通过自由电子零差探测实现阿秒电子显微镜

John H. Gaida, [1,2] Hugo Lourenco-Martins, [1,2] Murat Sivis, [1,2] Thomas Rittmann, [1,2] Armin Feist, [1,2] F. Javier Garcıa de Abajo, [3,4] 和 Claus Ropers[1,2,*]

[1] 马克斯·普朗克多学科科学研究所，*37077* 德国哥廷根；[2] 物理研究所——固体与纳米结构，哥廷根大学，*37077* 德国哥廷根；[3] *ICFO* 光子科学研究所，巴塞罗那科学技术研究所，*308860* 西班牙卡斯特尔德费尔斯（巴塞罗那）；[4] 加泰罗尼亚高级研究与研究机构（*ICREA*），*08010* 西班牙巴塞罗那

（日期：2023年5月5日）

arXiv:2305.03005v1 [physics.optics] 4 May 2023

时间分辨电子显微镜旨在追踪纳米尺度激发和物质动态态，其时间分辨率最终可达到阿秒尺度。受照射样品中的周期性时变场会引发自由电子非弹性散射，从而实现近场强度的光谱成像。然而，要在一个光周期内获取纳米尺度场和结构的演化情况，就需要具备对光学相位的灵敏度。在此，我们提出自由电子外差探测（FREHD），将其作为一种普适方法，用于以高时空分辨率开展相位分辨光学响应的电子显微术。在这一方案中，相位控制参考相互作用充当本地振荡器，用以提取自由电子波函数中任意的样品诱导调制。我们通过对等离激元场进行相位分辨成像，展示了这一原理，实现了数纳米的空间分辨率和亚周期时间分辨率。由于能够灵敏地探测相位调制和振幅调制的电子束，FREHD 测量将能够探测并放大源自各种微观起源的弱信号，包括线性和非线性光学极化、原子和分子共振，以及阿秒调制的结构因子。

在材料固有的 ˚埃¨和阿秒时空尺度上描绘其结构及动态演变的愿望，一直是推动凝聚态科学方法学发展的重要动力。X 射线[1–3] 和电子[4–6] 成像及衍射可提供结构信息，而不断涌现的光学光谱学方法[7–9]则可实现阿秒尺度的时间分辨率。超快电子显微镜结合了光学技术的优势与纳米尺度空间分辨率[10–15]，可用于成像非平衡现象，包括结构相变[16]，、应变波和极化激元传播[17–19]、局域自旋动力学[20]以及诸多其他现象[21]。在这种方法中，电子与由飞秒激光脉冲驱动的光学激发同步；飞秒激光脉冲通常用于触发固体、纳米结构和分子中的动力学过程。以极高的时空分辨率表征相关的微观耦合与关联，将有助于推动材料合成、能量转换和光能采集领域的未来应用。

材料对光学激励的响应包括线性和非线性贡献[22,23]，，其本质上涉及低于光学周期的时间演化[24–28]。为探测此类动力学过程，人们采用具有亚周期时间结构的脉冲[29,30]。例如，高次谐波产生有助于产生用于光谱学的阿秒极紫外脉冲[31] 或脉冲串[32,33]。在电子显微术中，相干非弹性电子散射产生能量边带[34–36] ，通过色散传播实现电子束的亚周期聚束[37]，，从而有望实现具有高空间分辨率的阿秒显微术[38–43] 。近期研究展示了阿秒电子脉冲列，其位于电子显微镜施加的严格空间约束之内[39,43,44]，，但纳米尺度阿秒成像仍是一项重大挑战。

在本研究快报中，我们提出了自由电子外差探测（FREHD），将其作为一种通用方案，用于对任意周期性样品响应进行阿秒电子显微术。该技术基于对自由电子波函数相干振幅或相位调制的纳米尺度读出。由于无需对电子束进行密度结构化，FREHD 将能够实现对亚周期光学、电子或结构动力学的空间分辨映射。我们通过在数纳米尺度上对等离激元近场进行相位分辨成像，实验展示了这一方法的能力。

此处提出的方法将光学和射频技术中的零差探测概念转用于电子束，虽然在概念上具有相似性，但也具备一些显著的额外特征。在光学中，零差探测常用于表征与本地振荡器[45,46]相关的光态。具体而言，通过在分束器处将待探测的信号与由同一来源导出的参考波（“本地振荡器”）混合，使二者发生干涉。该方案的一项关键优势是能够灵敏地感知信号与参考信号之间的相对相位。此外，利用足够强的本地振荡器可以实现对目标信号的相干放大，尽管通常已知弱信号的散粒噪声限制仍然存在[47]。

类似地，自由电子外差探测能够以相位分辨的方式，利用电子束在纳米尺度上探测微观样品响应，并额外提高对非线性亚周期时间演化的灵敏度。图1 以示意图展示了该技术的原理。我们考虑频率为

