands. The  $q^{\text{th}}$  sideband electron is generated via the quantum interference between the pathways populated via the single NIR photon absorption and emission from the main peaks of the  $(q-1)^{\text{th}}$  and  $(q+1)^{\text{th}}$  order.

## 2.3 光电子辐射电离延时

由于量子力学中并没有表示时间的厄米算符, 要描述光电离过程中电子波包的时间延时, 首先需要引入由 Eisenbud, Wigner 和 Smith [32,33] 建立和推导出的散射相移, 这种相移可以看作是散射电子波包与未受扰动电子波包之间的群速度延时, Eisenbud-Wigner-Smith (EWS) 延时  $\tau_{\text{EWS}}$  可表示为粒子传播时被散射势赋予的相移的能量导数, 对角动量量子数为  $l$  的单个分波, 其延时可表示为



$$\tau_{\text{EWS}} = \hbar \frac{\partial \delta_1}{\partial E}, \quad (1)$$

其中  $\delta_1$  为散射势,  $E$  为电子波包的能量,  $\hbar$  为约化普朗克常数. 而光电离可以描述为从势中心开始的半散射过程:

$$\tau = \hbar \frac{\partial \delta_1}{\partial E} = \hbar \partial [\arg \langle f | \mathbf{r} | i \rangle]. \quad (2)$$

采用 RABBIT 实验方法探测分子光电离过程, 当 XUV 场与 IR 场均为线偏振且偏振方向相同时, 采集的光电子边带强度存在关系:

$$\begin{aligned} P_{2q} &\propto \left| M^{(2q-1)} + M^{(2q+1)} \right|^2 \\ &= \left| M^{(2q-1)} \right|^2 + \left| M^{(2q+1)} \right|^2 + 2 \left| M^{(2q-1)} \right| \left| M^{(2q+1)} \right| \\ &\quad \times \cos \left[ \arg \left\{ M^{(2q-1)*} M^{(2q+1)} \right\} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

其中  $M^{(2q\pm 1)}$  代表  $2q \pm 1$  级边带电子的双光子跃迁矩阵元, 正 (负) 号表示吸收 (释放) 一个 NIR 光子. 边带相位延时效应的延时可以表示为

$$\tau_{\text{RB}}(2q) = \frac{1}{2\omega} \arg \left( M^{(2q-1)*} M^{(2q+1)} \right). \quad (4)$$

通常情况下, 分子双光子电离延时可以写成两项之和:

$$\tau_{\text{RB}}(2q) = \tau_{\text{cc}}(2q) + \tau_{\text{mol}}(2q), \quad (5)$$

其中  $\tau_{\text{cc}}$  项不包含分子内部信息, 可以用连续态传播跃迁延时解释, 由近红外光场频率、靶离子库仑势场与光电子释放动能决定.  $\tau_{\text{mol}}(2q)$  项为与分子势能信息相关的时间延时, 但与单光子电离延时  $\tau_{1h\nu}$  并不相等, 因此分子体系中测得的双光子跃迁时间延时不能像原子体系一样, 简单拆分成单光子跃迁延时  $\tau_{1h\nu}$  与连续态传播跃迁延时  $\tau_{\text{cc}}(2q)$  之和.

## 2.4 单中心展开量子散射计算

为了进一步从分波的角度, 理解分子形状共振的性质和由此产生的电离延时, 利用 NO 分子质心处散射分波进行了单中心展开的量子散射计算<sup>[36,37]</sup>. 分子的电子结构采用 Hartree-Fock 近似处理, 初态和末态电子波函数通过分子质心处的单中心分波展开:

$$\Psi_i = \sum_{\ell m} R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}). \quad (6)$$

该展开由  $n = N/2$  个占据轨道的反对称乘积构成, 使用 ePolyScat 实现<sup>[36,37]</sup>, 采用的最大角动量分波  $\ell_{\text{max}} = 60$ . 在长度规范下, 线偏振光作用下的光电离偶极矩阵元可以表达为

$$\begin{aligned} I_{i,f} &= \left\langle \Psi_{f,k}^{(-)} \left| \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{E}}_{\text{XUV}} \right| \Psi_i \right\rangle \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3\kappa}} \sum_{\ell m v} I_{\ell m v} Y_{\ell m}(\hat{\kappa}) Y_{1v}^*(\hat{n}), \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $\Psi_{f,k}^{(-)}$  为末态波函数,  $\Psi_i$  为初态波函数,  $\mathbf{r}$  为位置算符,  $Y_{\ell m}$  为球谐函数,  $\hat{\kappa}$  是出射光电子波包的渐进动量,  $Y_{1,v=0,\pm 1}$  函数表示 XUV 在分子坐标系中的取向  $\hat{\mathbf{E}}_{\text{XUV}}$ .

