

专题: 阿秒物理

阿秒脉冲的发展及其在原子分子超快动力学中的应用*

陶琛玉¹⁾²⁾ 雷建廷¹⁾³⁾ 余璇¹⁾²⁾ 骆炎¹⁾⁴⁾ 马新文¹⁾²⁾ 张少锋^{1)2)†}

1) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

4) (河北大学物理科学与技术学院, 保定 071000)

(2022 年 12 月 26 日收到; 2023 年 2 月 3 日收到修改稿)

在过去 20 年里, 激光技术的发展使阿秒科学成为一个新的研究领域, 可为量子少体超快演化过程的研究提供新视角. 当前实验室中制备的阿秒脉冲以孤立脉冲或脉冲串的形式被广泛应用于实验研究中, 其超快变化的光场允许人们操控和跟踪电子在原子尺度的运动, 实现对亚飞秒时间尺度电子动力学的实时追踪. 本综述聚焦于阿秒科学的重要组成部分, 即原子分子超快动力学研究的进展. 首先介绍阿秒脉冲的产生和发展, 主要包括高次谐波原理和孤立阿秒脉冲分离方法; 然后系统地介绍阿秒脉冲在原子分子超快动力学研究中的应用, 包括光电离时间延迟、阿秒电荷迁移和非绝热分子动力学等方面; 最后对阿秒脉冲在原子分子超快动力学研究中的应用进行总结和展望.

关键词: 高次谐波, 阿秒科学, 泵浦-探测, 超快动力学**PACS:** 32.30.-r, 32.80.-t, 33.20.Xx, 42.65.Re**DOI:** 10.7498/aps.72.20222436

1 引言

自从 20 世纪 80 年代末发现高次谐波产生 (high-order harmonic generation, HHG) 现象^[1,2]以来, 气体、液体、固体乃至等离子体中的阿秒 (10^{-18} s) 现象便激发了人们的研究兴趣. 近 20 年中, 激光技术的进步使得阿秒脉冲光源从极紫外 (extreme ultraviolet, XUV) 波段延伸到光谱的软 X 射线区域, 极大地促进了阿秒时间分辨谱学和相应理论方法的发展^[3-5]. 当阿秒脉冲序列 (attosecond pulse train, APT) 或孤立阿秒脉冲 (single attosecond pulse, SAP) 同新兴测量手段相结合后, 便能实现在时间域上跟踪量子系统的动力学演化^[6-8]. 目前

在利用基本原子开展的相关研究中, 阿秒脉冲主要用于开展电子关联效应和不同原子轨道下光电发射特征时间延迟的研究. 其中基于阿秒时间分辨谱学的原子轨道光电离时间延迟^[9-11]的测量是近年来的研究热点之一, 这种测量可以实现对量子力学基本原理中时间属性的直接检验. 在利用分子开展动力学研究中, 阿秒脉冲技术对分子的纯电子效应和非绝热动力学研究发挥着至关重要的作用. 其中, 以纯电子效应代表的电荷迁移 (charge migration, CM)^[12,13]直接促进了人们对生化大分子光化学反应机理的理解^[14-16]; 而非绝热动力学研究则聚焦于波恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer, BO) 近似的失效区域, 相关研究推动了电子运动和核运动的强耦合体系动力学理论的发展^[17,18].

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1602500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangshf@impcas.ac.cn

本综述的内容主要包括两大部分. 第一部分主要介绍阿秒脉冲的产生与发展, 第二部分将聚焦阿秒脉冲在原子分子动力学中的应用. 在第一部分中, 首先回顾 HHG 的研究历史并介绍其原理. HHG 是阿秒脉冲光源的产生基础, 也是从 APT 中分离 SAP 的基本依据. 另外介绍实验室制备 SAP 的方法. 第二部分将介绍阿秒脉冲在原子分子动力学中的应用, 包括基于 HHG 的动力学成像、光电离时间延迟、阿秒 CM 和非绝热分子动力学等内容.

2 阿秒脉冲的产生与发展

1960 年, Maiman^[19] 发明出世界上第一台激光器. 该激光器的增益介质为红宝石 (掺 Cr 的 Al_2O_3 晶体), 输出波长为 694.3 nm, 脉冲宽度约在微秒 (10^{-6} s) 量级. 随着调 Q、锁模等激光技术的快速发展^[20–22], 激光的脉冲宽度不断变窄, 很快便从纳秒 (10^{-9} s) 发展到飞秒 (10^{-15} s) 量级. 1999 年, Sutter 等^[23] 利用先进的锁模技术结合精心设计的频谱整形方法, 得到了脉宽小于 10 fs 的近红外 (near-infrared, NIR) 脉冲. 2011 年, Wirth 等^[24] 通过将红外 (infrared, IR)、可见光和紫外 (ultra-violet, UV) 波段的光场相干合成^[25], 得到了短至 2.4 fs 的超短脉冲. 2018 年, Silva 等^[26] 在光谱超连续展宽的基础上, 利用输入脉冲整形方法实现了三阶相位项的预补偿, 得到了脉冲宽度小于 3 fs 的周期量级脉冲. 值得一提的是, 2016 年 Hassan 等^[27] 发明出新一代光场合成装置, 将合成光谱扩展到深紫外区后, 相干合成脉冲的持续时间进一步缩短到数百个阿秒, 脉冲能量达到 50 μJ . 然而, 由于光谱展宽后高阶相位补偿的困难和相干合成中子脉冲时空控制的复杂性, 利用上述方法尚不能进一步产生数十乃至几阿秒脉宽的超短脉冲.

众所周知, 在更短的时间尺度上研究超快现象能够促进我们对物质中基本过程的理解^[3,5,28,29]. 例如, 对分子转动和振动过程的观测需要皮秒 (10^{-12} s) 和飞秒量级的时间分辨, 对原子分子核外电子运动的观测需要阿秒量级的时间分辨, 而对于原子核内核子运动观测更是要求时间分辨达到仄秒 (10^{-21} s) 量级^[6]. 超短脉冲作为目前人类所能控制的具有超高时间分辨探测手段, 在光化学反应动力学等基础研究方向显示出巨大的潜力.

2.1 HHG 的发现和基本原理

基于 HHG 的阿秒脉冲光源在近 20 年内快速发展, 并展现出了广阔的应用前景^[30,31]. 1987 年, McPherson 等^[1] 在 UV 辐射 (248 nm, 30 ps, 10^{15} – 10^{16} W/cm²) 与 Ne, Ar, Kr, Xe 等稀有气体相互作用的实验中, 首次观测到一系列频率为驱动光频率奇次倍的谐波辐射. 其中 Ar 气产生谐波的最高阶次为 13 阶, 对应的谐波波长为 19.1 nm. 1988 年, Ferray 等^[2] 报道利用 IR 光 (1036 nm, 10^{13} W/cm²) 与 Ar, Kr, Xe 等稀有气体相互作用产生奇次谐波的实验, 其中 Ar 气谐波的最高阶次为 33 阶次, 对应谐波波长为 32.2 nm. 随后, 在 IR 波段的皮秒和飞秒激光与稀有气体相互作用中也都观察到 HHG^[32–34]. 早期研究结果表明, HHG 是一种强场激光同气体相互作用产生的极端非线性光学过程.

典型的高次谐波谱如图 1 所示, 主要呈现出以下特点^[5]. 1) 高次谐波随着谐波阶数增加, 频谱范围迅速向 UV, XUV 乃至软 X 射线波段延伸. 谐波强度下降的速度远远慢于微扰理论预测的速度. 2) 光谱结构由一系列奇次谐波对应的分立尖峰组成, 相邻阶次的频率间隔为驱动光频率的 2 倍. 3) 整个高次谐波谱根据强度随谐波阶次的变化可分为三个部分: 一是微扰区谐波强度随谐波阶次的增加快速下降, 下降速度与微扰理论计算一致; 二是平台区谐波强度几乎不随谐波阶次增加而变化, 形成一个稳定的平台区域; 三是频率高于平台区末端 (截止频率) 的区域, 该区域的谐波随阶次增加迅速消失. 根据微扰非线性理论, 介质的非线性被当作一种弱扰动, 导致高阶的非线性效应依次变弱, 因此无法解释高次谐波频谱的平台特征^[35].

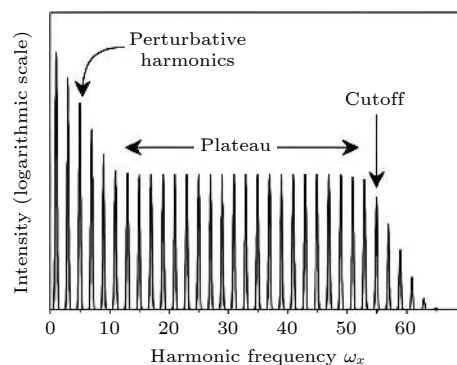


图 1 高次谐波频谱示意图^[5]

Fig. 1. Schematic representation of the HHG spectrum^[5].

实际上,当束缚电子处于强激光场中吸收比电离所需的最小光子数更多的光子时,会同时出现 HHG 和阈上电离 (above threshold ionization, ATI)^[36] 现象. 1989 年, Eberly 等^[37] 根据理论模型计算得出如下结论: 1) 高次谐波频谱的平台特征并不局限于稀有气体原子, 而是对于任何原子都能产生; 2) HHG 与 ATI 现象存在紧密关联, 都来源于单个原子与强激光场的相互作用. Schafer 等^[38] 于 1993 年详细比较了气体强场电离中的 HHG 与 ATI 光电子发射后, 提出相关过程包括两个步骤, 即束缚电子通过隧穿或多光子吸收发生电离和电子在强激光场中的运动演化, 并指出 HHG 只存在于电子在光场驱动下与原子核发生至少一次额外碰撞的情况当中. 同年, Corkum^[39] 在多光子电离的准静态模型中加入电子与离子的相互作用后, 提出了著名的“三步模型”理论, 其过程见图 2^[40].

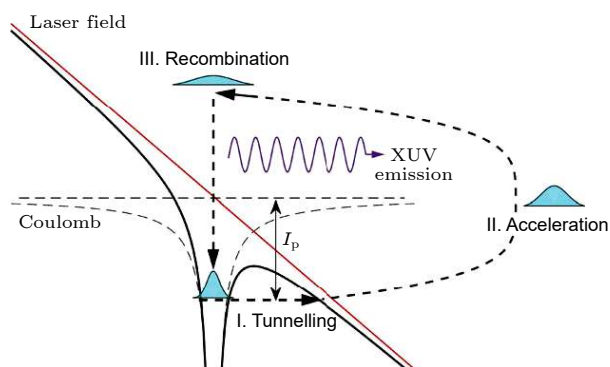


图 2 HHG 的半经典三步模型示意图^[40]

Fig. 2. Schematic of semi-classical three-step model for HHG^[40].

第一步, 原子内电子的束缚势垒在强激光场作用下被显著压低, 电子通过隧穿电离从原子束缚中释放. 由于隧穿电离的概率遵循量子隧穿原理, 光场极值附近的束缚势垒被压到最低, 电离最有可能发生, 并进一步假设在隧穿电离发生后, 电子以零速度进入连续态.

第二步, 忽略离子和光场磁分量对电子的影响, 仅由电场驱动连续态电子发生运动, 该过程可以利用牛顿运动方程描述电子运动轨迹的经典方法进行处理. 例如在线偏振光场作用下, 电子将沿激光偏振方向做一维振荡运动.

第三步, 在电场中运动的电子有一定概率会沿着返回母离子的轨迹运动, 并最终同母离子发生相互作用, 产生包括非弹性散射、弹性散射及复合三

种可能的反应机制. 其中, 非弹性散射是返回电子与母离子内其他电子发生碰撞, 通过将能量传递给母离子内的其他束缚电子, 有一定概率形成多电子电离. 弹性散射过程为返回电子同母离子作用后没有实际的能量交换, 在光场中多次加速后表现为 ATI 过程. 如果返回电子与母离子复合并回到基态, 其在光场中获得的动能以及从连续态到基态的跃迁能量之和将以高次谐波光子的形式释放出来, 对应 HHG 过程. 电子返回基态的概率由连续态波函数与基态波函数的重叠决定, 根据理论模型可得复合过程能释放光子的最高能量为

$$E_{\text{cutoff}}^{\text{max}} = \hbar\omega_{\text{cutoff}}^{\text{max}} = I_p + 3.17U_p, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{cutoff}}^{\text{max}}$ 对应高次谐波截止能量, I_p 为电离势. $U_p = I / (8\omega_L^2)$ (原子单位制) 为有质动力势, 表示电子在周期性变化的光场中获得的平均动能, 其中 I 为激光强度, ω_L 为驱动光频率^[41,42].

半经典“三步模型”理论成功地解释了 HHG 的诸多特点. 1) 明确了 HHG 起源于单原子效应. 电子的隧穿电离和在强激光场中的经典运动具有普遍性, 因此该现象也不只存在于强激光场与稀有气体相互作用中. 2) 电子的电离时刻决定了其在光场中能获得的能量: 不同时刻电离电子与母离子发生复合会释放的能量不同, 因此高次谐波拥有宽广的频谱范围. 另外由于隧穿电离概率在光场达到峰值之后迅速减小, 由电子返回轨迹决定的发射光谱能自然形成谐波频谱中的平台结构. 3) 整个三步过程在驱动激光的每半个光周期就完整进行一次, 因此在时域上形成一串等时间间距的脉冲序列, 并由于干涉在频域形成梳齿状的分立高次谐波光谱 (图 1). 这些等距脉冲对应一系列阿秒量级的超短脉冲^[43].

“三步模型”的成功不但为控制和改良高次谐波光源提供了思路, 也对 SAP 的制备具有重要的指导价值. 模型中指出, HHG 的截止频率 $E_{\text{cutoff}}^{\text{max}}$ 由原子本身电离势 I_p 和有质动力势 U_p 决定. 这意味着为了得到高中心频率的激光脉冲, 应该采用高光强、长波长的飞秒激光与具有大电离势的原子相互作用的方案^[44]. 需要注意的是, 谐波产率会随着驱动激光波长增加而迅速下降^[45,46]. 另外, 模型中关于电子在强场中经典运动的描述强调了电子波包与母离子再碰撞过程的重要性: 电子在线偏光驱动下做一维振荡运动, 容易同母离子发生复合; 而利

用圆偏光、椭圆偏振光等非线偏光^[47–51]对电子运动驱动的不同特性可以实现对 HHG 过程的操控.

然而, 半经典的“三步”模型只能给出高次谐波谱的宏观特征, 并不能描述谱中精细的干涉结构. 1994 年, Lewenstein 等^[52]提出解析的、全量子的强场近似理论 (the strong-field approximation, SFA), 现已广泛应用于研究强激光与原子分子、纳米结构的相互作用, 以及量子模拟等新系统^[53]. 在该理论框架内, 电子演化的量子轨迹被处理为具有累积相位的经典轨迹. 这些电子轨迹可能具有相同的末态动能, 但在演化过程中积累了不同的相位, 轨迹叠加后会产生一系列干涉结构. 图 3 是由含时薛定谔方程 (time-dependent Schrödinger equation, TDSE) 计算得到的采用峰值强度 1×10^{14} W/cm²、波长 1600 nm 的激光脉冲与 H 原子作用获得的典型高次谐波谱. 可以看出, 在光谱的截止 (cutoff) 区内存在两种主要的干涉结构: 一种是来源于同一半光周期内的两条轨迹间干涉的大间隔干涉结构^[54,55], 这种干涉结构既依赖于激光强度^[52,56], 也受激光波长^[57]的控制; 另一种干涉表现为高次谐波的频率间隔为 $2\omega_L$, 且只存在奇次谐波, 这种干涉来源于不同半光周期内光电子的轨迹干涉. 人们已经利用基频及 2 倍频光组成的平行或正交双色光场中实现了原子分子 HHG 过程的对称性破坏, 在谐波谱中同时观测到奇次和偶次谐波^[58,59].

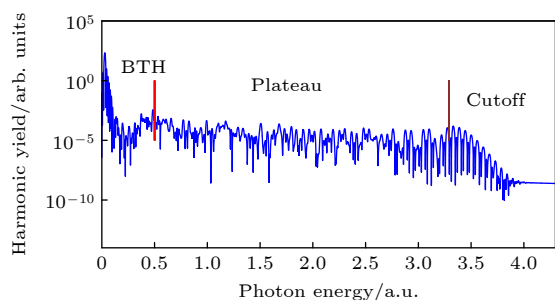


图 3 波长 1600 nm, 峰值强度 1×10^{14} W/cm² 激光驱动下, H 原子的典型谐波谱^[8], 其中 BTH 表示阈下谐波

Fig. 3. Typical harmonic spectrum from H atom with a driving laser of wavelength 1600 nm at the peak intensity of 1×10^{14} W/cm²^[8]. The below threshold harmonics are abbreviated as BTH.

2.2 液体、固体和等离子体中的 HHG

由于“三步”模型和 SFA 理论都已明确指出 HHG 现象具有普遍性, 人们开始尝试利用液体^[60,61]、固体^[62–67]、等离子体^[68]作为高次谐波的产生介质.

早期对于液体 HHG 的实验研究采用重复且频率可控的水滴射流进行^[69]. 2003 年, Flettner 等^[69]观测到从水滴介质中发射的 XUV 辐射, 但这种辐射只是非相干的等离子体辐射. DiChiara 等^[60]于 2009 年利用中红外 3.66 μ m 的激光照射厚度为 150 μ m 水膜样品, 在可见光波段观测到低阶谐波. 2018 年, Luu 等^[61]使用平面微射流技术产生了厚度约 1.9 μ m 可连续更新液板. 这种新技术一方面消除了实验中球形液滴和圆柱形微射流固有的界面曲率变量; 另一方面, 液板连续更新的特性极大地降低了重吸收、相位失配、样品损伤以及 IR 驱动光微聚焦导致谐波发散的影响. 最终, 在水和一些醇类中观测到能量高于 20 eV 的谐波发射. 液体介质 HHG 能同时克服固体 HHG 中样品低损伤阈值和气体 HHG 中低原子密度导致谐波产率低的缺点, 被认为是提高 HHG 产额的优良介质.

固体 HHG 的实验最早采用反射式装置^[70–73], 即强激光光束倾斜入射在固体靶上, 产生的高谐波沿反射路径传播. 然而, 反射式方案的缺点在于光束入射角对光与物质相互作用影响的复杂性. 针对反射式方案的缺陷发展出了传输型实验方案. 该方案利用激光束垂直地击中固体目标, 并沿传输路径产生高次谐波. 2001 年, Chin 等^[74]首先开发了一种传输型装置, 并利用该装置结合强中红外脉冲在 ZnSe 和 ZnTe 半导体中开展了 HHG 实验, 并在约 200 fs, 10^{11} W/cm², 3.9 μ m 激光脉冲驱动下, 观察到高达 7 阶的谐波发射. 2011 年, Ghimire 等^[62]报道了第一个固体中非微扰 HHG 实验. 他们利用 3.25 μ m 驱动光照射垂直光轴切割的 500 μ m 厚的 ZnO 晶体, 分别将在低脉冲能量 (0.52 μ J) 下谐波光谱延伸至 17 阶, 将在高脉冲能量下 (2.63 μ J) 下谐波光谱延伸至 25 阶 (图 4(a)). 2016 年, Ndabashimiye 等^[75]在 Ar 和 Kr 的固相和液相中进行了 HHG 研究, 发现与液相介质相比固相介质高次谐波谱中出现多个平台结构. 固体 HHG 主要特点: 1) 与气体 HHG 的截止能量与 E^2 (E 为电场强度) 成正比不同, 谐波谱的高能截止与驱动激光电场强度成正比 (图 4(b)); 2) 在固体中电子波包可以被激发到更高导带, 这导致谐波光谱中表现出多个平台结构 (图 4(c)). 而在气体中, 电子被直接电离到连续态, 一般不会出现多平台. 除上述特点外, 固体 HHG 还具有晶向依赖^[62,76–78]和各种奇特的椭圆性依赖^[62,75,79,80], 并受到介质长程有序性^[81,82]影响.