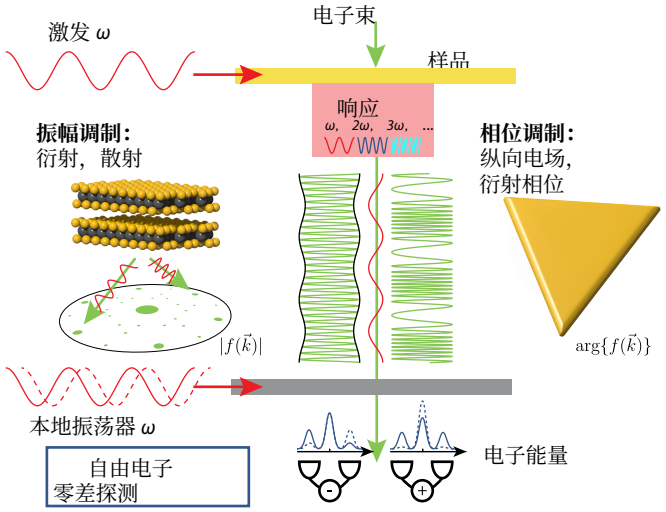

图 1 通过自由电子外差探测测量任意振幅和相位响应。 以频率 ω对待测样品进行光学激发，使其在基频驱动频率及其谐波处产生响应。透射或衍射电子束会经历振幅和/或相位调制，从而反映该响应。例如，材料结构因子 $f(\vec{k})$ 的模发生调制，会导致衍射电子波函数的振幅调制（左）；而局域光场和极化通常会导致相位调制（右）。随后，电子束与本地振荡器再次相互作用；本地振荡器作为参考信号或具有可变相位的混频器，分别在最终的电子动能谱中产生反对称和对称信号，并通过这种零差探测方案进行测量。

ω 的光激发，该激发会在受测样品中诱导响应，通常包含基频驱动频率及其谐波对应的成分 2ω， 3ω .....穿过样品或被样品衍射的电子束会受到调制，其变化取决于样品对激发的详细电子与结构响应。例如，晶体样品中结构因子大小随时间周期性变化[48] 会使电子波函数沿其传播方向发生振幅调制（图1左侧）。相比之下，结构因子的相位振荡，以及局域光学近场和沿束流路径具有矢量分量的非线性光学极化[49]会通过非弹性电子–光散射使波函数发生纵向相位（即动量）调制（图1右侧）；光子诱导近场电子显微术[12、34–37、50] （PINEM）便利用了这一效应。

因此，当电子以速度 v_e 穿过样品平面时，电子波函数的振幅和/或相位会受到调制，其 n 阶谐波调制的复参数分别为 $a_n = |a_n|\exp(\mathrm{i}\varphi_{a,n})$（振幅调制系数）和 $g_n = |g_n|\exp(\mathrm{i}\varphi_{g,n})$（相位调制系数）。在波函数中，纯振幅调制或纯相位调制分别对应于如下类型的前因子：$[1 + |a_n|\sin(n\omega/v_e z + \varphi_{a,n})]$ 或 $\exp[-2\mathrm{i}|g_n|\sin(n\omega/v_e z + \varphi_{g,n})]$, 。一般而言，不同谐波下这两种调制的组合都是可能的，并且很可能出现在衍射中。

对强光驱动电荷密度的探测[22,25]。过去，电子相位调制主要受到关注，通常会在电子能谱中产生多个高阶边带[12, 34, 37, 51–55]。然而，与射频技术完全类似，振幅调制预计会为每个谐波产生一对能量边带。

为作说明，我们只考虑样品在基频下的响应 g和 a（省略下标 n）。在弱相互作用极限下，这些响应会产生布居数为 $P_{\pm1} \propto |g|^2$、$|a|^2$ （对于 $|g|, |a| \ll 1$）的电子能量边带，它们与初始束流能量相差 $\pm\hbar\omega$ （参考文献[34–37]）。现在，我们关注对这些调制的定量、相位分辨测定；它们构成了阿秒样品响应。为此，我们使电子束随后与光发生相干且相位可控的相互作用，将其用作电子波函数调制的本地振荡器（即参考信号）。振幅调制或相位调制均可用作本地振荡器；但为求简便并考虑实验可行性（即通过 PINEM 易于实现），我们采用相位调制型本地振荡器 g_{ref}，其相位 $\varphi_{\mathrm{ref}} = \arg\{g_{\mathrm{ref}}\}$可控。本地振荡器会在电子能量边带中引发末态干涉，对于振幅调制和相位调制，其表现方式各不相同。具体而言，一阶边带布居的对称（S）与反对称（A）分量分别直接编码材料的相位调制响应和振幅调制响应。将参考信号强度近似到一阶后，这些彼此独立的 FREHD 信号为

$$S = P_{+1} + P_{-1} \propto |g||g_{\mathrm{ref}}|\cos(\varphi_{\mathrm{g}} - \varphi_{\mathrm{ref}}) + \mathrm{const.} \quad (1)$$

$$A = P_{+1} - P_{-1} \propto |a||g_{\mathrm{ref}}|\cos(\varphi_{\mathrm{a}} - \varphi_{\mathrm{ref}}) + \mathrm{const.} \quad (2)$$

