通过镜像对称性破缺阿秒干涉测量分离维格纳延迟与连续态间延迟

Meng Han[1, *], **Jia-Bao Ji**[1], **Leung Chung Sum**[1], **Kiyoshi Ueda**[1,2], **和 Hans Jakob W¨orner**[1]

[1]物理化学实验室，苏黎世联邦理工学院，苏黎世¨urich，苏黎世，8093，瑞士[2]
化学系，东北大学，仙台，980-8578，日本[*]meng.han@phys.chem.ethz.ch

arXiv:2302.04137v1 [quant-ph] 8 Feb 2023

摘要

物质的光电离是自然界中最快的电子过程之一。阿秒计量学的发展使光电离动力学的实验测量成为可能。然而，迄今报道的所有实验都包含一种目前尚无法避免的测量诱导贡献，即连续态-连续态（CC）延迟或库仑-激光耦合延迟。利用近期表征的圆偏振阿秒脉冲列，我们提出了镜像对称性破缺阿秒干涉的概念，从而能够直接且分别测量本征单光子电离延迟和连续态间延迟。我们的技术解决了长期以来的一项挑战：在实验上分离本征单光子电离（或维格纳）延迟与测量诱导的（CC）延迟。这一进展为新一代精密测量铺平了道路，有望推动实验与理论阿秒科学取得重大进展，并为电子结构和电子动力学方法的准确性基准测试带来重要影响。

阿秒科学的诞生与发展，使人们能够实时观测、测量和控制原子中的超快电子动力学[1–3]、分子[4–8]、团簇[9,10]，固体[11–14]和液体[15,16]。该领域最活跃的研究方向之一，关注光电离过程中电子从束缚势中逃逸的速度有多快。人们最初通过阿秒条纹谱[17,18]以及双光子跃迁干涉重构阿秒拍频（RABBIT）[19–21]研究这一问题。遗憾的是，阿秒条纹谱和 RABBIT 都无法直接获取真正与单光子电离相关的延迟。相反，这两种技术都会在实验测得的延迟中留下不可磨灭的测量诱导印记，分别称为库仑-激光耦合延迟或 CC 延迟。重要的是，这一贡献通常既不具有可加性，也难以简单计算[22]。在仅涉及单个分波的极限情况下，这一贡献具有可加性[22,23]，，但仍取决于靶系统以及发射分波的轨道角动量；只有在渐近近似下，这种依赖才会消失[23]。此外，CC 延迟的量级通常与维格纳延迟相近，因此在任何定量研究中都不能忽略。迄今大多数研究采取的折中方案，是测量电离能非常相近的不同物种之间的维格纳延迟差异[9,10]，，例如不同原子能壳层[18,19]或分子离子态[5,6]，，以尽量减小 CC 延迟的贡献。通过增加角分辨，还测定了不同分波之间的 CC 延迟差异[24]，并在假设 CC 延迟具有普适性且等于渐近近似的前提下，将维格纳延迟分解为不同的角动量分量[25]。然而，如何在实验上分离并测量维格纳延迟和 CC 延迟，仍是阿秒科学中一个重要但尚未解决的问题。

在这里，我们通过不再采用线偏振，而是使用圆偏振极紫外场和红外场[26]，，并引入镜像对称性破缺阿秒干涉测量的概念，来解决这一难题。由非共线高次谐波产生（高次谐波产生）过程产生的左旋圆偏振阿秒脉冲列[27–29]氩的脉冲列用于光电离氦原子，从而制备电子的p_1连续态，其中p 表示轨道角动量量子数，下标表示磁量子数。请注意，如图z 所示，由于采用圆偏振，这里的量子化轴定义为光传播方向（1）。p_1 轨道携带螺旋

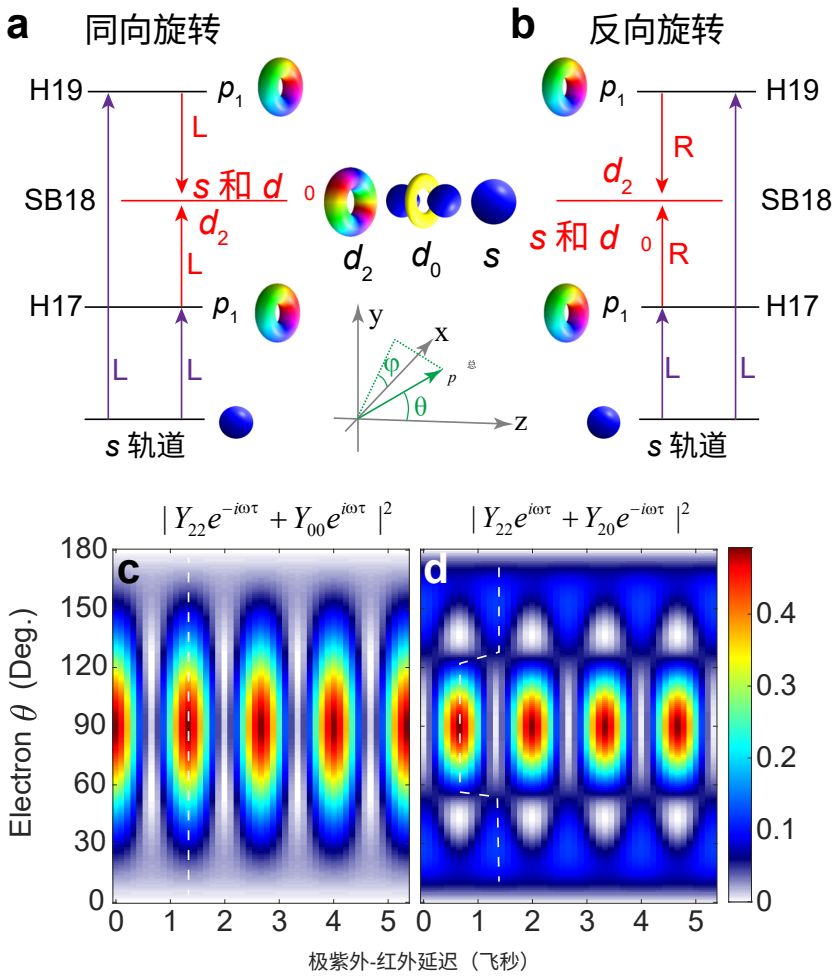


图1：**镜像对称性破缺阿秒干涉测量的测量原理**。**a**、**b**，分别为共旋和反旋双圆偏振 XUV-IR 场中的分波示意图。在我们的坐标系中，z 轴（即原子轨道的量子轴）定义为光传播方向，x –y 平面为光偏振平面。在这两种几何构型中，边带处的电子波包均为d_2, d_0 和s 分波的相干叠加，但由于镜像对称性破缺，其振幅和相位不同。**c**、**d**，分别为振幅和相位相等的d_2 与s 波或d_0 波之间计算得到的二维干涉图样。c 和 d 中以虚线标出了等相位面，即角分辨 RABBIT 相位。