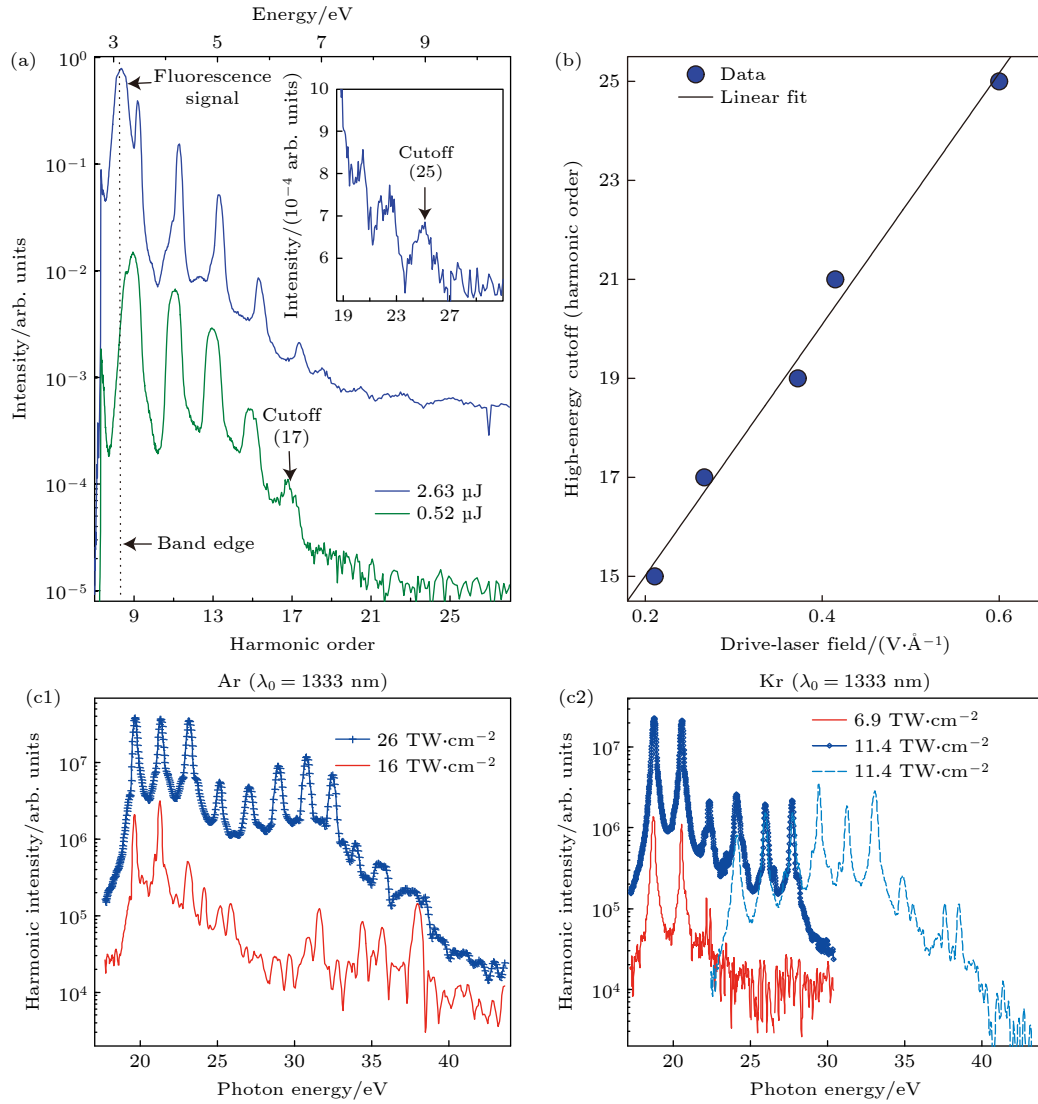


图 4 (a) ZnO 晶体 HHG 谱, 其中绿色和蓝色曲线分别表示驱动脉冲能量为 0.52 μJ 和 2.63 μJ 产生的谐波谱, 插图为 2.63 μJ 谐波谱的截止点及其附近的展开图^[62]; (b) 高能截止点与驱动激光电场的线性关系^[62]; (c1) 固相 Ar 的 HHG 谱, 展示了低强度 (16 TW/cm^2) 下的单平台和较高强度 (26 TW/cm^2) 下的双平台^[75]; (c2) 固相 Kr 的 HHG 谱, 谐波谱 (11.4 TW/cm^2) 由不同谱仪分别获取的两个光谱连接而成^[75]

Fig. 4. (a) HHG spectrum of ZnO crystal, the green and blue curves represent the HHG spectrum generated by the driving pulse energies of 0.52 μJ and 2.63 μJ , and the inset shows the expanded view at and near the cutoff of the 2.63 μJ spectrum^[62]; (b) high-energy cutoff scales linearly with drive-laser electric field^[62]; (c1) HHG spectra from solid Ar, and single-platform at low intensity (16 TW/cm^2) and dual-platform at higher intensity (26 TW/cm^2) are shown^[75]; (c2) HHG spectra from solid Kr, and the spectrum (11.4 TW/cm^2) is composed of two spectra taken by different spectrometers^[75].

因此, 固体材料的多样性和固体 HHG 的多自由度依赖为 HHG 特性的精密调控提供了条件.

早期利用等离子体产生高次谐波的工作起始于观察到短激光脉冲通过靶材表面等离子体后产生的谐波辐射^[83–85]. 与气体 HHG 不同, 在这些研究中并没有发现类似的平台结构. Ganeev 等^[68]于 2005 年首先利用皮秒激光聚焦在 5 mm 厚硼板的表面激发硼等离子体, 而后利用另一束 10 mJ, 150 fs, $2 \times 10^{15} \text{ W}/\text{cm}^2$ 的脉冲驱动硼等离子体产

生谐波辐射. 首次在激光烧蚀低激发等离子体 (中性原子和单电离离子组成) 中观察到谐波谱中的平台结构. 他们发现低阶谐波强度快速下降, 并在 19 阶谐波之后产生一个稳定的平台一直延伸至第 63 阶 ($\lambda = 12.6 \text{ nm}$) 谐波. 同年, 他们又报道了不同的固体靶材 (Ag, B, In, C, W, Se, Mo, Nb, Si, Zr, Mg, Cd, Pd, Al, Cr 和 Ta) 的低激发等离子体 HHG^[86], 发现除了 C, Se 和 W 中未出现平台结构外, 其他等离子谐波截止能量都和原子的第二电

离势呈现线性相关. 随后, 他们利用 Ag 和 Mn^[87,88] 为介质对上述关系进行了确认, 证明了由一价离子电离出的连续态电子在驱动光场中的运动是 HHG 的起源. 相关工作还发现等离子体 HHG 与气体 HHG 有诸多类似之处, 例如在气体中利用基频和其倍频场的双色驱动泵浦是一种常用的谐波增强方法, 这一方法也能应用在等离子体 HHG 中^[89,90]. 另外, 在少周期飞秒脉冲驱动等离子体产生 HHG 过程中还发现存在单一谐波共振增强^[88,91] 现象, 导致特定阶次谐波强度大大提高, 利用该特点有望在共振增强的连续波谱区域合成 SAP^[92]. 除此之外, 由于等离子体通常是由激光烧蚀固体表面产生, 可以通过表面形貌选择、表面沉积纳米颗粒、控制烧蚀激光脉冲的时空特性、烧蚀脉冲与驱动脉冲之间的时间延迟等参数来实现等离子体 HHG 的控制^[93].

2.3 基于高次谐波产生的阿秒脉冲光源

在满足相位匹配^[31] 条件后, 高次谐波强度显著增强, 迅速发展为一种桌面化的 XUV 相干光源^[94]. 其在原子分子光电离动力学研究中的应用已促成了许多成果产生, 例如通过对 N_2O^+ 在 38.5 eV 光子能量下的库仑爆炸过程的研究发现了特殊的解离通道^[95], 在 34—43 eV 光子能量下, Ar, Ne 和 Xe 等原子光电子角分布测量为相对论效应的研究提供了新思路^[96,97] 等, 成为自由电子激光器和同步辐射在光电离动力学研究方面的重要补充. 与飞秒脉冲相似, 在宽 UV 频率区域进行锁相可以合成阿秒脉冲. 由此可见, 产生阿秒脉冲的必要条件是制备出宽谱高频的相干光源, 而气体 HHG 宽阔的平台和截止区域恰好满足要求.

目前基于 HHG 在产生 APT 或 SAP 的研究已经取得了非常大的进展^[35,98]. 早在 1990 年, Hänsch^[99] 指出一系列等间距的光频率相干叠加可以产生亚飞秒脉冲. 根据“三步”模型每半个驱动激光周期能够释放出一个阿秒脉冲, 整个 HHG 过程表现为间隔为驱动光周期一半的等间隔的 APT, 特别是单原子的截止区谐波具有锁定相位^[43,100]. 理论上这些锁相的谐波相干合成能够形成持续时间短至 $T_0/(2N)$ 的脉冲^[100,101], 其中 T_0 为驱动激光周期, N 为锁相谐波的数量.

由于 SAP 在阿秒时间分辨测量实验中的巨大价值^[28,102], 因此不同脉冲分离方案^[5,28] 先后被提

出并实现. 2001 年, Drescher 等^[103] 首次报道了孤立亚飞秒脉冲的产生. 在之后的 20 年间, 由于激光技术的进步使 SAP 的脉冲能量、脉冲宽度、稳定性、光谱覆盖范围等性能得到显著提升.

在 SAP 制备过程中具有载波包络相位 (carrier-envelope phase, CEP) 锁定的少周期驱动脉冲^[104,105] 至关重要. CEP 是激光脉冲包络峰值与内部电场峰值间的相位差, 极易受到外部环境因素的影响导致其发生漂移变动^[106–108]. 在少周期脉冲中, 电场的绝对时间变化显著地受到 CEP 的影响, 产生与长周期脉冲不同的现象^[109–114]. 在 CEP 锁定情况下, 当在驱动脉冲的持续时间内仅存在半个周期, HHG 的三步过程自然地仅能发生一次, 就只能发射一个阿秒脉冲. 因此使用少周期激光脉冲产生高次谐波是分离 SAP 最直接的方法. 然而, 直接在 IR 波段制作这样的半周期脉冲激光器仍是一个挑战.

2.3.1 振幅选通

振幅选通 (amplitude gating) 是利用 CEP 控制持续时间接近一个光周期的脉冲在脉冲包络峰值附近产生高能光子, 利用高次谐波截止区合成 SAP^[115]. 图 5 展示了线偏振少周期脉冲驱动的 HHG, 其中 φ 为驱动脉冲 CEP, T_0 为驱动脉冲的周期^[116]. 通过 CEP 控制使电场振荡峰值与脉冲峰值重合 (图 5(a) 中蓝线), 如果电场强度在脉冲中心处足以达到电离阈值, 则会释放出一个孤立的电子波包^[116]. 该电子波包进而在光场驱动下同母离子发生复合释放出 SAP (图 5(c)). 由于脉冲包络快速衰减, 少周期脉冲仅在在脉冲峰值附近能释放出电子波包 (图 5(a) 中灰色箭头), 因此复合时电子具有最大能量, 进而产生“截止”区的 X 射线光子 (图 5(b))^[116]. 该区域的频谱分布由单个驱动脉冲周期内一次 X 射线发射 (图 5(b) 蓝线为连续谱, 对应 SAP^[111,117,118]) 或多次 X 射线发射 (图 5(b) 红线为分立谱, 对应 APT^[118]) 决定, 它对少周期脉冲的 CEP 的依赖非常敏感. CEP 稳定的少周期驱动脉冲产生的截止区^[114,115,119–122] 对应一个连续谱, 可用来直接合成 SAP. 2001 年由 Hentschel 等^[102,103] 通过 CEP 控制的 7 fs (约 3 个光周期) 驱动脉冲产生了历史上第一个阿秒脉冲, 宽度为 650 as. 2008 年, 当驱动激光脉冲持续时间缩短到 3.8 fs (小于 1.5 个光周期) 时产生了更广泛的连续谱, 振幅

选通后获得 80 as 的 SAP^[114]. 2013 年, Zhan 等^[121] 利用 CEP 稳定、脉宽小于 5 fs 脉冲驱动 Ne 气产生高次谐波, 结合振幅选通技术得到 160 as 的脉冲. 2017 年, Gaumnitz 等^[122] 利用脉宽约为 11 fs (小于 2 个光周期) 的驱动脉冲结合振幅选通获得了 43 as 的孤立脉冲, 覆盖约 100 eV 的带宽.

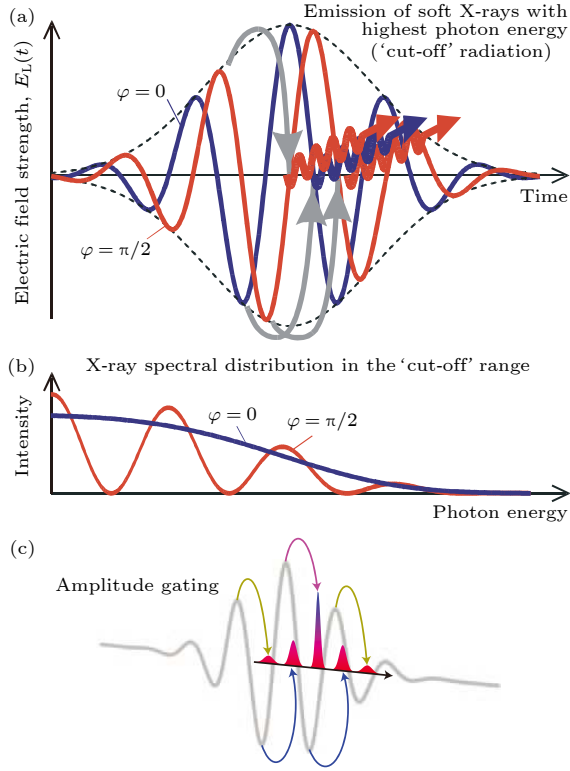


图 5 线偏振少周期激光产生的相干 XUV 和软 X 射线辐射 (a) 最高能量光子在脉冲峰值附近出射, 蓝线 ($\varphi = 0$) 和红线 ($\varphi = \pi/2$) 分别为不同 CEP 下的脉冲发射^[116]; (b) 不同 CEP 下 X 射线光谱截止区的连续性 (蓝线, $\varphi = 0$) 和准周期性 (红线, $\varphi = \pi/2$) 特征^[116]; (c) 振幅选通示意图^[8]

Fig. 5. Coherent XUV and soft-X-ray radiation generated by a linearly polarized, few-cycle light pulse: (a) Highest-energy photons are emitted near the pulse peak, the blue line ($\varphi = 0$) and the red line ($\varphi = \pi/2$) are the pulse emission under different CEPs, respectively^[116]; (b) the continuous (blue line, $\varphi = 0$) and quasi-periodic (red line, $\varphi = \pi/2$) features of the X-ray spectral distribution in the 'cut-off' range under different CEPs^[116]; (c) schematic of amplitude gating^[8].

2.3.2 电离选通

电离选通 (ionization gating) 是另一种与振幅选通相似的 SAP 分离方法. 它也是通过滤波提取谐波光谱截止区连续谱的方式, 从而实现 SAP 合成. 电离选通的理论和应用研究离不开半周期截止 (half-cycle cutoffs, HCOs) 测量方法的发展. 在

脉冲驱动 HHG 过程中, 电场峰值在不同半周期间急剧变化, 因此每半个周期产生一个频谱, 这些依赖半周期电场振幅极值的频谱截止值称为 HCOs (图 6(a)). HCOs 能量近似值: $E_{\text{HCO}} = I_p + 3.17 \times (E_{\text{HCM}}/2\omega)^2$, 其中 E_{HCM} 为半周期电场振幅极值. 理论上可以先从高次谐波谱中探测多个半周期信号的发射, 而后还原出谐波发射相对于驱动脉冲包络的时间信息^[123]. 2007 年, Haworth 等^[124] 首次观察了高次谐波谱中的 HCOs, 根据观察结果还原了飞秒驱动脉冲的 CEP, 精度达到 20 as, 并指出从 HCO 点开始的单个连续谱代表一个 300 as 的孤立脉冲. 而后, 多周期飞秒驱动 HHG 的 HCOs 观测实验^[125,126] 表明, 谐波发射被限制在激光脉冲前沿的一个或几个周期内, 实现了电离选通分离 SAP 的方案^[127].

电离选通是通过强驱动脉冲前沿的数个半周期内的气体介质剧烈电离产生高次谐波: 此时气体内的电离程度严重影响 IR 基波和谐波光束的相位匹配^[126] (图 6(b)), 导致后续光周期内的 HHG 受到强烈抑制. 因此电离选通的唯一要求是驱动脉冲具有足够陡峭的前沿. 与振幅选通相比, 该方法放宽了对驱动激光超短的脉冲宽度限制, 不再局限于脉冲宽度小于两个周期的飞秒脉冲. 同时, 强驱动光场也使生成阿秒脉冲的通量显著提高^[128], 有望解决阿秒光源在 pump-probe 方面的应用限制. 另外, 通过改变驱动激光锁定的 CEP^[125,126,129], 能实现电离选通下谐波连续谱中心频率的移动, 即产生一种可调谐的 SAP 光源. 但是, 该方法选取的截止区连续谱范围较窄, 限制了产生 SAP 的最小脉宽.

2.3.3 偏振选通和双光选通

偏振选通 (polarization gating) 和双光选通 (double optical gating, DOG) 是两种相似的利用驱动光场的偏振特性实现 SAP 分离的方法. 由于 HHG 源于隧穿电离电子发生再散射后与母离子复合过程, 所以原子在线偏振驱动光场中一维往复运动能有效产生高次谐波. 而当驱动激光为椭圆偏振或圆偏振时, 高次谐波转换效率迅速下降^[130–132]. Sola 等^[133] 研究表明当椭圆率从 0 变化到 0.2 后, 高次谐波效率下降近 1 个量级. 如果驱动脉冲只在单个半周期内为线偏振, 在脉冲其余部分呈现椭圆偏振, 则高次谐波谱的平台区与截止区将合并为超连续谱.

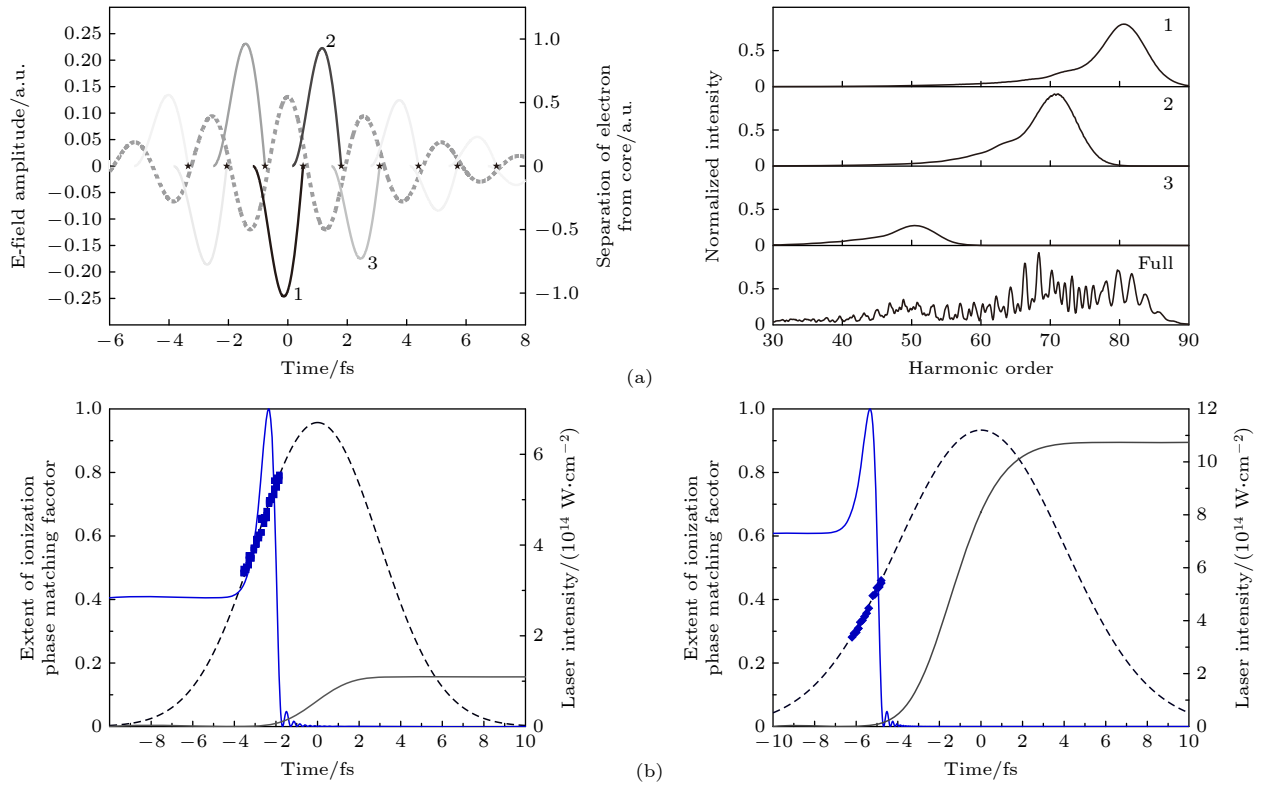


图 6 HCOs^[124] 和电离选通的原理示意图^[126] (a) 左侧: 由 SFA 计算得到的两周期激光脉冲电场 (虚线) 与对应的 HCO 电子轨迹. 灰度表示发射轨迹的相对强度. 右侧: 利用量子轨道模型分离出单个轨迹对应的谐波谱和截止位置. (b) 在不同激光脉冲强度 (虚线) 下计算得到的相位匹配因子 (蓝线). 灰线表示介质的对应电离程度. 蓝色方格为从 HCO 中提取的脉冲强度. 左右图框分别对应 7 fs, 6.7×10^{14} W/cm² 和 10 fs, 1.1×10^{15} W/cm² 高斯脉冲拟合的强度包络

Fig. 6. Schematic diagram of the HCOs^[124] and the ionization gating^[126]. (a) Left: the electric field of a two-cycle laser pulse (dashed line) with the corresponding HCO electron trajectories, calculated by the SFA. The grey scale indicates the relative intensity of emission trajectories. Right: using the quantum orbital model to isolate the harmonic spectrum and cut-off position corresponding to a single trajectory. (b) Calculated phase matching factor (blue line) at different laser pulse intensities (dashed line). The corresponding ionization of extent of the medium is represented by gray lines. Blue squares are pulse intensities extracted from the HCOs. The left and right frames correspond to the intensity envelopes fitted by the 7 fs, 6.7×10^{14} W/cm² and 10 fs, 1.1×10^{15} W/cm² Gaussian pulses, respectively.

