arXiv:2303.01329v1 [physics.atom-ph] 2 Mar 2023

分子阿秒光电子干涉测量中的同位素效应。

Dominik Ertel[1, *], David Busto[1, 2, *], Ioannis Makos[1],Marvin Schmoll[1], Jakub Benda[3], Hamed Ahmadi[1], Matteo Moioli[1],Fabio Frassetto[4],Luca Poletto[4],Claus Dieter Schr¨oter[5], Thomas Pfeifer[5], Robert Moshammer[5], Zdenˇek Maˇs´ın[3], Serguei Patchkovskii[6],和 Giuseppe Sansone[1]

[1]弗赖堡阿尔伯特-路德维希大学物理研究所，Hermann-Herder-Straße 3，79104 弗赖堡，德国。[2]隆德大学物理系，邮政信箱 118，SE-221 00 隆德，瑞典。[3]查理大学数学与物理学院理论物理研究所，V Holeˇsoviˇck´ach 2，180 00，布拉格 8，捷克共和国。[4]国家研究委员会光子学与纳米技术研究所，35131 帕多瓦，意大利。[5]马克斯·普朗克核物理研究所，69117 海德堡，德国。[6]马克斯·玻恩研究所，Max-Born-Str. 2A，D-12489 柏林，德国[*]这些作者对本研究的贡献相同

分子系统中的同位素取代会影响分子的基本性质，包括电子能级、振动能级和转动能级的能量位置及间距，从而改变与其相干叠加相关的动力学。在极紫外光谱学中，分子吸收单个光子后逸出的光电子可触发阳离子中的超快原子核运动，最终可能导致分子碎裂。这种动力学取决于阳离子各组成部分的质量，因此通常表现出显著的同位素依赖性。在时间分辨

阿秒光电子干涉测量中，吸收极紫外光子的同时，光电子-光离子系统还会交换一个额外的能量量子（通常处于红外光谱范围），从而有机会在时间维度上探究同位素取代对光电离动力学特征的影响。本文通过研究在甲烷（CH_4）和氘代甲烷（CD_4）混合物中测得的双色光电离光谱，表明阿秒光电子干涉测量对同位素取代具有敏感性。同位素依赖性表现为两种同位素体在双色场中产生的光电子峰振荡的振幅和对比度发生变化。我们结合两种分子的核自相关函数随时间演化的差异，对观测到的效应进行了解释。

阿秒和强场光谱学已被广泛用于研究原子中的关联电子动力学[1] 以及分子中的关联电子-核动力学。[2]在原子中，强场光电离能够产生阳离子电子态的相干叠加，从而导致电子电荷振荡；通过阿秒时间分辨瞬态吸收，已在时间上分辨出这种振荡。[3] 在分子中，研究表明，隧穿电离过程会启动关联电子-核动力学，[4] 从而有望利用与母体阳离子再碰撞的电子波包来成像分子结构[5] 和超快核动力学。[6] 后者预计将在观测复杂分子中的电子过程方面发挥关键作用。[7,8]

研究核运动对关联电子-核动力学影响的一种方法，是考察具有相同分子结构和化学组成、但对一个或多个组成原子进行了同位素取代的分子的响应。在

这些条件下，体系的化学性质，即其电子性质，通常不会受到显著影响，因此可以分离出同位素体中原子核响应时间尺度不同所产生的影响。高次谐波产生（HHG）中的同位素效应最初在氢、氘和甲烷中得到了理论预测[9]，随后通过实验观测到[10,11]。高次谐波产生中的核运动效应具有普适性[12]，并已在甲苯等较大分子中得到证实[13]。近期，在极紫外（XUV）-红外（IR）泵浦-探测实验中，观测到两种同位素体 C_2H_4 和 C_2D_4 的弛豫动力学具有不同的衰减时间[14]。最后，研究人员从理论上考察了甲烷（CH_4）和氘代甲烷（CD_4）中的同位素效应对瞬时电离[15]后阳离子分子结构重组的重要性[16]。

在阿秒光电子能谱中，双光子跃迁干涉重构阿秒拍频（RABBIT）技术[17]最初被广泛用于阿秒计量学，后来则用于研究物质各种状态下的阿秒电子动力学。[18] 特别是，分子中的 RABBIT 测量表明，形状共振[19,20] 以及出射光电子的发射方向[21,22] 会对光电离延迟产生影响。此外，在氮[23] 和氢[24,25]中还观察到了振动自由度和核动力学对光电离相位的影响。

甲烷和氘代甲烷是研究超短时间尺度下电子-核耦合动力学的理想候选体系，这归因于光电离过程触发的超快非绝热动力学。这种动力学表现为简并电子与振动自由度之间的耦合，从而导致分子阳离子构型的对称性降低。[26] 利用强红外场中由隧穿电离产生的电子-核波包的关联动力学，观察到在相同强红外场驱动下，这些同位素体的高次谐波产生过程具有不同的效率。[10]

在此，我们通过测量同一实验条件下阿秒光电子干涉测量中同位素取代的影响 r-

甲烷及其氘代对应物在阿秒脉冲列和同步红外场共同作用下产生的光电子谱图。实验数据表明，双颜色光电离过程中产生的光电子产额振荡，其振幅和对比度均受到影响。结合两种分子的核自相关函数以及振动基态的不同范围，可以解释这些实验数据。

甲烷和氘代甲烷的仅极紫外光电子-光离子符合谱学

我们使用光电子-光离子符合谱仪（反应显微镜，ReMi）[27–30]来解析等量CH_4和CD_4分子光电离产生的光电子能谱（见图1a）。仅使用极紫外阿秒脉冲列测得的离子能谱主要由离子碎片CH_4^+-CH_3^+和CD_4^+-CD_3^+构成。[31,32] 图1b和c分别显示了总光电子能谱（黑线），以及分别与离子CH_4^+和CH_3^+符合测得的光电子能谱（蓝色虚线和点划线）（图1b），和分别与CD_4^+和CD_3^+符合测得的光电子能谱（红色虚线和点划线）（图1c）。按通道分辨的光电子能谱呈现出清晰的谐波结构。该结果与结合单色极紫外辐射开展的光电子-光离子符合谱学测量结果一致。[33] 对光电子及其对应离子进行符合测量的能力，对于表征两种分子在相同条件下的响应至关重要，从而排除实验不稳定性的影响，并解析解离电离通道和非解离电离通道的贡献。

单个光电子峰的宽度大于相应极紫外谐波的带宽，后者估计约为 200 meV（半高全宽；半高全宽）。

这种展宽是由光电子能谱仪的有限分辨率（见方法部分）以及甲烷和氘代甲烷振电子吸收带的谱宽共同造成的。[33] 我们观察到，仅极紫外光电离过程中的单光电子峰宽度呈现同位素依赖性，如扩展数据图 1a、b所示。具体而言，与离子通道 CH_4^+和 CH_3^+符合测得的单光电子峰半高全宽（分别为扩展数据图1a和1b中的蓝色实线）大于与离子 CD_4^+和 CD_3^+符合测得的相应数值（分别为红色虚线）。扩展数据图 1c、d展示了这一点，其中给出了与 CH_4 和 CD_4 分子相关离子符合测得的光电子峰半高全宽之差（Δ半高全宽=半高全宽$^{CH_3^+,4}$-半高全宽$^{CD_3^+,4}$）。如下文所示，考虑两种同位素体的自相关函数，即可解释光电子峰的展宽及其宽度差异。

甲烷和氘代甲烷中的阿秒光电子干涉测量

当光电离在同步红外场存在的情况下发生时，由于两条通向同一末态的光电离路径之间发生干涉，主光电子谱线之间会出现额外的光电子峰（边带）。这些过程涉及吸收来自相邻谐波的极紫外光子，以及出射光电子吸收或发射一个额外的红外光子。[17] 与离子 CH_4^+、CD_4^+、CH_3^+ 和 CD_3^+ 符合测得的边带产额（见图2a、b、e和f所示的离子飞行时间）明显随阿秒脉冲列与红外场之间的相对延迟 Δt 而振荡，如图2c、d、g和h所示。通过对边带峰值周围 ± 300 meV 能量窗口内的信号进行积分，并拟合这些振荡，得到其振幅偏移（$A_{0\omega}$）、振荡振幅（$A_{2\omega}$）和相位偏移（φ）。

振荡函数:

$$I_n^{SB}(\Delta t; E) = A_{0\omega} + A_{2\omega}\cos(2\omega\Delta t - \varphi), \tag{1}$$

其中，ω 表示驱动高次谐波产生过程的红外场频率，E 表示光电子的动能，n 表示边带阶数。图 3 展示了离子通道系数 $A_{0\omega}$（图 3a、b）、$A_{2\omega}$（图 3c、d）以及比值 $C = A_{2\omega}/A_{0\omega}$（图 3e、f）的对比；该比值对应边带振荡的对比度。上述离子通道来自 CH_4（蓝色实心方块）和 CD_4（红色空心圆）的光电离。此外，我们还展示了通道分辨的边带振荡相位差 $\Delta\varphi$，分别对应 CH_4^+-CD_4^+ 通道（图 3g）和 CH_3^+-CD_3^+ 通道（图 3h）。补充信息（SI）中详细介绍了用于分离各个项的分析方法。

CH_4^+通道的振幅偏移 $A_{0\omega}$ 略大于 CD_4^+通道（图 3a），CH_3^+相对于 CD_3^+也是如此（图 3b）。振荡的振幅 $A_{2\omega}$ 则呈现相反的趋势，如图 3c 和 d 所示；CH_3^+与 CD_3^+之间存在明显的同位素差异（图 3d）。因此，源自 CD_4 分子的碎片中，边带振荡的对比度 C 更高（图 3e、f）。值得注意的是，CH_4^+-CD_4^+和 CH_3^+-CD_3^+两组之间的相位差 φ 并无显著变化（见图 3g、h）。实验数据表明，双色光电离过程中存在同位素效应，表现为边带振荡的振幅和对比度发生变化，而振荡的相位并未变化。对比度受到的影响表明，双色光电离过程[34] 的相干性质会受到同位素取代的影响。

理论建模及与实验的比较

采用微扰理论对 RABBIT 轨迹进行模拟，其中纳入了二阶效应，以考虑与 XUV-IR场之间的双光子交换（见补充信息中的理论模型）。[35] 使用定态多光子分子R矩阵方法计算了单光子和双光子电子矩阵元。[36,37] 采用振电自相关函数 $A(\tau)$[38] 对仅有 XUV 的光电离过程和 XUV-IR 光电离过程中的核动力学效应进行建模，其中 τ 表示吸收极紫外光子后经过的时间。自相关函数表示时变核波包 $\chi(q,\ \tau)$在时刻 τ 与初始波包 $\chi(q,\ 0)$之间的重叠；后者是在时刻零通过吸收高能极紫外光子而在阳离子中产生的（q 表示核坐标）。此前已有研究采用密切相关的方法来描述高次谐波产生[12,16,39,40] 和阿秒电子-空穴迁移[8,41,42] 中的核运动效应。边带调制深度随最终电子动量 p ($B(p)$)变化，与电子矩阵元 $M(p)$和核自相关函数的傅里叶变换 $N(\varepsilon_p)$的乘积成正比：

$$B(p) \propto M(p)N(\varepsilon_p), \tag{2}$$

其中， ε_p 是振动能， $M(p)$是在基态（零点能）振动函数上取平均的（参见补充方程（7,8））。

图4a（黑线）展示了吸收来自谐波级次 $n = 15$ 和 $n = 17$ 的单个极紫外光子所产生的模拟光电子能谱。整体光谱形状主要由函数 $N(E)$ 的形状决定（其中光电子动能为 $E = -\varepsilon_p + n\hbar\omega$），且与单色 XUV 辐射测得的光电子能谱吻合良好[33] （见扩展数据图 2a）。整体光电子能谱可分解为三种贡献，分别对应解离的（CH_2^+ 和 CH_3^+）以及非