这些互补的依赖关系源于两种不同调制所产生的共轭对称与非对称复振幅（另见扩展数据图5）。要将这些表达式推广到任意谐波响应和参考信号，需要应用近期提出的自由电子量子态重构方法[39,56]。

从基础原理的角度来看，所述方法利用了自由电子束连续相互作用的量子相干性；这一现象此前已在拉姆齐型相位控制中得到证实[57], ，并用于阿秒电子脉冲的定量测量[39]，也是近期连续散射产生阴极发光干涉实验的理论基础[58]。类似地，连续相互作用已被用于生成行进表面等离激元的能量过滤全息图[59]。要在普遍适用的显微成像方案中利用此类锁相相互作用来获取亚周期信息，既需要高空间分辨率，也需要一种受控方式来改变本地振荡器的相位，且这种改变不受待研究样品的影响。从本质上说，此类技术必须结合自由电子

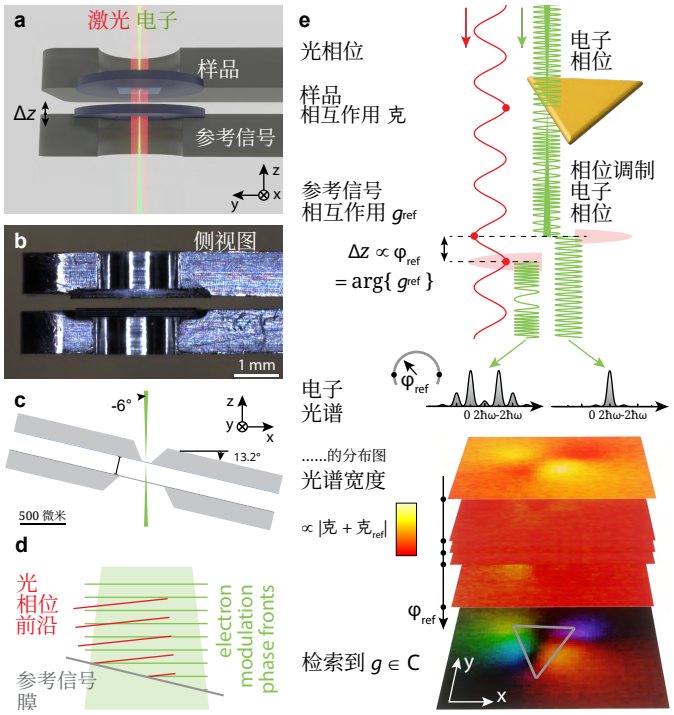

图2 通过自由电子零差探测实现高空间分辨率 a，聚焦电子束与共传播激光束穿过样品和参考膜的示意图。专用的双平面样品杆可独立垂直移动参考膜（此处为硅膜）。**b**，压电控制样品杆的侧视图。**c**，实验构型的几何示意图。电子束聚焦至样品处直径为5 nm的光斑后，在参考膜处已发散至约13 μm的束径。为确保电子—光相位匹配，样品按预定角度倾斜。这样，激光的相位波前与调制电子波函数的相位波前便能在参考膜处匹配（见**d**）。**e**，受激非弹性散射发生在被研究的纳米结构（此处为等离激元三角形）上，从而产生量子相干电子相位调制。参考平面的位移控制参考相互作用的相位 φ_{ref} 以及由此产生的最终边带布居数。下图：通过栅格扫描测量总相位调制的幅度，在每个面内位置以及一组参考相位下记录动能谱。这些干涉图给出了样品诱导的复相位调制的空间分布图。

迄今仅在准直光束中实现的量子态重构[39], 与高空间分辨率。

接下来，我们通过实验实现并演示 FREHD，使用 5 nm 探测束，以亚周期时间（即相位）分辨率解析金纳米棱镜处等离激元近场的演化。测量在格¨廷根超快透射电子显微镜（UTEM）上进行，该设备配备了激光触发电子枪，可产生光电子脉冲，用于飞秒探测结构、磁性和光学激发[13]。图2展示了实验中采用的几何构型。一个关键部件是定制的双臂样品杆，可将参考膜样品放置在待研究样品附近（此处为其下方 210μm）[60] 。在双样品杆的两臂之间使用压电致动器，可精确控制 z 样品与参考膜之间的距离，如图2a, b所示。激光束相对于透射电子显微镜镜筒轴线以 6° 入射，同时照射样品和参考膜；200 keV电子束聚焦于样品，光斑尺寸约为 5 nm，并穿过二者。样品平面的表面法线与电子束约成 13.2° 夹角，并背离入射激光束（图2c）。这样可确保以真空光速传播的光学相位波前与以电子群速度传播的电子波函数调制相匹配 $v_e \approx 0.695\, c_0$ （参考文献40、52、61）。因此，在参考膜平面内（见图2d），弱锥形电子束的各部分都与相同的光学相位相互作用。