2006 年, Sola 等^[133] 采用一套双折射光学器件 (图 7(a)) 首次实现了由 Tcherbakoff 等^[134] 提出的偏振选通的驱动光场. 其中, 特定厚度的石英片将入射线偏振脉冲分裂成两个具有延迟 δ 的正交线偏振脉冲 (线偏振与光轴夹角为 45°), 再经过零级 $\lambda/4$ 玻片后, 生成一组具有固定延迟的反向旋转的圆偏振脉冲对. 由此可以估计双圆偏振脉冲合成的“线偏振” (椭圆度 < 0.2) 时间区间^[135,136]:

$$\Delta = \varepsilon_0 \tau^2 / (\delta |\cos(2\beta)| \ln 2), \quad (2)$$

其中, ε_0 为高次谐波效率降低一半时的驱动脉冲椭圆率, τ 为驱动脉冲持续时间, δ 为时间延迟, β 用以表征脉冲通过零级 $\lambda/4$ 玻片的角度. 在相关工作中, 驱动光的脉宽 $\tau = 5$ fs 且进行了 CEP 锁定, Ar 气产生的孤立脉冲经过啁啾补偿^[137] 后脉宽可短至 165 as, 频谱为 25—50 eV. 同年, Sansone 等^[138]

通过 300 nm 的 Al 膜进行滤波和啁啾补偿, 利用偏振选通方法在 Ar 气中获得了中心能量约为 36 eV、脉宽为 130 as 的近单周期 SAP. 2009 年, Sansone 等^[139] 又应用偏振选通技术产生了光谱覆盖范围 60—140 eV 的超宽带谐波谱, 可支持产生脉宽小于 50 as 的 SAP. 2017 年, Li 等^[140] 将光参量啁啾脉冲放大 (optical parametric chirped pulse amplifier, OPCPA) 的 1.7 μ m、12 fs 少周期 NIR 激光^[141] 作为驱动脉冲, 利用偏振选通方法生成了脉宽短至 53 as、频谱宽度 100—330 eV 的 SAP. 由于锡膜滤波器仅能在低能部分 (< 200 eV) 提供足够的色散补偿, 脉宽无法进一步压缩到 20 as. 偏振选通在分离 SAP 方面十分有效, 但是驱动脉冲合成的线偏振区域与电场最大值并不重合, 因此该方法中阿秒脉冲的转化效率相对较低^[98,137].

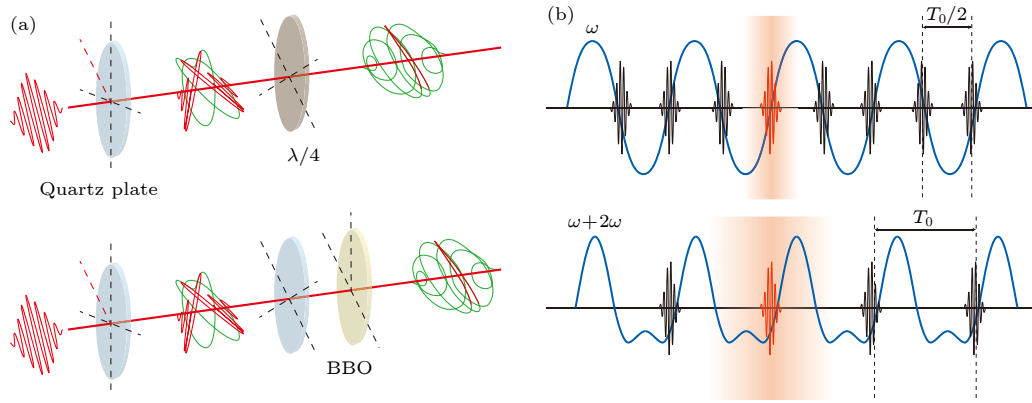


图 7 时间选通示意图^[98] (a) 偏振选通 (上) 和双光选通 (下); (b) 多周期驱动光场 (蓝线) 产生的 APT, 单色驱动下的半个光周期脉冲间隔 (上) 和双色驱动下的完整光周期脉冲间隔 (下)

Fig. 7. Schematic diagram of the temporal gating^[98]: (a) Polarization gating (top) and double optical gating (bottom); (b) APT is generated by a multi-cycle driving field (blue curves), the half photo-period pulse intervals under monochromatic drive (top) and the complete photo-period pulse intervals under two-color drive (bottom).

另一种解决方案是将偏振选通与双色光场结合, 称为 DOG^[142]. 当在一个线偏振的驱动脉冲中加入其二阶谐波弱场时, 相邻阿秒脉冲之间的时间间隔就变为基波的一个完整周期 (图 7(b))^[143,144]. 这样的合成脉冲同偏振选通结合后, 达到偏振选通门控宽度 (一个基波周期) 所需的时间延迟 δ 明显减小^[142]. 由于在偏振选通中门控区域内外场强比值很大程度上取决于延迟, 所以合成光场可以有效地将门控区域限制在脉冲前缘的较低场强中, 达到降低气体原子基态的总体损耗并提高阿秒脉冲转换效率的目的. 2008 年, 在 CEP 锁定的 9 fs、790 nm 的基波脉冲支持下, Mashiko 等^[145] 通过马赫-曾德尔干涉仪 (Mach-Zehnder interferometer) 将二次谐波场加入到偏振选通场中实现了 DOG 方法, 并在氩气中产生了对应于支持 130 as 脉冲的超连续谐波谱, 证明了 DOG 方法在提高谐波转化效率方面的优势. 2009 年, Mashiko 等^[146] 又将传统的偏振选通光路 (图 7(a) 上) 中的 $\lambda/4$ 玻片用石英板和 BBO (barium borate) 晶体代替^[147], 利用该共线型 DOG 装置 (图 7(a) 下) 产生了可以支持 16 as 脉冲的超连续谐波谱. 但是受到反射镜带宽和残余色散的限制, 实验只得到了脉冲持续时间为 107 as 的孤立脉冲. 2012 年, Zhao 等^[148] 通过调节气体压力改变谐波相位匹配, 将谐波光谱有效地限制在带通滤波器的负色散区中. 在成功实现色散的有效补偿后, 他们合成了 67 as 的 SAP, 已接近其频谱所支持的极限 (62 as). 2020 年, Wang 等^[149] 在利用 DOG 方法实现了近 1 fs 的门控区间后, 使用 CEP 非稳

定的 NIR 驱动脉冲产生了 88 as 的 SAP.

在 DOG 放宽驱动光脉冲限制、提高谐波转换效率的方面取得成功的同时, 广义双光选通 (generalized double optical gating, GDOG)^[150–154] 和干涉偏振选通 (interferometric polarization gating)^[155,156] 也发展起来. 它们分别利用布儒斯特窗片 (图 8(a)) 和两组迈克耳孙干涉仪 (图 8(b)), 实现了将 DOG 中驱动脉冲在门控区域左右的圆偏振光变成椭圆偏振光的目的. 在这两种方法下, 驱动脉冲的脉宽限制被进一步放开到 30 fs. 同时在使用高强度、少周期驱动脉冲时, 原子基态的电离损耗能进一步降低^[153].

2.3.4 时空选通

前面提到的技术主要是利用驱动脉冲的电场随时间变化来实现选通, 而阿秒灯塔 (attosecond lighthouse)^[157] 方法是第一种利用驱动光场的时空耦合 (spatiotemporal couplings, STCs)^[158] 实现 SAP 分离的技术. STCs 最常见的来源是用于色散控制的脉冲压缩装置内的棱镜和光栅. 一般情况下, 共有 8 种一阶的 STCs, 而阿秒灯塔方法主要利用其中的波前旋转 (wave-front rotation, WFR)^[159] 效应 (图 9(a2)). 通过在光束传播过程引入适当的角色散, 能在光束焦点处产生线性空间啁啾. 2012 年, Vincenti 等^[157] 提出利用 WFR 产生一组在空间角度上分离良好的 SAP 阿秒灯塔方案, 并从理论上给出了阿秒脉冲的空间分离角度:

$$\Delta\beta = v_r \Delta t, \quad (3)$$

其中 Δt 为相邻阿秒脉冲的时间间隔. $v_r = d\beta/dt$ 为

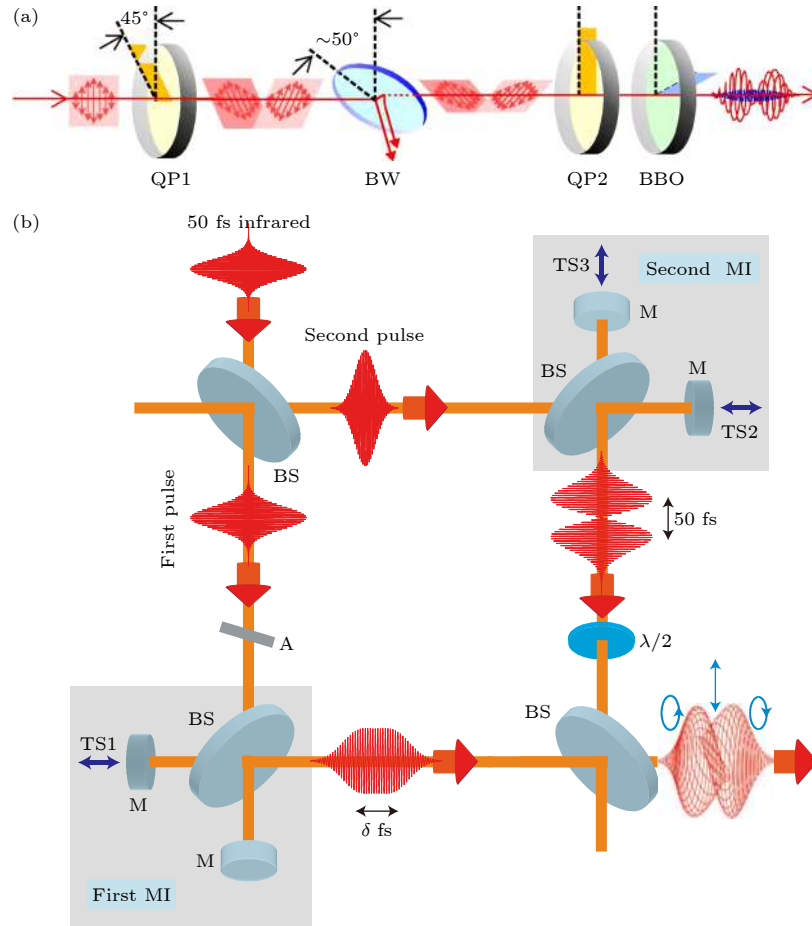


图 8 (a) 广义双光选通装置^[151] (光学器件由石英片 (QP1)、一个布儒斯特窗 (BW)、第二个石英片 (QP2) 和一个 BBO 晶体组成); (b) 双迈克尔逊干涉仪^[155] (BS, 分束器; M, 平面反射镜; TS1—3, 压电平移台; A, 光强衰减器; First M1 和 Second M2, 第一台和第二台迈克尔逊干涉仪)

Fig. 8. (a) Generalized double optical gating^[151] (The optics consist of a quartz plate (QP1), a Brewster window (BW), a second quartz plate (QP2), and a BBO crystal); (b) dual Michelson interferometer^[155] (BS, beam splitters; M, flat mirrors; TS1—3, piezo-electric translation stages; A, intensity attenuator; First M1 and second M2, the first and the second Michelson interferometers).

瞬时 WFR 速度, 由驱动脉冲自身参数决定, 受传播过程中的角频率色散控制. 同年, Wheeler 等^[160] 通过旋转聚焦前的棱镜实现了对 7 fs, 800 nm 驱动脉冲的 WFR 控制, 并在等离子体中产生了空间分离可控的 SAP(图 9(a)). 2013 年, Kim 等^[161] 首次在气体介质中展示了阿秒灯塔方法对 APT 的空间分离效果 (图 9(b)), 但是并没有对单个脉冲进行脉宽和相位的测量. 2015 年, Zhang 等^[162] 将波长 1.8 μm 激光作为驱动脉冲, 利用阿秒灯塔方法在氮气、氦气和氙气中观察到空间分离约 1.5 mrad 的连续高次谐波谱. 2016 年, Hammond 等^[163] 利用远场处的光圈分离出阿秒灯塔方法产生的单个 SAP, 并对其重新聚焦测得谐波频谱宽度接近 90 eV, 可支持脉宽极限为 48 as. 但由于 200 nm

铍滤波器没有完全补偿脉冲内的强线性啁啾, 实际测到的 SAP 宽度为 310 as.

3 阿秒脉冲在原子分子动力学研究中的应用

亚飞秒持续时间的 XUV 激光脉冲, 为直接观察原子分子动力学演化提供了有力的工具. 由于阿秒脉冲与驱动脉冲之间的同步性以及可控时间延迟, pump-probe 方案将谱学技术拓展到对原子分子动力学行为进行跟踪和测量的时间尺度上. 在过去的 20 年里, 阿秒 pump-probe 谱学已经广泛应用于研究激光诱导的超快动力学过程, 如价电子运动、光电离时间延迟、阿秒 CM 和非绝热分子动力学等.

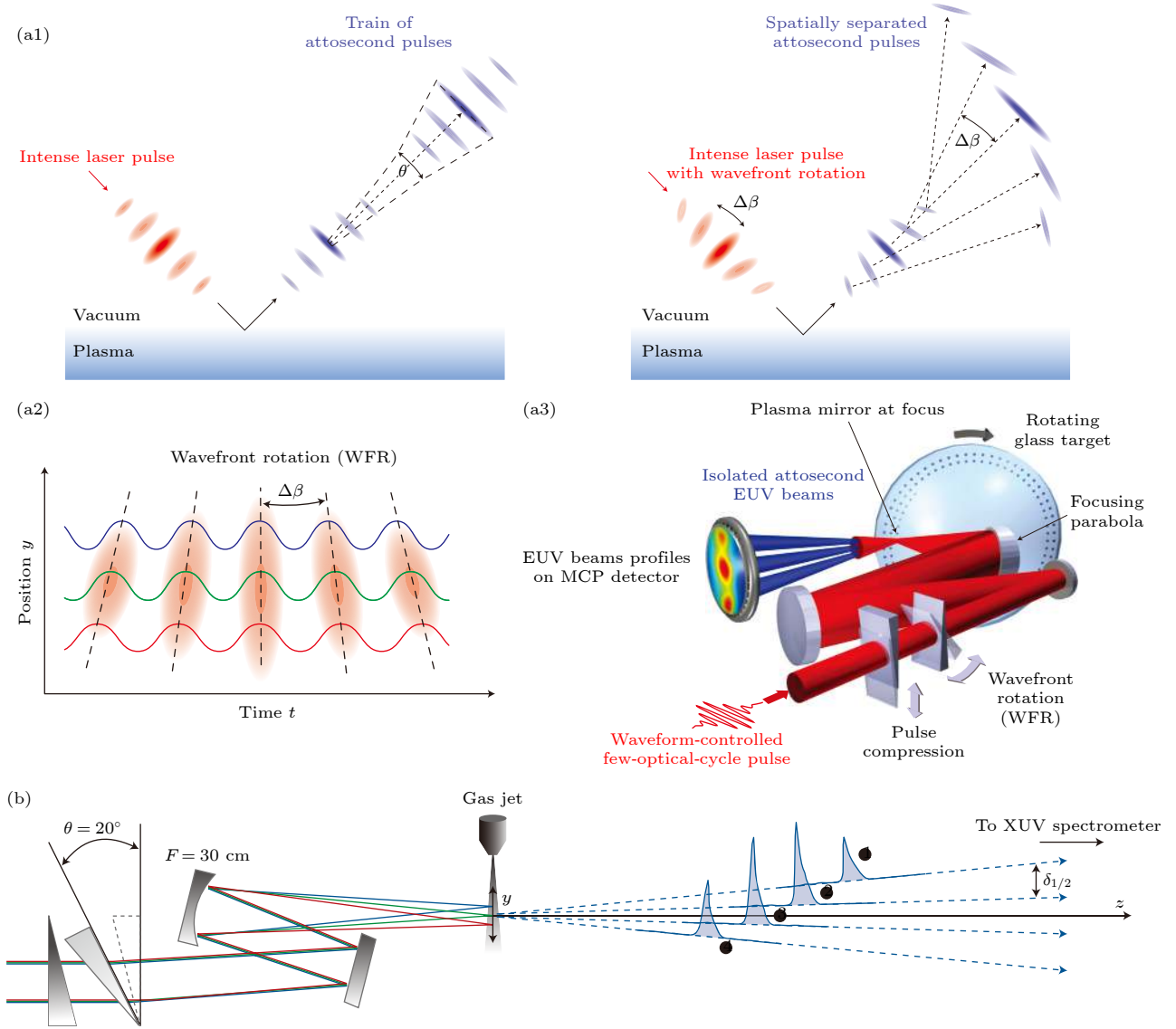


图9 阿秒灯塔示意图 (a) 等离子体镜中谐波产生的阿秒灯塔效应^[160] (a1) 阿秒脉冲沿垂直于焦点处激光波前的方向传播(左); WFR 导致阿秒脉冲发生空间分离(右); (a2) WFR 效应示意图; (a3) 等离子体镜阿秒灯塔实验示意图. (b) 气体靶阿秒灯塔实验示意图^[161], 角色散在聚焦前被一对错位楔形施加在激光束上在焦点产生空间啁啾, 激光脉冲每个半周期内产生的阿秒脉冲沿不同方向传播

Fig. 9. Schematic diagram of attosecond lighthouses. (a) Attosecond lighthouse effect in harmonics generated from a plasma mirror^[160]: (a1) The attosecond pulse propagates in a collimated beam perpendicular to the laser wavefront at the focal point (left); WFR leads to spatial separation of attosecond pulses (right); (a2) schematic diagram of the WFR effect; (a3) schematic diagram of the plasma mirror attosecond lighthouse experiment. (b) Schematic diagram of the gas target attosecond lighthouse experiment^[161]. Angular dispersion is imposed on the laser beam before focusing using a misaligned pair of wedges, leading to spatial chirp at the focus. The attosecond pulses generated in each half-cycle of the laser pulse propagate in different directions.

3.1 基于 HHG 的动力学成像

HHG 过程不仅是产生阿秒脉冲的基础, 还是理解光与物质相互作用的重要手段之一. HHG 过程中的隧穿和复合步骤已在“三步”模型和 SFA 方法中说明, 而其蕴含的原子分子轨道结构和电子波包 (electron wave-packet, EWP) 传播的信息也已证明^[164,165]. HHG 在频域上可以近似分解为^[166–168]

$$S(E_\Omega) = I(F, \omega)W(E)\sigma(E), \quad (4)$$

其中, S 为单粒子谐波发射的功率谱, I 是电场 F 和频率 ω 下的电离率, W 描述复合时动能为 E 自由电子的波包, σ 为复合截面, $E_\Omega = E + |E_0|$, E_0 为电离能. I 和 W 对靶分子的依赖度不高, 而复合截面 σ 主要取决于分子自身细节和所涉及的电子态, 这也是高次谐波谱具有动力学成像能力的原因. 通过高次谐波谱研究原子分子结构信息和超快

动力学的方法, 通常称为高次谐波光谱 (high harmonic spectroscopy, HHS)^[169] 方法.