解离的（CH_4^+）通道[43] 。我们使用基于测得的分支比[33] 的滤波器来分离这三种贡献（见扩展数据图 2b），从而复现实验中的离子分辨光电子探测结果。图4a 中的阴影区域表示各通道的结果：CH_2^+（绿色区域）、CH_3^+（浅蓝色区域）和 CH_4^+（蓝色区域）。仅 XUV 光谱由不同谐波（图4中的 H15 和 H17）的贡献相加构成，并与光电子能谱仪的响应函数卷积；图4b 和图4c 分别展示了与离子 CH_3^+ 和 CH_4^+ 相关的仅 XUV 光谱。采用类似的方法，并考虑 CD_4 的自相关函数，模拟了与离子 CD_3^+ 和 CD_4^+ 相关的 XUV 光谱。

模拟得到的仅 XUV 光谱准确再现了实验光电子谱（见扩展数据图 3a、b）。模拟峰的谱宽差异与符合离子 CH_4^+-CD_4^+ 和 CH_3^+-CD_3^+ 测得的实验光电子谱线的谱宽差异在定性上相符，分别如扩展数据图 1c、d 和扩展数据图 3c、d 所示。尤其是，模拟再现了解离通道（CH_3^+-CD_3^+；扩展数据图 3d）相较于非解离通道（CH_4^+-CD_4^+；扩展数据图 3c）更大的差异。

在仅有极紫外的情况下测得的通道分辨实验数据与模拟光谱吻合良好，因此可以将这一方法扩展至两种同位素体的双色光电离过程，并纳入边带光电子峰的贡献。图4d展示了边带 SB16 的模拟光谱，以及对应离子通道 CH_2^+（绿色区域）、CH_3^+（浅蓝色区域）和 CH_4^+（蓝色区域）的滤波贡献。正如预期，与 CH_3^+（浅蓝色）和 CH_4^+（蓝色）通道相关的边带峰值对应于相应极紫外光谱中相邻谐波之间的极小值，如图4b、c、d中的竖直虚线所示。我们将双色过程产生的完整 RABBIT 轨迹构建为主光电子谱线和边带峰的高（低）能量贡献的非相干和，离子通道分别为 CH_2^+（CH_3^+）。

这一非相干和的处理方式有其依据：通向相同最终光电子能量的一光子路径和双光子路径会到达离子的不同振动态，因此抑制了两条路径之间的干涉。延迟（Δt）积分后的实验 RABBIT 轨迹与模拟的 RABBIT 轨迹吻合良好（见扩展数据图4），支持了这一方法的有效性。

对模拟得到的 RABBIT 光谱图（见扩展数据图 5），我们依据方程 1 进行了分析，提取出系数 $A_{0\omega}$、 $A_{2\omega}$ 和 φ。结果见图5，与实验发现的定性结果高度一致。该模型再现了实验中观察到的离子通道之间 $A_{0\omega}$ 的差异（见图5a、b）。具体而言，与离子碎片 CH_4^+ （图 5a ）和 CH_3^+ （图 5b ）相关的边带振幅偏移 $A_{0\omega}$，大于 CD_4^+ 和 CD_3^+ 中相应的量。此外，该模型还再现了振幅 $A_{2\omega}$的变化趋势：对于 CH_4^+-CD_4^+这一对（图5c），差异可以忽略不计；而对于离子碎片 CH_3^+-CD_3^+（图5d），差异则十分显著。这些观察结果与图4c、d所示的实验结果高度一致。与实验中一样，最终结果是来自 CD_4 分子的边带振荡对比度 C 有所提高（图5e、f），其中 CD_3^+-CH_3^+的比较尤为明显（图5f）。总体而言，数值模型估算出的频率2ω 处振荡的振幅及对比度，均高于实验测量值。我们认为，这些差异源于对相互作用体积进行平均的影响，以及光电子能谱仪所用电场和磁场中的微小畸变；这些因素可能导致实验数据中的边带振荡部分变得模糊。

最后，该模型还再现了同系同位素物种（CH_4^+-CD_4^+和 CH_3^+-CD_3^+）之间的相位差没有显著变化这一现象（图 5g、h）。

解释

结合自相关函数 $A(\tau)$ 及其在光谱域中的傅里叶变换 $N(\varepsilon_p)$，以及图4所示光电子能谱中高能和低能组分的分解，可以对实验中观察到的同位素差异进行解释（下文中，我们将分别使用下标 H 和 D 表示与同位素体 CH_4 和 CD_4,相关的量）。

由于质量较轻，吸收极紫外光子后，阳离子 CH_4^+ 中触发的动力学过程比 CD_4^+更快，因此自相关函数 A_{H} 在最初几个飞秒内的衰减比 A_{D} 更快（分别对应图6a中的蓝色实线和红色虚线）。

在能量域中，衰减时间的差异决定了傅里叶变换的展宽程度不同，因此函数 N_{H}（蓝色实线）在低能和高能处都比 N_{D} （红色虚线）更宽，如图6b所示。

如扩展数据图 2所示，函数$N_{\mathrm{H,D}}$ 的形状很好地再现了极紫外光谱中各次谐波产生的光电子能谱。此外，单光电子峰可分解为高能部分和低能部分：前者与离子通道 CH_4^+-CD_4^+相关，后者则主要与 CH_3^+-CD_3^+相关（见图4）。综合这些观察结果可知，与 CD_4^+相比，在符合离子通道 CH_4^+测得的光电子峰展宽更大，是因为函数 N_{H} 在高能处的宽度更大（见扩展数据图1a、c）。类似地，在符合离子通道 CH_3^+ 测得的光电子峰展宽更大，是因为两种同位素体在低能处的函数 N_{H} 和 N_{D} 存在差异（见扩展数据图1b、d）。

在双色光电离测量中，振幅上观察到的差异

$A_{0\omega}$ 也可以用函数 N_{H} 和 N_{D}的不同谱宽来解释。与氘代对应物相比，CH_4^+ 和 CH_3^+ 中的较大 $A_{0\omega}$ 分量可归因于仅 XUV 光谱的谱宽较大；这使得吸收单个极紫外光子释放的光电子对相邻谐波之间能量区间的贡献更大，而双光子（XUV-IR）边带信号正位于这些能量区间内（见图4d）。

对于 $A_{2\omega}$ 分量演化的解释，我们观察到，非解离通道 CH_4^+-CD_4^+ 之间的差异远小于解离通道 CH_3^+-CD_3^+之间的差异；这一点在实验（图3c,d）和模拟（图5c,d）中均是如此。我们可以通过引入解离通道（$\mathrm{r_d} = A_{2\omega}(CH_3^+)/A_{2\omega}(CD_3^+)$）与非解离通道（$\mathrm{r_{nd}} = A_{2\omega}(CH_4^+)/A_{2\omega}(CD_4^+)$）的边带振荡振幅之比来量化这一差异。比值 $\mathrm{r_{nd}}$ 非常接近 1，且在实验和模拟中均大于 $\mathrm{r_d}$，如扩展数据表1和扩展数据图 6a,b所示。

在我们的数值模型中，边带强度振荡的振幅 $A_{2\omega}$与调制深度 $B(p)$ 在频率 2ω 处的傅里叶变换的模成正比（见公式 2）。这可以表示为电子项模（$|M_{\mathrm{H,\ D}}|$）（见扩展数据图 7a）与由函数 $N_{\mathrm{H,\ D}}$给出的核贡献的乘积（见补充信息）。因此，比值 $\mathrm{r_d}$ 和 $\mathrm{r_{nd}}$ 可以表示为电子贡献之比（$\mathrm{r}^{\mathrm{el}}_{\mathrm{d,\ nd}}$）与核部分之比（$\mathrm{r}^{\mathrm{nucl}}_{\mathrm{d\ nd,}}$）的乘积：

$$\mathrm{r_{d,nd}} = \frac{|\mathcal{F}[B_{\mathrm{H}}]_{2\omega}|}{|\mathcal{F}[B_{\mathrm{D}}]_{2\omega}|} = \underbrace{\frac{|M_{\mathrm{H}}|}{|M_{\mathrm{D}}|}}_{\mathrm{r}^{\mathrm{el}}_{\mathrm{d,nd}}} \underbrace{\frac{N_{\mathrm{H}}}{N_{\mathrm{D}}}}_{\mathrm{r}^{\mathrm{nucl}}_{\mathrm{d,nd}}} \tag{3}$$

在该模型中，电子项的比值仅通过能量依赖性，微弱地取决于解离或非解离通道。例如，他们假设在边带 SB16中心处，解离通道和非解离通道分别取值为 $\mathrm{r}^{\mathrm{el}}_{\mathrm{d}} = 1.052$ 和 $\mathrm{r}^{\mathrm{el}}_{\mathrm{nd}} = 1.042$（见扩展数据图 7b）。

其他边带的取值见表 1，这表明 CH_4 中边带振荡振幅的电子部分大于 CD_4中的电子部分。正如图 6b 所示，核贡献会改变这一比值；在与离子 CH_3^+-CD_3^+符合测量的边带所对应区域的中心处（由浅蓝色竖直虚线标出），函数 N_{H}（蓝色实线）小于 N_{D}（红色点线），因此核贡献的比值 $\mathrm{r_d^{nucl}}$小于 1，从而补偿电子部分的比值 $\mathrm{r_d^{el}}$。对于非解离通道 CH_4^+-CD_4^+（蓝色竖直虚线），两条曲线的比值接近 1。

我们注意到，在实验和模拟中，侧带光电子均在侧带峰值周围约 ± 300 meV 的能量区域内积分（图 6b、c 中的灰色阴影区域）。对于解离通道（CH_3^+ and CD_3^+）（左侧灰色阴影区域），函数 N_{H} 在整个区间内始终小于 N_{D}；而对于非解离通道（CH_4^+ and CD_4^+；右侧灰色阴影区域），两条曲线则会相交。核贡献 $\mathrm{r_d^{nucl}}_{,\ \mathrm{nd}}$ 可近似为与边带对应的能量区间内两条曲线$N_{\mathrm{H},\ \mathrm{D}}$ 积分之比，所得数值为 $\mathrm{r_d^{nucl}} = 0.894$ 和 $\mathrm{r_{nd}^{nucl}} = 1.017$。结果汇总于扩展数据表 1。将比值 $\mathrm{r_{d,\ nd}}$ 因式分解为电子贡献和核贡献，并对其进行近似估算，所得结果与理论模拟结果在定量上吻合良好，与实验结果也较为吻合（见扩展数据图 6）。这项分析清楚地表明，XUV 光电离事件后发生的核动力学在决定边带振荡幅度的通道依赖性和同位素依赖性方面发挥着重要作用。

在理论模型中，不同同位素通道的边带振荡相位之间的相位差 $\Delta\varphi$ 仅源于矩阵偶极矩电子部分的能量依赖性，因为函数所给出的核贡献

$N_{\mathrm{H,\ D}}$ 仅包含实部。因此，差异约为 $\Delta\varphi \approx 0.01$ 弧度（图 5g、h），远小于实验数据中的典型误差范围（$\approx$ 0.1 弧度）（图 3g、h）。