具有与 XUV场相同旋向的相位前沿。采用同向旋转或反向旋转的圆偏振红外场，通过 RABBIT 技术[2,19,30]探测光电子波包的维格纳相位。使用 COLTRIMS谱仪[31,32]符合测量光电子和光离子的三维动量。实验细节见方法部分。XUV-红外双光子跃迁产生的边带，在同向旋转几何构型和反向旋转几何构型中，都是 d_2, d_0 和 s 波的相干叠加。在同向旋转几何构型中，吸收路径产生 d_2 波，而发射路径产生 d_0 和 s 波的混合；在反向旋转几何构型中，分波则变为镜像反转。若能够分辨对边带有贡献的分波振幅和相位，同向旋转几何构型与反向旋转几何构型之间的这种镜像对称性就会被打破。这是由于 XUV 诱导的电子涡旋[33] 在主峰处具有螺旋状或手性的相位前沿，从而会对圆偏振红外探测场产生二向色响应。对称性破缺会导致分波振幅和相位上的圆二色性（CD）。不同的分波振幅（$A^{co/counter}d_2$ ，$A^{co/counter}d_0$ ，$A_s^{co/counter}$）和相位（ϕco/counter d2 ， ϕco/counter d0 ， ϕco/counters ）将导致边带电子的干涉图样随 XUV-红外延迟 τ 以及相对于光传播方向的光电子发射角 θ 发生显著变化，即 $I^{co}(\theta,\tau) = |A_{d_2}^{co}Y_{22}(\theta)e^{i\omega\tau+i\phi}cod_2 + A_{d_0}^{co}Y_{20}(\theta)e^{-i\omega\tau+i\phi_{d_0}^{co}} + A_s^{co}Y_{00}(\theta)e^{-i\omega\tau+i\phi}cos$ $|^2$ 以及 $I^{counter}(\theta,\tau) = |A_{d_2}^{counter}Y_{22}(\theta)e^{-i\omega\tau+i\phi}counterd_2$ $+ A_{d_0}^{counter}Y_{20}(\theta)e^{i\omega\tau+i\phi_{d_0}^{counter}} + A_s^{counter}Y_{00}(\theta)e^{i\omega\tau+i\phi_s^{counter}}|^2$，其中 Y_{lm}为球谐函数。需要注意的是，由于两个场均为圆偏振场，干涉图样不依赖于偏振平面内的光电子 φ角。利用上述公式对二维干涉图样进行全局拟合[34]，即可分别提取两种几何构型中的分波振幅和相位。随后，通过对所提取的分波相位进行简单的数学运算，便可分别获得维格纳相位和 CC 相位。

边带上的分波相位本质上是双光子跃迁矩阵元的相位[30],，在微扰区间内还可以进一步分解为以下几项之和： $-l\pi/2$ （轨道角动量l的离心相位因子）、 $\phi_{s\to p_1}^{Wigner}$（从s态到p_1态单光子电离的维格纳相位$E_k \pm \omega$）以及 ϕ连续态-连续态$_{(p_1\to lm)}$吸收/发射（从p_1态到l_m态的连续态-连续态相位$E_k \pm \omega;E_k$），其中E_k是边带能量， ω是红外光子能量。当电子能量远离阈值时，吸收与发射路径的连续态-连续态相位彼此相反[30],，即：

ϕ连续态-连续态吸收$E_k-\omega; E_k$）$=-\phi$连续态-连续态发射$E_k+\omega;E_k$）。因此，两种几何构型中相同分波的相位和会抵消连续态-连续态相位，仅留下维格纳相位。另一方面，两种几何构型之间的相位差会抵消大部分维格纳相位，从而近似分离出连续态-连续态相位。例如，d_2 波的相位和与相位差可表示为

$$\begin{aligned}\phi_{d_2}^{\mathrm{co}}+\phi_{d_2}^{\mathrm{counter}} &= [\phi_{s\to p_1}^{\mathrm{Wigner}}(E_k-\omega)+\phi_{s\to p_1}^{\mathrm{Wigner}}(E_k+\omega)]+[\phi_{\mathrm{absorption}}^{\mathrm{CC}\ (p_1\to d_2)}(E_k-\omega;E_k)+\phi_{\mathrm{emission}}^{\mathrm{CC}\ (p_1\to d_2)}(E_k+\omega;E_k)]\\ &\overset{E_k>>\omega}{=} 2\phi_{s\to p_1}^{\mathrm{Wigner}}(E_k)\end{aligned} \tag{1}$$

and

$$\begin{aligned}\phi_{d_2}^{\mathrm{co}}-\phi_{d_2}^{\mathrm{counter}} &= [\phi_{s\to p_1}^{\mathrm{Wigner}}(E_k-\omega)-\phi_{s\to p_1}^{\mathrm{Wigner}}(E_k+\omega)]+[\phi_{\mathrm{absorption}}^{\mathrm{CC}\ (p_1\to d_2)}(E_k-\omega;E_k)-\phi_{\mathrm{emission}}^{\mathrm{CC}\ (p_1\to d_2)}(E_k+\omega;E_k)]\\ &\overset{E_k>>\omega}{=} 2\omega\tau_{s\to p_1}^{\mathrm{Wigner}}(E_k)+2\phi_{\mathrm{absorption}}^{\mathrm{CC}\ (p_1\to d_2)},\end{aligned} \tag{2}$$

分别如此。利用通过式 (1) 得到的离散 Wigner 相位，可以通过有限差分 $\tau_{s\to p_1}^{\mathrm{Wigner}}\approx \overset{\Delta\phi_{s\to p_1}^{\mathrm{Wigner}}}{\underset{\Delta}{}}(E_k)\ E_k$ 确定 Wigner 延迟。随后，将$\tau_{s\to p_1}^{\mathrm{Wigner}}$代~~入式 (2),~~即可得到 CC 相位；再对所得 CC 相位进行有限差分，便可得到 CC 延迟。对于d_0 波，phase sum 得到的结果与d_2 波相同，即 $1s^2$ 到 $1s\varepsilon p$跃迁的 Wigner 相位；而定义为同向旋转结果减去反向旋转结果的相位差，则给出了发射路径中的 CC 相位。对于s 波，与d_2 和d_0 通道的结果相比，phase sum 会出现额外的 π 偏移，这是由于 $-l\pi/2$的离心相位因子所致。