作为研究纳米尺度光学激发的模型系统[62], ，我们采用一种胶体三角形金纳米棱镜，其厚度约为 7 nm，边长为 100 nm。纳米颗粒光学近场中的非弹性电子–光散射会引发 PINEM 型电子相位调制，其系数随空间位置变化 g ，且与局部纵向电场成正比 E_z （见方法）[35,36]。在扫描透射电子显微镜中，我们将聚焦电子探针逐点扫描经过待研究的金纳米棱镜，并在每个位置测量电子动能谱，以成像光学近场的空间分布。

在扫描过程中给定的一个位置，我们观测到相互作用引起的电子波正弦调制，其具有参考相位，如图 2e 所示。这是样品处的光–电子相互作用（耦合系数g）与参考膜处的相互作用（耦合系数 g_{ref}）相干叠加的结果。值得注意的是，两种调制相干相加[57] ，形成总耦合系数 $g_{\mathrm{total}} = g + g_{\mathrm{ref}}$。总相位调制的大小 $|g_{\mathrm{total}}|$决定了已占据边带的幅度和数量，并可通过拟合测得的谱直接获得（见方法）。

由于电子群速度与光相位速度不同，改变参考平面的位置Δz 会改变参考信号的相位，从而使两种作用的相长干涉与相消干涉得以循环切换（2π 相位变化 $\Delta z = 2.1$ μm）。我们在样品平面上进行栅格扫描，记录一组参考相位离散取值（覆盖完整周期）下的电子能谱；这些参考相位通过移动第二层薄膜选定。这些测量得到一组随参考相位变化的 $|g_{\mathrm{total}}|$分布图，如图 2e所示。

在每个横向位置记录完整的干涉图（总电子–光耦合强度随相对相位的变化）可得到

$$|g_{\mathrm{total}}|^2 = |g|^2 + |g_{\mathrm{ref}}|^2 + 2\,\gamma\,|g||g_{\mathrm{ref}}|\cos\left(\varphi_{\mathrm{g}} - \varphi_{\mathrm{ref}}\right), \quad (3)$$

其中， $\varphi_{\mathrm{g}} - \varphi_{\mathrm{ref}}$ 表示 g与 g_{ref}之间的相位差。此处引入相干因子 $0 \le \gamma \le 1$ ，以考虑不完美干涉条件，这些条件源于振幅或相位平均（例如，由于探针尺寸有限、色散效应和偏差

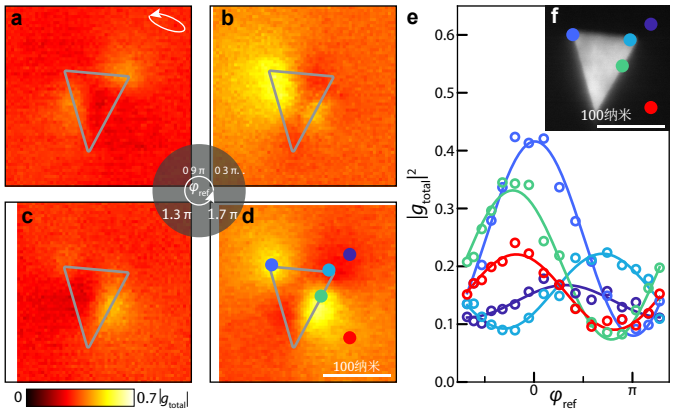

图 3 光激发金纳米棱镜的 FREHD 记录干涉图。a-d，四种不同参考相位下总相位调制幅值的空间扫描 φ_{ref}。**e**，**d** 和**f** 中由颜色对应的点标示像素位置处的干涉图（$|g_{\mathrm{total}}|^2$ 作为相对相位的函数；实线：正弦拟合）。**f**，纳米棱镜的暗场图像。

不同传播角度下的完美速度匹配[63])。

图 3a-d 展示了在整个干涉周期中四种固定参考相位下测得的总相互作用强度图像。纳米棱镜中不同等离激元模式的干涉，在三角形边缘和中心分别形成波腹和波节。这些特征通常与弱椭圆形入射激光偏振的主轴对齐（见图 3a ）。显然，波腹的强度在干涉周期中不断变化，且最大值出现在不同位置。图 3e展示了图 3d 和图 3f暗场图像中所示位置处，随相位变化的总耦合强度。根据每个像素处对公式 3 的拟合（图 3e中的实线），我们发现，参考信号具有均匀的幅值和相位，并且采用单一相干因子 $\gamma = 0.68$ 即可很好地描述整个数据集。

图 4 展示了纳米棱镜的复响应，包括其幅值（a）和复振幅（b）。在此，我们减去了一个很小的均匀背景耦合系数 $g_{\mathrm{Si3N4}} = 0.091$ ，该系数源于支撑纳米结构的氮化硅膜。测量清楚地表明，光学近场的局部极大值具有不同的光学相位。由于这些测量包含了关于电场的完整信息，因此可以将其描绘为时域序列（图 4c），将面外光学电场的实部 $E_z \propto |g|\cos(\varphi_g - \omega t)$ 作为阿秒电影中的画面。值得注意的是，弱椭圆激光偏振的手性表现为极大值围绕纳米棱镜的随时间旋转。