由于在实验室坐标系下, 分子取向随机排列, 无法提取相对于分子轴的各个发射方向上的电子电离延时, 所以探测到延时分布是分子取向、发射方向平均的结果, 而分子坐标系下的光电子角分布则有更丰富的结构, 并且可以获取散射光电子分波分辨的振幅和相位值, 进而获得相对于分子轴方向的角度分辨的光电子电离延时. 在分子取向固定时, 分子坐标系内光电子延时随发射角的关系可表示为:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{mol}}^{\text{MF}}(2q, \hat{k}) &= \frac{1}{2\omega} \arg \left[ \sum_{\substack{LM \\ L'M'}} Y_{L'M'}^*(\hat{k}) Y_{LM}(\hat{k}) \right. \\ &\quad \times \int d\hat{R}_\gamma A(\hat{R}_\gamma) b_{L'M';(2q-1)}^*(\hat{R}_\gamma) \\ &\quad \left. \times b_{LM;(2q+1)}(\hat{R}_\gamma) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

其中  $\hat{k}$  表示光电子在分子坐标系中的发射角度,  $\hat{R}_\gamma$  表示分子取向.

在实验室坐标系下测量到的无角度分辨的双光子电离延时, 是所有分子取向和光电子发射角平均后的结果, 可以表示为

$$\begin{aligned} \tau_{\text{mol}}^{\text{MF}}(2q) &= \frac{1}{2\omega} \arg \left[ \sum_{\substack{LM \\ L'M'}} \int d\hat{R}_\gamma b_{L'M';(2q-1)}^*(\hat{R}_\gamma) \right. \\ &\quad \left. \times b_{LM;(2q+1)}(\hat{R}_\gamma) \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

光电离截面是光电离动力学研究中的一个特征参数<sup>[38]</sup>, 光电离截面在某一能量区域内快速增大是共振在实验上的显著特征, 因此在形状共振中被广泛研究, 由 (8) 式得出散射截面与光电子能量  $E$  的关系可以表示为

$$\sigma = \frac{4\pi^2 E}{3c} \sum |I_{i,f}|^2. \quad (10)$$

对于分子体系, 当线偏振光与物质相互作用

时, 单光子电离的光电子角分布的一般表示<sup>[39]</sup>为

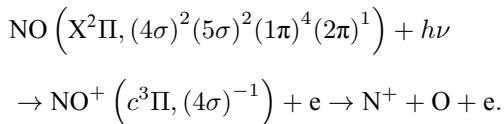
$$I(\theta) = \frac{\sigma_{\text{tot}}}{4\pi} [1 + \beta (3\cos^2\theta - 1)/2], \quad (11)$$

$$\beta = \frac{l_i(l_i - 1)\chi_{l_i, l_i-1}^2 + (l_i + 1)(l_i + 2)\chi_{l_i, l_i-1}^2 - 6l_i(l_i + 1)\chi_{l_i, l_i-1}\chi_{l_i, l_i+1}\cos(\delta_{l_i+1}(\varepsilon) - \delta_{l_i-1}(\varepsilon))}{(2l_i + 1)[l_i\chi_{l_i, l_i-1}^2 + (l_i + 1)\chi_{l_i, l_i+1}^2]}, \quad (12)$$

其中,  $l_i$  是初态轨道角动量量子数,  $\chi_{l_i, l_i\pm 1}$  为偶极跃迁允许的自由电子分波的径向矩阵元,  $l = l_i \pm 1$ ,  $\delta_{l_i\pm 1}$  是相互作用引起的相移. 由 (12) 式可得, 不对称参数  $\beta$  对能量的依赖关系主要由余弦项决定, 其变化主要取决于相移随能量的变化. 同时,  $\beta$  也取决于跃迁矩阵元  $\chi_{l_i, l_i+1}$ ,  $\chi_{l_i, l_i-1}$  的相对比例.