我们首先展示两种几何构型下干涉图样的基本结构。根据 Fano 倾向规则[35,36], ，即吸收（发射）一个光子时，角量子数 l 优先改变 +1 (-1)。同向旋转情形下的边带应主要由以下两者之间的干涉所支配：d_2 波与 s 波。相比之下，反向旋转情形下的边带将主要由以下两者之间的干涉所支配：d_2 波与 d_0波。在图 1c 和 d 中，我们展示了 d_2 波与 s 波之间的干涉，以及 d_2 波之间的干涉

d_0, , 并假设各分波的相位和振幅相等。对于同向旋转几何构型，d_2 波与 s 波之间的干涉呈现各向同性相位分布，这表明 RABBIT 相位与角度无关。对于反向旋转几何构型，d_2 波与d_0 波之间的干涉呈现出 π 位移结构，位于光偏振平面 $\theta = 90^\circ$ 与光传播方向 $\theta = 0^\circ$之间。 π 位移源于 d_0 波三个瓣的符号交替变化。因此，二维干涉图样对参与其中的分波振幅和相位非常敏感，从而能够准确地反演这些参数。

在图 2 中，我们展示了圆二色性效应对边带产额的影响，其中 a、b 两个面板分别为在同向旋转和反向旋转几何构型下测得的、经延迟分辨的 θ 平均光电子能谱（即 RABBIT 轨迹）。这两条 RABBIT 轨迹是在相同条件下记录的，包括扫描的起始点相同，唯一不同的是红外光螺旋度。面板 c 展示了仅 XUV 能谱，面板 d 展示了双圆偏振场中的延迟平均能谱，其中每条能谱均按其计数总和归一化。显然，同向旋转几何构型中的边带信号远强于反向旋转几何构型中的信号。为量化圆二色性效应，我们引入了能量依赖的圆二色性，其定义为 $[Y_{co}(E_k) - Y_{counter}(E_k)]/[Y_{co}(E_k) + Y_{counter}(E_k)]$,，其中 $Y_{co}(E_k)$ 和 $Y_{counter}(E_k)$ 分别为同向旋转和反向旋转情形下归一化的光电子计数。测得的圆二色性（图 2e）在约 3 电子伏特（即 SB18）处最高可达 20%，随后随着电子能量升高而逐渐减小。三维含时薛定谔方程（TDSE）的解支持了我们的发现（见图 2f）。模拟细节见方法部分。

接下来我们讨论圆二色性效应对 RABBIT 相位的影响。在图3a-b 中，我们分别展示了同向旋转和反向旋转几何构型下 SB18 的实测二维干涉图样。与图1c-d 所示的双波干涉简化模型相比，实验结果揭示了更加丰富、细致的结构。在每个发射角处，我们都进行傅里叶变换，以提取产额振荡的相位，即所谓的角分辨 RABBIT 相位，如图3c 所示。两种几何构型之间不仅存在相位差，而且 RABBIT 相位曲线在两种几何构型下的曲率也相反，因此它们之间的相位差取决于角度。在光偏振平面内（即 $\theta = 90^\circ$），换算得到的光电离时间延迟

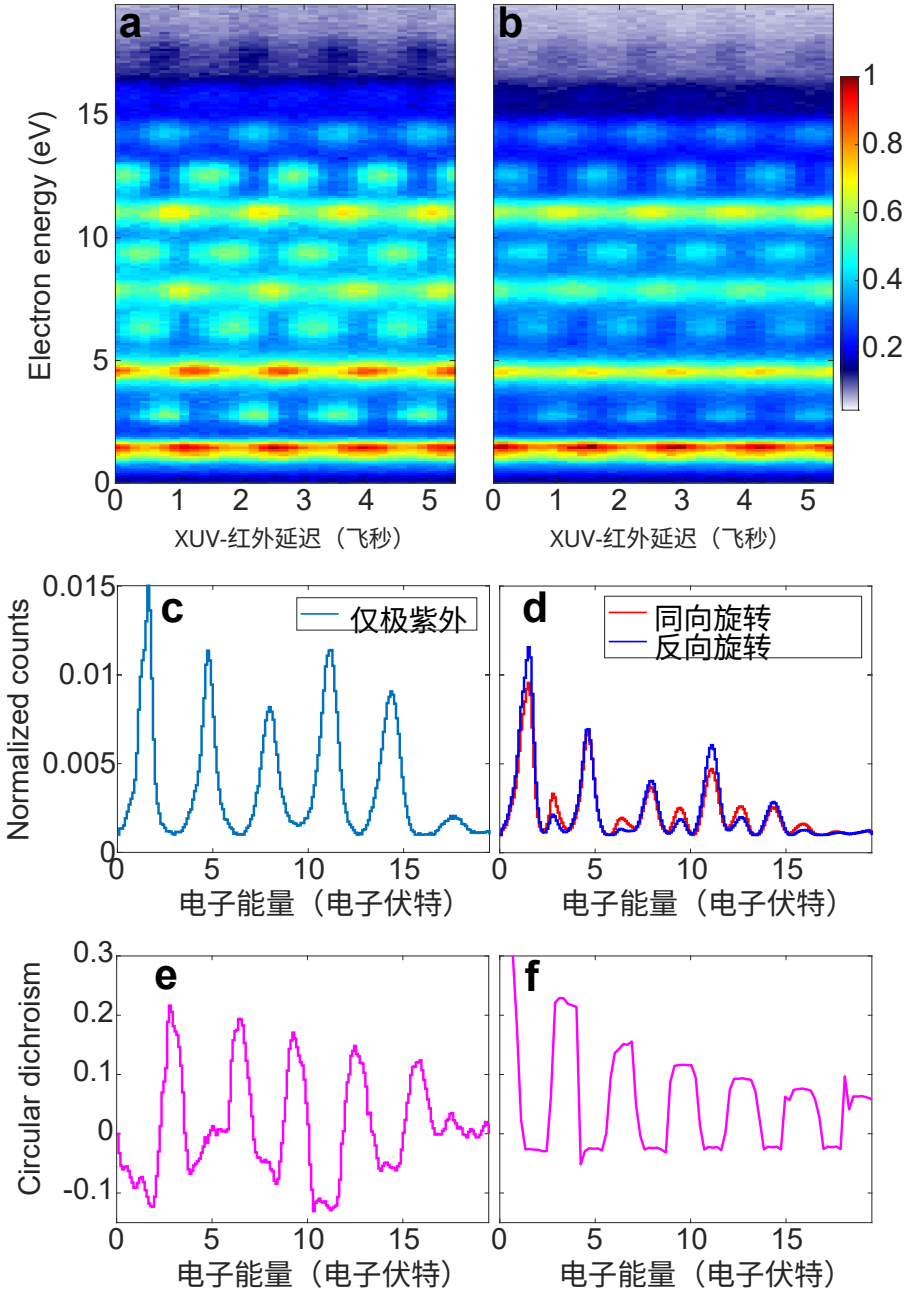


图 2：**边带电子产额的圆二色性**。**a**、**b**，分别为同向旋转和反向旋转几何构型下测得的光电子 RABBIT 轨迹。**c**、**d**，分别为仅极紫外场和双色场中测得的光电子能谱。**e**、**f**，分别为同向旋转和反向旋转几何构型之间测得和模拟的光电子圆二色性。由于两个场均具有圆偏振性，RABBIT 轨迹和圆二色性效应不依赖于光电子 φ 角度。此处，在实验和模拟中，光电子 φ 角度均固定为零，开角为20°，且 θ 角度在其 π 范围内积分，其中 φ 和 θ 角度定义见图1。