结论。

我们已证明，在分子阿秒光电子干涉测量中，极紫外吸收后的核动力学会显著影响双色光电离信号的振幅。这些效应可以在光谱域中通过考察自相关函数的傅里叶变换来解释。采用两种同位素体，可以利用同位素取代所决定的不同衰减时间，凸显核动力学的影响。时域中自相关的持续时间很短（仅几飞秒），这使阿秒脉冲列与分子相互作用时具有有限的相干时间。对于若干在光电离事件后表现出超快动力学的分子系统而言，关联电子-核波包的相干性预计将发挥重要作用[8]，并推动阿秒计量学的发展[34]。

致谢

本项目获得了欧盟地平线 2020研究与创新计划玛丽·斯克沃多夫斯卡-居里资助协议第 641789 号 MEDEA 项目的资助。D.B. 感谢瑞典研究理事会项目 2020-06384 的支持。G.S. 感谢德国研究联合会优先项目 1840（QUTIF）以及资助项目 429805582（项目 SA 3470/4-1）提供的财政支持。I.M. 和 G.S. 感谢德国联邦教育与研究部项目 05K19VF1、德国研究联合会 DynCAM 研究培训组项目（RTG 2717）以及 Georg H. Endress 基金会提供的财政支持。D.E. 和 G.S. 感谢 DFG 国际

研究培训组项目（IRTG）CoCo 2079 和 INST 39/1079（用于符合谱学的高重复频率阿秒光源）提供的支持与资助。Z.M. 感谢 PRIMUS（20/SCI/003）项目和捷克科学基金会（20-15548Y）的支持。计算资源由“e-Infrastruktura CZ”项目（e-INFRA LM2018140）提供，该项目隶属于大型研究、开发与创新基础设施项目计划。本研究还得到了捷克共和国教育、青年与体育部通过 e-INFRA CZ（ID:90140）提供的支持。

作者贡献声明

D.E、M.S.、H.A. 和 M.M. 开发了实验装置。F.F. 和 L.P. 参与了极紫外光谱仪的开发。C.D.S.、T.P.、R.M. 和 G.S. 参与了 ReMi光谱仪的开发。D.E、D.B.、H.A.、M.M. 和 I.M. 完成了实验。D.E. 和 D.B. 分析了数据。J.B. 和 Z.M. 开发了用于计算 R矩阵偶极矩元的数值模拟。S.P. 开发了理论和代码，以纳入核动力学及振动基态的影响。G.S. 提出了实验构想，监督了研究工作并撰写了论文；所有合著者均对论文进行了讨论并达成一致。

利益冲突声明

作者声明不存在利益冲突。

通信与材料索取

通信与材料索取请联系 giuseppe.sansone@physik.uni- freiburg.de

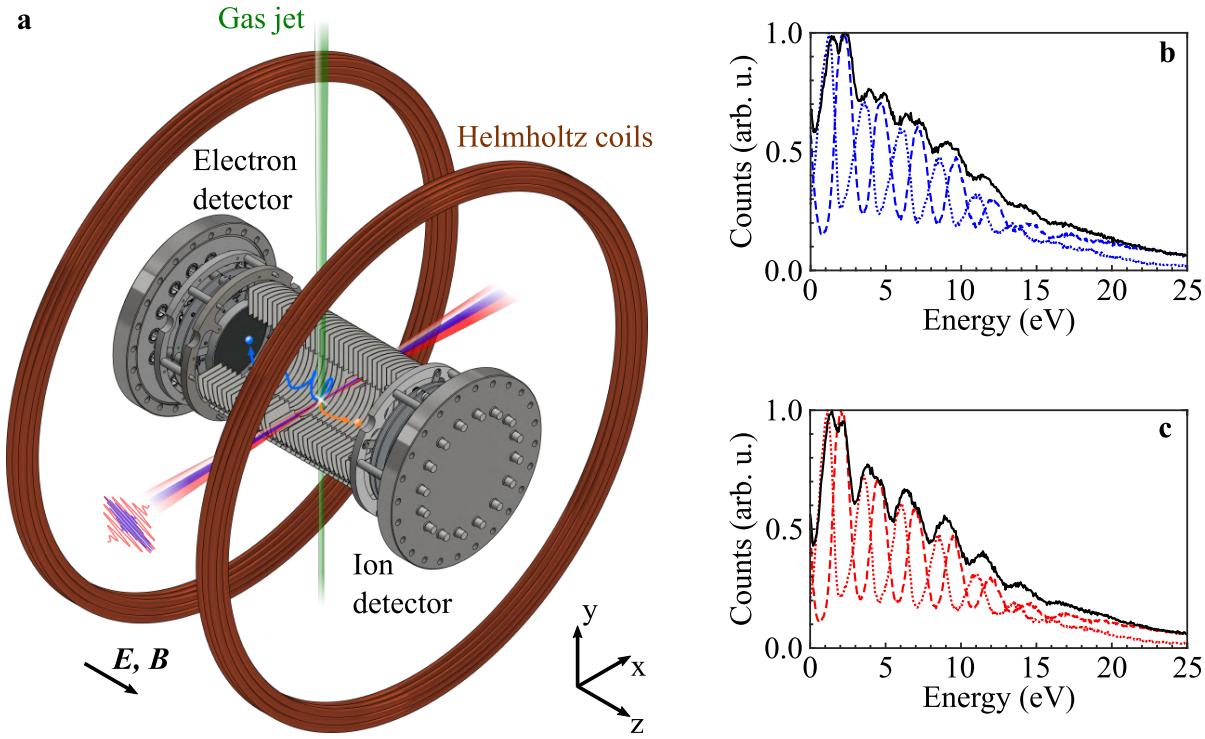


图 1：**分子同位素混合物中的符合谱学**。(a) 实验中使用的光电子-光离子符合谱仪（反应显微镜）。(b) 与离子碎片 CH_4^+（蓝色虚线）和 CH_3^+（蓝色点线）符合测得的仅含极紫外光的光电子能谱。(c) 与离子碎片 CD_4+ （红色虚线）和 CD_3^+（红色点线）符合测得的仅含极紫外光的光电子能谱。黑线是将与离子 CH_4^+ 和 CH_3^+ 符合测得的能谱 (b)，以及与离子 CD_4^+ 和 CD_3^+ 符合测得的能谱 (c) 分别相加后得到的归一化能谱。

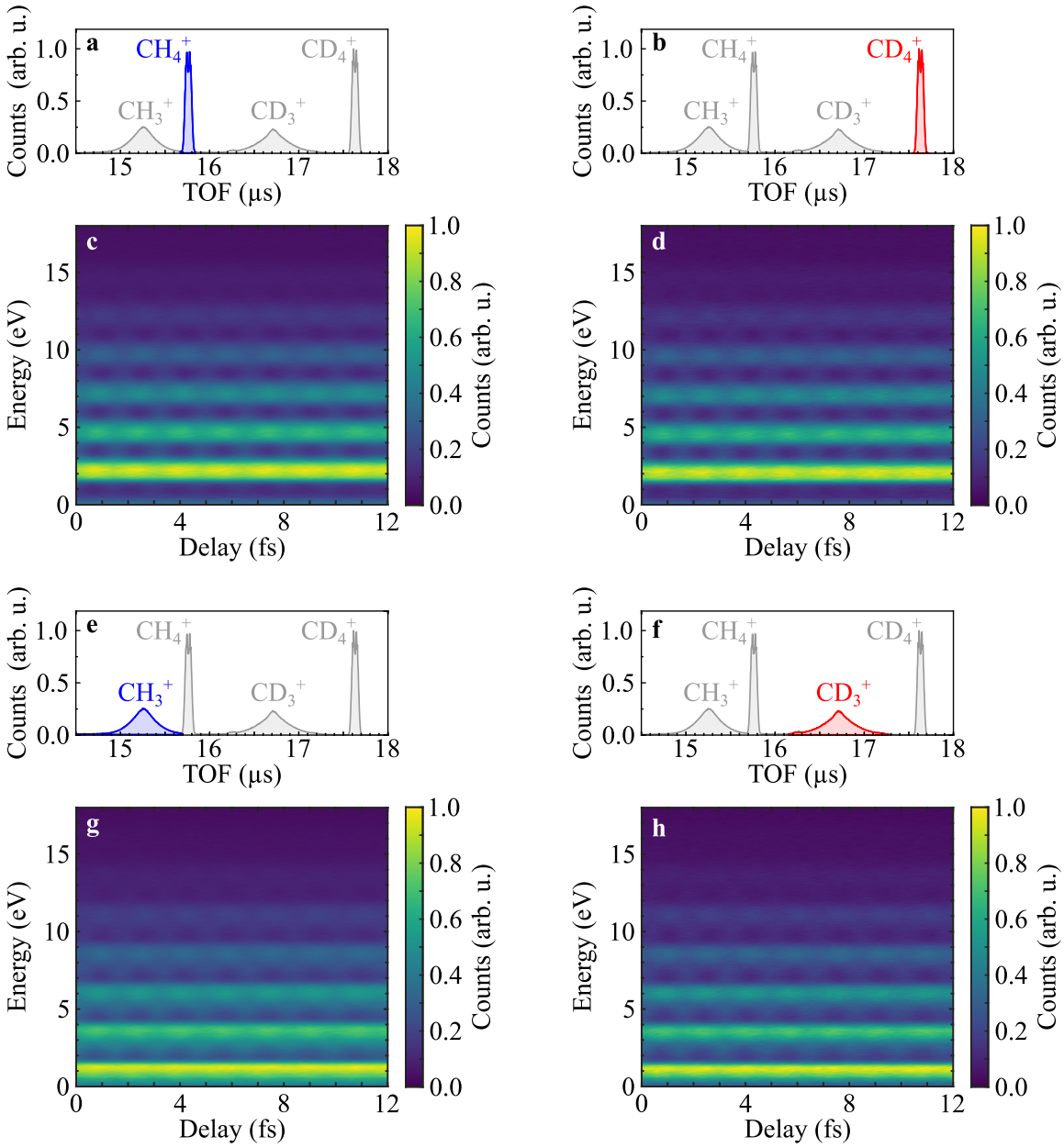


图 2：**在甲烷和氘代甲烷中测得的通道分辨 RABBIT 光谱图**。离子飞行时间谱突出显示了离子 CH_4^+(a)、CD_4^+(b)、CH_3^+(e) 和 CD_3^+(f)。通过仅考虑与离子 CH_4^+(c)、CD_4^+(d)、CH_3^+(g) 和 CD_3^+(h) 符合测得的光电子，获得 RABBIT 迹线。