我们对主要偏振轴旋转 90° （图 4d-f）的情况重复了这些测量，结果清晰地显示出沿纳米棱镜不同轴向的显著振荡。对这两种非共线偏振下复杂电近场的实验表征，构成了完整的偏振依赖性表征

近场光学响应。因此，通过对这两项测量结果进行相应的线性组合，即可直接获取任意入射偏振态产生的近场。

在利用扫描探针技术[64–67]、光电子发射[27,68,69]，电子偏转[70] 和光学场的洛伦兹显微术[71]，进行相位分辨近场成像，以及控制量子发射体[72]，这一更广泛的领域中，FREHD具有一系列独特优势。它不会侵扰样品，响应完全线性，因此能够实现极高的空间分辨率，并提供电场的定量值。该技术可用于恢复任意局部场分布的亚周期基频和高次谐波相位轮廓，包括轨道角动量态和拓扑近场，例如涡旋[27]，、斯格明子[69] 和半斯格明子[73]。

此外，该方法并不局限于电磁场，而是能够探测电子或结构材料响应在电子束上留下的任何调制。值得注意的是，这包括阿秒尺度的电荷密度动力学所引起的结构因子[48] 在基频及其谐波处的细微光驱动变化。尤其是，利用近期建立的自由电子密度矩阵[39,56]量子态重构方案，可以直接提取信号响应中的高次谐波以及部分相干性。

通过本地振荡器对信号进行内禀相干放大，可以更容易地探测如此微小的调制。这是因为边带布居数随调制幅度呈线性（而非二次）变化。例如，在没有参考信号的情况下，微弱调制 $g = 0.01$仅产生 $P_1 \approx 0.01\%$ 的边带布居数，但经过放大后，可形成边带布居数变化幅度达到 16.8 % $\pm 0.6\%$ 的干涉图（$g_{\mathrm{ref}} = 0.45$）。根据实验条件，这种显著的放大效应能够克服一定水平的背景噪声或探测器噪声，使得探测极弱的物体成为可能。总体而言，FREHD 将大大简化实现小信号的散粒噪声极限（或量子极限）探测的过程。与理想探测条件下的光学外差探测[47] 或干涉式单生物分子成像[74,75],完全类似，该技术并不能突破量化弱散射物体强度所需电子数量的基本信噪比极限（参见方法部分中的相关讨论）。本研究采用的像素化事件触发探测技术，其量子效率接近 1，且实际上不存在读出噪声和暗噪声。尽管如此，即使使用此类探测器，也无法完全避免例如弹性散射和非弹性散射所产生的物理背景。因此，相干信号放大具有显著的实际优势，这与光学干涉散射显微术[76]的情况类似。最终，除了相位敏感性的优势之外，这些特性还可能使单个量子系统（例如分子、原子或颜色

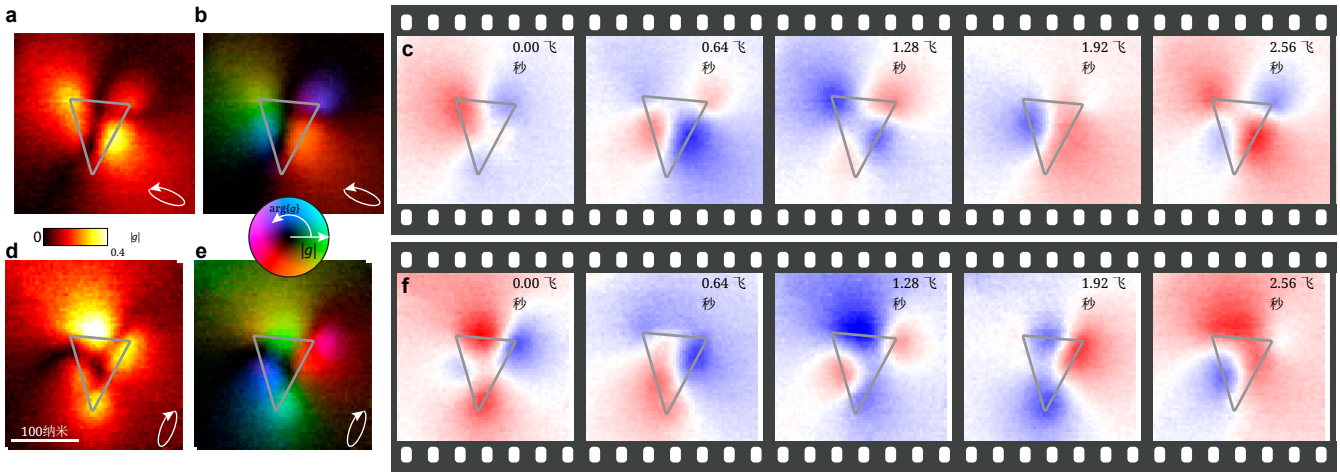

图 4 金纳米棱镜处测得的电场演化。a-b，图 3 中的干涉图分析得出了样品诱导的相位调制的幅值（**a**）和复振幅（**b**） g。**c**，光学周期内面外电场演化的时间序列。**d-e**，对主轴旋转 90°的弱椭圆偏振态进行的相应测量。在两次测量中，最显著的极大值均明显与偏振角对齐。完整的影片 **c** 和 **f** 收录于补充信息中。