差异约为 55 阿秒，并且沿光传播方向增大到约 700 阿秒。 π在反向旋转几何构型中，偏振平面与光传播方向之间的-移位结构仍然可见，但更加平滑，因为此处有三个分波参与干涉。我们的高分辨率实验结果允许与 TDSE 结果进行定量比较，如图3c 中的虚线所示。TDSE 模拟与我们的测量结果高度吻合，验证了镜像对称性的破缺以及由此在双光子电离时间延迟上诱导的圆二色性效应。

基于二维干涉图样，我们可以通过使用干涉公式进行全局拟合[26,34]，提取分波振幅和相位。如图 4a-b 所示，获得了 SB 18 的分波振幅和相位。有关数据分析的更多细节，请参阅方法部分和扩展数据图。获得的分波相位在两种几何构型之间呈现出显著的二色性特征：在反向旋转几何构型中，相位从 d_2 态经过 d_0 态到 s 态单调增加，而在同向旋转几何构型中，d_0 态处出现相位极小值。对于分波振幅，在两种几何构型中，d_0 波与 s 波之间的相对大小也呈现出显著的二色性特征。在获得两种几何构型下的分波相位后，我们可以使用公式（1–2）得到维格纳相位和 CC 相位，分别如图 4c-d 所示。对于维格纳相位，d_2 和 d_0 的结果几乎相同；由于离心相位因子不同，s 与 $d_{2,1}$ 的结果之间存在 π 的恒定相位差。我们通过在单电子近似下求解定态薛定谔方程（TISE），将实验结果与氦原子 $1s^2$ 到 $1s\varepsilon p$ 跃迁的计算维格纳相位进行比较。当电子能量高于 7 电子伏特时，我们的实验结果与 TISE 结果吻合得非常好，如图 4c 所示。在图 4d 中，我们展示了从三个分波中获得的 CC 相位。d_2 波给出了吸收一个红外光子至侧带位置的 CC 相位，而 d_0 和 s 波则产生发射通道中的 CC 相位，从而能够探究 CC 相位的角动量依赖性[24]。我们将获得的 CC 相位与一种基于氢原子渐近波函数、且不包含角动量依赖性的解析公式预测结果进行比较（即参考文献中的公式30[30]），如图 4d 所示。在我们的实验结果中，可以在低阶侧带[38]上观察到角动量依赖特征。随着电子能量升高，我们获得的 CC 相位更加接近解析预测结果，这是因为

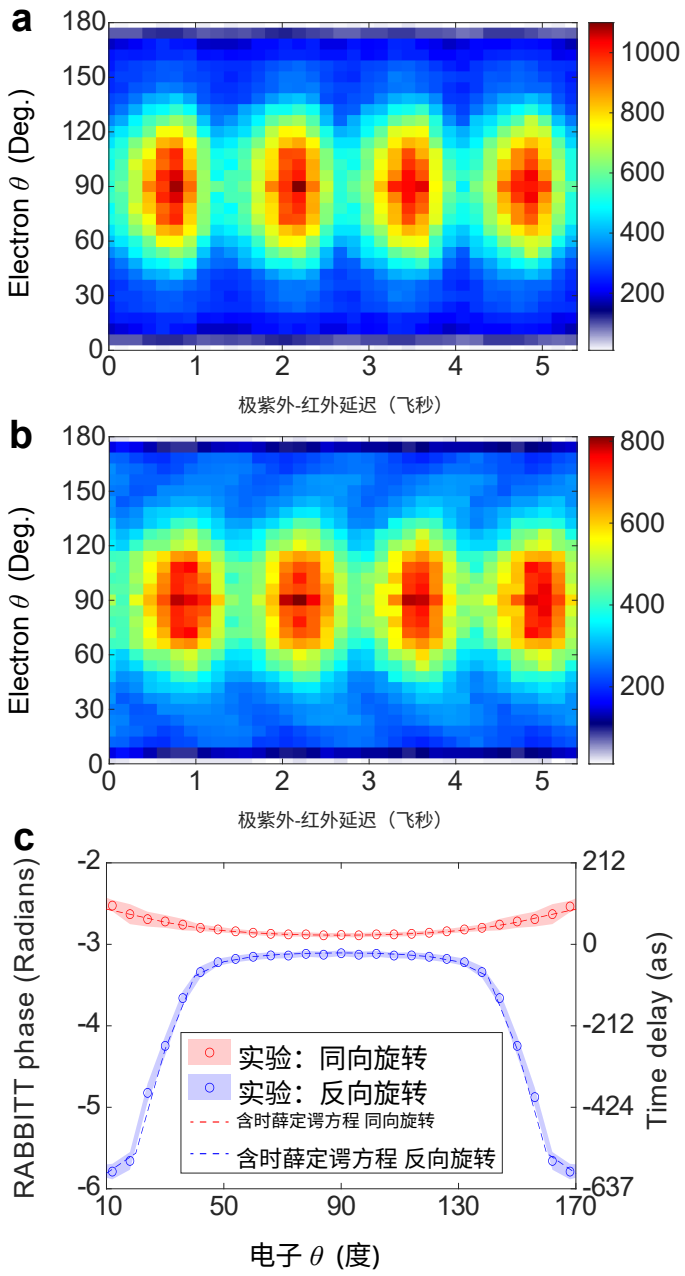


图 3： **边带电子 RABBIT 相位的圆二色性。 a、b**，分别测得 θ 分辨的 SB18 在同向旋转和反向旋转几何构型下的 RABBIT 轨迹。 **c**，提取出 θ 分辨的两种几何构型下的 RABBIT 相位。不确定度（阴影区域）通过背景与振幅比值法估算[37]。

与我们在公式（1–2）中采用的假设一致。在图 4e–f 中，我们通过对相应相位进行有限数值微分来近似能量导数，从而计算维格纳延迟和 CC 延迟。凭借这种简单而直观的提取方法，我们已经能够定量提取维格纳延迟和 CC 延迟，并可将二者分别直接与理论计算进行比较。