### 3 结果与讨论

本文研究的 NO 分子  $4\sigma \rightarrow \sigma^*$  形状共振过程, 发生在  $4\sigma$  内壳层电子受到光激发后产生  $c^3\Pi$  NO<sup>+</sup> 态, 产生 NO<sup>+</sup> 离子态的电离势为  $I_p = 21.73$  eV, 之后解离产生 N<sup>+</sup> 和 O 离子碎片, 由于电子电离路径在相似电子动能处存在多个离子态, 通过电子离子符合测量可以精确筛选出  $c^3\Pi$  离子态对应的离子动能范围<sup>[26]</sup>, 从而在实验上筛选出来自  $4\sigma$  轨道上的光电子. 从  $4\sigma$  轨道上电离的光电子对应的 N<sup>+</sup> 离子动能约为 0.45 eV, 实验上选出动能  $0.4 \text{ eV} < E_{\text{ion}}^N < 0.5 \text{ eV}$  的 N<sup>+</sup> 离子信号, 对应的电离解离路径为



其中,  $\theta$  为光电子发射方向与线偏光偏振矢量之间的夹角,  $\beta$  称为不对称参数<sup>[40]</sup>, 取值为  $-1 \sim 2$ . 不对称参数  $\beta$  可由 Cooper-Zare 方程计算得:

使用 ePolyScat 进行基于迭代 Schwinger 变分原理的量子散射计算, 得到  $4\sigma \rightarrow \sigma^*$  形状共振过程的基态电子波函数分布, 及共振态电子波函数分布, 分别如图 4(a), (b) 所示, 其中 N 原子核位于  $z \approx 0.60$  Å, O 原子核位于  $z \approx -0.55$  Å. 光电离振幅、延时等分布的不对称性与初态、末态电子波函数分布的不对称性紧密相关, 且不同分子的形状共振过程中, 不对称延时的来源并不相同, 例如 CF<sub>4</sub> 分子形状共振中的不对称延时的来源是末态<sup>[19]</sup>, 而 CO 分子的不对称延时则由初态决定<sup>[27]</sup>. 如图 4 所示, 在 NO 分子中初态轨道具有更明显的不对称性, 这种不对称性与 N, O 原子核具有不同势分布相关, 而对于计算得到的共振能量  $E = 7.9$  eV、共振宽度  $\Gamma = 4.2$  eV 的共振态, 该共振态处于局域电势中, 比初态轨道有更高的不对称性.

图 5 呈现实验获得的线偏振光作用下 Ar 原子、He 原子与 NO 分子的阿秒光电子能谱, 其中极紫外阿秒脉冲串产生光子能量主要集中在 23.85—36.57 eV 的谐波, 使氩原子 3p 电子 (电离势  $I_p = 15.76$  eV)、氦原子 1s 电子 (电离势  $I_p = 24.58$  eV) 发生电离, 同时, NO 分子  $4\sigma$  电子 (电离势  $I_p = 21.73$  eV) 电离, 形成 15—23 级主级次峰及其间的边带.

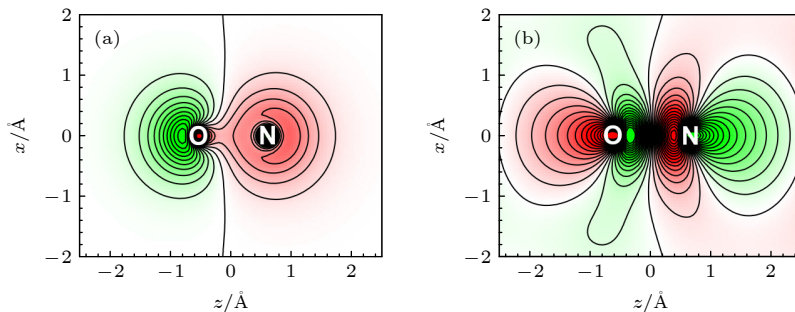


图 4 (a) NO  $4\sigma$  基态电子波函数, N 原子核位于  $z \approx 0.60$  Å, O 原子核位于  $z \approx -0.55$  Å, 波函数相位符号分别用绿色、红色标记; (b) NO  $\sigma^*$  共振态电子波函数, 该共振态处于局域电势中

Fig. 4. (a) Electron wavefunction distribution of NO  $4\sigma$  ground state. The N and O nuclei is located at  $z \approx 0.60$  Å and  $z \approx -0.55$  Å. The sign of electron wave function is marked in green and red; (b) electronic wave function distribution of the  $\sigma^*$  resonance state, which is trapped in a centrifugal potential in the classical presentation.