在光电离过程中^[170], 库珀极小 (Cooper minimum)^[171] 出现在电离率最小的特殊光子能量处. 而在原子动力学研究方面, Ar 原子 HHS 中观测到的库珀极小证明了 HHG 过程中电子再复合是光电离逆过程. 2008 年, Minemoto 等^[172] 在 Ar 原子的 HHS 中观察到原子中电子结构决定的库珀极小, 对应光子能量约为 48 eV, 与光电离过程中的测量结果十分接近, 并从中成功提取出无场条件下原子的光复合截面 (photorecombination cross sec-

tion, PRCs). 2009 年, Wörner 等^[173] 实验证明 Ar 原子 HHS 中的库珀极小不受驱动光场强度影响 (图 10(a)), 能直接反映靶原子的无场电子结构. 2011 年, 对 Ar 原子 HHS 中库珀极小的进一步研究^[174,175] 表明在通过 HHS 方法提取原子电子结构信息时, 必考虑复合电子波包形状、相位匹配等条件的影响. 同年, Shiner 等^[176] 在 Xe 原子 HHS 还原的光电离截面 (photoionization cross-section, PICS) 中观测到 100 eV 附近的巨共振现象. 这是另一个证明 HHS 在提取原子电子结构信息方面应用的有力证据. 巨共振现象直接反映了出射电子与

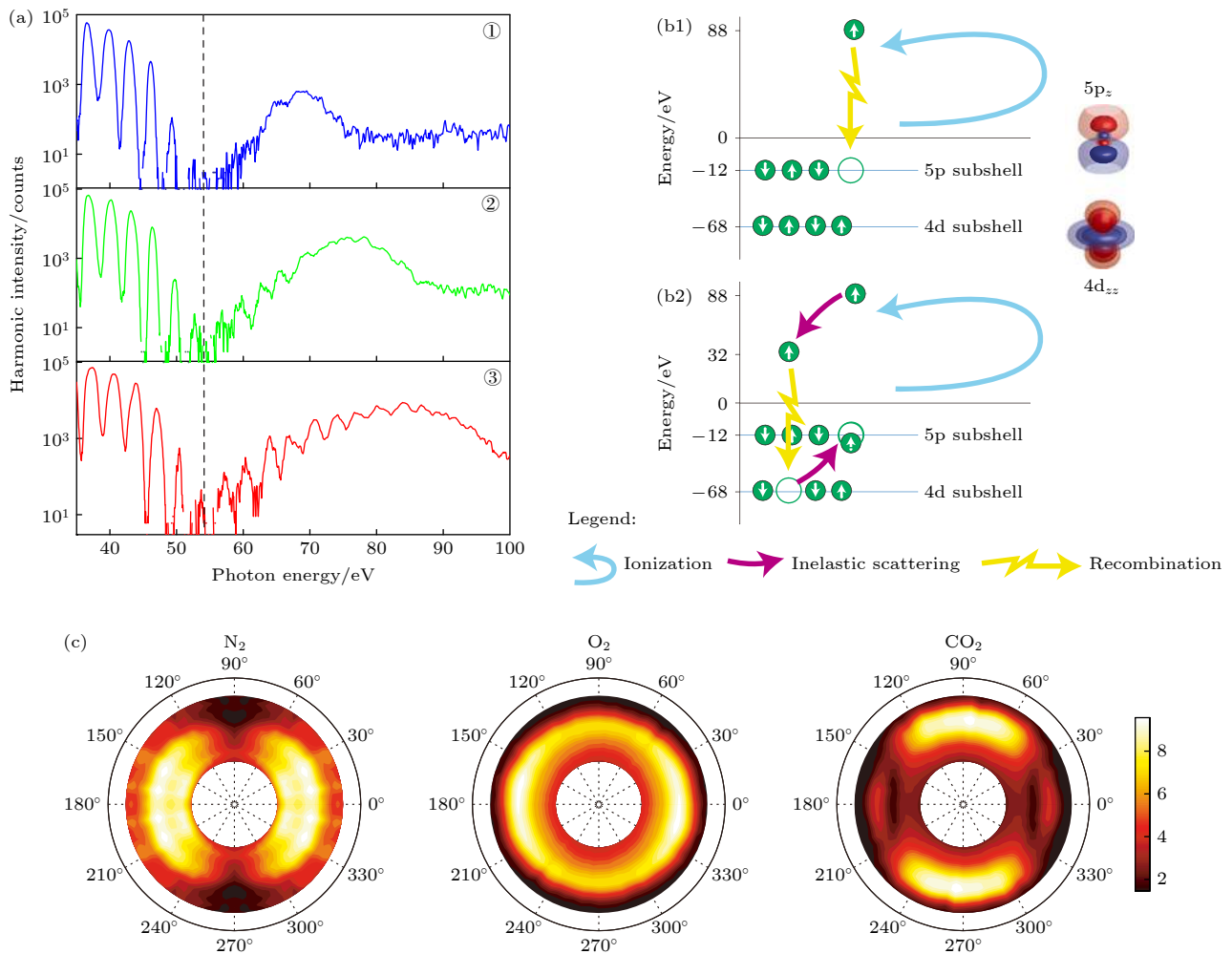


图 10 (a) 780 nm, 8 fs 驱动脉冲在 Ar 气中产生的 HHS^[173], 三个面板对应的激光强度分别为 ① 2.5×10^{14} W/cm², ② 2.9×10^{14} W/cm², ③ 3.5×10^{14} W/cm². (b) Xe 的多电子动力学示意图^[176], 电子以两种不同的方式与离子重新结合 (b1) 电子与 5p 壳层的空穴结合; (b2) 电子与 4d 壳层的空穴结合. (c) N₂, O₂ 和 CO₂ 的 HHS^[186], 其中 100 fs, 800 nm 的激光脉冲实现气相分子定向, 另一束更强的 800 nm 激光脉冲电离分子产生 HHS. 横轴表示高次谐波脉冲的偏振平行于分子轴, 半径范围为 0—50 的谐波阶次

Fig. 10. (a) HHS generated in argon using an 8 fs laser pulse centered at 780 nm^[173]. The three different panels correspond to the laser intensities 2.5×10^{14} W/cm² ①, 2.9×10^{14} W/cm² ②, 3.5×10^{14} W/cm² ③. (b) Schematic diagram of multi-electron dynamics in xenon^[176]. The electron recombines with the ion in two different ways: the electron recombines with the hole in 5p shell (b1) and in 4d shell (b2). (c) HHS of molecules N₂, O₂ and CO₂^[186]. The gas-phase molecules are aligned by a 100 fs, 800 nm laser pulse, and ionized by another stronger 800 nm laser pulse to generate HHS. The horizontal axis denotes that the high-harmonic pulse's polarization axis is parallel to the molecular axis, and the radius covers harmonic orders from 0 to 50.

内壳层束缚电子间的电子-电子关联^[176,177]. 它来源于“三步”模型中描述的场驱动复合电子存在两种与母核的复合路径. 一种是直接填充 5p 壳层的空穴 (图 10(b1)), 另一种是复合电子先通过库仑相互作用将 4d 内壳层电子激发到 5p 壳层空穴后, 再填充进内部 4d 壳层的空穴中 (图 10(b2)). 两种路径释放光子的能量相同 (约 100 eV), 却导致 100 eV 处无场 PICS 大大增强. 研究表明 HHS 通过返回电子与母离子的复合过程为研究原子内壳层电子结构和相关性提供了一种新的方法.

与原子中情况相同, HHS 也能包含靶分子的轨道结构特征^[169,178–180]. 在利用中等强度的激光脉冲实现分子的非绝热定向^[181,182]后, 不同分子体系下观测到的 HHS 随角度变化的独特结构表明其对分子中电子轨道结构的敏感性. Itatani 等^[183]于 2004 年在实现非绝热定向的 N₂ 气的 HHS 中, 开创性地提取出了 N₂ 的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbitals, HOMO) 的结构, 该方法被称为分子轨道层析成像 (tomographic imaging of molecular orbitals). 单个原子或分子的 HHS 可以由偶极子加速度的傅里叶变换给出^[184], 利用缓变包络近似将偶极加速度和偶极矩联系起来^[183], HHS 强度 $I(\omega)$ 和相位 $\phi(\omega)$ 可表示为

$$I(\omega) \propto \omega^4 |\mathbf{d}(\omega)|^2, \quad (5)$$

$$\phi(\omega) = \arg[\mathbf{d}(\omega)]. \quad (6)$$

高次谐波发射来源于偶极子振荡, 其中包含从束缚态的 HOMO 波函数 ψ_g 向连续态波函数 ψ_c 的跃迁偶极矩 $\mathbf{d}(\omega)$. 在 HHG 过程中, 连续态 ψ_c 再返回电子波包由于横向扩展比小分子大得多, 因此可被平面波展开^[185],

$$\mathbf{d}(\omega) = a[k(\omega)] \int \psi_g(r)(er) \exp[ik(\omega)x] dr, \quad (7)$$

$$\psi_c = \int a(k) \exp[ik(\omega)x] dk, \quad (8)$$

其中, $k(\omega)$ 为谐波频率 ω 对应返回电子的波数 (动量), $\omega = k^2/2 + I_p$, $a[k(\omega)]$ 为复振幅^[52]. 在利用 Ar 原子的 HHS 完成 $a[k(\omega)]$ 的测定后, 由 N₂ 的 HHS 的振幅、相位、偏振确定 $\mathbf{d}(\omega)$, 能够还原出 N₂ 分子 HOMO 波函数的一维投影. 通过记录一系列分子轴和驱动脉冲偏振方向不同夹角 θ 的谐波振幅, 可以实现 N₂ 分子 HOMO 波函数的最终结果 (图 11(a)). 2008 年, Mairesse 等^[186]在 N₂, O₂ 和 CO₂ 分子的

不同取向下测量了一系列分子 HHS, 实验结果清晰展示了 HHS 对分子电子结构的依赖: N₂ 的谐波发射在分子轴与驱动脉冲偏振夹角 0° 时最强, CO₂ 在 90° 时最强, O₂ 的谐波发射随角度变化不明显 (图 10(c)). CO₂ 在 0° 时的谐波谱中出现振幅极小, 这归因于发射过程中的双中心干涉^[187–189]效应. 2009 年, Smirnova 等^[190]利用谐波干涉法^[191], 从两个同步非共线激光束在气体射流中产生的高次谐波源的远场干涉中, 实现了对 CO₂ 分子 HHS 中的振幅和相位信息的同时提取, 并利用谐波振幅和相位随夹角 θ 的变化分离了除 HOMO 外其他轨道的贡献. 2010 年, Haessler 等^[192]实现了从 N₂ 分子的 HHS 中对 HOMO (σ_g 对称) 和 HOMO-1 (π_u 对称) 轨道贡献的分离, 同时进行了 HOMO 和 HOMO-1 的分子轨道层析成像, 如图 11(b) 所示. 2011 年, Vozzi 等^[193]在实验中利用长波长的驱动激光有效控制了 CO₂ 分子高次谐波中的多轨道贡献, 将轨道层析方法中返回电子波包的平面波近似^[183]推广为考虑有效分子势下的散射态. 他们利用推广得到的广义分子轨道层析方法重建了 CO₂ 分子的 HOMO, 如图 11(c) 所示. 2013 年, Bertrand 等^[194]将谐波干涉法^[190,195] (测量相位-角度关系) 和混合气体干涉法^[196,197] (测量相位-谐波关系) 结合发展出链接阿秒相位干涉测量法 (linked attosecond phase interferometry, LAPIN). 该方法将相位作为谐波阶次和夹角 θ 的函数进行测量, 为分子轨道层析还原提供更加全面的基本信息.

利用分子轨道层析方法通过 HHS 中振幅、相位、偏振信息不仅能够开展分子轨道结构和电子动力学研究, 也证实了定向分子高次谐波偏振特性对轨道结构的强烈依赖^[198]. 2020 年, Uzan 等^[199]结合高次谐波干涉和偏振测量方法^[200]发展了定向分子多维高次谐波干涉测量技术. 该技术利用沿着正交双色激光 (基频 800 nm 和二次谐波 400 nm) 中基频场连续两个半周期发射的高次谐波产生干涉, 并通过双色场的子周期延迟实现对电子轨迹的二维控制. 例如通过对电离角、再散射角和自由电子的末态位置的控制, 可以实现电子电离过程和复合过程干涉切换和解耦; 通过测量每一个谐波阶次的两个偏振分量作为定向角 θ 和双色延迟 ϕ 的函数, 发现与基频场平行的偏振分量主要受到复合步骤的影响, 而垂直的偏振分量则受分子定向导致电离和复合步骤对称破缺的影响. 在该研究中还发现

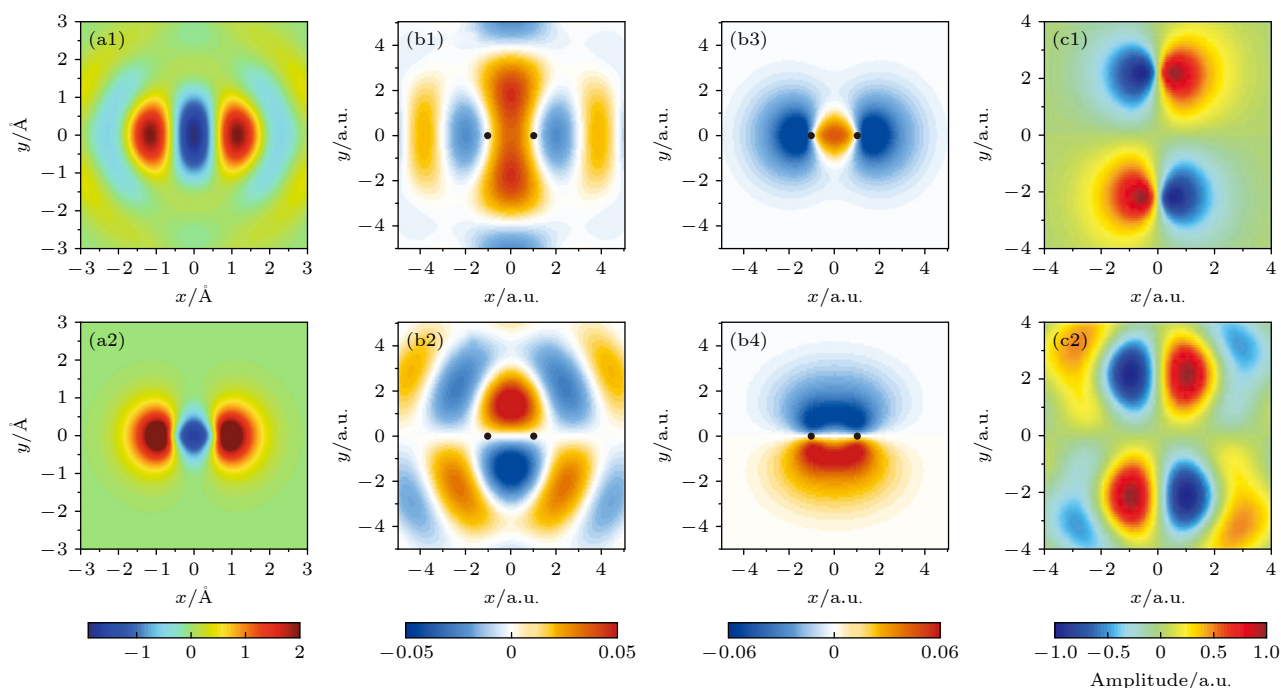


图 11 分子轨道层析成像 (a) N_2 分子的 HOMO 的图像^[183], 分子轴沿水平方向 (a1) 使用层析重建算法从一系列角度下实验 HHS 中得到的轨道波函数图像; (a2) 使用量子化学包计算的 $3\sigma_g$ 轨道波函数图像. (b) N_2 最高的两个分子轨道的重建图像^[192] (b1) 利用复合偶极子的虚部并施加 σ_g 对称性还原的 HOMO; (b2) 利用复合偶极子的实部并施加 π_u 对称性还原的 HOMO-1; (b3), (b4) 分别是用 GAMESS 计算的 Hartree-Fock HOMO 和 HOMO-1. (c) CO_2 中 HOMO 的轨道重建^[193], 分子轴沿垂直方向 (c1) 根据广义层析方法从实验数据中检索的 HOMO 图像; (c2) 用量子化学程序计算出的 CO_2 中 HOMO 的二维投影

Fig. 11. Tomographic imaging of molecular orbitals. (a) Image of HOMO of a N_2 molecule^[183], the molecular axis is horizontal: (a1) Shows the orbital wavefunction image derived from the experimental HHS at a range of angles using the tomographic reconstruction algorithm; (a2) shows the $3\sigma_g$ orbital wavefunction image calculated with a quantum chemistry package. (b) Reconstructed images of the highest two molecular orbitals of N_2 ^[192]: (b1) HOMO is recovered by using the imaginary part of the recombination dipole and imposing σ_g -symmetry; (b2) HOMO-1 is recovered by using the real part of the recombination dipole and imposing π_u -symmetry; (b3), (b4) Hartree-Fock HOMO and HOMO-1 calculated with GAMESS, respectively. (c) HOMO reconstruction of CO_2 ^[193], the molecular axis is vertical: (c1) HOMO image retrieved from the experimental data following the generalized tomographic procedure; (c2) bidimensional projection of the HOMO of CO_2 calculated with a quantum chemistry program.

第 24 次谐波强度随电离角的变化是由电离时的初速度而不是瞬时场强决定, 反映出隧穿电离的非绝热性质^[52]. 2021 年, Huang 等^[201] 在定向 CO_2 分子中开展了 HHS 和太赫兹 (THz) 波联合测量实验^[202], 将谐波强度与伴随发射的 THz 波^[203,204] 相关联. 由于 THz 产生时定向角 θ 与双色场相位延迟 ϕ 解耦, 经过优化的 THz 产率只随 ϕ 稳定振荡变化, 而与定向角 θ 无关, 故可作为高次谐波相位精确测量的相位参考. 实验从 HHS 中观测到不同分子轨道的参与: 测量到的偶次谐波产率可表示为不同定向分子的相干辐射之和, 并通过分析谐波发生时的电离相位、漂移相位和重组相位, 确定了三个贡献通道 (HOMO, HOMO-1 和 HOMO-2) 之间的相对相位差. 不同轨道的拟合幅值可以用来重建空穴动力学, 表明双色场可以控制空穴和连续电子波包的相干演化. 2022 年, Shu 等^[205] 对不同激光强度下

定向 CO_2 分子的 HHS 进行了测量, 观察到谐波光谱中存在两种极小结构. 其中位于光谱低能部分的极小结构不因激光强度变化而变动, 而位于高能部分的极小结构随着激光强度的增加向高能方向移动. 结合含时 Hartree-Fock (TDHF) 理论分析, 证明以 HOMO-2 和 HOMO-3 为代表的分子深层轨道间激光驱动耦合效应发挥着重要作用, 这意味着从 HHS 中获取更深层次分子轨道信息成为可能.

3.2 光电离时间延迟

阿秒激光的出现为研究基本物理问题提供了可能. 例如, 原子分子光电离过程是否需要时间? 如果需要, 该如何对时间进行实验获取? 物质波在通过势垒时隧穿时间^[206,207] 是否可以测量? 对这些问题的研究不仅能够直接推动阿秒技术的进步, 而且极大地加深了人们对量子力学基本概念的理解.

2012 年, Dahlström 等^[208] 比较了三种 pump-probe 方案 (图 12). 图 12(a) 给出了传统 pump-probe 方案, 从不同延迟 probe 脉冲下的重复实验^[209,210] 中实时提取出关于系统无场传播的时间信息. 在实验上, 最初被用于表征阿秒脉冲的阿秒条纹 (attosecond streaking) 技术 (图 12(b))^[102,211,212] 和双光子跃迁干涉阿秒拍重建 (reconstruction of attosecond beating by interference of two photon transition, RABBIT)(图 12(c))^[213–215], 被用于测量各种原子分子中的超快光电离动力学.

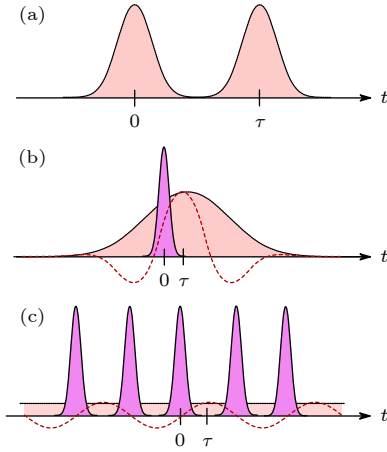


图 12 Pump-probe 方案^[208] (紫色区域表示阿秒 XUV 脉冲包络, 红色区域表示一个 probe 激光脉冲, 红色虚线是 probe 脉冲对应的电场) (a) 传统 pump-probe 方案, 从不同延迟 probe 脉冲下的重复实验^[209,210] 中实时提取出关于系统无场传播的时间信息; (b) SAP 和少周期 IR 场的 pump-probe 实验; (c) APT 和单色 IR 场的 pump-probe 实验

Fig. 12. Pump-probe schemes^[208] (The purple area represents the attosecond XUV pulse envelope and the red area represents the one of the probing laser pulses, while the dotted red lines indicate the corresponding E -field): (a) Traditional pump-probe experiment, the temporal information about the field-free propagation of the system, can then be extracted in real time by repeating the experiment systematically for different delays of the probe pulse^[209,210]; (b) simultaneous pump-probe experiment between a SAP and a few-cycle IR field; (c) simultaneous pump-probe experiment between an APT and a monochromatic IR field.