总之，我们展示了一种通用的实验与概念方案，可分别测量维格纳延迟和 CC 延迟。这种分离得益于圆偏振阿秒脉冲和红外脉冲的创新应用。圆偏振极紫外阿秒脉冲产生的光电子涡旋具有螺旋相位前沿，因此同向旋转与反向旋转几何构型之间的镜像对称性被打破，进而使边带电子的振幅和相位均出现显著的圆二色性。相位圆二色性为实验上分离维格纳相位和 CC 相位提供了可能。我们的方法对于精密测量光电离延迟和 CC 延迟具有重要意义。获得此类精密结果将推动电子结构和电子动力学方法的发展。目前理论方法的最新水平仍主要依赖于对 CC 延迟的渐近近似[22,23,25]。这种近似的优点是便于使用，因为它消除了 CC 延迟对靶标和角动量的依赖性，并且使其能够与单光子延迟分离。将我们的方法应用于其他原子的 s 壳层，将首次实现对整个元素周期表中 CC 延迟的靶标依赖性和角动量依赖性进行定量研究。我们的新方法还将推动分子阿秒计时取得重大进展。对于线性分子，如果分子沿光传播方向排列，就可以测量涡旋电子与相邻原子散射所导致的维格纳延迟[39,40]。对于环状分子，我们的方法不仅可以测量振幅，还可以测量由 Jahn-Teller 畸变引起的周期性变化的电子环流的相位[41]。最后，通过探测光电子涡旋散射在振幅和相位上的圆二色性效应，我们的方法还可扩展至在阿秒时间尺度上探测固体中的磁效应和拓扑效应。

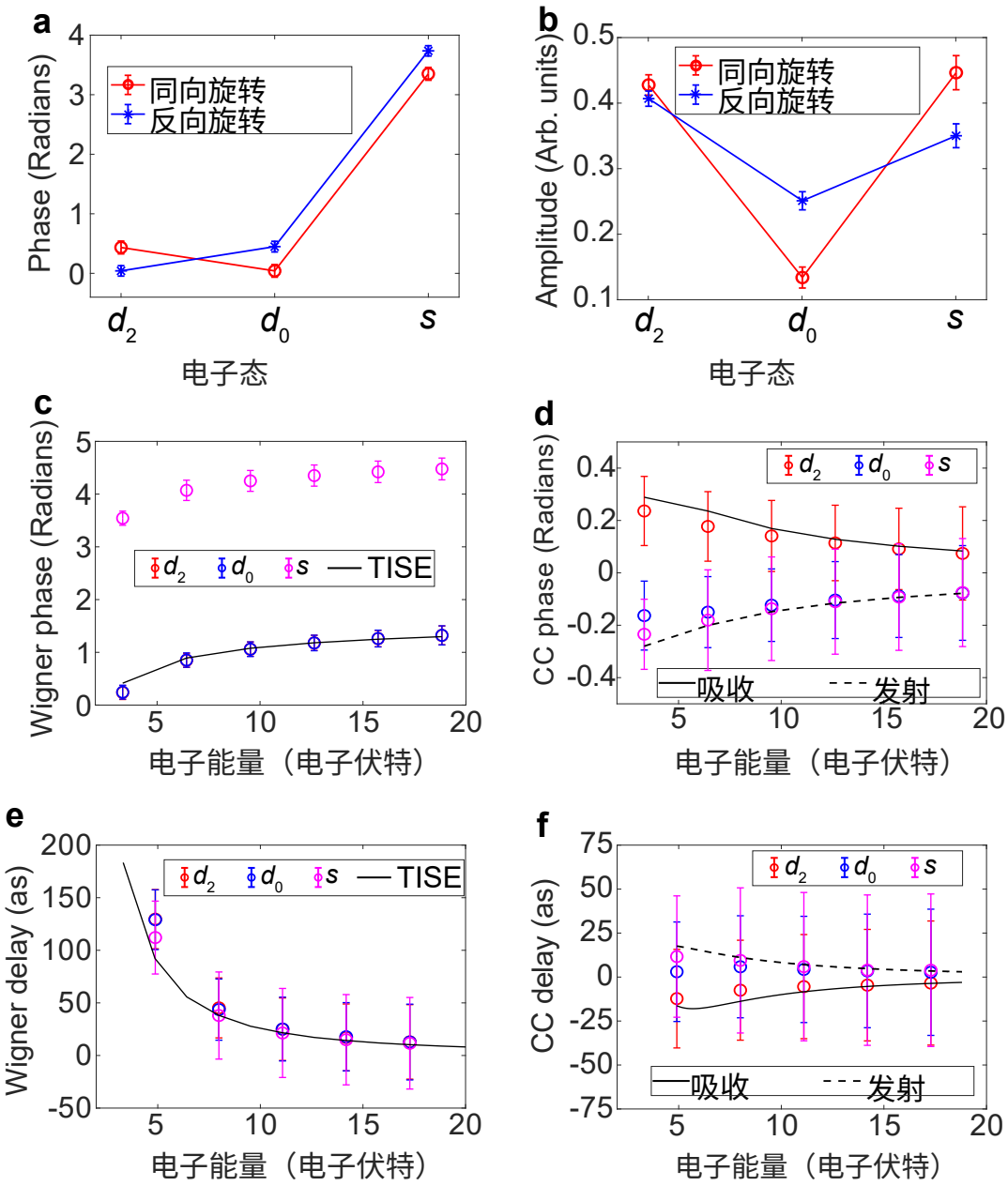


图4：**维格纳延迟与 CC 延迟的分离**。**a**、**b**分别为实验反演得到的 SB 18 相关分波的振幅和相位。误差棒表示 95%置信区间内拟合误差的标准差。**c**、**d**分别为实验分离得到的维格纳相位和 CC 相位。在 c 中，黑色实线表示通过定态薛定谔方程计算的氦 $1s^2$ 到 $1s\varepsilon p$ 跃迁的维格纳相位。在 d 中，吸收和发射的 CC 相位是基于氢原子的长程修正渐近波函数、由解析公式给出的预测（即参考文献中的公式30[30]）。**e**、**f**分别为由 c 和 d 中的结果通过有限差分得到的维格纳延迟和 CC 延迟。在 c–f 中，误差棒根据反演得到的分波相位的不确定性，利用误差传播公式确定。

方法

实验细节。 关于实验装置的描述可参见参考文献[26,29]。近红外激光脉冲（2 mJ）由再生钛蓝宝石激光放大器产生，中心波长为 799 nm，重复频率为 5 kHz。采用自制的瞬态光栅频率分辨光学门测得的脉冲半高全宽压缩至约 31 飞秒。激光束经 70:30 分束器分束后，较强的一束通过束中束模块[29]，随后由透镜聚焦（f = 30 cm）至一个长 3 mm 的氩气填充气体池中，通过非共线高次谐波产生生成圆偏振极紫外阿秒脉冲列。两束主要极紫外光束中，左旋圆偏振的一束由带孔反射镜选出，随后经镀镍环面反射镜（f = 50 cm）聚焦至冷靶反冲离子动量谱仪（COLTRIMS）的主腔室。极紫外光谱采用自制极紫外光谱仪进行表征，该仪器由像差校正平场光栅（岛津 1200 线/mm）和耦合荧光屏的微通道板（MCP）探测器组成。能量占 30% 的光束用作 RABBIT实验中的着装场。着装红外场通过零级四分之一波片调节为左旋或右旋圆偏振，其强度由光阑控制在很低的水平（约10^{12} W/cm^2）。着装红外光束通过带孔反射镜与极紫外光束重新合束，随后由带孔透镜聚焦（f = 50 cm）。着装场臂中设有两个延迟台，即高精度直流电机（PI，分辨率 100 nm）和压电电机（PI，分辨率 0.1 nm），分别用于飞秒和阿秒时间尺度的调节。连续波氦氖激光束经分束器传输，用于监测干涉仪两臂中红外光路的相对长度。带孔合束反射镜后方的高速电荷耦合器件相机用于成像氦氖激光的干涉条纹，以通过比例-积分-微分反馈锁定极紫外与红外之间的相位延迟。测量时扫描极紫外-红外相位延迟，压电延迟台以 156 as 的步长主动稳定，抖动小于 30 as。请注意，切换红外光螺旋度时并未停止相位锁定，以确保两次测量的起始点对准 PI 延迟台。对于 COLTRIMS 装置，氦原子超音速气体射流（背压为 3 bar）通过一个小喷嘴沿x 方向喷出，喷嘴开口