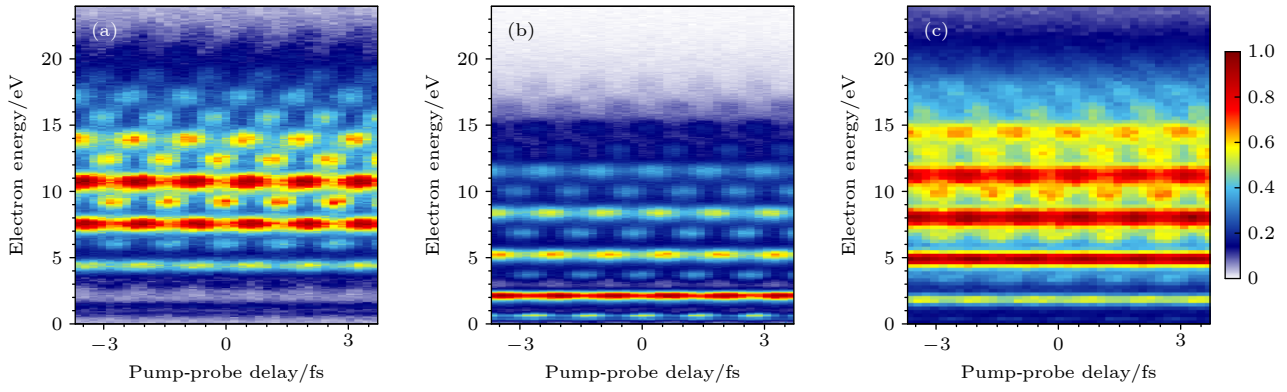


图 5 阿秒光电子能谱 (a) Ar 原子 3p 电离通道 ( $I_p = 15.76$  eV); (b) He 原子 1s 电离通道 ( $I_p = 24.58$  eV); (c) NO 分子 4 $\sigma$  电离通道 ( $I_p = 21.73$  eV)

Fig. 5. Attosecond photoelectron spectra of the electron released from (a) Ar atom 3p state ( $I_p = 24.58$  eV); (b) He atom 1s state ( $I_p = 24.58$  eV); (c) NO molecular 4 $\sigma$  orbital ( $I_p = 21.73$  eV).

为了准确提取光电子谱中边带信号的相位及延时信息, 采用一系列高斯函数对主级次峰与边带延时积分后的强度分布进行拟合, 之后沿延时轴进行快速傅里叶变换, 通过复值拟合提取每一条边带的相位及振荡强度. 边带相位对应的电离延时包含阿秒脉冲啁啾、光电子出射时短程库仑相互作用产生的延时、和电子传播过程中长程库仑相互作用产生的延时等成分.

对 Ar, He 和 NO 通道的 RABBIT 谱进行全角度积分, 拟合得到有效延时 (effective delay), Ar, He 和 NO 不同边带对应的延时变化趋势一致, 吸收光子数越多, 边带级次越高时, 延时逐渐增大, 这与阿秒脉冲正啁啾理论上对延时的影响是一致的. 对 NO 与两种原子测得的相同边带的有效延时做差, 可以消除 NO 的延时中阿秒脉冲啁啾的影响, 将 NO 分子的相对延时定义为

$$\tau_{\text{exp}}^{\text{NO-He}} = \tau_{\text{SB}(\text{exp})}^{\text{NO}} - \tau_{\text{SB}(\text{exp})}^{\text{He}} + \tau_{\text{EWS}(\text{theo})}^{\text{He}} + \delta\tau_{\text{cc}(\text{theo})}^{\text{He-NO}}, \quad (13)$$

$$\tau_{\text{exp}}^{\text{NO-Ar}} = \tau_{\text{SB}(\text{exp})}^{\text{NO}} - \tau_{\text{SB}(\text{exp})}^{\text{Ar}} + \tau_{\text{EWS}(\text{theo})}^{\text{Ar}} + \delta\tau_{\text{cc}(\text{theo})}^{\text{Ar-NO}}. \quad (14)$$