中心，更接近显微术中经光谱增强的检测。

总之，我们提出了一种通用方法，可实现空间分辨率达数纳米的阿秒相位分辨电子显微术。通过在可移动参考平面处进行相位匹配的本地振荡器相互作用，可定量探测印刻在聚焦电子探针上的波函数调制。自由电子外差探测将电子显微术中对阿秒材料响应的高分辨率测量推广开来，无需对电子密度进行聚束；它也首次实现了一类更广泛的多维光谱技术中的一种，这类技术有望实现对耦合、关联和退相干的局域读出。

参考文献

* 通讯作者：claus.ropers@mpinat.mpg.de [1] Chapman, H. N. 等. 飞秒 X 射线蛋白质纳米晶体学. 《自然》470, 73–77 (2011). [2] Miao, J., Ishikawa, T., Robinson, I. K. & Murnane, M. M. 超越晶体学：利用相干 X 射线光源进行衍射成像. 《科学》348, 530–535 (2015). [3] Zayko, S. 等. 磁化动力学的超快高次谐波纳米成像. Nat Commun 12, 6337 (2021). [4] Scott, M. C. 等. 分辨率达 2.4-˚angstr¨om 的电子断层成像. 《自然》483, 444–447 (2012). 1108.5350. [5] Yang, Y. 等. 在单原子层面解析化学有序/无序状态与材料性质. 《自然》542, 75 79 2017 1607 02051 – ( ). . . [6] Yip, K. M., Fischer, N., Paknia, E., Chari, A. & Stark, H. 通过冷冻电镜测定原子分辨率蛋白质结构. 《自然》587, 157–161 (2020). [7] Corkum, P. B. & Krausz, F. 阿秒科学. Nature Phys 3, 381–387 (2007). [8] Krausz, F. & Ivanov, M. 阿秒物理. 《现代物理评论》81, 163–234 (2009). [9] Calegari, F., Sansone, G., Stagira, S., Vozzi, C. & Nisoli, M. 阿秒科学进展. J. Phys. B: At. Mol. 《光学物理》49, 062001 (2016). [10] King, W. E. 等. 材料科学、生物学和化学中的超快电子显微术.《应用物理学杂志》97, 111101 (2005). [11] Zewail, A. H. 四维电子显微术.《科学》328, 187–193 (2010). [12] Piazza, L. 等. 基于热电子枪技术的飞秒分辨透射电子显微镜的设计与实现.《化学物理》423, 79–84 (2013). [13] Feist, A. 等. 使用激光驱动场发射器的超快透射电子显微术：高相干电子束的飞秒分辨率.《超微结构学》176, 63 73 2017– ( ). [14] Houdellier, F., Caruso, G., Weber, S., Kociak, M. & Arbouet, A. 基于激光驱动冷场发射源的高亮度超快透射电子显微镜的研制.《超微结构学》186, 128–138 (2018). [15] Zhu, C. 等. 基于激光驱动肖特基场发射的分析型超快透射电子显微镜的研制.《超微结构学》209, 112887 (2020). [16] Danz, T., Domr¨ose, T. & Ropers, C. 结构相变中序参量的超快纳米成像.《科学》371, 371–374 (2021). [17] McKenna, A. J., Eliason, J. K. & Flannigan, D. J. 单层 MoS 2 薄片中相干弹性应变波的时空演化.《纳米快报》17, 3952–3958 (2017). [18] Feist, A., Rubiano da Silva, N., Liang, W., Ropers, C. & Sch¨afer, S. 超快透射电子显微术中应变动力学的纳米尺度衍射探测.《结构动力学》5, 014302 (2018). [19] Kurman, Y. 等. 利用自由电子对二维极化激元波包动力学进行时空成像.《科学》372, 1181 1186 2021– ( ). [20] Rubiano da Silva, N. 等. 利用飞秒洛伦兹显微术对超快磁化动力学进行纳米尺度映射.《物理评论X》8, 031052 (2018). [21] Zandi, O. 等. 超快电子显微术成像的光电子气体瞬态透镜效应.《自然通讯》11, 3001 (2020). [22] Ghimire, S. & Reis, D. A. 固体中的高次谐波产生.《自然·物理》15, 10–16 (2019).