孔径为 50 μm，并通过两个锥形撇渣器（Beam Dynamics），它们分别位于下游 10 mm 和 30 mm 处，直径分别为 0.2 mm 和 1 mm。对于 COLTRIMS谱仪，沿y 轴施加静电场（$\sim$ 1.605 V/cm）和磁场（$\sim$ 7.090 G），以符合测量方式收集带电碎片。本研究仅展示单电离事件（一个电子与一个 He^+符合）。

TDSE模拟。我们基于开源TDSE求解器QPROP 2.0[42], 进行了TDSE模拟，算法详情和源代码可供查阅。在模拟中，我们对氦原子采用了Tong-Lin模型势[43] $V_{eff} = -[Z_c + a_1 exp(-a_2 r) + a_3 r exp(-a_4 r) + a_5 exp(-a_6 r)]/r$，其中$Z_c = 1$、$a_1 = 1.231$、$a_2 = 0.662$、$a_3 = -1.325$、$a_4 = 1.236$、$a_5 = -0.231$ 和$a_6 = 0.480$。XUV场的矢势为$A_{XUV}(t) = -A^0_{XUV} \sum_{i=17,19,...,29} \sin^2(\omega t/2n_c) * [\sin(i\omega t)\vec{}x + \cos(i\omega t)\vec{}y]$，而红外场的矢势为$A_{IR}(t) = -A^0_{IR} \sin^2(\omega t/2n_c) * [\sin(\omega(t + \tau))\vec{}x + \cos(\omega(t + \tau))\vec{}y]$，其中振幅分别为$A^0_{XUV} = 0.00534$ a.u.和$A^0_{IR} = 0.0025$ a.u.，光脉冲持续时间为$n_c = 6$ 个周期，XUV-红外延迟 τ 在一个红外周期内均匀采样了24个点。在模拟中，径向部分的离散化盒为160 a.u.，网格尺寸为0.025 a.u.，包含的最大角动量为$l_{max} = 10$，这些设置均足以涵盖所有电离电子分波。时间步长为 $\Delta t = 0.01$ a.u.。我们针对所有离散化参数检查了数值计算的收敛性。对于图4c所示的维格纳相位，我们在定态薛定谔方程中计算了连续态本征函数的p分波相位。

通过全局拟合提取分波相位和振幅。在图3中，我们展示了测得的二维干涉图样随XUV-红外延迟 τ 和发射角 θ 的变化，涵盖同向旋转和反向旋转几何构型。边带光电子的二维干涉图样可用三波干涉模型描述，即

$$I^{co}(\theta,\tau) = |A^{co}_{d_2} Y_{22}(\theta) e^{i\omega\tau + i\phi^{co}_{d_2}} + A^{co}_{d_0} Y_{20}(\theta) e^{-i\omega\tau + i\phi^{co}_{d_0}} + A^{co}_{s} Y_{00}(\theta) e^{-i\omega\tau + i\phi^{co}_{s}}|^2 \tag{3}$$

在同向旋转几何构型中，以及

$$I^{counter}(\theta,\tau) = |A^{counter}_{d_2} Y_{22}(\theta) e^{-i\omega\tau + i\phi^{counter}_{d_2}} + A^{counter}_{d_0} Y_{20}(\theta) e^{i\omega\tau + i\phi^{counter}_{d_0}} + A^{counter}_{s} Y_{00}(\theta) e^{i\omega\tau + i\phi^{counter}_{s}}|^2$$

(4)

在反向旋转几何构型中。我们将实验图样拟合到公式（3–4），以获得分波振幅和相位。我们逐点计算实验图样与模型图像之差，并将差值平方后求和，从而得到最小二乘意义下的拟合优度参数。我们改变公式（1–2）中参数的初始值，对参数进行全局最优拟合。请注意，我们同时拟合这两种图样，以确保它们共享相同的未知相位常数。对于不同阶的边带，我们根据含时薛定谔方程的结果校准该相位常数，以消除极紫外阿秒啁啾的影响。在图5a-b 中，我们展示了与图3所示实验图样相对应的拟合图样。我们还将拟合的 θ分辨 RABBITT相位与图5c 中的实验结果进行比较。全局拟合结果与测量结果在定量上吻合，表明我们所提取参数的准确性较高。

数据可用性

本文图表及本研究其他发现所依据的数据，可在合理请求后向通讯作者获取。有关通信及材料请求，请联系 M.H..

参考文献

1. Hentschel, M.等。 阿秒计量学。 《自然》 **414**, 509 (2001).**2.** Paul, P. M.等。 观测到由高次谐波产生的阿秒脉冲串。 《科学》**292**,1689 (2001).**3.** Jiang, W.等。 基于阿秒符合计量学的原子分波测量仪。 《自然·通讯》 **13**,1–9 (2022).

4. Haessler, S. 等人分子氮相位分辨阿秒近阈值光电离。《物理评论*A*》**80**, 011404 (2009)。

5. Huppert, M., Jordan, I., Baykusheva, D., von Conta, A. & Wörner, H. J. 分子光电离中的阿秒延迟。*Phys. Rev. Lett.***117**, 093001, DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.093001(2016)。

6. Heck, S. 等 四氟化碳反冲坐标系中形状共振的阿秒干涉测量。 *Sci. advances***7**, eabj8121 (2021).

7. Li, S. 等 俄歇-迈特纳衰变中的阿秒相干电子运动。 《科学》 **375**, 285–290(2022).

8. Gong, X. 等 分子形状共振中的非对称阿秒光电离。 *Phys. Rev. X***12**, 011002 (2022).

9. Gong, X.等 尺寸分辨水团簇的阿秒光谱学。 《自然》 **609**, 507–511 (2022).

10. Heck, S. 等 氪的光电离延迟中的双中心干涉$_2$。 *Phys. Rev. Lett.* **129**,133002, DOI: 10.1103/PhysRevLett.129.133002(2022).

11. Ghimire, S. 等 在块体晶体中观察到高次谐波产生。 *Nat. Phys.* **7**,138–141, DOI: 10.1038/nphys1847(2011).

12. Luu, T. T. 等 固体的极紫外高次谐波光谱学。 《自然》**521**, 498–502(2015).

13. Lu, J., Cunningham, E. F., You, Y. S., Reis, D. A. & Ghimire, S. 固体高次谐波中偶极相位的干涉测量。 *Nat. Photonics***13**, 96–100, DOI: 10.1038/s41566-018-0326-x (2019).