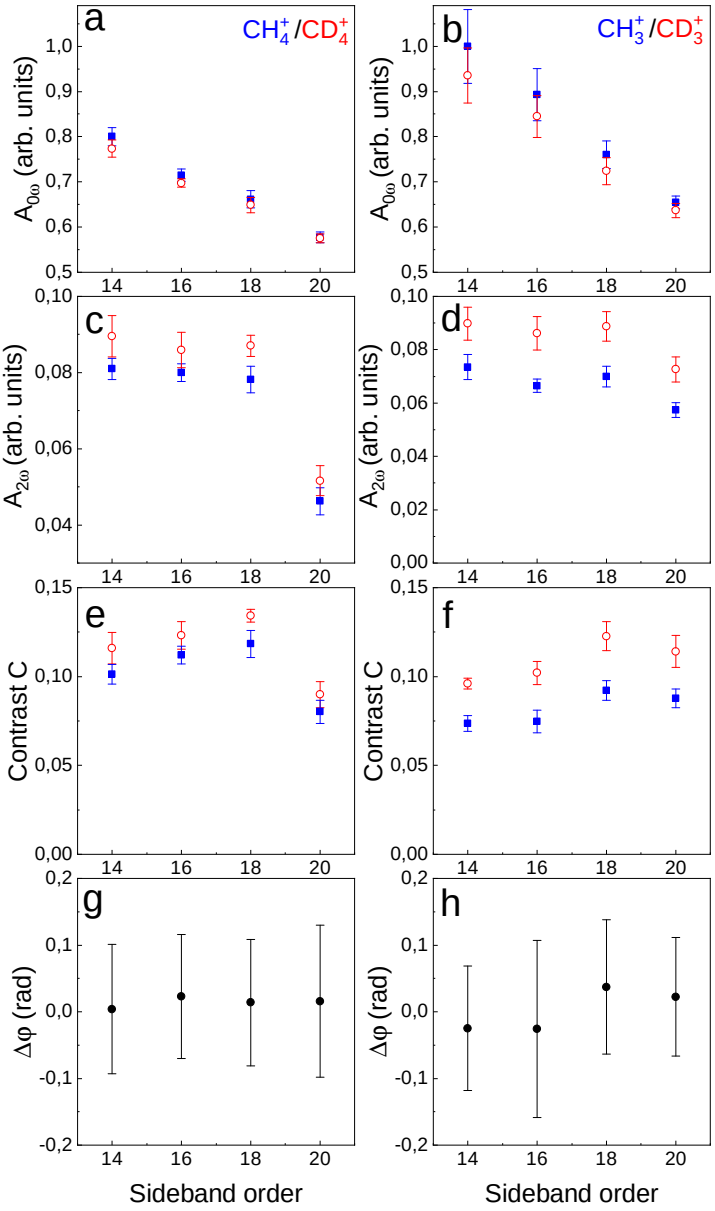


图3：**甲烷和氘代甲烷中边带振荡的实验同位素依赖性**。比较不同边带阶数下，与 CH_4^+（蓝色实心方块）和 CD_4^+（红色空心圆）（a、c、e）以及与 CH_3^+（蓝色实心方块）和 CD_3^+（红色空心圆）（b、d、f）符合测得的边带振荡的振幅偏移 $A_{0\omega}$ (a、b)、振幅 $A_{2\omega}$ (c、d)和对比度 $C = A_{2\omega}/A_{0\omega}$ (e、f)。比较不同边带阶数下，与 CH_4^+和 CD_4^+（g）以及与 CH_3^+和 CD_3^+（h）符合测得的相位偏移 φ 的相位差 $\Delta\varphi$ (g、h)（黑色实心圆）。a–f 面板中的误差棒为边带峰值附近平均值的标准差。g 和 h 面板中的误差棒则为在边带峰值附近计算的加权平均值的误差。

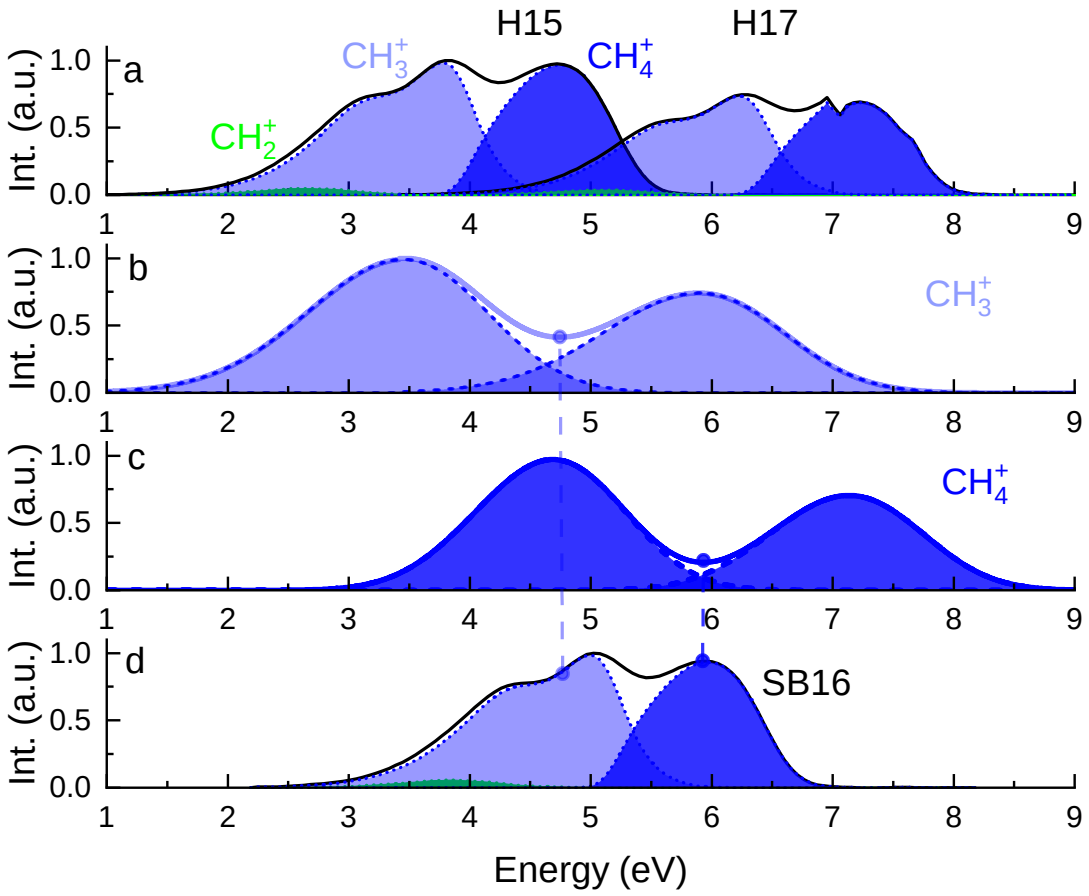


图 4：**模拟的仅含极紫外光和双色光电子能谱**。a) 在 CH_4 中吸收单个谐波 H15 和 H17 的极紫外光子所产生的主要光电子谱线（黑色实线）。阴影区域表示与离子通道 CH_2^+（绿色）、CH_3^+（浅蓝色）和 CH_4^+（蓝色）相关的光电子能谱。模拟的仅含极紫外光的光电子能谱（实线），仅考虑与 CH_3^+（b）和 CH_4^+（c）相关的光电子以及谐波 H15 和 H17 的贡献。虚线和阴影区域表示仅考虑单个谐波，并与 ReMi 反应显微成像光电子能谱仪的响应函数进行卷积后得到的模拟光谱。d) 光电子边带 SB16 的谱形（黑线）及其分解得到的与离子通道 CH_2^+（绿色）、CH_3^+（浅蓝色）和 CH_4^+（蓝色）相关的贡献。竖直虚线标示仅含极紫外光的光电子能谱中极小值的位置（浅蓝色对应 CH_3^+，蓝色对应 CH_4^+）。

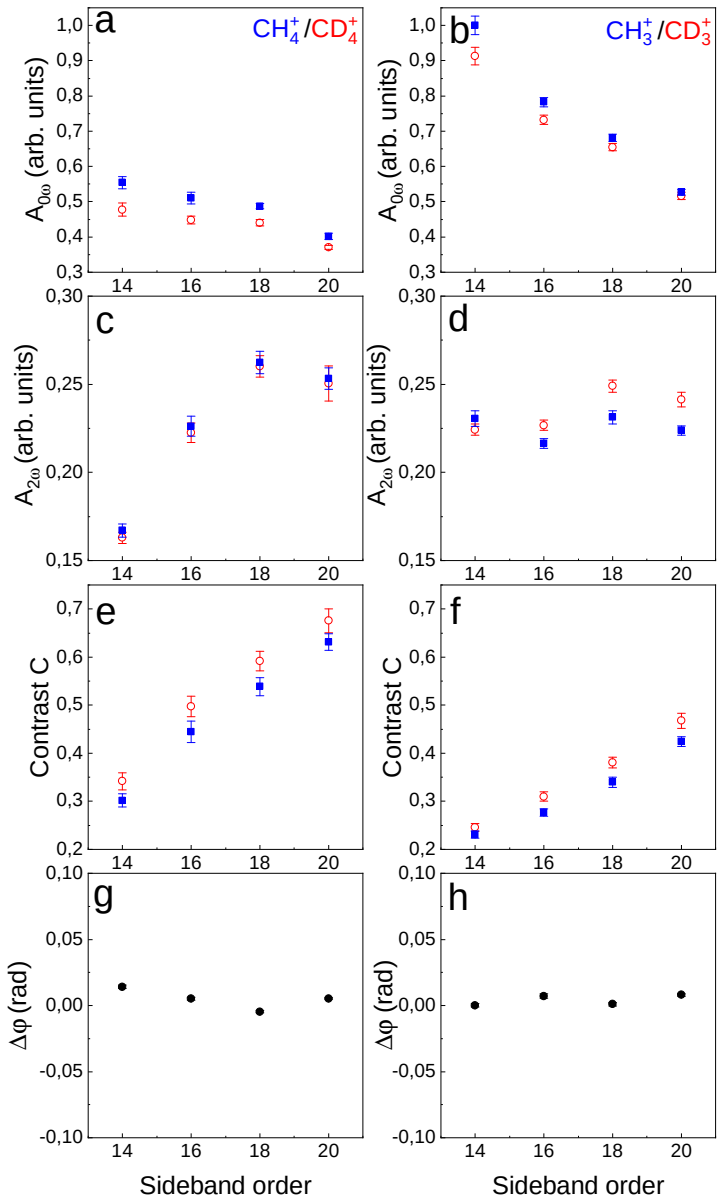


图 5：**甲烷和氘代甲烷中边带振荡的模拟同位素依赖性**。不同边带阶数下，CH_4^+（蓝色实心方块）与 CD_4^+（红色空心圆）（a、c、e）以及 CH_3^+（蓝色实心方块）与 CD_3^+（红色空心圆）（b、d、f）相关的边带振荡之间的振幅偏移 $A_{0\omega}$（a、b）、振幅 $A_{2\omega}$（c、d）和对比度 $C = A_{2\omega}/A_{0\omega}$（e、f）的比较。不同边带阶数下，$CH_4^+$与 CD_4^+（g）以及 CH_3^+与 CD_3^+（h）相关的相位偏移 φ 的相位差 $\Delta\varphi$（黑色实心圆）。a–f 图中的误差棒是根据边带峰值附近平均值的标准差得出的。g、h 图中的误差棒则根据边带峰值附近计算的加权平均值的误差得出。