[23] Dombi, P. 等. 强场纳米光学.《现代物理评论》92, 025003 (2020). [24] Herink, G., Solli, D. R., Gulde, M. & Ropers, C. 纳米结构中的场驱动光电子发射会抑制抖动运动.《自然》483, 190–193 (2012). [25] Langer, F. 等. 亚周期时间尺度上的光波驱动准粒子碰撞.《自然》533, 225–229 (2016). [26] Higuchi, T., Heide, C., Ullmann, K., Weber, H. B. & Hommelhoff, P. 石墨烯中的光场驱动电流.《自然》550, 224–228 (2017). [27] Spektor, G. 等. 揭示纳米等离激元涡旋中轨道角动量的亚飞秒动力学.《科学》355, 1187–1191 (2017). [28] Reimann, J. 等. 拓扑表面能带中光波驱动狄拉克电流的亚周期观测.《自然》562, 396 400 2018– ( ). [29] Cavalieri, A. L. 等. 凝聚态物质中的阿秒光谱学.《自然》449, 1029–1032 (2007). [30] Schultze, M. 等. 光电子发射的延迟.《科学》328, 1658 1662 2010– ( ). [31] Sansone, G. 等. 分离的单周期阿秒脉冲.《科学》314, 443–446 (2006). [32] Antoine, P., L'Huillier, A. & Lewenstein, M. 利用高次谐波产生阿秒脉冲列.《物理评论快报》77, 1234–1237 (1996). [33] Hentschel, M. 等. 阿秒计量学.《自然》414, 509 513 2001– ( ). [34] Barwick, B., Flannigan, D. J. & Zewail, A. H. 光子诱导近场电子显微术.《自然》462, 902–906 (2009). [35] Garc´ıa de Abajo, F. J., Asenjo-Garcia, A. & Kociak, M. 高速电子与倏逝光场相互作用产生的多光子吸收与发射.《纳米快报》10, 1859–1863 (2010). [36] Park, S. T., Lin, M. & Zewail, A. H. 光子诱导近场电子显微术（PINEM）：理论与实验.《新物理学杂志》12, 123028 (2010). [37] Feist, A. 等. 超快透射电子显微镜中的量子相干光学相位调制.《自然》521, 200–203 (2015). [38] Baum, P. & Zewail, A. H. 用于四维衍射和显微术的阿秒电子脉冲.《美国国家科学院院刊》104, 18409–18414 (2007). [39] Priebe, K. E. 等. 超快透射电子显微镜中的阿秒电子脉冲列与量子态重构.《自然·光子学》11, 793–797 (2017). [40] Morimoto, Y. & Baum, P. 利用阿秒电子脉冲列进行衍射与显微术.《自然·物理》14, 252–256 (2018). [41] Koz´ak, M., Sch¨onenberger, N. & Hommelhoff, P. 通过有质动力学产生并探测阿秒自由电子脉冲列.《物理评论快报》120, 103203 (2018). [42] Hassan, M. T. 阿秒显微术：从飞秒到阿秒电子显微术.《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》51, 032005 (2018). [43] Ryabov, A., Thurner, J. W., Nabben, D., Tsarev, M. V. & Baum, P. 连续束透射电子显微镜中的阿秒计量学.《科学进展》6, eabb1393 (2020). [44] Sch¨onenberger, N. 等. 通过介质激光加速产生并表征阿秒微聚束电子脉冲列.《物理评论快报》123, 264803 (2019). [45] Mandel, L. & Wolf, E.《光学相干性与量子光学》（剑桥大学出版社，1995），第一版. [46] Schleich, W.《相空间中的量子光学》（Wiley-VCH, 柏林；纽约，2001），第1版。[47] Yuen, H. P. & Chan, V. W. S. 同相与外差探测中的噪声。《光学快报》8, 177 (1983)。 [48] Yakovlev, V. S., Stockman, M. I., Krausz, F. & Baum, P. 凝聚态物质中亚周期电子动力学的原子尺度衍射成像。《科学报告》5, 14581 (2015)。 [49] Kone˘cn´a, A., Di Giulio, V., Mkhitaryan, V., Ropers, C. & Garc´ıa de Abajo, F. J. 利用电子束进行纳米尺度非线性光谱学。《ACS光子学》7, 1290–1296 (2020)。 [50] Yurtsever, A., van der Veen, R. M. & Zewail, A. H. 四维电子显微术中的亚粒子超快谱成像。《科学》335, 59–64 (2012)。 [51] Piazza, L. 等. 同时观测等离激元近场的量子化与干涉图样。《自然·通讯》6, 6407 (2015)。 [52] Kfir, O. 等. 利用光学回音壁模式控制自由电子。《自然》582, 46–49 (2020)。 [53] Henke, J.-W. 等. 集成光子学实现连续束电子相位调制。《自然》600, 653 658 2021– ( )。 [54] Shiloh, R., Chlouba, T. & Hommelhoff, P. 扫描电子显微镜中的量子相干光—电子相互作用。《物理评论快报》128, 235301 (2022)。 [55] Auad, Y. 等. 利用自由空间光进行 μeV 电子能谱显微术 (2022)。 2212.12457。 [56] Shi, C., Ropers, C. & Hohage, T. 超快透射电子显微术中的密度矩阵重建：唯一性、稳定性与收敛速率。《反问题》36, 025005 (2020)。 [57] Echternkamp, K. E., Feist, A., Sch¨afer, S. & Ropers, C. 自由电子束的拉姆齐型相位控制。《自然·物理》12, 1000–1004 (2016)。 [58] Taleb, M., Hentschel, M., Rossnagel, K., Giessen, H. & Talebi, N. 无激光的锁相光子—电子相互作用。《自然·物理》1–8 (2023)。 [59] Madan, I. 等. 通过电子—光量子干涉对电磁场进行全息成像。《科学进展》5, eaav8358 (2019)。[60] 当然，也可以将参考信号置于样品上方。但通常必须考虑色散效应，在这两种情形下，色散效应都会有所不同。[61] Kirchner, F. O., Gliserin, A., Krausz, F. & Baum, P. 25 keV 自由电子的激光条纹成像。《自然·光子学》8, 52 57 2014– ( )。 [62] Nelayah, J. 等. 单个金属纳米颗粒表面等离激元的映射。《自然·物理》3, 348–353 (2007)。 [63]严格来说，必须考虑相互作用平面之间的色散传播（会导致阿秒电子聚束）[39–41,43]，但在所考虑的传播距离和场强下，这仅构成微小修正。 [64] Zentgraf, T. 等. 基于开口环谐振器的超材料光学近场的振幅与相位分辨。《光学快报》33, 848 (2008)。 [65] Schnell, M. 等. 通过透射模式散射型近场显微术对红外天线模式进行振幅与相位分辨近场映射。《物理化学杂志 C》114, 7341–7345 (2010)。 [66] Gerber, J. A., Berweger, S., O' Callahan, B. T. & Raschke, M. B. 石墨烯的相位分辨表面等离激元干涉测量。《物理评论快报》113, 055502 (2014)。 [67] Virmani, D. 等. 液体环境中极化激元的振幅与相位分辨红外纳米成像和纳米光谱学。《纳米快报》21, 1360–1367 (2021)。 [68] Kubo, A., Pontius, N. & Petek, H. 飞秒显微术