14. Hammond, T. J. 等 整合固体与气体以产生阿秒脉冲。 *Nat. Photonics* **11**,594–599,DOI:10.1038/nphoton.2017.141 (2017).

15. Luu, T. T.等 液体中的极紫外高次谐波产生。 《自然·通讯》 **9**, 3723,DOI:10.1038/s41467-018-06040-4 (2018).

16. Jordan, I. 等 液态水的阿秒光谱学。 《科学》 DOI: 10.1126/science.abb0979(2020).

17. Cavalieri,A. L. 等凝聚态物质中的阿秒光谱学。《自然》**449**，1029–1032（2007）。

18. Schultze, M. 等。光电子发射延迟。《科学》328，1658–1662（2010）。19. Klünder, K. 等。探测阿秒时间尺度上的单光子电离。《物理评论快报》106，143002（2011）。20. Tao, Z. 等。在固体光电子发射中直接时域观测阿秒末态寿命。《科学》353，62–67（2016）。21. Isinger, M. 等。时域与频域中的光电离。《科学》358，893–896（2017）。22. Baykusheva, D. & Wörner, H. J. 分子光电离中阿秒延迟的理论。《化学物理杂志》146，124306，DOI：10.1063/1.4977933（2017）。23. Dahlström, J. M., L'Huillier, A. & Maquet, A. 光电离中阿秒延迟简介。《物理学杂志B》：原子、分子与光学物理45，183001（2012）。24. Fuchs, J. 等。连续态中的单光子跃迁所产生的时间延迟。《光学》7，154–161（2020）。25. Peschel, J. 等。多通道单光子电离的阿秒动力学。《自然·通讯》13，5205（2022）。

26. Han, M.,Ji, J.,Balˇci¯unas, T., Ueda, K. & Wörner, H. J. 电子涡旋的阿秒圆二色性超快计时。*Nat. Phys.*DOI： https://doi.org/10.1038/s41567-022-01832-4 （ 2022 ）。

27. Hickstein, D. D.等。 角度分离的圆偏振高次谐波的非共线产生。 *Nat. Photonics***9**，743–750，DOI： 10.1038/nphoton.2015.181 （2015）。

28. Huang, P.-C. 等。 孤立高次谐波脉冲的偏振控制。 *Nat. Photonics* **12**，349–354，DOI：10.1038/s41566-018-0145-0 （2018）。

29. Han, M., Ji, J.-b., Ueda, K. & Wörner, H. J. 圆偏振中的阿秒计量学。*arXiv* 预印本 *arXiv:2211.02769*(2022).**30.** Dahlström, J. M. 等。 激光辅助光电离中的阿秒延迟理论。化学物理**414**, 53–64 (2013).**31.** Dörner, R. 等。 冷靶反冲离子动量谱学：用于观察原子碰撞动力学的"动量显微镜"。物理学报告 **330**, 95–192,DOI: 10.1016/S0370-1573(99)00109-X(2000).

32. Ullrich, J.等 反冲离子与电子动量谱学：反应显微镜。物理学进展报告 **66**, 1463–1545, DOI: 10.1088/0034-4885/66/9/203(2003).

33. Djiokap, J. N.等 圆偏振阿秒脉冲光电离中的电子涡旋。《物理评论快报》**115**, 113004 (2015).

34. Villeneuve, D., Hockett, P., Vrakking, M. & Niikura, H. 阿秒电子波包的相干成像。《科学》**356**,1150–1153 (2017).

35. Fano, U. 倾向规则：一种解析方法**32**, 617 (1985).

36. Busto, D. 等 角分辨阿秒泵浦-探测光电离中的 Fano 倾向规则。《物理评论快报》**123**, 133201, DOI: 10.1103/PhysRevLett.123.133201 (2019).

37. Ji, J.-b., Heck, S., Han, M. & Wörner, H. J. RABBITT 相位恢复的不确定度定量测定。*Opt. Express***29**, 27732, DOI: 10.1364/OE.432222 (2021).

38. Boll, D., Martini, L. & Fojón. 连续态中阿秒时间延迟与 Fano 倾向规则的解析模型。《物理评论*A*》**106**, 023116 (2022).

39. Ota, F., Yamazaki, K., Sébilleau, D., Ueda, K. & Hatada. 偏振平均芯能级分子坐标系光电子角分布理论：I. 全势方法及其在解离的一氧化碳双阳离子中的应用。《物理学杂志*B*》：原子、分子与光学物理 **54**, 024003(2021).

40. Ota, F., Hatada, K., Sébilleau, D., Ueda, K. & Yamazaki. 偏振平均芯能级分子坐标系光电子角分布理论：II. 从前向和后向强度中提取一氧化碳双阳离子的X射线诱导碎裂动力学。《物理学杂志*B*》：原子、分子与光学物理 **54**,084001(2021).

41. Nandipati, K. R. & Vendrell, O. 圆偏振光产生电子环流的动态Jahn-Teller效应。 *Phys. Rev. Res.***3**, L042003 (2021).

42. Mosert, V. & Bauer, D. 使用 QPROP 和 t-SURFF 计算光电子能谱。 *Comput. Phys.Commun.* **207**,452–463,DOI: https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.06.015 (2016).

43. Tong, X. M. 和 Lin, C. D. 《物理学杂志*B*》**38**, 2593–2600 (2005).

致谢

M. H. 感谢欧盟地平线2020研究与创新计划通过玛丽·斯克沃多夫斯卡-居里资助协议 No 801459-FP-RESOMUS 提供资助。本研究由苏黎世联邦理工学院和瑞士国家科学基金会通过项目 200021_172946及 NCCR-MUST 提供支持。M. H. 感谢梁浩博士就含时薛定谔方程的计算进行了富有成效的讨论。

作者贡献

M.H. 在 J.J. 和 L.C.S. 的支持下完成了实验。M.H. 分析并解读了数据。模拟由 M.H. 完成。M.H. 和 K.U. 提出了这项研究，H.J.W. 负责监督其实施。M.H.、K.U. 和 H.J.W. 讨论了研究结果，并在所有合著者的意见基础上撰写了论文。