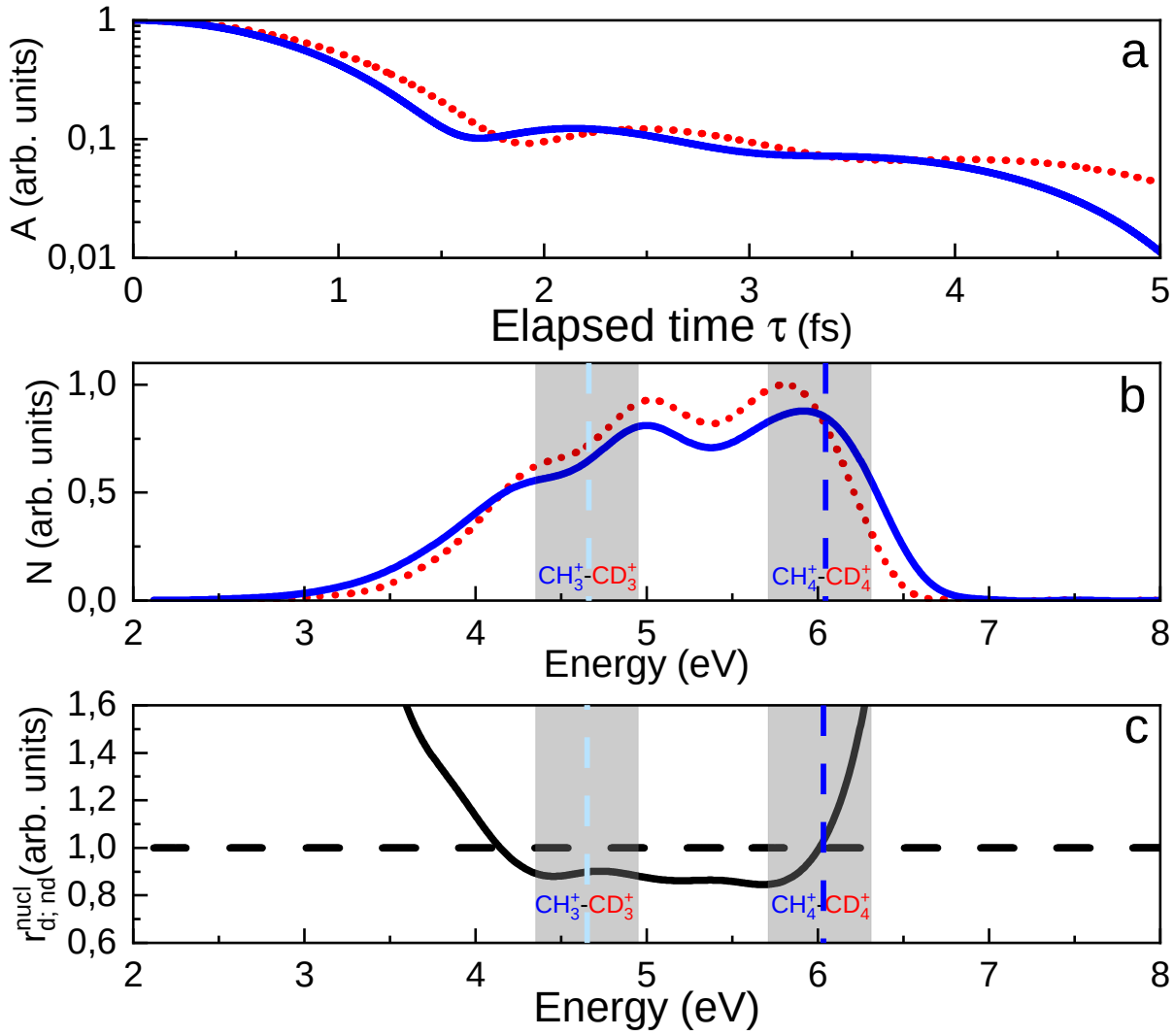


图6：**以核自相关函数解释同位素依赖性**。a) CH_4（蓝色实线）和 CD_4（红色点线）的核自相关函数 A。b) CH_4（蓝色实线）和 CD_4（红色点线）的自相关函数傅里叶变换，在 SB16 的能量区域内平移。c) CH_4 和 CD_4的自相关函数傅里叶变换之比。水平虚线表示值 $r_d^{nuc}{}_{,\,nd} = 1$。竖直虚线对应于与离子通道 CH_3^+-CD_3^+（浅蓝色）和 CH_4^+-CD_4^+（蓝色）相关的侧带光电子的中心能量位置。灰色阴影区域表示与离子通道 CH_3^+-CD_3^+（左侧区域）和 CH_4^+-CD_4^+（右侧区域）相关的侧带光电子积分区间（±300 meV）所对应的能量区间（另见图4d中的竖直线）。

参考文献

[1]Sansone, G., Pfeifer, T., Simeonidis, K. & Kuleff, A. I. 实时电子关联。*ChemPhysChem***13**, 661–680 (2012).

[2]Nisoli, M., Decleva, P., Calegari, F., Palacios, A. & Mart´ın, F. 分子中的阿秒电子动力学 (2017年)。

[3]Goulielmakis, E. 等实时观测价电子运动。《自然》**466**, 739– 743 (2010).

[4]Niikura, H. 等利用关联波包对以阿秒分辨率探测分子动力学。《自然》**421**, 826–829 (2003).

[5]Meckel, M. 等激光诱导电子隧穿与衍射。《科学》**320**, 1478–1482 (2008).

[6]Wolter, B. 等双电离乙炔中键断裂的超快电子衍射成像。《科学》**354**, 308–312（2016年）。

[7]Lara-Astiaso, M., Palacios, A., Decleva, P., Tavernelli, I. & Mart´ín, F. 电子与原子核耦合动力学在阿秒脉冲诱导的甘氨酸电荷迁移中的作用。《化学物理快报》**683**, 357–364（2017年）。

[8]Vacher, M., Bearpark, M. J., Robb, M. A. & Malhado, J. a. P. 多原子分子电离后的电子动力学：与量子核运动和退相干的耦合。《物理评论快报》**118**, 083001（2017年）。

[9]Lein, M. 利用高次谐波产生在阿秒时间尺度探测振动动力学。《物理评论快报》**94**, 053004（2005）。

[10]Baker, S. 等。 在阿秒时间尺度探测分子中的质子动力学。《科学》**312**，424–427（2006）。

[11]Haessler, S. 等轻原子核的阿秒啁啾编码动力学。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》**42**, 134002 (2009)。

[12]Patchkovskii, S. 多原子分子中的核动力学与高次谐波产生。《物理评论快报》**102**, 253602 (2009)。

[13]Austin, D. R. 等从高次谐波谱中提取亚周期电子与核动力学。科学报告 **11**, 2485 (2021)。

[14]Vacher, M., Boyer, A., Loriot, V., L´epine, F. & Nandi, S. 极紫外阿秒脉冲列电离多原子分子时的数飞秒同位素效应。《物理化学杂志*A*》**126**, 5692–5701 (2022年)。

[15]Gonc¸alves, C. E. M., Levine, R. D. & Remacle, F. 突发电离后甲烷阳离子的超快几何重组：电子非平衡量子动力学中的同位素效应。《物理化学、化学物理》**23**, 12051–12059 (2021)。

[16]Patchkovskii, S. & Schuurman, M. S. 甲烷分子高次谐波产生过程中的短时振电动力学全维度处理。*Phys. Rev. A***96**，053405（2017年）。

[17]Paul, P. M. 等。 观测到高次谐波产生的阿秒脉冲列。《科学》**292**，1689–1692（2001年）。

[18] Krausz, F. & Ivanov, M. 阿秒物理。《现代物理学评论》**81**，163–234（2009年）。

[19] Huppert, M., Jordan, I. & W¨orner, H. J. 采用主动稳定和空间分离光束路径的阿秒光束线。科学仪器评论**86**, 123106 (2015).

[20]Nandi, S. 等分子形状共振中电子发射的阿秒计时。科学进展**6**, 7762–7793 (2020).

[21]Vos, J. 等。 小分子中取向依赖的立体维格纳时间延迟与电子局域化。《科学》**360**, 1326–1330（2018年）。

[22]Ahmadi, H. 等。 阿秒光电离时间延迟揭示反冲参考系中分子势的各向异性。《自然·通讯》**13**，1242（2022年）。

[23]Haessler, S. 等。 分子氮的相位分辨阿秒近阈值光电离。《物理评论*A*》**80**, 011404（2009年）。

[24]Cattaneo, L. 等。 H_2解离电离中的阿秒电子与核耦合动力学。《自然·物理》**14**, 733–738（2018年）。

[25]Cattaneo, L. 等。 在原子核快速运动的分子中分离阿秒电子动力学。《物理评论快报》**128** （2022年）。

[26]Rabalais, J. W., Bergmark, T., Werme, L. O., Karlsson, L. & Siegbahn, K. 甲烷电子能谱中的Jahn-Teller效应。*Phys. Scr.***3**, 13–18 (1971).

[27] Moshammer, R., Unverzagt, M., Schmitt, W., Ullrich, J. & Schmidt-B¨ocking, H. 一种 4π 反冲离子-电子动量分析仪：用于研究原子、分子和核反应动力学的高分辨率“显微镜”。*Nucl.Instruments Methods Phys. Res.Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms***108**, 425–445 (1996).

[28]Ullrich, J. 等。反冲离子动量谱学。*J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 2917–2974 (1997).

[29]D¨orner, R. 等冷靶反冲离子动量谱学：观察原子碰撞动力学的“动量显微镜”。物理学报告**330**, 95–192 (2000)。

[30]Ullrich, J. 等反冲离子与电子动量能谱：反应显微镜。物理学进展报告**66**, 1463–1545 (2003)。

[31]Chupka, W. A. 甲烷光电离的质谱研究。*J. Chem. Phys.*(1968)。

[32]Latimer, C. J., Mackie, R. A., Sands, A. M., Kouchi, N. & Dunn, K. F. 真空紫外区甲烷的解离光电离。*J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.***32**, 2667–2676 (1999)。

[33]Field, T. A. & Eland, J. H. 12 至 40 eV 范围内光电离产生的 CH4+ 离子的碎裂。*J. Electron Spectros. Relat. Phenomena***73**, 209–216 (1995)。

[34]Bourassin-Bouchet, C. 等。量化阿秒计量学中的退相干。*Phys. Rev. X***10**, 031048 (2020)。

[35]Patchkovskii, S., Benda, J., Ertel, D. & Busto, D. RABBITT光谱中核运动的理论（2022年）。

[36]Benda, J. & Maˇs´ın, Z. 使用R矩阵方法研究多电子原子和分子的多光子阈上电离。科学报告 **11**，11686（2021年）。

[37]Benda, J., Maˇs´ın, Z. & Gorfinkiel, J. D. 使用定态多光子分子R矩阵方法分析RABITT时间延迟。物理评论*A***105**，053101（2022年）。

[38]Heller, E. J. 分子光谱学的半经典方法。化学研究述评 **14**，368–375（1981年）。

[39] Mondal, T. & Varandas, A. J. C. 甲烷阳离子在亚飞秒光动力学中的结构演化。《化学物理学杂志》**143**, 014304 (2015)。

[40]Mondal, T. & Varandas, A. J. C. 关于从飞秒量子动力学计算中提取亚飞秒数据：甲烷阳离子。*Journalof ChemicalTheory andCom-putation***10**, 3606–3616 (2014年)。

[41]Arnold, C., Vendrell, O. & Santra, R. 光电离后的电子退相干：核运动影响的完整量子动力学处理。*Phys. Rev. A* **95**, 033425 (2017年).

[42]Ruberti, M., Patchkovskii, S. & Averbukh, V. 分子光电离中的量子相干。*Phys. Chem. Chem. Phys.***24**, 19673–19686 (2022年).