3.2.1 阿秒条纹技术应用

2010 年, Schultze 等^[216] 利用阿秒条纹方法对 Ne 原子 2s 和 2p 轨道光电离相对时间延迟进行了测量. 实验发现 2s 电子波包先于 2p 电子形成, 两个轨道光电离相对延迟为 (21 ± 5) as. 在阿秒条纹实验中, 若光电离发生在吸收 XUV 光子的瞬间, 电子动量可以表示为

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 - \mathbf{A}_{\text{probe}}(t_0), \quad (9)$$

其中, $\mathbf{p}_0 = \sqrt{2(\omega_{\text{xuv}} - I_p)}$ 表示电离后的初始动量, $\mathbf{A}_{\text{probe}}(t_0)$ 为电离时刻 t_0 时的 probe 光场的矢势. 若存在时间延迟 τ_s , 探测到的电子动量表示为

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 - \mathbf{A}_{\text{probe}}(t_0 + \tau_s). \quad (10)$$

通过改变 pump 脉冲与 probe 脉冲延迟, 在 probe 脉冲偏振方向测量得到以时间延迟为变量的光电子动量谱直接对应 $\bar{\mathbf{A}}_z^{\text{probe}}(t_0 + \tau_s)$. 将该结果与 $\mathbf{A}_z^{\text{probe}}(t_0)$ 对比能够得到的时间移动就是光电离相对延迟 τ_s (图 13(a)). 该时间延迟中包含阿秒条纹实验中 XUV 脉冲和 IR 条纹场的贡献^[217–220], 可以分解为^[211]

$$\tau_s = \tau_{\text{EWS}}^{\text{C}} + \tau_{\text{CLC}}, \quad (11)$$

其中, $\tau_{\text{EWS}}^{\text{C}}$ 是在长程库仑势中的 Eisenbud-Wigner-Smith(EWS) 延迟, 简称为维格纳延迟 (Wigner delay)^[221,222], τ_{CLC} 为库伦-激光耦合时移^[211]. 后来, Isinger 等^[223] 利用 RABBIT 技术以更高的时间分辨对 2s-2p 光电离相对时间延迟进行测量, 得到的能量依赖的时间延迟与 Schultze 等^[216] 研究结果存在差异. 他们认为电子关联导致的 shake-up 过程^[224–226] 的贡献是造成差异的主要原因, 基于该过程的相关理论计算结果与实验符合.

He 原子在吸收 XUV 光子的单电离过程可以分为直接电离和 shake-up 电离两种形式, 并在光电子能谱上呈现出两条明显的条纹 (图 13(b)), 可以分别被用于提取直接电离时间延迟 τ_d 和 shake-up 电离时间延迟 τ_{su} . 2017 年, Osslander 等^[227] 首次利用阿秒条纹技术在 He 原子体系中观测到电子关联对电子动力学的影响. 实验结果表明, 两种电离路径时间延迟在 XUV 光子能量为 93.9, 97.2, 108.2, 113.0 eV 下, 差值 $\Delta\tau = \tau_{\text{su}} - \tau_d$ 分别为 -12.6, -10.6, -5.0, -4.9 as, 凸显出光电离时间延迟对光子能量的依赖. 理论分析显示直接电离时间延迟 τ_d 完全来源于 EWS 延迟和库伦-激光耦合时移, 而被单独提取出的 shake-up 电离时间延迟 τ_{su} 可以分解为

$$\tau_{\text{su}} = \tau_{\text{EWS}}^{\text{C}} + \tau_{\text{CLC}} + \tau_{\text{e-e}}, \quad (12)$$

其中, 相关性诱导时移 $\tau_{\text{e-e}} = \frac{1}{\omega_{\text{IR}}} \tan^{-1} \left(d_{\text{eff}} \frac{\omega_{\text{IR}}}{p_0} \right)$ 来源于 IR 场中发射电子和剩余电子间的相互作用. d_{eff} 为离子处于 shake-up 态的有效偶极矩, p_0 为初始动量. 由此可见, 相关性诱导时移 $\tau_{\text{e-e}}$ 与 IR 场振幅无关. 然而, 该方法提取 shake-up 电离时间延迟

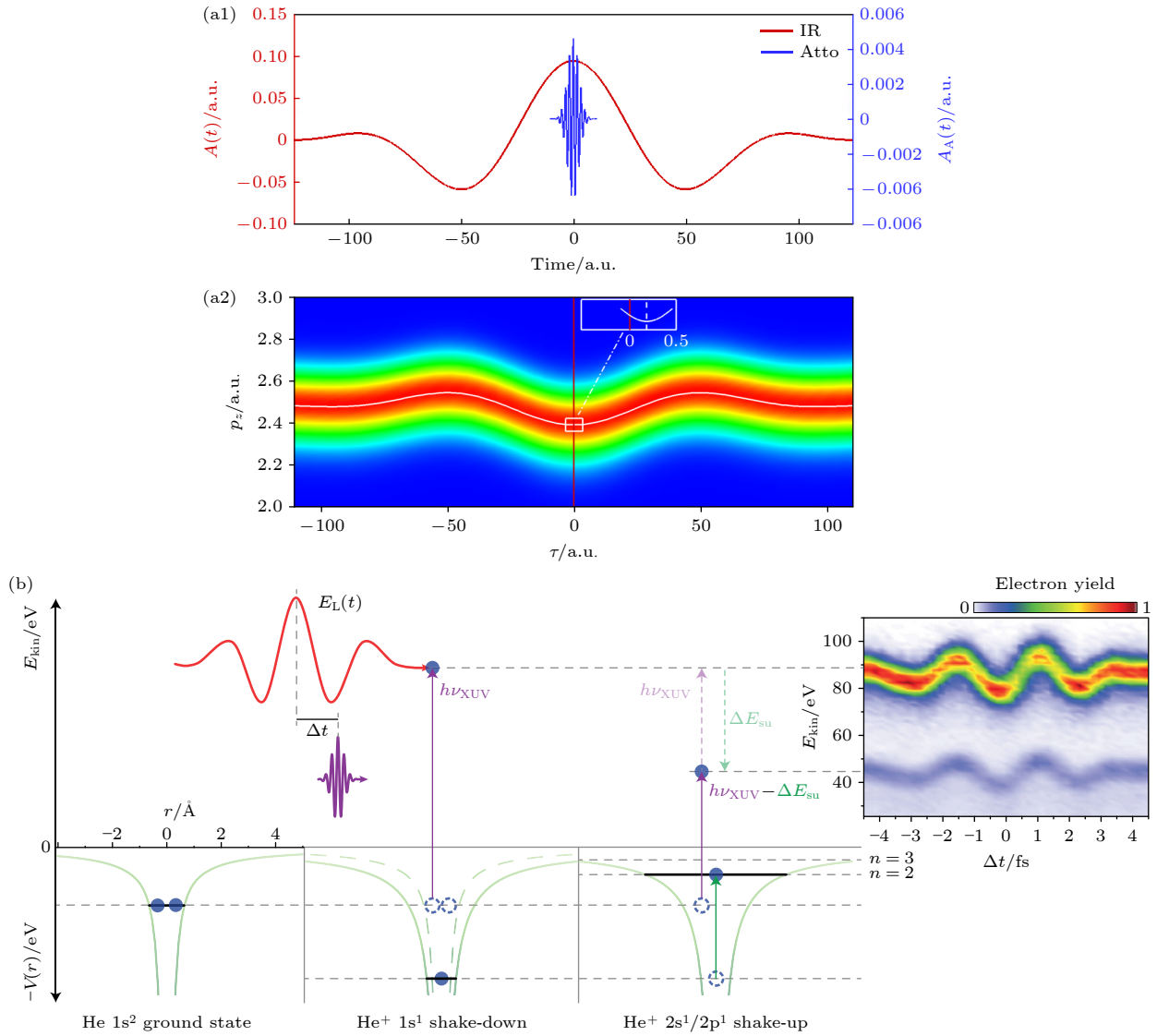


图 13 (a) 提取光电离时间延迟的阿秒条纹的典型图像^[3] (a1) 阿秒脉冲 (蓝线) 和条纹 IR 脉冲的矢势 (红线); (a2) 平行于激光偏振的电子动量分布 p_z 随两个脉冲之间时间延迟 τ 的变化 (中央的白色曲线代表瞬时动量分布 \bar{p}_z , 插图展示了 \bar{p}_z 和 IR 矢势间峰值的差异, 其为条纹时间延迟 τ_s). (b) He 原子的阿秒条纹实验^[227], 左侧表示结合能为 24.6 eV 的 He 原子基态; 中间表示 $\text{He}^+ 1s^1$ (shake-down) 态离子势, 由于一个电子被电离, 剩余的电子会重新分布并占据更紧密的束缚态; 右侧表示 $\text{He}^+ 2s^1/2p^1$ (shake-up) 态离子势, 一个电子出射, 剩余电子被激发到一系列 shake-up 态 n (插图表示 He 原子单电离阿秒条纹图像)

Fig. 13. (a) Typical configurations of the attosecond streaking for extraction of the photoionization time delay^[3]: (a1) The vector potential of the attosecond pulse (blue line) and the streaking IR pulse (red line); (a2) electron momentum distribution parallel to the laser polarization p_z as a function of the time delay τ between the two pulses, where the central white curve stands for the first moment of the momentum distribution \bar{p}_z . The insert shows the difference between the peaks of the \bar{p}_z and the IR vector potential is the streaking time delay τ_s . (b) Attosecond streaking spectroscopy of helium^[227]: Left panel is the helium ground state with a binding energy of 24.6 eV; the middle panel represents the ion potential of the $\text{He}^+ 1s^1$ (shake-down) state (The ionic potential rearranges as result of an electron loss, and the remaining electron occupies a more tightly bound state); the right panel represents the ion potential of $\text{He}^+ 2s^1/2p^1$ (shake-up) state, and the electron emission can be accompanied by the excitation of the remaining electron into one out of a series of shake-up states n (The inset shows the single ionization attosecond streaking image of helium).

τ_{su} 依赖于对 He 原子精确的理论描述, 无法推广应用到其他复杂的体系中。

3.2.2 RABBIT 技术应用

与阿秒条纹方法利用 SAP 和强 IR 场结合实现 pump-probe 过程不同, RABBIT 技术在实验上

采用 APT 和弱 IR 场耦合锁相装置。Klunder 等^[215] 于 2011 年利用该方法在 32—42 eV 光子能量区间测量了 Ar 原子 3s 和 3p 壳层单光电离的相对时间延迟, 分别约为 140 as (34 eV 光子能量) 和 -20 as (37 eV, 40 eV 光子能量), 具有明显的光子能量依赖性

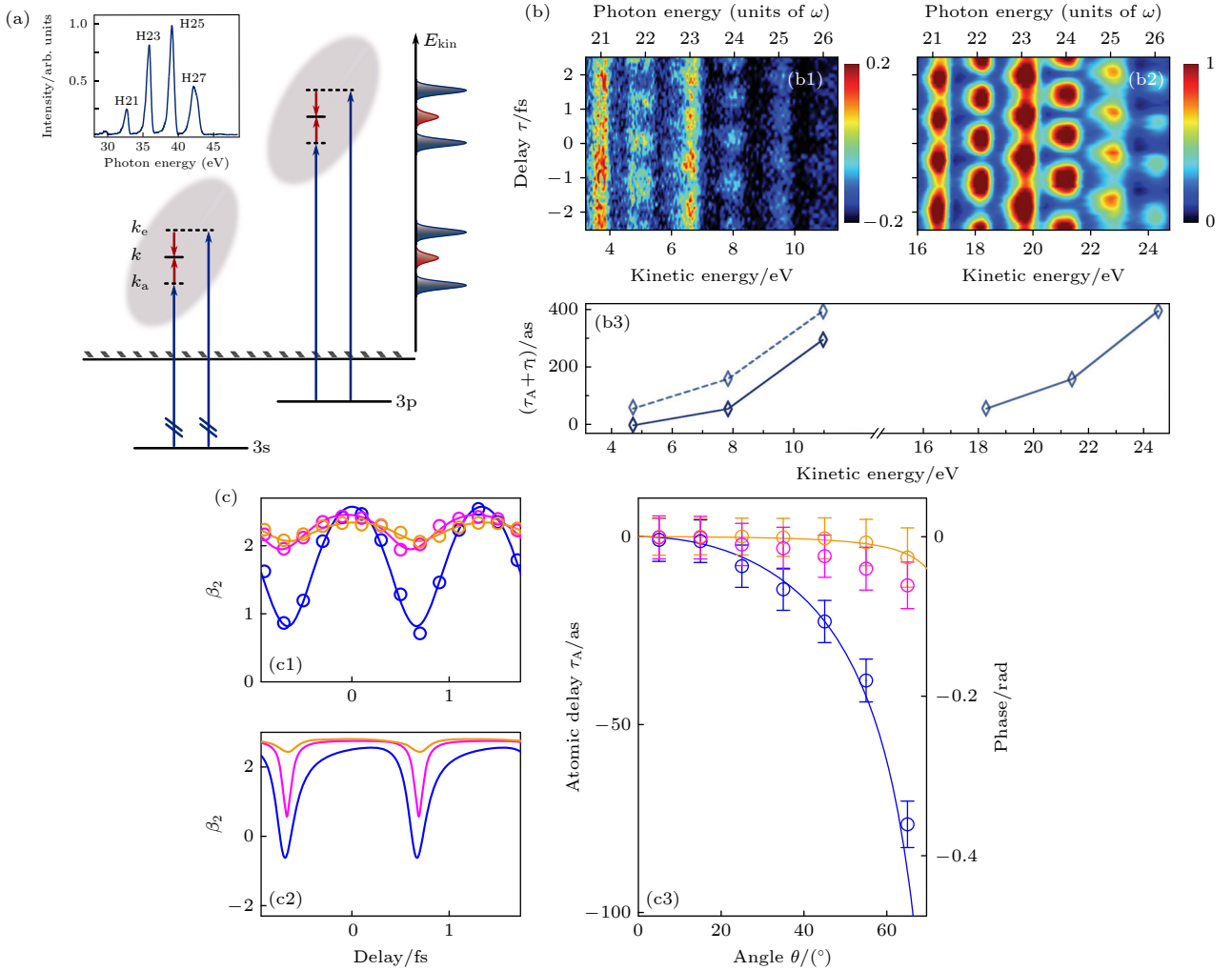


图 14 (a), (b) Ar 的 3s 和 3p 壳层相对电离时间延迟的测量^[215] (a) RABBIT 原理示意图; (b1), (b2) 分别为 3s 壳层和 3p 壳层释放的电子能谱随脉冲时间延迟的变化; (b3) 修正 Cr 滤波器群延迟后的 3p 壳层延迟 (虚线) 与 3s 壳层延迟的对比. (c) Ar 光电离时间延迟对电子出射角度的依赖和光电子角分布的延迟依赖的测量^[229] (c1), (c2) 分别为实验和理论中不对称参数 β_2 随延迟的变化; (c3) 实验 (圆圈) 和理论 (实线) 中原子延迟的角依赖关系 (不同的边带表示为 14ω (蓝色), 20ω (品红色) 和 22ω (黄色))

Fig. 14. (a), (b) Measurement of relative ionization time delay of 3s and 3p shells of Ar^[215]: (a) Schematic diagram of RABBIT principle; (b1), (b2) energy spectra as a function of pulse time delay from electrons liberated from the 3s shell and the 3p shell, respectively; (b3) after correcting the Cr filter group delay, comparison of the 3p shell delay (dashed line) versus the 3s shell delay. (c) The electron emission angular dependence of the photoionization time delay and the delay dependence of the photo-electron angular distribution are measured in Ar^[229]: (c1), (c2) Experimental and theoretical variation of the asymmetric parameters β_2 as a function of delay; (c3) experimental (circles) and theoretical (solid curves) angle dependence of the atomic delay (Different sidebands are indicated as 14ω (blue), 20ω (magenta) and 22ω (yellow)).

(图 14(b)). 在 RABBIT 技术中, 弱 IR 飞秒脉冲不能诱发原子的多光子电离, 连续态电子是通过 APT 引发原子的单光子电离过程产生, 而谐波光子诱导的电离过程却可以伴随着不同数量 IR 光子的吸收和发射 (图 14(a)). 因此, 在光电子能谱中来自不同量子路径的末态能量相同的电子导致了一系列边带的出现. 当高次谐波与 IR 脉冲间的延迟 τ 改变时, 给定壳层的边带信号将被调制^[208,213,215]:

$$S_{2q} = \alpha + \beta \cos[2\omega\tau - \Delta\phi_{2q} - \Delta\theta_{2q}], \quad (13)$$

其中, ω 为驱动 (IR) 脉冲频率, α 和 β 是两个与延迟 τ 无关的常数^[213]. $\Delta\theta_{2q}$ 表示由双光子电离过程引起的原子延迟. $\Delta\phi_{2q} = \phi_{2q+1} - \phi_{2q-1}$ 是相邻谐波 $(2q+1)\omega$ 和 $(2q-1)\omega$ 间的相位差. 在 Klünder 等^[215] 工作中,

$$\Delta\theta_{2q} = \tau_{\text{EWS}}^C + \tau_{\text{cc}}, \quad (14)$$

$\Delta\phi_{2q}$ 可通过同一实验中的 3s 和 3p 壳层光电离的测量结果消除. 而理论分析表明 $\Delta\theta_{2q}$ 中除了 EWS 延迟 τ_{EWS}^C 外, 还包含一部分电子在 IR 场和离子场

中运动产生的固有连续-连续延迟 τ_{cc} . Palatchi 等^[228]于 2014 年利用类似的方法将 He 原子的 RABBIT 延迟 $\tau_R = \Delta\phi_{2q} + \Delta\theta_{2q}$ 作为参考消除了来自 XUV 群延迟的阿秒啁啾 $\Delta\phi_{2q}$, 测量得到了 Ne, Ar 和 Kr 的相对 (He) 原子延迟 $\Delta\theta_{He}$. 虽然该方法无法实现绝对时间延迟差的测量, 但能够通过实验延迟差作为 XUV 光子能量的函数研究共振效应对原子延迟 $\Delta\theta_{He}$ 的影响.

2019 年, Busto 等^[229]将法诺倾向规则 (Fano's propensity rule)^[230]推广到 Ar 原子的 RABBIT 实验分析, 解释了光电离时间延迟的角度依赖性和光电子角分布的延迟依赖性 (图 14(c)). 在 RABBIT 技术原理中, 连续态电子吸收和受激发射一个 IR 光子的路径发生量子干涉形成一系列边带信号. 法诺倾向规则指出由于离心势能随角动量增加而增加, 因此电子角动量增加的路径更受青睐. 这种吸收和发射间的不对称性能够导致不完全的量子干涉, 直接影响 RABBIT 技术测量的边带信号调制谱. 值得一提的是, 在光电离时间延迟的角度依赖性方面实验结果与理论模拟也取得了良好的一致性 (图 14(c3)). 2022 年, Peschel 等^[231]通过对光电子的多通道分析扩展了角度分辨的 RABBIT 技术, 他们在 Ne 原子中实现了对单光子电离动力学的角动量通道分辨研究. 该方法有望推广应用于更复杂的原子系统, 能够实现角动量通道分辨的完整电离动力学重建.

3.3 阿秒电荷迁移

分子价电子轨道的排布在决定化学反应的结果中发挥着关键的作用, 追踪化学反应中电子密度的空间再分布^[232]一直是重要的科学目标之一^[13]. 2010 年, Sansone 等^[233]在 H_2 的 pump-probe 电离解离的碎片动能谱中观测到分子内由电荷局域化分布造成的影响. 在该实验中, 电子的时变局域化可以由 probe(IR) 脉冲启动, 这种局域化能够通过与之匹配的分子碎片的动量来确定. 例如, 当脉冲重叠时 (图 15(a1)), pump 脉冲直接激发产生 $2p\sigma_u$ 态, 在 IR 脉冲的影响下跃迁至 $Q_1^1 \sum_u^+(1)$ 双激发态, 而后 Q_1 态自电离到 $1s\sigma_g$ 态, 这一过程能够导致 $2p\sigma_u$ 态与 $1s\sigma_g$ 态解离通道发生干涉. 当脉冲延迟 6 fs 左右时 (图 15(a2)), IR 脉冲诱导解离波包在 $2p\sigma_u$ 态和 $1s\sigma_g$ 态间转移, 呈现出与脉冲重叠时

不同的干涉结构. 在解离碎片动能谱随脉冲延迟的变化中呈现出可被区分的干涉结构, 揭示了 fs 时间尺度下电子和核自由度之间的场诱导耦合效应. 2013 年, Neidel 等^[234]利用 IR 脉冲在 N_2 , CO_2 , C_2H_4 分子中诱导中性分子极化, 并通过另一束具有时间延迟的 XUV 脉冲电离的离子产率检测出时变偶极子的振荡行为, 进一步展现了该技术在观测电子密度超快空间变化的巨大应用前景.