利益冲突

所有合著者均已阅读并同意稿件内容，且无需要披露的经济利益。

扩展数据图

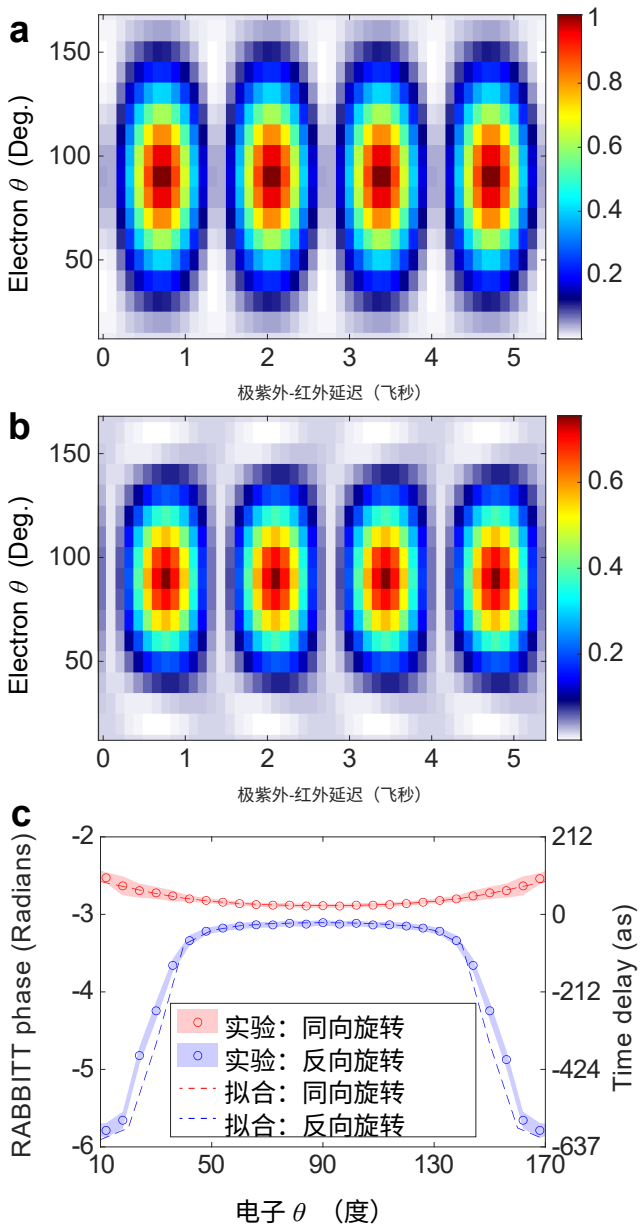


图 5：**全局拟合**。**a, b**，主文图 3a-b 所示的同向旋转和反向旋转几何构型下，实验测得的 SB18 的 θ 分辨 RABBITT 轨迹的全局拟合结果。**c**，实验结果与全局拟合所得 θ 分辨 RABBITT 相位的比较。

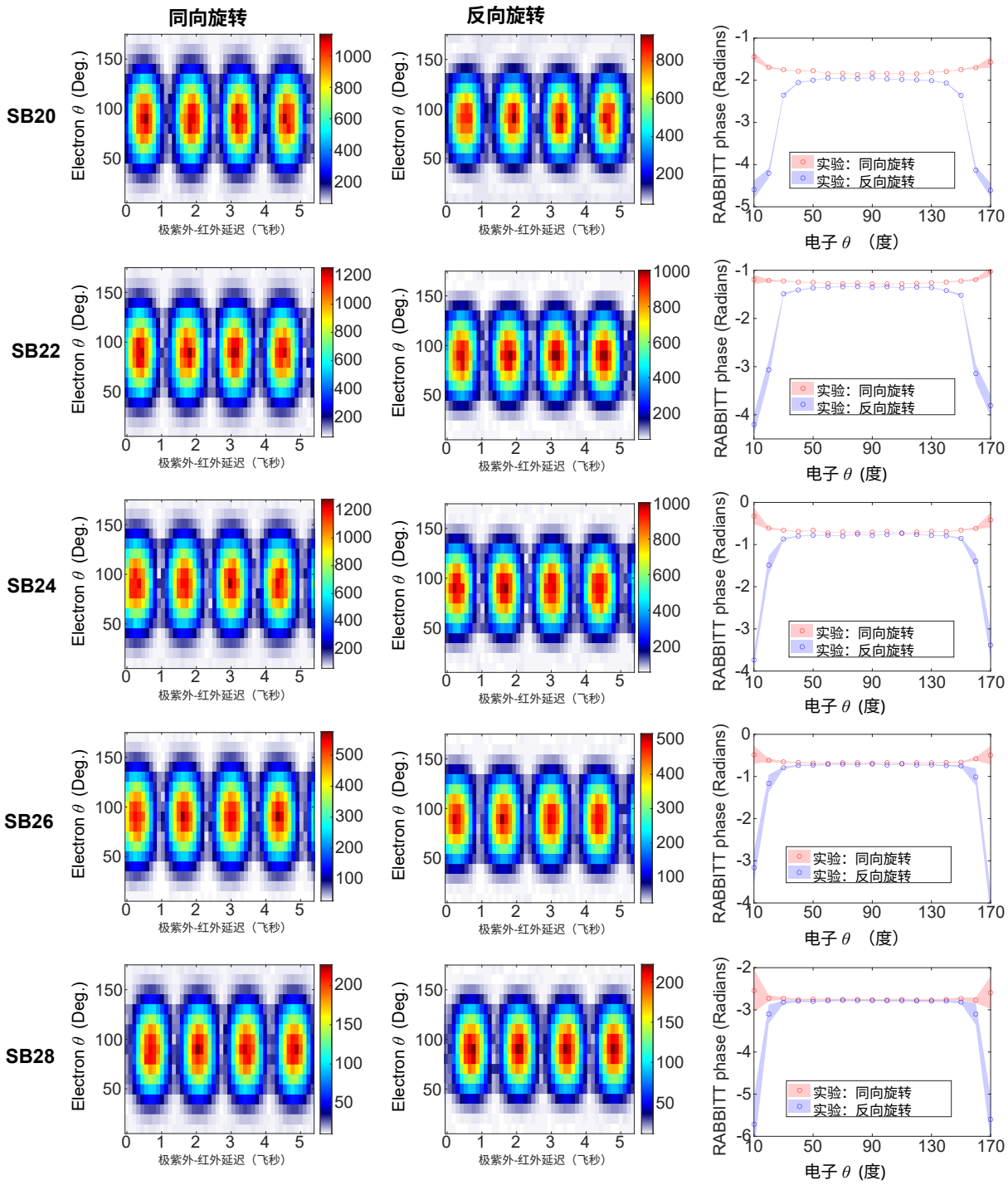


图6：**SB20 至 SB28 的实验结果**。在正文的图3中，我们展示了 SB18 的实验结果，其圆二色性效应最强。这里我们补充其他边带的结果。第一列和第二列分别展示了在同向旋转和反向旋转几何构型下测得的 RABBITT 轨迹。第三列展示提取出的 RABBITT相位。从上排到下排，依次对应 SB20 至 SB28 的结果。