结果如图 6 中蓝、绿色线所示, 图 6 中的橙色线代表相同能量下计算得到的单光子延时  $\tau_{1h\nu}^{\text{NO}}$ , 又称 Wigner 延时, 以及计算得到的连续态传播跃迁延时  $\tau_{\text{cc}}$ . 如前面所述, RABBIT 实验提取的光电离延时对应于双光子跃迁过程, 在分子体系中并不等于单光子延时与连续态传播跃迁延时之和. 在图中可以看出, 对于 NO 分子 16-24 级边带信号, 实验上测得的单光子过程对应的相对延时  $\tau_{\text{exp}}^{\text{NO-He}}$ ,  $\tau_{\text{exp}}^{\text{NO-Ar}}$  与理论计算单光子延时  $\tau_{1h\nu}^{\text{NO}}$  变化的趋势基本相同. NO 分子与不同原子的相对延时差, 来源于

Ar 和 He 原子本身在相同能量处有效延时的差值. 连续态传播跃迁延时  $\tau_{\text{cc}}$  随能量的增大而增大, 而且受光场强度的影响,  $\tau_{\text{NO-Ar}}$ ,  $\tau_{\text{NO-He}}$  与  $\tau_{1h\nu}$  能量依赖关系的差异, 可能与 IR 光的光强以及形状共振电子与  $\tau_{\text{cc}}$  之间的相互影响有关.

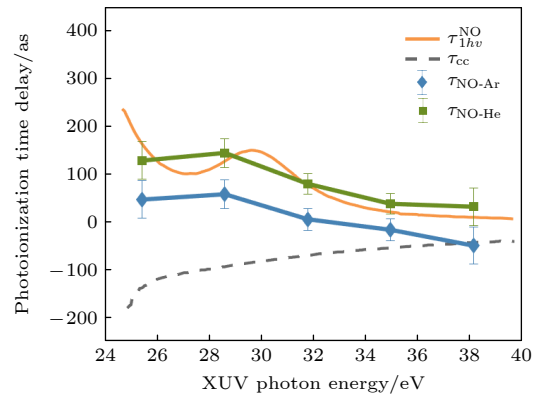


图 6 实验测量的 NO 分子有效相对光电子电离延时  $\tau_{\text{NO-Ar}}$ ,  $\tau_{\text{NO-He}}$ , 以及理论计算单光子延时  $\tau_{1h\nu}^{\text{NO}}$ 、连续态传播跃迁延时  $\tau_{\text{cc}}$

Fig. 6. Experimentally measured effective photoemission time delay difference of  $\tau_{\text{NO-Ar}}$ ,  $\tau_{\text{NO-He}}$  and theoretically calculated one-photon delay  $\tau_{1h\nu}^{\text{NO}}$  and continuum-continuum transition time delay  $\tau_{\text{cc}}$ .

从时域波包演化角度看, 形状共振过程中, 由于离心势垒捕获囚禁连续态光电子, 相比于无束缚连续态电子, 形状共振电子的束缚囚禁过程表现为共振电离延时. 从分波的角度理解, 只有轨道角动量  $l > 2$  的分波才能形成. 利用单中心量子散射, 对  $m = 0$ , 具有不同角动量量子数  $l$  的分波进行理论计算, 得到图 7(a) 所示的离心势垒分布. 对于  $l$  较小的分波通道, 当  $l = 2$  时才逐渐形成微小的