理论上, XUV 脉冲对更复杂分子的突然电离会导致由分子结构驱动的电荷重新分布. 这种先于核骨架的任何重新排列的电荷流被称为 CM^[235,236], 可以在小于几飞秒 (纯电子响应) 和几十飞秒 (核与电子运动耦合) 的时间尺度上演化. 2012 年, Belshaw 等^[14]开创性地在芳香族氨基酸中观测到脉冲时间延迟 80 fs 处苯基的内转换过程, 以及脉冲同步时双电荷亚胺离子产率的急剧增加, 认为这些现象是分子内超快 CM 的可能标志. 2014 年, Calegari 等^[15,16]以更高的时间分辨 (0.5 fs) 测量了氨基酸中发生的纯电子动力学行为. 实验中, CM 由脉冲宽度 300 as, 能量 15—35 eV 的 SAP 触发, 由 4 fs 波形控制的 NIR 脉冲对电离解离过程进行探测. 实验发现双电荷亚胺离子产率随脉冲时间延迟呈现出周期为 4.3 fs 振荡变化 (图 15(b)). 振荡在时间尺度上要远快于分子中的核运动, 且不依赖特定的分子构型, 其主要来源是分子中胺官能团周围电荷密度的周期性变化.

除了 pump-probe 测量外, 在基于 HHS 方法的实验结果中也显示出 CM 的特征. Kraus 等^[237]在 2015 年基于 HCCI 分子的奇偶高次谐波以 100 as 时间分辨重建了 CM 的完整量子动力学 (图 15(c)), 实现了对该过程的激光控制. 在他们的工作中, 重建的阳离子的瞬时态布居和相对相位在 800 nm 和 1300 nm 脉冲下的显著差异直接反映了 CM 对电子隧穿位置和激光波长的依赖, 实验还发现了强场驱动电子动力学的非绝热性质. 2019 年, Jia 等^[238]将核运动的影响加入 CM 的量子动力学模拟中, 揭示了原子核导致 CM 的退相干和重相干机制^[239–241]. 2021 年, Folorunso 等^[242]在卤代烃链中理论研究了低频 CM 模式对分子几何和卤素原子序数的依赖, 并提出了利用分子几何和卤化控制分子 CM 的可能. 2022 年, He 等^[243]在基于分子奇偶高次谐波重建 CM 动力学方法的基础上, 将机器学习

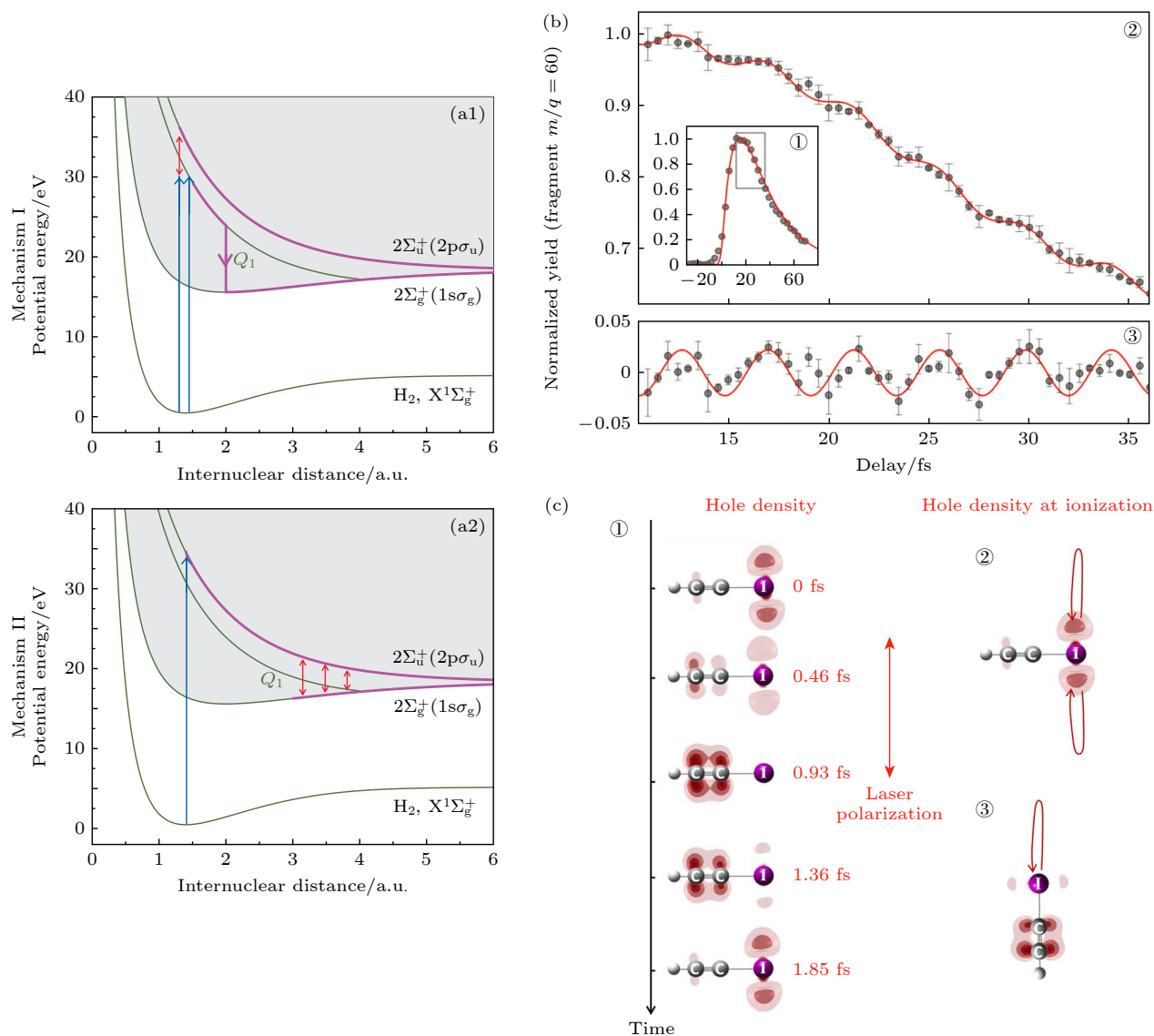


图 15 (a1), (a2) 分别表示 H₂ 在 XUV-IR 作用下不对称电离解离的两种机制^[233], 蓝色和红色箭头分别表示 EUV 脉冲和 IR 脉冲的影响, 紫色线和箭头表示分子固有动力学. (b) 氨基酸中发生的纯电子动力学行为^[15]: ①二价亚胺离子的产量随 pump-probe 延迟的变化; ②位于①中虚线框所示的时间窗口内; ③表示实验数据同①中指数拟合曲线的差值, 红色曲线为频率为 0.234 PHz 的正弦函数. (c) 准无场 CM 的重建^[237]: ①重建的 HCCI 分子电离后随时间变化的电子动力学过程; ②, ③分别为在分子垂直排列和平行排列下, 电离时空穴密度的重建

Fig. 15. (a1), (a2) Represent the two mechanisms of asymmetric ionization dissociation of H₂ under the action of XUV-IR, respectively^[233]. Blue and red arrows indicate the effects of EUV and IR pulses respectively. Purple lines and arrows signify dynamics that is intrinsic to the molecule. (b) Pure electron dynamics occurring in amino acids^[15]: ① Yield of doubly charged immonium ion as a function of pump-probe delay^[15]; ② within the temporal window shown as dotted box in ①; ③ difference between the experimental data and the exponential fitting curve displayed in ①, red curve is a sinusoidal function of frequency 0.234 PHz. (c) Reconstruction of quasi-field-free CM^[237]: ① The reconstructed electron dynamics of HCCI molecule are displayed as a function of time after ionization; ②, ③ the reconstructed hole density at the time of ionization is shown for perpendicular and parallel alignment, respectively.

(machine learning, ML) 算法应用在从谐波信号中提取角度依赖单分子偶极矩的反卷积运算中, 降低了传统实验方案中由于分子定向不完全而造成的动力学信息损失, 成功在 N₂ 和 CO₂ 分子中实现不同固定分子角度下 CM 动力学成像. 该工作表明定向单分子偶极矩信息的提取对提高 CM 动力学

成像的精确度具有重要意义.

3.4 非绝热分子动力学

在分子动力学研究中, 势能面 (potential energy surfaces, PES) 是用来描述分子系统能量作为给定分子几何构型的多维函数. 在 BO 近似下, PES 的

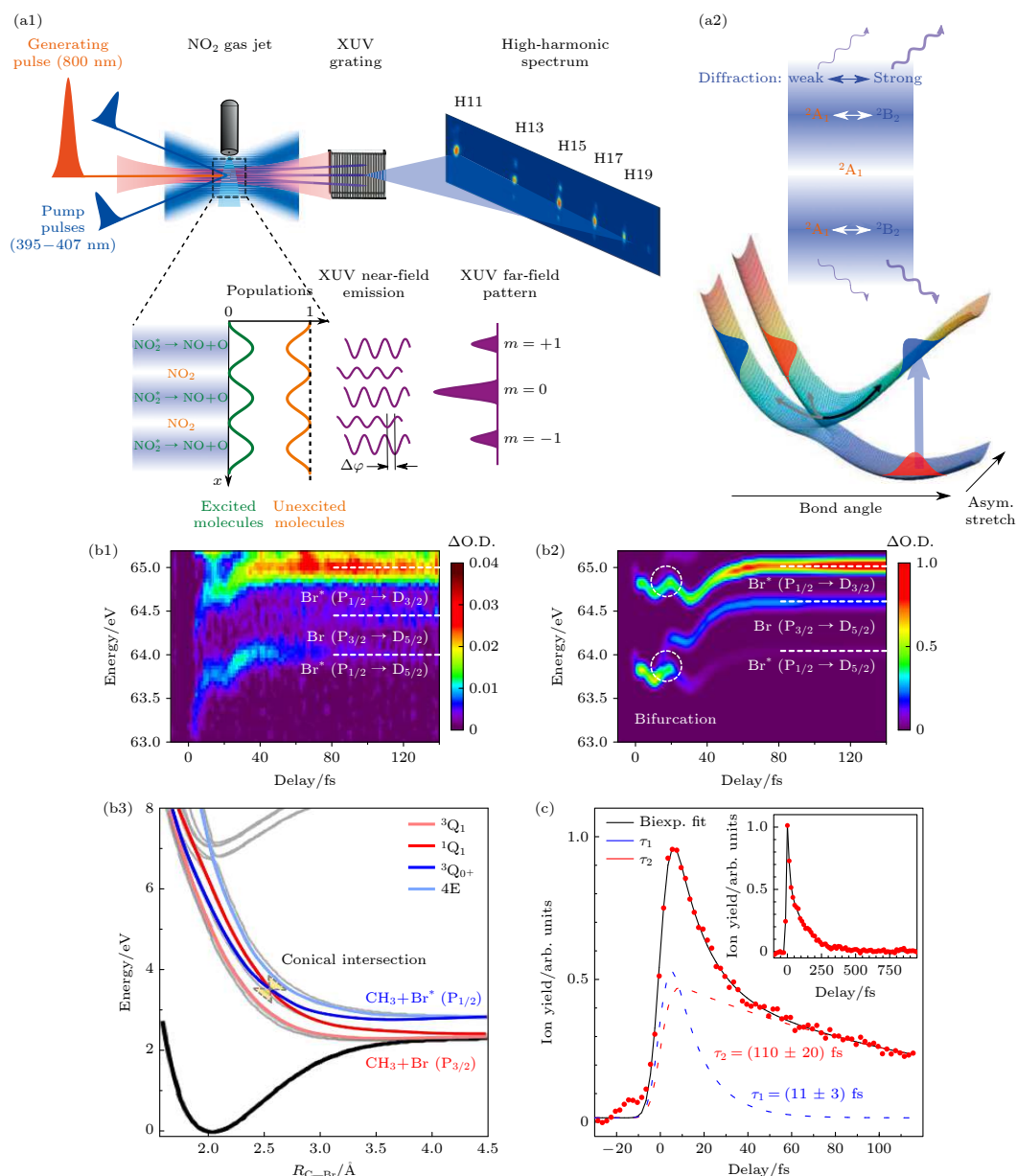


图 16 (a) HHG 瞬态光栅光谱实验装置^[249] (a1) 瞬态光栅实现激发态与非激发态分子布居的空间调制导致谐波在远场产生一阶衍射图像; (a2) 探测分子锥形交叉动力学中电子特性的原理, 激发态 (蓝色波包) 分子有强的衍射图样, 布居转移产生的基态 (红色波包) 分子衍射强度减弱. 上图为瞬态光栅的空间强度结构, 下图表示 NO₂ 最低的两个势能面. (b1) CH₃Br 的中性激发态动力学 ATAS 图像^[258]; (b2) CH₃Br 中性激发态的 ATAS 动力学模拟^[258]; (b3) CH₃Br 的基态、激发态和 Rydberg 态势能曲线, 粗体彩色曲线表示构成激发带的主要能态, 在 ¹Q₁ 和 ³Q₀ 激发态间存在的 CIs 导致产物为 Br 和 Br* 的两个解离路径之间的布局转移^[258]. (c) C₄H₃⁺ 碎片产额随 XUV-VIS/NIR 延迟 (红点) 的变化^[255], 黑线是对实验数据的双指数拟合, 虚线表示两个时间尺度的贡献; 插图显示了 C₄H₃⁺ 的大范围 pump-probe 扫描

Fig. 16. (a) Experimental setup for HHG transient grating spectroscopy^[249]: (a1) A first-order diffraction image of harmonics in the far field, caused by the spatial modulation of excited and unexcited molecular populations realized by transient gratings; (a2) principles for probing the electronic character of the molecule during the conical intersection dynamics, molecules in the excited state (indicated by blue wave packets) have a strong diffraction pattern, and the diffraction intensity of the ground state (indicated by red wave packets) generated by population transfer is decreased. The top illustrates the spatial intensity structure of the transient grating, and the bottom shows schematically the lowest two potential energy surfaces of NO₂. (b1) ATAS image of the neutral excited state dynamics in CH₃Br^[258]; (b2) simulated ATAS dynamics for neutral excited states in CH₃Br^[258]; (b3) different potential energy curves for CH₃Br, the bold color curves represent the primary states that compose the excited state band, CIs exist between the ¹Q₁ and ³Q₀ excited states that can lead to population transfer between the two dissociation paths with products Br and Br*^[258]. (c) C₄H₃⁺ fragment yield as a function of the XUV-VIS/NIR delay (red dots)^[255], the bold black line is a biexponential fit to the data, and the dashed lines represent the contributions from the two timescales. The inset displays a long range pump-probe scan of C₄H₃⁺.

形状通常是通过求解 TDSE 得到: 由于电子运动和核运动的时间尺度差异巨大, 在求解 TDSE 时两种运动被分开考虑. 然而, 不同分子构型异质性的存在导致了锥形交叉 (conical intersections, CIs) 的出现, 在这些 PES 交叉点附近 BO 近似被认为是失效的^[5,244]. 当分子波包在传播过程中遭遇 CIs 时, 会产生在两个势能面上相干传播的叠加现象. 早期利用飞秒时间质谱技术对光诱导 DNA 碱基对无辐射衰变的研究^[245] 和利用超高分辨光谱观测技术对视紫红质异构化中 CIs 动力学研究^[246] 都发现了这种非绝热耦合^[247,248] 对复杂分子反应路径选择的重要影响.

近十年来, 基于 HHG 的阿秒脉冲光源的发展使得以更高的时间分辨率观测 CIs 附近的电子动力学成为可能. 2011 年, Wörner 等^[249] 报道了基于瞬态光栅 (transient grating, TG)^[250,251] 产生的 HHS 分析结果, 实现了在 200 fs 内对 NO₂ 分子两个激发态间布居转移的追踪 (图 16(a)). 对绝热和非绝热布居导致的高次谐波干涉的实验结果揭示了 TG 技术结合 HHS 分析对 CIs 附近快速穿越行为的编码探测潜力. 2012 年, Ruf 等^[252] 在改变 pump 脉冲强度、中心波长和温度等条件下重复了 Wörner 等^[249] 的实验. 实验结果表明谐波衍射的振荡结构在时间测量上具有鲁棒性. 该研究强调了 TG 中编码的主要信息是分子在第一激发非绝热态上的振动, 进一步拓展了 TG 技术探测 CIs 附近分子动力学的方法.

利用 pump-probe 方案也能对分子中电子运动和核运动的剧烈耦合行为进行研究. 尤其是在对复杂分子的研究中, 由于 XUV 脉冲固有的宽谱特性和复杂分子中 PES 的密集交叉, 从时间分辨的质谱方法中提取目标分子耦合动力学信息需要实验与理论的紧密结合^[253]. 2017 年, Galbraith 等^[254,255] 利用多组态含时 Hartree (multi-configuration time-dependent Hartree, MCTDH) 方法详细分析了 C₆H₆ 分子光电离解离后 C₄H₃⁺ 碎片产额对脉冲延迟的依赖 (图 16(c)). 实验得到从 \tilde{E} 态布居通过 $\tilde{E} \rightarrow \tilde{D}$ CI 和从 \tilde{D} 态布居通过 $\tilde{D} \rightarrow \tilde{B}$ CI 的衰变时间分别为 $\tau_1 = (11 \pm 3)$ fs 和 $\tau_2 = (110 \pm 20)$ fs, 并指出在 $\tilde{E} \rightarrow \tilde{D}$ 内转换过程的初期, 存在 CM 纯电子动力学. 2019 年, Corrales 等^[256] 利用 pump-probe 时间延迟相关的 CH₃I 分子库仑爆炸提取 CIs 信息的方法. 他们以 probe 脉冲诱导的“动态库仑爆炸”

CH₃⁺ 碎片总动能释放 (kinetic energy release, KER) 为脉冲时间延迟函数并从中提取出 CIs 的信息. 2021 年, Boyer 等^[257] 基于 pump-probe 开展了多环芳烃解离产物 C_nH_x⁺ 基团离子产额的延迟时间依赖测量, 对多环芳烃的 CIs 非绝热动力学和振动弛豫动力学开展了研究. 研究结果表明振动弛豫机制的时间尺度随多环芳烃的尺寸增大而减小, 意味着在小的多环芳烃中, 波包在特定振动模式中布居时间更长, 具有更持久的相干性.

另一种观测分子非绝热动力学的方法为阿秒瞬态吸收谱 (attosecond transient absorption spectroscopy, ATAS). 在这种全光学实验方案中, 目标分子的电子状态变化反映在延迟依赖的 pump 诱导吸收光子变化的测量中. 2019 年, Timmers 等^[258] 在 CH₃Br 分子中采用 ATAS 方法研究了分子中性解离过程中的非绝热动力学 (图 16(b)). 他们利用 pump(NIR) 脉冲强场制备了中性激发态电子波包, 并利用调谐到 Br 的 M_{4,5} 边的 SAP 作为 probe 脉冲. 实验发现 ATAS 中约 16 fs 时间延迟处分子吸收特征的分裂来自部分 ³Q₀⁺ 态波包通过 CIs 非绝热转移到 ¹Q₁ 态. 2020 年, Chang 等^[259] 也在烷基碘化物的 ATAS 中观测到 CIs 引起的吸收特征分裂现象. 该实验利用 pump(UV) 脉冲将分子激发到能够发生 CIs 的激发态, 以此研究了 *i*-C₃H₇I 和 *t*-C₃H₇I 分子在吸收特征分裂附近的差异, 以及各自 I 和 I^{*} 对应解离通道吸收特征的强度差别. 2021 年, Chang 等^[260] 又利用 ATAS 开展了 CH₃I 中 CIs 非绝热动力学研究. 得益于 pump(UV) 的超短脉宽 (约为 20 fs), 实现了脉冲辅助解离过程中快速解析 CH₃I 的 CIs 动力学过程, 该实验成功观测到分子基态中发射相干振动波包, 得到波包分岔时间为 (15 ± 4) fs. 该值与模拟 CH₃I 瞬态过程的最少开关表面跳跃 (fewest-switches surface hopping, FSSH)^[261] 分子动力学计算估计的时间 (13 fs) 基本一致^[262]. 同时, 测量得到分子基态波包振动频率 ($\omega = (538 \pm 7)$ cm⁻¹) 也与早期工作测量结果相符合. 2022 年, Chang 等^[263] 又在 CH₃I, C₂H₅I, *i*-C₃H₇I, *t*-C₄H₉I 中开展了类似的实验, 分别测量了不同烷基碘化物 (*R*-I, *R* = C_nH_m) 的波包分岔时间, 揭示了 C-I 键拉伸和 CCI 弯曲的振动现象. 大量相关研究表明高时间分辨 ATAS 在分子超快 CIs 动力学研究和相干核运动研究方面具有巨大的优势.