[43]Mahan, B. H. 与 O'Keefe, A. 甲烷（CD_4：激光诱导的产物 CH+（CD+）荧光的电子碰撞解离。*Chem. Phys.***69**，35–44（1982年）。

方法

方法

实验方法

使用中心波长为 $\lambda = 1012$nm、重复频率为 50 kHz 的 20 fs 红外脉冲，在氪气中产生了光子能量最高达 50 eV 的阿秒脉冲串。驱动高次谐波产生过程的红外场强度估计为 I=10^{14} W/cm^2 。利用一对穿孔板，在共线几何构型下改变极紫外辐射与红外场之间的时间延迟。[44,45] 双色场由环面镜聚焦到反应显微镜的相互作用点，该环面镜以 84° 的入射角进行一比一成像。气体靶由等比例的 CH_4 和 CD_4 分子混合组成。测量中的典型计数率为 5–6 kHz，数据采集持续了 96 小时。反应显微成像光电子能谱仪的响应函数半高全宽估计为 ≈ 1000 meV。文中讨论的数据对所有发射方向和分子的所有取向进行了积分。

理论方法

使用UKRMol+code[46] 的开发版本和aug-cc-pVTZ原子基组 aug-cc-pVTZ计算了单光子和双光子光电离矩阵元，用于描述束缚态。连续态基组由一组混合高斯函数组成，其延伸距离达到7.5原子单位，随后使用10个B样条覆盖从该处到R矩阵内区边界 $a = 15$ 原子单位的剩余距离。对中性基态的计算能量进行了调整，使其恰好比离子基态的计算能量低14.4 eV。使用三态态平均完全活性空间自洽场方法，并以限制性开壳层 Hartree–Fock作为CH_4^+在Psi4 v. 1.5中的参考，计算了束缚分子轨道。三个最低态采用等权重。碳1s轨道在

近通道计算中被冻结。接下来的11个最低分子轨道被用作活性轨道，既用于束缚态完整活性空间计算，也用于构建近通道展开的平方可积部分。展开的连续态部分采用了100个阳离子态。中性物种的平衡几何结构和力场在MP2(fc)/aug-cc-pVTZ水平上计算得到。阳离子的二次振电哈密顿量通过对中性平衡结构附近 $^2T_2$ 能级的MR-CIS/CASSCF(7,4)能量进行绝热化获得。对300原子单位的时间（≈ 7.26 fs）计算了自相关函数，对应于 ≈ 0.3 eV的最大光谱分辨率。使用沿正则模式的有限位移评估电子矩阵的零点修正，每个同位素异构体需要7个畸变结构。使用17阶Lebedev网格进行取向平均。数值参数和计算步骤的更多细节见补充信息。

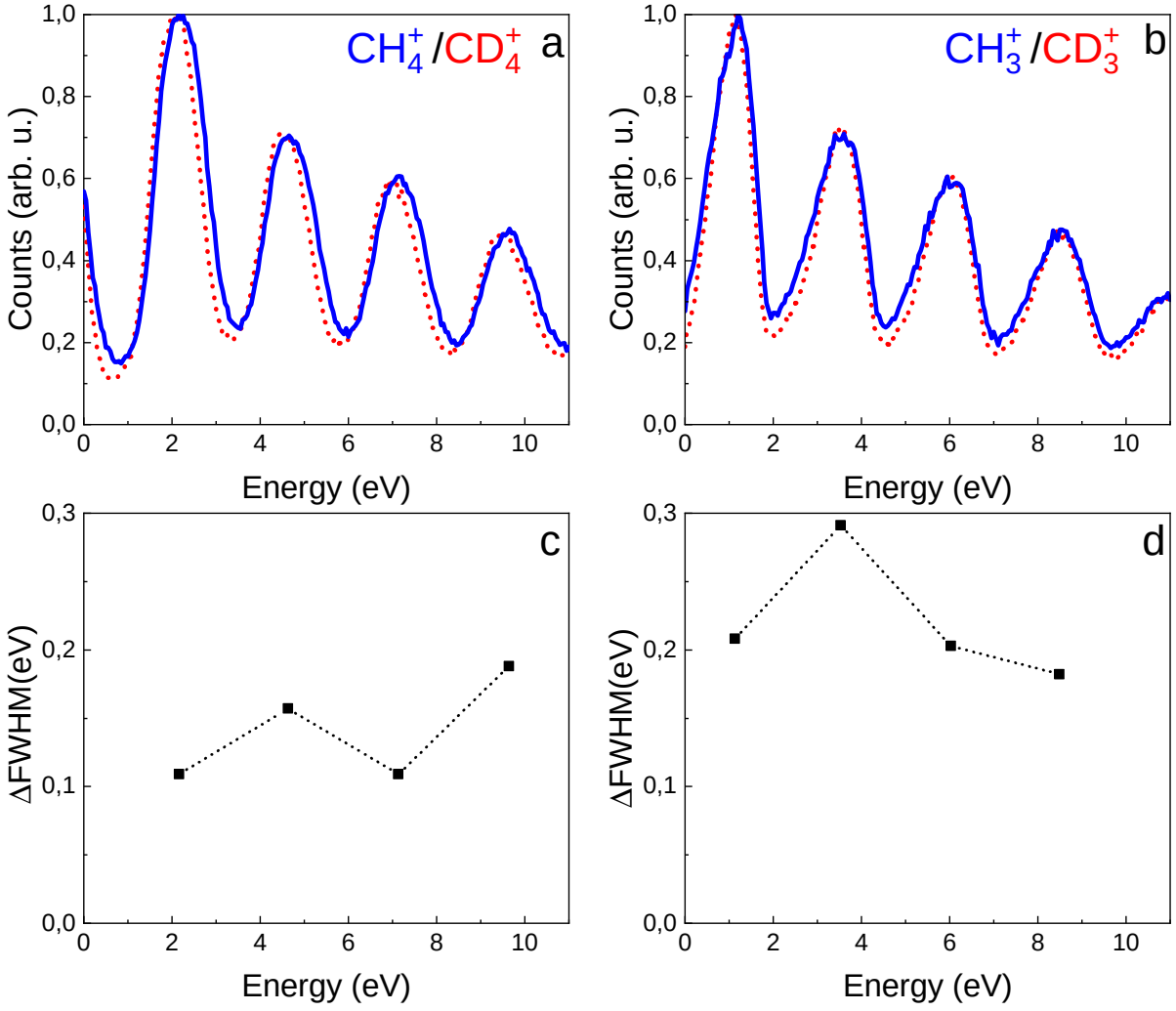
参考文献

[44]Ahmadi, H. 等. 用于双色阿秒测量延迟控制的共线装置。*J.Phys.-Photonics***2,** 024006（2020年）。

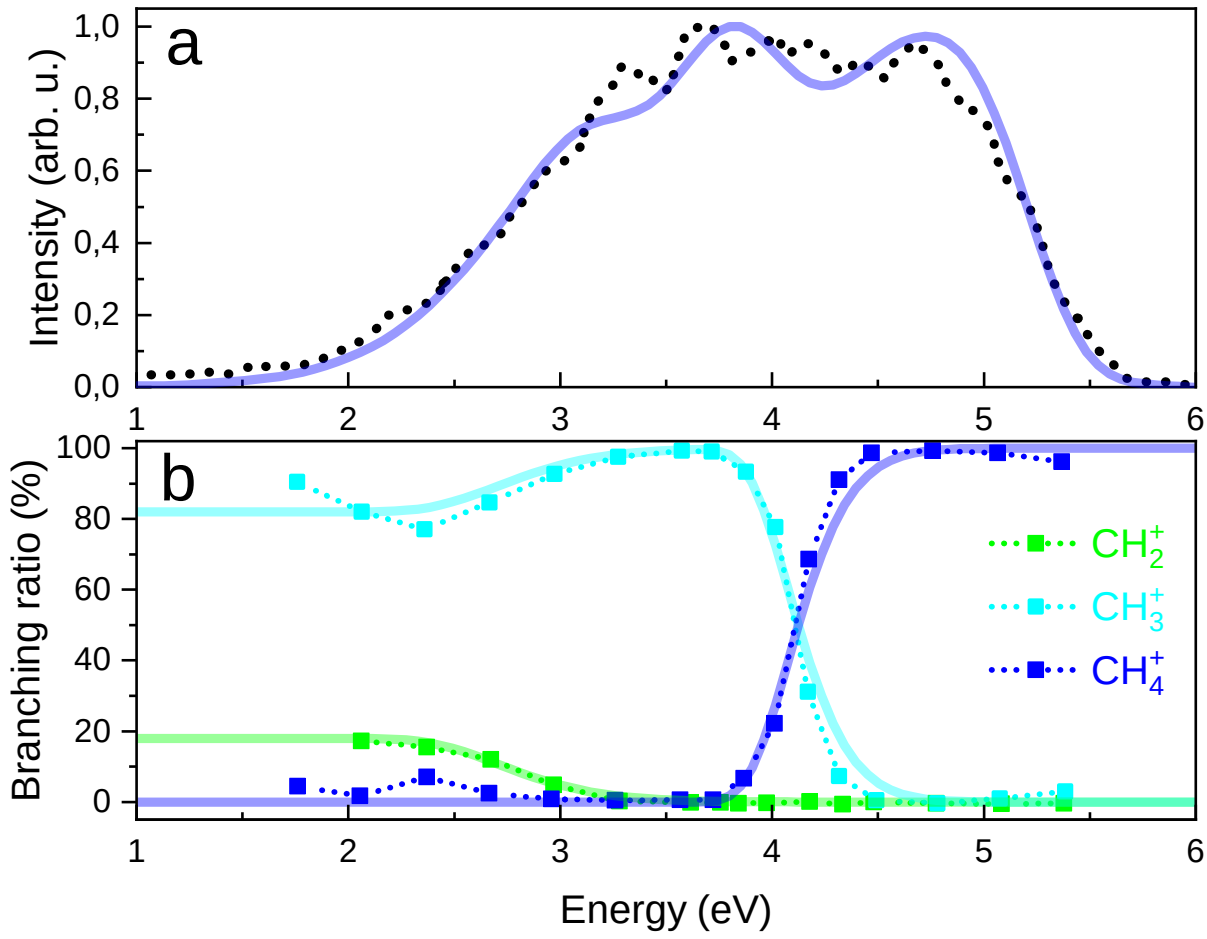
[45]Ertel, D. 等. 用于时间分辨极紫外-红外符合谱学的超稳定高重复频率阿秒光束线。*https://arxiv.org/abs/2212.04742*（2022年）。

[46]Maˇs´ın, Z., Benda, J., Gorfinkiel, J. D., Harvey, A. G., Tennyson, J. Ukrmol+：一种采用R矩阵方法，对分子与电子、正电子和光子相互作用时的电子过程进行建模的软件套件。*Computer Physics Communications***249**, 107092（2020年）。