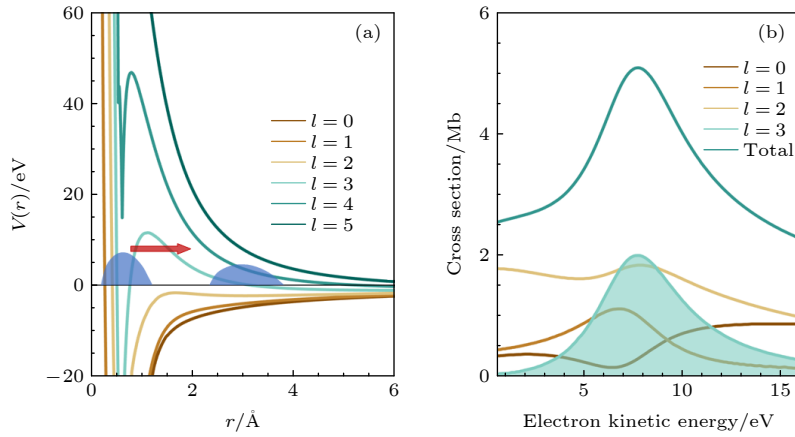


图 7 基于 ePolyScat 单中心量子散射模型的单分波通道理论计算结果 (a)  $l=0$  到  $l=5$  的单分波离心势垒分布, 深蓝色包络为电子波包示意; (b) 不同分波通道的单光子电离散射截面随光电子动能的变化,  $4\sigma$  形状共振共振能量在光电子动能 8 eV 附近

Fig. 7. Partial wave resolved theoretical result based on ePolyScat calculation: (a) Centrifugal potential distribution of each partial wave channel from  $l=0$  to  $l=5$ . The dark blue envelope represents the electron wave packet; (b) one-photon ionization scattering cross section for different partial wave channels. The  $4\sigma$  shape resonance energy is centered at the photoelectron kinetic energy of 8 eV.

势垒, 但势阱很浅, 无法束缚光电子; 对于  $l$  更高的分波通道, 如  $l=4, 5$ , 势垒高度高于 45 eV 且势阱底部接近 20 eV, XUV 光子能量不足以将初始准束缚态布局到这些高角动量连续态; 只有  $l=3$  对应的  $f$  分波具备对形状共振有贡献的势垒形状。

此外, 光电离散射截面的增强效应是共振过程的显著特征, 对单个分波进行散射截面的计算, 可以直观反映不同分波通道对形状共振的贡献。利用单中心量子散射方法, 对  $4\sigma$  电子的 XUV 单光子电离过程进行理论计算, 计算得到  $m=0$ , 不同角动量量子数  $l$  分波电离通道的散射截面, 如图 7(b) 所示。对于所有分波通道, 散射截面  $\sigma$  在光电子动能为 8 eV 附近出现了显著增大, 符合形状共振在共振能量处的特征。对于单个分波的通道,  $l=3(f)$  分波在形状共振能量处有显著的散射截面增强效应, 且与所有分波的散射截面随能量的变化趋势相似、增幅相当, 而其他分波通道在共振能量附近只出现了轻微的调制, 均没有出现明显散射截面的增强效应。因此, 可推断  $f$  分波通道对形状共振过程起最显著的作用。

## 4 结 论

本文在实验上利用了基于高次谐波阿秒脉冲串及反冲动量谱仪构建的阿秒符合干涉仪, 对 NO 分子的  $4\sigma$  形状共振过程进行了电子离子三维动量符合测量, 利用 RABBIT 方法获得 NO 分子的光电子谱进行拟合与相位提取, 得到形状共振过

程中有效光电离延时随光子能量的变化关系, 发现实验探测到的双光子电离延时与单光子电离延时的变化密切相关, 同时该形状共振过程中电离延时整体特征主要由单光子电离延时决定。本文测量了关于 NO 分子形状共振中光电离延时的能量依赖关系, 以及单光子电离延时与双光子电离延时对比, 对于探究分子阿秒时间尺度电子超快动力学行为以及连续态电子共振具有重要意义。

## 参考文献

- [1] Charron E, Giusti-Suzor A, Mies F H 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 692
- [2] Stapelfeldt H, Seideman T 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 543
- [3] Lafosse A, Lebech M, Brenot J C, Guyon P M, Jagutzki O, Spielberger L, Vervloet M, Houver J C, Dowek D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5987
- [4] Nandi S, Plésiat E, Zhong S, Palacios A, Busto D, Isinger M, Neoričić L, Arnold C L, Squibb R J, Feifel R, Decleva P, L'Huillier A, Martín F, Gisselbrecht M 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba7762
- [5] Huppert M, Jordan I, Baykusheva D, Von Conta A, Wörner H J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 093001
- [6] Gong X, Heck S, Jelovina D, Perry C, Zinchenko K, Lucchese R, Wörner H J 2022 *Nature* **609** 507
- [7] 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
- [8] Kling M F, Siedschlag C, Verhoef A J, Khan J I, Schultze M, Uphues T, Ni Y, Uiberacker M, Drescher M, Krausz F, Vrakking M J J 2006 *Science* **312** 246
- [9] Gong X, Song Q, Ji Q, Pan H, Ding J, Wu J, Zeng H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 243001
- [10] Fermi E, Amaldi E, D'Agostino O, Rasetti F, Segrè E 1934 *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. Math. Phys.*