4 总结与展望

过去 20 年的时间里, 阿秒科学显示出其在追踪和控制电子动力学方面的巨大潜力. 但是受到阿秒光源低通量的限制, 目前的实验应用大多还是采用 XUV 脉冲和 IR 脉冲的 pump-probe 方案, 理想的全阿秒 pump-probe 实验有赖于高通量阿秒光源的进一步发展. 另一方面, 阿秒物理中的绝大多数实验对超快动力学的探测和重建都依赖于高精度的理论计算, 然而精确的理论描述只能在简单的原子分子系统中实现, 对更复杂系统的描述依赖理论与方法的进一步发展. 在可预期的未来, 高重频阿秒光源的普及也将进一步推动分子中符合谱学实验的发展; 另外能量扩展到 1 keV 光子能量的 SAP 的产生将使得阿秒时间分辨率和原子空间分辨率的研究成为可能.

参考文献

- [1] 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
- [2] Ferray M, L'Huillier A, Li X F, Lompre L A, Mainfray G, Manus C 1988 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **21** L31
- [3] Peng L Y, Jiang W C, Geng J W, Xiong W H, Gong Q 2015 *Phys. Rep.* **575** 1
- [4] Pupeza I, Zhang C, Högnér M, Ye J 2021 *Nat. Photonics* **15** 175
- [5] Chini M, Beetar J E, Gholam-Mirzaei S 2022 *Prog. Opt.* **67** 125
- [6] Krausz F, Ivanov M 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 163
- [7] Nisoli M, Sansone G 2009 *Prog. Quantum Electron.* **33** 17
- [8] Chini M, Zhao K, Chang Z 2014 *Nat. Photonics* **8** 178
- [9] Gallmann L, Jordan I, Wörner H J, Castiglioni L, Hengsberger M, Osterwalder J, Arrell C A, Chergui M, Liberatore E, Rothlisberger U, Keller U 2017 *Struct. Dyn.* **4** 061502
- [10] Deshmukh P C, Banerjee S 2021 *Int. Rev. Phys. Chem.* **40** 127
- [11] Kheifets A S 2023 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **56** 022001
- [12] Calegari F, Trabattoni A, Palacios A, Ayuso D, Castrovilli M C, Greenwood J B, Decleva P, Martín F, Nisoli M 2016 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **49** 142001
- [13] Wörner H J, Arrell C A, Banerji N, et al. 2017 *Struct. Dyn.* **4** 061508
- [14] Belshaw L, Calegari F, Duffy M J, Trabattoni A, Poletto L, Nisoli M, Greenwood J B 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 3751
- [15] Calegari F, Ayuso D, Trabattoni A, et al. 2014 *Science* **346** 336
- [16] Calegari F, Ayuso D, Trabattoni A, Belshaw L, De Camillis S, Frassetto F, Poletto L, Palacios A, Decleva P, Greenwood J B, Martin F, Nisoli M 2015 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **21** 1
- [17] Tehlar A, von Conta A, Arasaki Y, Takatsuka K, Wörner H J 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 034307
- [18] Schnappinger T, de Vivie-Riedle R 2021 *J. Chem. Phys.* **154** 134306
- [19] Maiman T H 1969 *Essent. Lasers* **5** 134
- [20] Hargrove L E, Fork R L, Pollack M A 1964 *Appl. Phys. Lett.* **5** 4
- [21] Mocker H W, Collins R J 1965 *Appl. Phys. Lett.* **7** 270
- [22] Ippen E P, Shank C V, Dienes A 1972 *Appl. Phys. Lett.* **21** 348
- [23] Sutter D H, Steinmeyer G, Gallmann L, Matuschek N, Morier-Genoud F, Keller U, Scheuer V, Angelow G, Tschudi T 1999 *Opt. Lett.* **24** 631
- [24] Wirth A, Hassan M Th, Grguraš I, Gagnon J, Moulet A, Luu T T, Pabst S, Santra R, Alahmed Z A, Azzeer A M, Yakovlev V S, Pervak V, Krausz F, Goulielmakis E 2011 *Science* **334** 195
- [25] Hassan M Th, Wirth A, Grguraš I, Moulet A, Luu T T, Gagnon J, Pervak V, Goulielmakis E 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 111301
- [26] Silva F, Alonso B, Holgado W, Romero R, Román J S, Jarque E C, Koop H, Pervak V, Crespo H, Sola Í J 2018 *Opt. Lett.* **43** 337
- [27] Hassan M Th, 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
- [28] Calegari F, Sansone G, Stagira S, Vozzi C, Nisoli M 2016 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **49** 062001
- [29] Howard A J, Cheng C, Forbes R, McCracken G A, Mills W H, Makhija V, Spanner M, Weinacht T, Bucksbaum P H 2021 *Phys. Rev. A* **103** 043120
- [30] Chen M C, Arpin P, Popmintchev T, Gerrity M, Zhang B, Seaberg M, Popmintchev D, Murnane M M, Kapteyn H C 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 173901
- [31] Popmintchev T, Chen M C, Bahabad A, Gerrity M, Sidorenko P, Cohen O, Christov I P, Murnane M M, Kapteyn H C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 10516
- [32] Li X F, L'Huillier A, Ferray M, Lompre L A, Mainfray G 1989 *Phys. Rev. A* **39** 5751
- [33] Macklin J J, Kmetec J D, Gordon C L 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 766
- [34] L'Huillier A, Balcou P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 774
- [35] Popmintchev T, Chen M C, Arpin P, Murnane M M, Kapteyn H C 2010 *Nat. Photonics* **4** 822
- [36] Yu X, Wang N, Lei J T, Shao J X, Morishita T, Zhao S F, Najjari B, Ma X W, Zhang S F 2022 *Phys. Rev. A* **106** 023114
- [37] Eberly J H, Su Q, Javanainen J 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 881
- [38] Schafer K J, Yang B, DiMauro L F, Kulander K C 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1599
- [39] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [40] Arnold C L, Isinger M, Busto D, Guénot D, Nandi S, Zhong S, Dahlström J M, Gisselbrecht M, L'Huillier A 2018 *Photoniques* 28
- [41] Gallagher T F 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2304
- [42] Krause J L, Schafer K J, Kulander K C 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3535
- [43] Papadogiannis N A, Witzel B, Kalpouzos C, Charalambidis D 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4289
- [44] Shan B, Chang Z 2001 *Phys. Rev. A* **65** 011804
- [45] Lai C J, Cirmi G, Hong K H, Moses J, Huang S W, Granados E, Keathley P, Bhardwaj S, Kärtner F X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 073901

- [46] Shiner A D, Trallero-Herrero C, Kajumba N, Bandulet H C, Comtois D, Légaré F, Giguère M, Kieffer J C, Corkum P B, Villeneuve D M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 073902
- [47] Eichmann H, Egbert A, Nolte S, Momma C, Wellegehausen B, Becker W, Long S, McIver J K 1995 *Phys. Rev. A* **51** R3414
- [48] Weihe F A, Dutta S K, Korn G, Du D, Bucksbaum P H, Shkolnikov P L 1995 *Phys. Rev. A* **51** R3433
- [49] Strelkov V V, Gonoskov A A, Gonoskov I A, Ryabikin M Yu 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 043902
- [50] Fleischer A, Kfir O, Diskin T, Sidorenko P, Cohen O 2014 *Nat. Photonics* **8** 543
- [51] Kfir O, Grychtol P, Turgut E, Knut R, Zusin D, Popmintchev D, Popmintchev T, Nembach H, Shaw J M, Fleischer A, Kapteyn H, Murnane M, Cohen O 2015 *Nat. Photonics* **9** 99
- [52] Lewenstein M, Balcou Ph, Ivanov M Yu, L' Huillier A, Corkum P B 1994 *Phys. Rev. A* **49** 2117
- [53] Amini K, Biegert J, Calegari F, et al. 2019 *Rep. Prog. Phys.* **82** 116001
- [54] Yost D C, Schibli T R, Ye J, Tate J L, Hostetter J, Gaarde M B, Schafer K J 2009 *Nat. Phys.* **5** 815
- [55] Power E P, March A M, Catoire F, Sistrunk E, Krushelnick K, Agostini P, DiMauro L F 2010 *Nat. Photonics* **4** 352
- [56] Zaïr A, Holler M, Guandalini A, et al. 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 143902
- [57] Schiessl K, Ishikawa K L, Persson E, Burgdörfer J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 253903
- [58] Kim I J, Kim C M, Kim H T, Lee G H, Lee Y S, Park J Y, Cho D J, Nam C H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 243901
- [59] Frumker E, Kajumba N, Bertrand J B, Wörner H J, Hebeisen C T, Hockett P, Spanner M, Patchkovskii S, Paulus G G, Villeneuve D M, Naumov A, Corkum P B 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 233904
- [60] DiChiara A D, Sistrunk E, Miller T A, Agostini P, DiMauro L F 2009 *Opt. Express* **17** 20959
- [61] Luu T T, Yin Z, Jain A, Gaumnitz T, Pertot Y, Ma J, Wörner H J 2018 *Nat. Commun.* **9** 3723
- [62] Ghimire S, DiChiara A D, Sistrunk E, Agostini P, DiMauro L F, Reis D A 2011 *Nat. Phys.* **7** 138
- [63] Ghimire S, Ndabashimiye G, DiChiara A D, Sistrunk E, Stockman M I, Agostini P, DiMauro L F, Reis D A 2014 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **47** 204030
- [64] Vampa G, McDonald C R, Orlando G, Corkum P B, Brabec T 2015 *Phys. Rev. B* **91** 064302
- [65] Kruchinin S Yu, Krausz F, Yakovlev V S 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 021002
- [66] Yu C, Jiang S, Lu R 2019 *Adv. Phys. X* **4** 1562982
- [67] Park J, Subramani A, Kim S, Ciappina M F 2022 *Adv. Phys. X* **7** 2003244
- [68] Ganeev R, Suzuki M, Baba M, Kuroda H, Ozaki T 2005 *Opt. Lett.* **30** 768
- [69] Flettner A, Pfeifer T, Walter D, Winterfeldt C, Spielmann C, Gerber G 2003 *Appl. Phys. B* **77** 747
- [70] Burnett N H, Baldis H A, Richardson M C, Enright G D 1977 *Appl. Phys. Lett.* **31** 172
- [71] Carman R L, Forslund D W, Kindel J M 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 29
- [72] von der Linde D, Engers T, Jenke G, Agostini P, Grillon G, Nibbering E, Mysyrowicz A, Antonetti A 1995 *Phys. Rev. A* **52** R25
- [73] Norreys P A, Zepf M, Moustazis S, Fewes A P, Zhang J, Lee P, Bakarezos M, Danson C N, Dyson A, Gibbon P, Loukakos P, Neely D, Walsh F N, Wark J S, Dangor A E 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1832
- [74] Chin A H, Calderón O G, Kono J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3292
- [75] Ndabashimiye G, Ghimire S, Wu M, Browne D A, Schafer K J, Gaarde M B, Reis D A 2016 *Nature* **534** 520
- [76] Langer F, Hohenleutner M, Huttner U, Koch S W, Kira M, Huber R 2017 *Nat. Photonics* **11** 227
- [77] You Y S, Reis D A, Ghimire S 2017 *Nat. Phys.* **13** 345
- [78] Korobenko A, Saha S, Godfrey A T K, Gertsvolf M, Naumov A Yu, Villeneuve D M, Boltasseva A, Shalaeva V M, Corkum P B 2021 *Nat. Commun.* **12** 4981
- [79] Lou Z, Zheng Y, Liu C, Zhang L, Ge X, Li Y, Wang J, Zeng Z, Li R, Xu Z 2020 *Opt. Commun.* **469** 125769
- [80] Baykusheva D, Chacón A, Lu J, Bailey T P, Sobota J A, Soifer H, Kirchmann P S, Rotundu C, Uher C, Heinz T F, Reis D A, Ghimire S 2021 *Nano Lett.* **21** S970
- [81] You Y S, Yin Y, Wu Y, Chew A, Ren X, Zhuang F, Gholam-Mirzaei S, Chini M, Chang Z, Ghimire S 2017 *Nat. Commun.* **8** 724
- [82] Liu J Q, Bian X B 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 213901
- [83] Fedotov A B, Gladkov S M, Koroteev N I, Zheltikov A M 1991 *J. Opt. Soc. Am. B* **8** 363
- [84] Theobald W, Wülker C, Schäfer F P, Chichkov B N 1995 *Opt. Commun.* **120** 177
- [85] Ganeev R A, Redkorechev V I, Usmanov T 1997 *Opt. Commun.* **135** 251
- [86] Ganeev R A, Suzuki M, Baba M, Kuroda H 2005 *Appl. Phys. B* **81** 1081
- [87] Ganeev R A, Singhal H, Naik P A, Chakravarty U, Arora V, Chakera J A, Khan R A, Raghuramaiah M, Kumbhare S R, Kushwaha R P, Gupta P D 2007 *Appl. Phys. B* **87** 243
- [88] Ganeev R A, Bom L B E, Kieffer J C, Suzuki M, Kuroda H, Ozaki T 2007 *Phys. Rev. A* **76** 023831
- [89] Ganeev R A, Singhal H, Naik P A, Kulagin I A, Redkin P V, Chakera J A, Tayyab M, Khan R A, Gupta P D 2009 *Phys. Rev. A* **80** 033845
- [90] Ganeev R A, Suzuki M, Kuroda H 2014 *J. Opt. Soc. Am. B* **31** 911
- [91] Ganeev R A, Naik P A, Singhal H, Chakera J A, Gupta P D 2007 *Opt. Lett.* **32** 65
- [92] Ganeev R A, Witting T, Hutchison C, Frank F, Tudorovskaya M, Lein M, Okell W A, Zaïr A, Marangos J P, Tisch J W G 2012 *Opt. Express* **20** 25239
- [93] Ganeev R A 2014 *J. Opt. Soc. Am. B* **31** 2221
- [94] Hai B, Zhang S F, Zhang M, Dong D P, Lei J T, Zhao D M, Ma X W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 234208 (in Chinese) [海帮, 张少锋, 张敏, 董达谱, 雷建廷, 赵冬梅, 马新文 2020 物理学报 **69** 234208]
- [95] Zhang M, Najjari B, Hai B, Zhao D M, Lei J T, Dong D P, Zhang S F, Ma X W 2020 *Chin. Phys. B* **29** 063302
- [96] Hai B, Zhang S F, Zhang M, Najjari B, Dong D P, Lei J T, Zhao D M, Ma X 2020 *Phys. Rev. A* **101** 052706
- [97] Lei J T, Yu X, Shi G Q, Yan S C, Sun S H, Wang Q J, Ding B W, Ma X W, Zhang S F, Ding J J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 143201 (in Chinese) [雷建廷, 余璇, 史国强, 闫顺成, 孙少华, 王全军, 丁宝卫, 马新文, 张少锋, 丁晶洁 2022 物理学报 **71** 143201]
- [98] Sansone G, Poletto L, Nisoli M 2011 *Nat. Photonics* **5** 655
- [99] Hänsch T W 1990 *Opt. Commun.* **80** 71
- [100] Antoine P, L'Huillier A, Lewenstein M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1234
- [101] Farkas Gy, Tóth Cs 1992 *Phys. Lett. A* **168** 447

- [102] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann Ch, Reider G A, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, Heinzmann U, Drescher M, Krausz F 2001 *Nature* **414** 509
- [103] Drescher M, Hentschel M, Kienberger R, Tempea G, Spielmann C, Reider G A, Corkum P B, Krausz F 2001 *Science* **291** 1923
- [104] Kienberger R, Hentschel M, Uiberacker M, et al. 2002 *Science* **297** 1144
- [105] Chipperfield L E, Gaier L N, Knight P L, Marangos J P, Tisch J W G 2005 *J. Mod. Opt.* **52** 243
- [106] Xu L, Hänsch T W, Spielmann Ch, Poppe A, Brabec T, Krausz F 1996 *Opt. Lett.* **21** 2008
- [107] Jones D J, Diddams S A, Ranka J K, Stentz A, Windeler R S, Hall J L, Cundiff S T 2000 *Science* **288** 635
- [108] Apolonski A, Poppe A, Tempea G, Spielmann Ch, Udem Th, Holzwarth R, Hänsch T W, Krausz F 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 740
- [109] Christov I P, Zhou J, Peatross J, Rundquist A, Murnane M M, Kapteyn H C 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1743
- [110] Zhou J, Peatross J, Murnane M M, Kapteyn H C, Christov I P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 752
- [111] Christov I P, Murnane M M, Kapteyn H C 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1251
- [112] Spielmann Ch, Burnett N H, Sartania S, Koppitsch R, Schnürer M, Kan C, Lenzner M, Wobrauschek P, Krausz F 1997 *Science* **278** 661
- [113] Paulus G G, Grasbon F, Walther H, Villoresi P, Nisoli M, Stagira S, Priori E, De Silvestri S 2001 *Nature* **414** 182
- [114] Goulielmakis E, Schultze M, Hofstetter M, Yakovlev V S, Gagnon J, Uiberacker M, Aquila A L, Gullikson E M, Attwood D T, Kienberger R, Krausz F, Kleineberg U 2008 *Science* **320** 1614
- [115] Nisoli M, Sansone G, Stagira S, De Silvestri S, Vozzi C, Pascolini M, Poletto L, Villoresi P, Tondello G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 213905
- [116] Baltuška A, Udem Th, Uiberacker M, Hentschel M, Goulielmakis E, Gohle Ch, Holzwarth R, Yakovlev V S, Scrinzi A, Hänsch T W, Krausz F 2003 *Nature* **421** 611
- [117] Protopapas M, Lappas D G, Keitel C H, Knight P L 1996 *Phys. Rev. A* **53** R2933
- [118] Le Kien F, Midorikawa K, Suda A 1998 *Phys. Rev. A* **58** 3311
- [119] Kienberger R, Goulielmakis E, Uiberacker M, et al. 2004 *Nature* **427** 817
- [120] Witting T, Frank F, Okell W A, Arrell C A, Marangos J P, Tisch J W G 2012 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45** 074014
- [121] 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
- [122] Gaumnitz T, Jain A, Pertot Y, Huppert M, Jordan I, Ardana-Lamas F, Wörner H J 2017 *Opt. Express* **25** 27506
- [123] Yakovlev V S, Scrinzi A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 153901
- [124] Haworth C A, Chipperfield L E, Robinson J S, Knight P L, Marangos J P, Tisch J W G 2007 *Nat. Phys.* **3** 52
- [125] Pfeifer T, Jullien A, Abel M J, Nagel P M, Gallmann L, Neumark D M, Leone S R 2007 *Opt. Express* **15** 17120
- [126] Jullien A, Pfeifer T, Abel M J, Nagel P M, Bell M J, Neumark D M, Leone S R 2008 *Appl. Phys. B* **93** 433
- [127] Cao W, Lu P, Lan P, Wang X, Yang G 2006 *Phys. Rev. A* **74** 063821
- [128] Ferrari F, Calegari F, Lucchini M, Vozzi C, Stagira S, Sansone G, Nisoli M 2010 *Nat. Photonics* **4** 875
- [129] Abel M J, Pfeifer T, Nagel P M, Boutu W, Bell M J, Steiner C P, Neumark D M, Leone S R 2009 *Chem. Phys.* **366** 9
- [130] Budil K S, Salières P, L'Huillier A, Ditmire T, Perry M D 1993 *Phys. Rev. A* **48** R3437
- [131] Corkum P B, Burnett N H, Ivanov M Y 1994 *Opt. Lett.* **19** 1870
- [132] Möller M, Cheng Y, Khan S D, Zhao B, Zhao K, Chini M, Paulus G G, Chang Z 2012 *Phys. Rev. A* **86** 011401
- [133] Sola I J, Mével E, Elouga L, Constant E, Strelkov V, Poletto L, Villoresi P, Benedetti E, Caumes J P, Stagira S, Vozzi C, Sansone G, Nisoli M 2006 *Nat. Phys.* **2** 319
- [134] Tcherbakoff O, Mével E, Descamps D, Plumridge J, Constant E 2003 *Phys. Rev. A* **68** 043804
- [135] Chang Z 2004 *Phys. Rev. A* **70** 043802
- [136] Strelkov V, Zaïr A, Tcherbakoff O, López-Martens R, Cormier E, Mével E, Constant E 2005 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **38** L161
- [137] Chang Z 2005 *Phys. Rev. A* **71** 023813
- [138] Sansone G, Benedetti E, Calegari F, Vozzi C, Avaldi L, Flammini R, Poletto L, Villoresi P, Altucci C, Velotta R, Stagira S, De Silvestri S, Nisoli M 2006 *Science* **314** 443
- [139] Sansone G, Ferrari F, Vozzi C, Calegari F, Stagira S, Nisoli M 2009 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **42** 134005
- [140] Li J, Ren X, Yin Y, Zhao K, Chew A, Cheng Y, Cunningham E, Wang Y, Hu S, Wu Y, Chini M, Chang Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 186
- [141] Yin Y, Li J, Ren X, Zhao K, Wu Y, Cunningham E, Chang Z 2016 *Opt. Lett.* **41** 1142
- [142] Chang Z 2007 *Phys. Rev. A* **76** 051403
- [143] Mauritsson J, Johnsson P, Gustafsson E, L' Huillier A, Schafer K J, Gaarde M B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 013001
- [144] Merdji H, Auguste T, Boutu W, Caumes J P, Carré B, Pfeifer T, Jullien A, Neumark D M, Leone S R 2007 *Opt. Lett.* **32** 3134
- [145] Mashiko H, Gilbertson S, Li C, Khan S D, Shakya M M, Moon E, Chang Z 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 103906
- [146] Mashiko H, Gilbertson S, Chini M, Feng X, Yun C, Wang H, Khan S D, Chen S, Chang Z 2009 *Opt. Lett.* **34** 3337
- [147] Gilbertson S, Mashiko H, Li C, Khan S D, Shakya M M, Moon E, Chang Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 071109
- [148] Zhao K, Zhang Q, Chini M, Wu Y, Wang X, Chang Z 2012 *Opt. Lett.* **37** 3891
- [149] Wang X, Wang L, Xiao F, Zhang D, Lü Z, Yuan J, Zhao Z 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 023201
- [150] Oron D, Silberberg Y, Dudovich N, Villeneuve D M 2005 *Phys. Rev. A* **72** 063816
- [151] Feng X, Gilbertson S, Mashiko H, Wang H, Khan S D, Chini M, Wu Y, Zhao K, Chang Z 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 183901
- [152] Gilbertson S, Wu Y, Khan S D, Chini M, Zhao K, Feng X, Chang Z 2010 *Phys. Rev. A* **81** 043810
- [153] Mashiko H, Oguri K, Sogawa T 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 171111
- [154] Wu Y, Cunningham E, Zang H, Li J, Chini M, Wang X, Wang Y, Zhao K, Chang Z 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 201104
- [155] Tzallas P, Skantzakis E, Kalpouzos C, Benis E P, Tsakiris G D, Charalambidis D 2007 *Nat. Phys.* **3** 846
- [156] Skantzakis E, Tzallas P, Kruse J, Kalpouzos C, Charalambidis D 2009 *Opt. Lett.* **34** 1732
- [157] Vincenti H, Quéré F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 113904
- [158] Akturk S, Gu X, Bowlan P, Trebino R 2010 *J. Opt.* **12** 093001
- [159] Akturk S, Gu X, Gabolde P, Trebino R 2005 *Opt. Express*