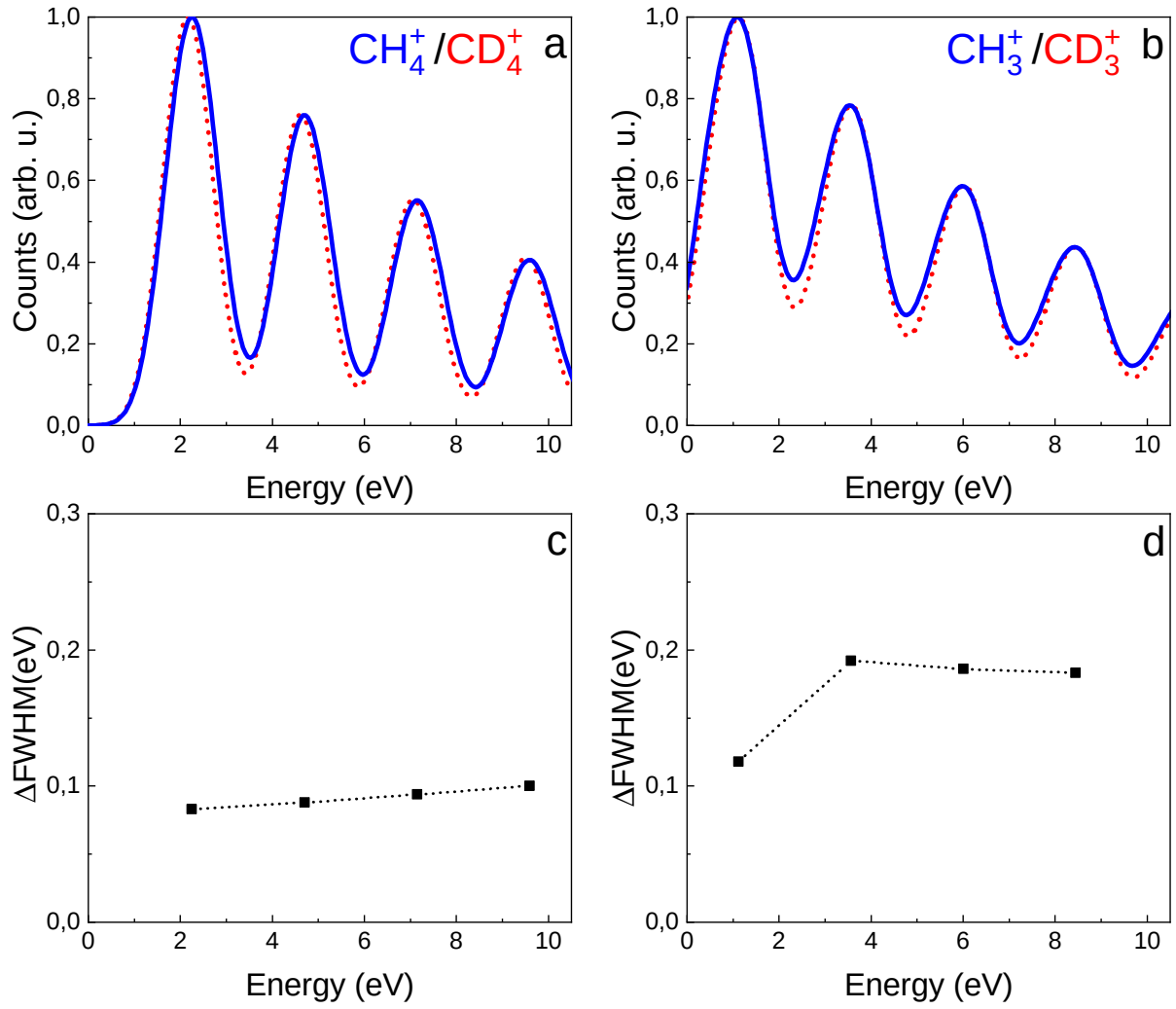
[47]Smith, D. G. A. 等. PSI4 1.4：用于高通量量子化学计算的开源软件。*J. Chem. Phys.***152**, 184108（2020年）。



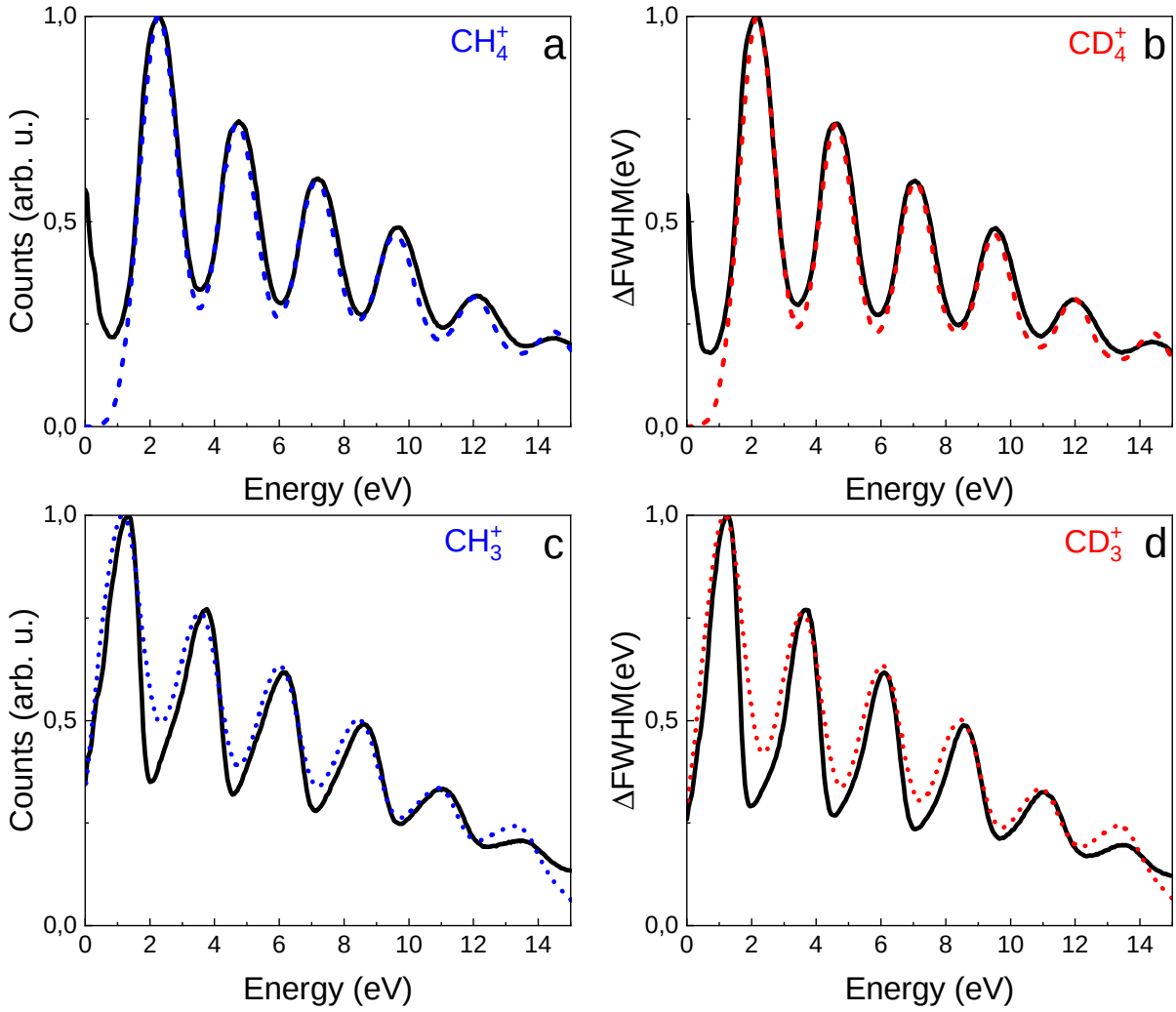
扩展数据图 1：**仅由极紫外产生、分通道的同位素依赖性光电子谱。** 分别与 CH_4^+ 离子（蓝色实线）和 CD_4^+ 离子（红色虚线）（a），以及 CH_3^+ 离子（蓝色实线）和 CD_3^+ 离子（红色虚线）（b）符合测得的分通道实验光电子谱。分别与 CH_4^+ 和 CD_4^+ 离子（c），以及 CH_3^+ 和 CD_3^+ 离子（d）符合测得的光电子峰半高全宽的差值变化Δ半高全宽=半高全宽$_{CH_3^+,\,4}$-半高全宽$_{CD_3^+,\,4}$。



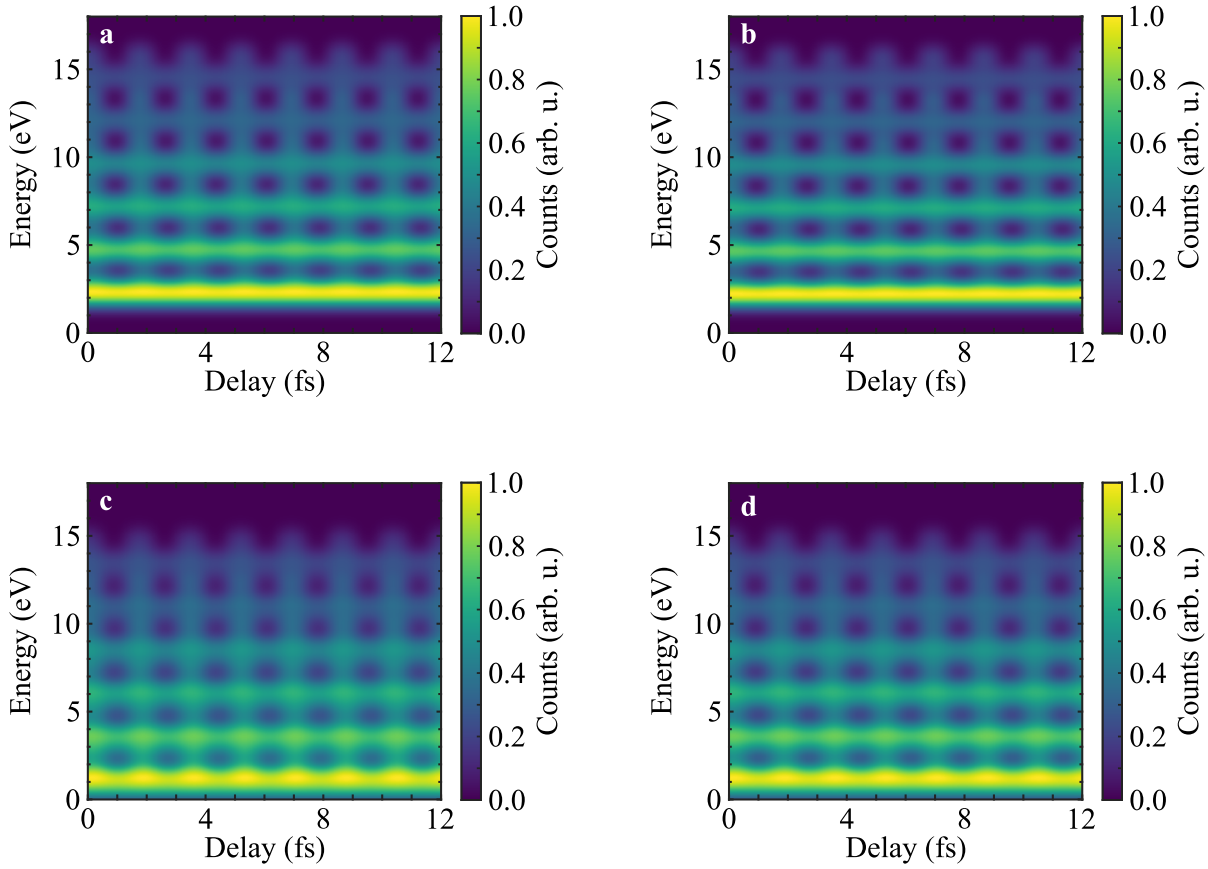
扩展数据图 2：(a) 由第 15 次谐波的光子能量 ($\hbar\omega = 18.25$ eV) 在 CH_4 中产生的光电子能谱：实验结果（黑色虚点线）和模拟结果（蓝线）。(b) 离子碎片 CH_2^+（绿色）、CH_3^+（浅蓝色）和 CH_4^+（蓝色）的分支比：实验结果（方形符号和点线）及调整后的结果（实线）。根据 He I 谱线与本研究所用第 15 次谐波 H15 之间的光子能量差，对参考文献 [33] 中的实验数据进行了调整。