*Character* **146** 483

- [11] Bohr N 1936 *Nature* **137** 344
- [12] Henson A B, Gersten S, Shagam Y, Narevicius J, Narevicius E 2012 *Science* **338** 234
- [13] Schulz G J 1973 *Rev. Mod. Phys.* **45** 423
- [14] Palmer R E, Rous P J 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 383
- [15] Martin F, Burrow P D, Cai Z, Cloutier P, Hunting D, Sanche L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 6
- [16] Kennedy D J, Manson S T, 1972 *Phys. Rev. A* **5** 227
- [17] Rist J, Klyssek K, Novikovskiy N M, Kircher M, Vela-Pérez I, Trabert D, Grundmann, S, Tsitsonis D, Siebert J, Geyer A, Melzer N, Schwarz C, Anders N, Kaiser L, Fehre K, Hartung A, Eckart S, Schmidt L P H, Schöffler M S, Davis V T, Williams J B, Trinter F, Dörner R, Demekhin P V, Jahnke T 2021 *Nat. Commun.* **12** 6657
- [18] Paul P M, Toma E S, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou P, Muller H G, Agostini P 2001 *Science* **292** 1689
- [19] Heck S, Baykusheva D, Han M, Ji J B, Perry C, Gong X, Wörner H J 2021 *Sci. Adv.* **7** eabj8121
- [20] Ahmadi H, Plésiat E, Moiola M, Frassetto F, Poletto L, Decleva P, Schröter C D, Pfeifer T, Moshhammer R, Palacios A, Martin F, Sansone G 2022 *Nat. Commun.* **13** 1242
- [21] Holzmeier F, Joseph J, Houver J C, Lebech M, Dowek D, Lucchese R R 2021 *Nat. Commun.* **12** 7343
- [22] Gong X, Jiang W, Tong J, Qiang J, Lu P, Ni H, Lucchese R, Ueda K, Wu J 2022 *Phys. Rev. X* **12** 011002
- [23] Wallace S, Dill D, Dehmer J L 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 1217
- [24] Suzuki Y I, Tang Y, Suzuki, T. 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 7309
- [25] Baykusheva D, Kraus P M, Zhang S B, Rohringer N, Wörner H J 2014 *Faraday Discuss.* **171** 113
- [26] Veyrinas K, Saquet N, Marggi Poullain S, Lebech M, Houver J C, Lucchese R R, Dowek D 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 174305
- [27] Vos J, Cattaneo L, Patchkovskii S, Zimmermann T, Cirelli C, Lucchini M, Kheifets A, Landsman A S, Keller U 2018 *Science* **360** 1326
- [28] Popmintchev T, Chen M C, Arpin P, Murnane M M, Kapteyn H C 2010 *Nat. Photonics* **4** 822
- [29] McPherson A, Gibson G, Jara H, Johann U, Luk T S, McIntyre I A, Boyer K, Rhodes C K 1987 *J. Opt. Soc. Am. B* **4** 595
- [30] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [31] Dörner R, Mergel V, Jagutzki O, Spielberger L, Ullrich J, Moshhammer R, Schmidt-Böcking H 2000 *Phys. Rep.* **330** 95
- [32] Wigner E P 1955 *Phys. Rev.* **98** 145
- [33] Smith F T 1960 *Phys. Rev.* **118** 349
- [34] Dahlström J M, Guénot D, Klünder K, Gisselbrecht M, Mauritsson J, L'Huillier A, Maquet A, Taïeb R. 2013 *Chem. Phys.* **414** 53
- [35] Gong X, Jordan I, Huppert M, Heck S, Baykusheva D, Jelovina D, Schildand A. Wörner H J 2022 *CHIMIA* **76** 520
- [36] Natalense A P, Lucchese R R 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 5344
- [37] Gianturco F A, Lucchese R R, Sanna N 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 6464
- [38] Combes J M, Duclos P, Klein M, Seiler R 1987 *Commun. Math. Phys.* **110** 215
- [39] Grumblin, E. R, Sanov, A. 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 064302
- [40] Zare R N 1972 *Mol. Photochem.* **4** 1