- 13 8642
- [160] Wheeler J A, Borot A, Monchocé S, Vincenti H, Ricci A, Malvache A, Lopez-Martens R, Quéré F 2012 *Nat. Photonics* **6** 829
- [161] Kim K T, Zhang C, Ruchon T, Hergott J F, Auguste T, Villeneuve D M, Corkum P B, Quéré F 2013 *Nat. Photonics* **7** 651
- [162] Zhang C, Vampa G, Villeneuve D M, Corkum P B 2015 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **48** 061001
- [163] Hammond T J, Brown G G, Kim K T, Villeneuve D M, Corkum P B 2016 *Nat. Photonics* **10** 171
- [164] Marangos J P, Baker S, Kajumba N, Robinson J S, Tisch J W G, Torres R 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 35
- [165] Peng P, Marceau C, Villeneuve D M 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 144
- [166] Le A T, Lucchese R R, Lin C D 2013 *Phys. Rev. A* **87** 063406
- [167] Frolov M V, Manakov N L, Sarantseva T S, Starace A F 2009 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **42** 035601
- [168] Frolov M V, Manakov N L, Sarantseva T S, Emelin M Yu, Ryabikin M Yu, Starace A F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 243901
- [169] Yun H, Yun S J, Lee G H, Nam C H 2017 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **50** 022001
- [170] Samson J A R, Stolte W C 2002 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **123** 265
- [171] Cooper J W 1962 *Phys. Rev.* **128** 681
- [172] Minemoto S, Umegaki T, Oguchi Y, Morishita T, Le A T, Watanabe S, Sakai H 2008 *Phys. Rev. A* **78** 061402
- [173] Wörner H J, Niikura H, Bertrand J B, Corkum P B, Villeneuve D M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 103901
- [174] Higué J, Ruf H, Thiré N, Cireasa R, Constant E, Cormier E, Descamps D, Mével E, Petit S, Pons B, Mairesse Y, Fabre B 2011 *Phys. Rev. A* **83** 053401
- [175] Farrell J P, Spector L S, McFarland B K, Bucksbaum P H, Gühr M, Gaarde M B, Schafer K J 2011 *Phys. Rev. A* **83** 023420
- [176] Shiner A D, Schmidt B E, Trallero-Herrero C, Wörner H J, Patchkovskii S, Corkum P B, Kieffer J C, Légaré F, Villeneuve D M 2011 *Nat. Phys.* **7** 464
- [177] Pabst S, Santra R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 233005
- [178] Zhou X X, Tong X M, Zhao Z X, Lin C D 2005 *Phys. Rev. A* **71** 061801
- [179] Torres R, Kajumba N, Underwood J G, Robinson J S, Baker S, Tisch J W G, de Nalda R, Bryan W A, Velotta R, Altucci C, Turcu I C E, Marangos J P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 203007
- [180] Ramakrishna S, Seideman T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 113901
- [181] Seideman T 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 7887
- [182] Stapelfeldt H, Seideman T 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 543
- [183] Itatani J, Levesque J, Zeidler D, Niikura H, Pépin H, Kieffer J C, Corkum P B, Villeneuve D M 2004 *Nature* **432** 867
- [184] Burnett K, Reed V C, Cooper J, Knight P L 1992 *Phys. Rev. A* **45** 3347
- [185] Levesque J, Zeidler D, Marangos J P, Corkum P B, Villeneuve D M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 183903
- [186] Mairesse Y, Levesque J, Dudovich N, Corkum P B, Villeneuve D M 2008 *J. Mod. Opt.* **55** 2591
- [187] Vozzi C, Calegari F, Benedetti E, Caumes J P, Sansone G, Stagira S, Nisoli M, Torres R, Heesel E, Kajumba N, Marangos J P, Altucci C, Velotta R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 153902
- [188] Kanai T, Minemoto S, Sakai H 2005 *Nature* **435** 470
- [189] Lein M, Hay N, Velotta R, Marangos J P, Knight P L 2002 *Phys. Rev. A* **66** 023805
- [190] Smirnova O, Mairesse Y, Patchkovskii S, Dudovich N, Villeneuve D, Corkum P, Ivanov M Yu 2009 *Nature* **460** 972
- [191] Zerme R, Altucci C, Bellini M, Gaarde M B, Hänsch T W, L'Huillier A, Lyngå C, Wahlström C G 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1006
- [192] Haessler S, Caillat J, Boutu W, Giovanetti-Teixeira C, Ruchon T, Auguste T, Diveki Z, Breger P, Maquet A, Carré B, Taïeb R, Salières P 2010 *Nat. Phys.* **6** 200
- [193] Vozzi C, Negro M, Calegari F, Sansone G, Nisoli M, De Silvestri S, Stagira S 2011 *Nat. Phys.* **7** 822
- [194] Bertrand J B, Wörner H J, Salières P, Villeneuve D M, Corkum P B 2013 *Nat. Phys.* **9** 174
- [195] Zhou X, Lock R, Li W, Wagner N, Murnane M M, Kapteyn H C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 073902
- [196] Wagner N, Zhou X, Lock R, Li W, Wüest A, Murnane M, Kapteyn H 2007 *Phys. Rev. A* **76** 061403
- [197] McFarland B K, Farrell J P, Bucksbaum P H, Gühr M 2009 *Phys. Rev. A* **80** 033412
- [198] Levesque J, Mairesse Y, Dudovich N, Pépin H, Kieffer J C, Corkum P B, Villeneuve D M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 243001
- [199] Uzan A J, Soifer H, Pedatzur O, Clergerie A, Larroque S, Bruner B D, Pons B, Ivanov M, Smirnova O, Dudovich N 2020 *Nat. Photonics* **14** 188
- [200] Mairesse Y, Higué J, Dudovich N, Shafir D, Fabre B, Mével E, Constant E, Patchkovskii S, Walters Z, Ivanov M Yu, Smirnova O 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 213601
- [201] Huang Y, Zhao J, Shu Z, Zhu Y, Liu J, Dong W, Wang X, Lü Z, Zhang D, Yuan J, Chen J, Zhao Z 2021 *Ultrafast Sci.* **2021** 1
- [202] Huang Y, Meng C, Wang X, Lü Z, Zhang D, Chen W, Zhao J, Yuan J, Zhao Z 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 123002
- [203] Lü Z, Zhang D, Meng C, Du X, Zhou Z, Huang Y, Zhao Z, Yuan J 2013 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **46** 155602
- [204] Zhang D, Lü Z, Meng C, Du X, Zhou Z, Zhao Z, Yuan J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 243002
- [205] Shu Z, Liang H, Wang Y, Hu S, Chen S, Xu H, Ma R, Ding D, Chen J 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 183202
- [206] Steinberg A M, Kwiat P G, Chiao R Y 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 708
- [207] Steinberg A M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2405
- [208] Dahlström J M, L'Huillier A, Maquet A 2012 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45** 183001
- [209] Pedersen S, Herek J L, Zewail A H 1994 *Science* **266** 1359
- [210] Tzallas P, Skantzakis E, Nikolopoulos L A A, Tsakiris G D, Charalambidis D 2011 *Nat. Phys.* **7** 781
- [211] Pazourek R, Nagele S, Burgdörfer J 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 765
- [212] Drescher M, Hentschel M, Kienberger R, Uiberacker M, Yakovlev V, Scrinzi A, Westerwalbesloh Th, Kleineberg U, Heinzmann U, Krausz F 2002 *Nature* **419** 803
- [213] Paul P M, Toma E S, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou Ph, Muller H G, Agostini P 2001 *Science* **292** 1689
- [214] Muller H G 2002 *Appl. Phys. B* **74** s17
- [215] Klünder K, Dahlström J M, Gisselbrecht M, Fordell T, Swoboda M, Guénot D, Johnsson P, Caillat J, Mauritsson J, Maquet A, Taïeb R, L'Huillier A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 143002
- [216] Schultze M, Fieß M, Karpowicz N, Gagnon J, Korbman M, Hofstetter M, Neppl S, Cavalieri A L, Komminos Y,

- Mercouris Th, Nicolaides C A, Pazourek R, Nagele S, Feist J, Burgdörfer J, Azzeer A M, Ernstorfer R, Kienberger R, Kleineberg U, Goulielmakis E, Krausz F, Yakovlev V S 2010 *Science* **328** 1658
- [217] Kheifets A S, Ivanov I A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 233002
- [218] Nagele S, Pazourek R, Feist J, Doblhoff-Dier K, Lemell C, Tókési K, Burgdörfer J 2011 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **44** 081001
- [219] Zhang C H, Thumm U 2011 *Phys. Rev. A* **84** 033401
- [220] Nagele S, Pazourek R, Wais M, Wachter G, Burgdörfer J 2014 *J. Phys. Conf. Ser.* **488** 012004
- [221] Wigner E P 1955 *Phys. Rev.* **98** 145
- [222] Smith F T 1960 *Phys. Rev.* **118** 349
- [223] Isinger M, Squibb R J, Busto D, Zhong S, Harth A, Kroon D, Nandi S, Arnold C L, Miranda M, Dahlström J M, Lindroth E, Feifel R, Gisselbrecht M, L'Huillier A 2017 *Science* **358** 893
- [224] Bolognesi P, Avaldi L, Cooper D R, Coreno M, Camilloni R, King G C 2002 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **35** 2927
- [225] Kikas A, Osborne S J, Ausmees A, Svensson S, Sairanen O P, Aksela S 1996 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **77** 241
- [226] Svensson S, Eriksson B, Mårtensson N, Wendin G, Gelius U 1988 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47** 327
- [227] Ossianer M, Siegrist F, Shirvanyan V, Pazourek R, Sommer A, Latka T, Guggenmos A, Nagele S, Feist J, Burgdörfer J, Kienberger R, Schultze M 2017 *Nat. Phys.* **13** 280
- [228] Palatchi C, Dahlström J M, Kheifets A S, Ivanov I A, Canaday D M, Agostini P, DiMauro L F 2014 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **47** 245003
- [229] Busto D, Vinbladh J, Zhong S, Isinger M, Nandi S, Maclot S, Johnsson P, Gisselbrecht M, L'Huillier A, Lindroth E, Dahlström J M 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 133201
- [230] Fano U 1985 *Phys. Rev. A* **32** 617
- [231] Peschel J, Busto D, Plach M, Bertolino M, Hoflund M, Maclot S, Vinbladh J, Wikmark H, Zapata F, Lindroth E, Gisselbrecht M, Dahlström J M, L'Huillier A, Eng-Johnsson P 2022 *Nat. Commun.* **13** 5205
- [232] Weinkauff R, Schanen P, Metsala A, Schlag E W, Bürgele M, Kessler H 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 18567
- [233] Sansone G, Kelkensberg F, Pérez-Torres J F, et al. 2010 *Nature* **465** 763
- [234] Neidel Ch, Klei J, Yang C H, et al. 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 033001
- [235] Cederbaum L S, Zobeley J 1999 *Chem. Phys. Lett.* **307** 205
- [236] Remacle F, Levine R D 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103** 6793
- [237] Kraus P M, Mignolet B, Baykusheva D, Rupenyan A, Horný L, Penka E F, Grassi G, Tolstikhin O I, Schneider J, Jensen F, Madsen L B, Bandrauk A D, Remacle F, Wörner H J 2015 *Science* **350** 790
- [238] Jia D, Manz J, Yang Y 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4273
- [239] Kuleff A I, Cederbaum L S 2007 *Chem. Phys.* **338** 320
- [240] Despré V, Golubev N V, Kuleff A I 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 203002
- [241] Vacher M, Bearpark M J, Robb M A, Malhado J P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 083001
- [242] Folorunso A S, Bruner A, Mauger F, Hamer K A, Hernandez S, Jones R R, DiMauro L F, Gaarde M B, Schafer K J, Lopata K 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 133002
- [243] He L, Sun S, Lan P, He Y, Wang B, Wang P, Zhu X, Li L, Cao W, Lu P, Lin C D 2022 *Nat. Commun.* **13** 4595
- [244] Bucksbaum P H 2007 *Science* **317** 766
- [245] Schultz T, Samoylova E, Radloff W, Hertel I V, Sobolewski A L, Domcke W 2004 *Science* **306** 1765
- [246] Polli D, Altoè P, Weingart O, Spillane K M, Manzoni C, Brida D, Tomasello G, Orlandi G, Kukura P, Mathies R A, Garavelli M, Cerullo G 2010 *Nature* **467** 440
- [247] Jasper A W, Zhu C, Nangia S, Truhlar D G 2004 *Faraday Discuss.* **127** 1
- [248] Yarkony D R 2012 *Chem. Rev.* **112** 481
- [249] Wörner H J, Bertrand J B, Fabre B, Higuier J, Ruf H, Dubrouil A, Patchkovskii S, Spanner M, Mairesse Y, Blanchet V, Mével E, Constant E, Corkum P B, Villeneuve D M 2011 *Science* **334** 208
- [250] Mairesse Y, Zeidler D, Dudovich N, Spanner M, Levesque J, Villeneuve D M, Corkum P B 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 143903
- [251] Wörner H J, Bertrand J B, Kartashov D V, Corkum P B, Villeneuve D M 2010 *Nature* **466** 604
- [252] Ruf H, Handschin C, Ferré A, et al. 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 224303
- [253] von Conta A, Tehlar A, Schletter A, Arasaki Y, Takatsuka K, Wörner H J 2018 *Nat. Commun.* **9** 3162
- [254] Trabatttoni A, Klinker M, González-Vázquez J, Liu C, Sansone G, Linguerri R, Hochlaf M, Klei J, Vrakking M J J, Martín F, Nisoli M, Calegari F 2015 *Phys. Rev. X* **5** 041053
- [255] Galbraith M C E, Scheit S, Golubev N V, Reitsma G, Zhavoronkov N, Despré V, Lépine F, Kuleff A I, Vrakking M J J, Kornilov O, Köppel H, Mikosch J 2017 *Nat. Commun.* **8** 1018
- [256] Corrales M E, González-Vázquez J, de Nalda R, Bañares L 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 138
- [257] Boyer A, Hervé M, Despré V, Castellanos Nash P, Loriot V, Marciniak A, Tielens A G G M, Kuleff A I, Lépine F 2021 *Phys. Rev. X* **11** 041012
- [258] Timmers H, Zhu X, Li Z, Kobayashi Y, Sabbar M, Hollstein M, Reduzzi M, Martínez T J, Neumark D M, Leone S R 2019 *Nat. Commun.* **10** 3133
- [259] Chang K F, Reduzzi M, Wang H, Poullain S M, Kobayashi Y, Barreau L, Prendergast D, Neumark D M, Leone S R 2020 *Nat. Commun.* **11** 4042
- [260] Chang K F, Wang H, Poullain S M, Prendergast D, Neumark D M, Leone S R 2021 *J. Chem. Phys.* **154** 234301
- [261] Tully J C 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 1061
- [262] Wang H, Odelius M, Prendergast D 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 124106
- [263] Chang K F, Wang H, Poullain S M, González-Vázquez J, Bañares L, Prendergast D, Neumark D M, Leone S R 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 114304

SPECIAL TOPIC—Attosecond physics

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

Tao Chen-Yu¹⁾²⁾ Lei Jian-Ting¹⁾³⁾ Yu Xuan¹⁾²⁾ Luo Yan¹⁾⁴⁾
 Ma Xin-Wen¹⁾²⁾ Zhang Shao-Feng^{1)2)†}

1) (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

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

3) (*School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

4) (*School of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071000, China*)

(Received 26 December 2022; revised manuscript received 3 February 2023)

Abstract

In the past two decades, the development of laser technology has made attosecond science become a cutting-edge research field, providing various novel perspectives for the study of quantum few-body ultrafast evolution. At present, the attosecond pulses prepared in laboratories are widely used in experimental research in the form of isolated pulses or pulse trains. The ultrafast changing light field allows one to control and track the motions of electrons on an atomic scale, and realize the real-time tracking of electron dynamics on a sub-femtosecond time scale. This review focuses on the research progress of ultrafast dynamics of atoms and molecules, which is an important part of attosecond science. Firstly, the generation and development of attosecond pulses are reviewed, mainly including the principle of high-order harmonic and the separation method of single-attosecond pulses. Then the applications of attosecond pulses are systematically introduced, including photo-ionization time delay, attosecond charge migration, and non-adiabatic molecular dynamics. Finally, the summary and outlook of the application of attosecond pulses are presented.

Keywords: high-order harmonic, attosecond science, pump-probe, ultrafast dynamics

PACS: 32.30.-r, 32.80.-t, 33.20.Xx, 42.65.Re

DOI: 10.7498/aps.72.20222436

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1602500).

† Corresponding author. E-mail: zhangshf@impcas.ac.cn

阿秒脉冲的发展及其在原子分子超快动力学中的应用

陶琛玉 雷建廷 余璇 骆炎 马新文 张少锋

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

Tao Chen-Yu Lei Jian-Ting Yu Xuan Luo Yan Ma Xin-Wen Zhang Shao-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 053202 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222436

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222436>

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

抽运-自旋定向-探测技术及其应用

Pump-orientation-probe technique and its applications

物理学报. 2018, 67(9): 097201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180244>

桌面飞秒极紫外光原子超快动力学实验装置

A tabletop experimental system for investigating ultrafast atomic dynamics based on femtosecond extreme ultraviolet photons

物理学报. 2020, 69(23): 234208 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201035>

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>

优化组合激光场驱动原子产生高次谐波及单个超短阿秒脉冲理论研究

Theoretical study of high-order harmonics and single ultrashort attosecond pulse generated by optimized combination of laser field

物理学报. 2022, 71(23): 233204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221298>

2-甲基吡嗪分子激发态系间交叉过程的飞秒时间分辨光电电子影像研究

Intersystem crossing of 2-Methylpyrazine studied by femtosecond photoelectron imaging

物理学报. 2020, 69(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200092>

生物分子结合水的结构与动力学研究进展

Research progress of molecular structure and dynamics of biological water

物理学报. 2019, 68(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181273>