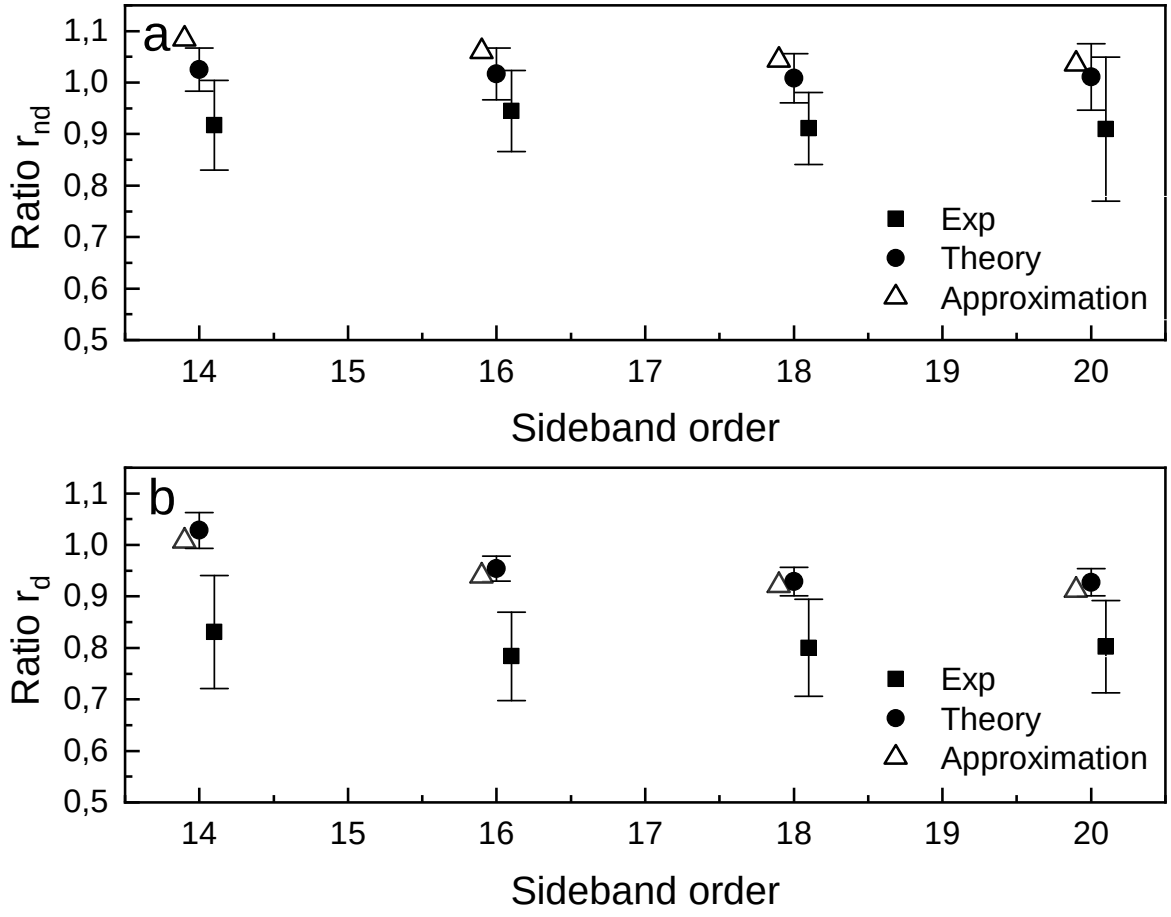
扩展数据图 3：**通道分辨的仅极紫外光电子能谱同位素依赖性模拟**。与离子 CH_4^+（蓝色实线）和 CD_4^+（红色虚线）（a）以及离子 CH_3^+（蓝色实线）和 CD_3^+（红色虚线）（b）相关的通道分辨模拟光电子能谱。与离子 CH_4^+ 和 CD_4^+（c）以及离子 CH_3^+ 和 CD_3^+（d）相关的模拟光电子峰半高全宽差值随时间的变化。



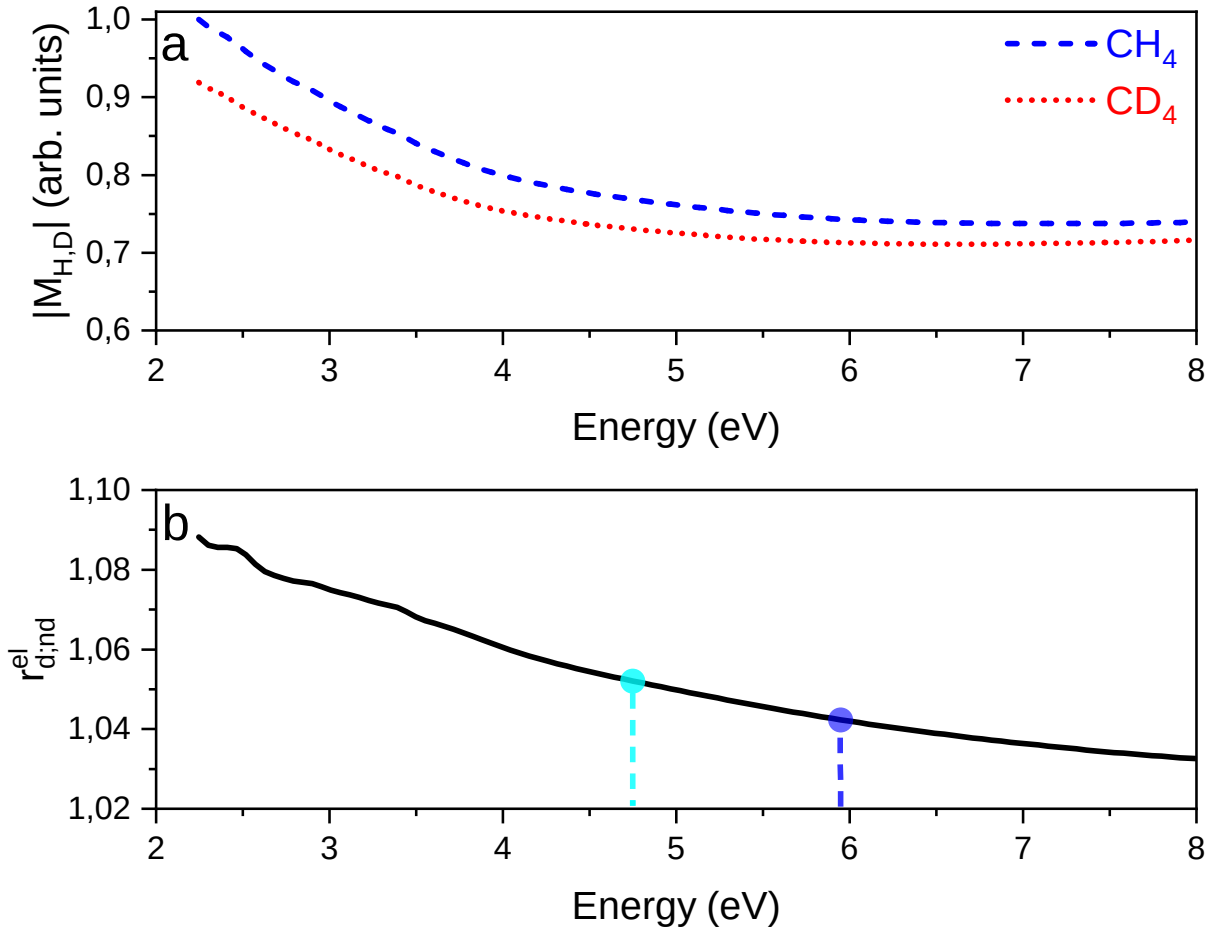
扩展数据图4：**甲烷和氘代甲烷中分通道及延迟积分的 RABBIT 谱图**。比较符合离子碎片 CH_4^+(a)（蓝色虚线）、CH_3^+(b)（蓝色点线）、CD_4^+(c)（红色虚线）和 CD_3^+(d)（红色点线）测得的实验光谱（黑色实线）与模拟光谱（蓝色和红色线条）。实验和模拟光电子能谱在阿秒脉冲列与红外脉冲之间的延迟 Δt 范围内积分。



扩展数据图 5：**甲烷和氘代甲烷中的模拟通道分辨 RABBIT 光谱图**。模拟的 RABBIT 迹线仅考虑与离子 CH_4^+(a)、CD_4^+(b)、CH_3^+(c) 和 CD_3^+(d) 相关的光电子。在模拟中，未考虑阿秒啁啾的影响。



扩展数据图 6：**解离通道和非解离通道的边带振荡比值**。实验数据（方形）和理论数据（圆形）在不同边带阶数下的比值 r_{nd} (a) 和 r_d (b)。误差棒由图3和图5中所示量 $A_{2\omega}$ 的误差棒通过误差传播确定。三角形表示电子和核贡献的乘积所得到的比值 $r_{d,\ nd}$ （见扩展数据表 1）。



扩展数据图 7：**电子部分的矩阵偶极矩**。(a) 对应 SB16 能量下 CH_4 （蓝线）和 CD_4 （红线）的电子部分矩阵偶极矩元。(b) CH_4 和 CD_4 的电子矩阵偶极矩比值 $r^{el}_{d,\,nd}$ 随光电子能量的变化。浅蓝色和蓝色圆圈分别表示与解离通道（CH_3^+-CD_3^+）和非解离通道（CH_4^+-CD_4^+）相关的 SB16 中心。

	比值 r_{nd} $(CH_4^+ - CD_4^+)$			
SB 阶数	14	16	18	20
Exp.	0.917 ± 0.087	0.945 ± 0.079	0.911 ± 0.069	0.909 ± 0.14
理论	1.017 ± 0.046	1.009 ± 0.055	1.000 ± 0.052	1.004 ± 0.071
r_{nd}^{el}	1.067	1.042	1.027	1.018
r_{nd}^{nucl}	1.017	1.017	1.017	1.017
r_{nd}	1.085	1.060	1.044	1.036
	比值 r_d $(CH_3^+ - CD_3^+)$			
SB 阶数	14	16	18	20
Exp.	0.831 ± 0.109	0.784 ± 0.086	0.800 ± 0.094	0.802 ± 0.089
理论	1.023 ± 0.033	0.948 ± 0.028	0.924 ± 0.033	0.923 ± 0.029
r_d^{el}	1.128	1.052	1.030	1.020
r_d^{nucl}	0.894	0.894	0.894	0.894
r_d	1.008	0.940	0.921	0.912

扩展数据表1：实验数据（第一行）和数值理论模型（第二行）所得比值 $r_{d,nd}$ 的比较。第三行和第四行分别给出了电子比值（$r_{d,nd}^{el}$）和原子核比值（$r_{d\,nd,}^{nucl}$）对最终值 $r_{d,nd}$=$r_{d,nd}^{el}$ · $r_{d}^{nucl}{}_{,nd}$ 的贡献（见式3）。