## SPECIAL TOPIC—Attosecond physics

# Precise measurement of attosecond dynamics of NO molecular shape resonance<sup>\*</sup>

Xu Yi-Dan<sup>1)</sup> Jiang Wen-Yu<sup>1)</sup> Tong Ji-Hong<sup>1)</sup> Han Lu-Lu<sup>1)</sup>  
Zuo Zi-Tan<sup>1)</sup> Xu Li-Ming<sup>2)</sup> Gong Xiao-Chun<sup>1)†</sup> Wu Jian<sup>1)‡</sup>

1) (State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 201100, China)

2) (School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 201100, China)

( Received 4 September 2022; revised manuscript received 29 September 2022 )

## Abstract

Shape resonance is an important and ubiquitous phenomenon in the process of molecular scattering and photoionization. The study of the attosecond photoemission time delay in the vicinity of the shape resonance is of great significance for understanding its intrinsic origin on a nature time scale of electron motion. In this paper, an advanced attosecond coincidence interferometer consisting of a near-infrared femtosecond light source and an extreme ultraviolet attosecond pulse train is used to study the shape resonance process of the 4 $\sigma$  electron of nitric oxide molecules via reconstructing attosecond harmonic beating by measuring the interference of two-photon transitions (RABBIT). The energy dependent effective ionization time delay in the vicinity of the resonance energy region is reported. By comparing the relationship between the two-photon transition delay and the one-photon transition delay, it is found that the Wigner delay of the single-photon process is the main reason for the two-photon transition delay changing with energy. The effect of continuum-continuum delay is further explored. Theoretical calculations of the initial state (bound state) and final state (resonance state) electron wave function orbits of the resonance show that the shape resonance assisted time delay is dominated by the electrons trapped in the centrifugal potential barrier.

**Keywords:** shape resonance, attosecond photoionization time delay, attosecond coincidence interferometer

**PACS:** 33.20.Xx, 32.80.-t, 42.65.Re

**DOI:** 10.7498/aps.71.20221735

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2018YFA0306303, 2019YFA0308300), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12122404, 11974114, 11804098, 11834004, 91950203, 11621404), and the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant Nos. 19560745900, 19JC1412200).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xcgong@lps.ecnu.edu.cn](mailto:xcgong@lps.ecnu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [jwu@phy.ecnu.edu.cn](mailto:jwu@phy.ecnu.edu.cn)



## NO分子形状共振阿秒动力学精密测量

徐一丹 姜雯昱 童继红 韩露露 左子潭 许理明 宫晓春 吴健

## Precise measurement of attosecond dynamics of NO molecular shape resonance

Xu Yi-Dan Jiang Wen-Yu Tong Ji-Hong Han Lu-Lu Zuo Zi-Tan Xu Li-Ming Gong Xiao-Chun Wu Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 233301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221735

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221735>

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

基于瞬态光栅频率分辨光学开关装置的阿秒延时相位控制

Attosecond relative delay measurement using transient-grating frequency-resolved optical grating

物理学报. 2018, 67(21): 214202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181570>

双色双光子阿秒干涉光谱的程函近似模型

An eikonal approximation model for two-color two-photon attosecond interferometric spectrum

物理学报. 2021, 70(11): 113202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201785>

快速傅里叶变换在阿秒束线光路稳定控制中的应用

Phase control and stabilization in attosecond beamline with fast Fourier transform

物理学报. 2019, 68(21): 214204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191164>

利用三色组合脉冲激光获得孤立阿秒脉冲发射

Isolated attosecond pulse generation from helium atom irradiated by a three-color laser pulse

物理学报. 2022, 71(5): 054204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211502>

利用脉宽10 fs偏振控制脉冲获得孤立阿秒脉冲

Isolated attosecond pulse generation from polarization gating pulse with 10 fs duration

物理学报. 2019, 68(18): 184201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190392>

强激光等离子体相互作用驱动高次谐波与阿秒辐射研究进展

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

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