的表面等离激元极化激元波包在银/真空界面处的演化。《纳米快报》7，470–475（2007）。[69] Davis, T. J. 等。利用深亚波长分辨率对等离激元斯格明子动力学进行超快矢量成像。《科学》368（2020）。[70] Ryabov, A. & Baum, P. 电磁波形的电子显微术。《科学》353，374–377（2016）。[71] Gaida, J. 等。光场的洛伦兹显微术。预印本，审稿中（2022）。[72] Heindl, M. B. 等。利用量子点对太赫兹电波形进行超快成像。《光：科学与应用》11，5（2022）。[73] Dai, Y. 等。纳米尺度和飞秒尺度上的等离激元拓扑准粒子。《自然》588，616–619（2020）。[74] Shintake, T. 通过相干放大弱散射X射线光子实现单生物分子成像的可能性。《物理评论E》78，041906（2008）。[75] Shintake, T. 勘误：通过相干放大弱散射X射线光子实现单生物分子成像的可能性 [《物理评论E》78，041906（2008）]。《物理评论E》81，019901（2010）。[76] Ortega-Arroyo, J. & Kukura, P. 干涉散射显微术（iSCAT）：超快和超灵敏光学显微术的新前沿。《物理化学化学物理》14，15625（2012）。[77] Liebig, F., Th¨unemann, A. F. & Koetz, J. 囊泡模板相中金纳米三角片的奥斯特瓦尔德熟化生长机制。《朗缪尔》32，10928–10935（2016）。[78] Bach, N. 等。尖端发射器产生的高相干飞秒电子脉冲中的库仑相互作用。《结构动力学》6，014301（2019）。[79] Ciappina, M. F. 等。纳米尺度上的阿秒物理。《物理学进展报告》80，054401（2017）。1607.01480。[80] Sears, C. M. S. 等。阿秒电子束团列的产生与表征。《物理评论：加速器与束流》11，061301（2008）。[81] Garc´ıa de Abajo, F. J. & Howie, A. 非均匀介电材料中电子能量损失的延迟场计算。《物理评论B》65，115418（2002）。[82] Hohenester, U. 使用MNPBEM工具箱进行大规模模拟：层次矩阵和迭代求解器。《计算物理通讯》222，209–228（2018）。[83] Louren¸co-Martins, H. 等。准备中（2023）。[84] Li, Chunming, Xu, Chenyang, Gui, Changfeng & Fox, M. D. 距离正则化水平集演化及其在图像分割中的应用。《IEEE图像处理汇刊》19，3243–3254（2010）。[85] Johnson, P. B. & Christy, R. W. 贵金属的光学常数。《物理评论B》6，4370–4379（1972）。

方法

样品与压电双样品杆。 顶部样品由胶体金纳米棱柱组成[77] 滴铸在厚度为50纳米、带有100μm窗口的标准氮化硅透射电子显微镜薄膜上。溶液中含有几何形状各异的纳米棱柱，其尺寸和形状略有差异，典型厚度约为7纳米。在我们的实验中研究的纳米棱镜边长约为100纳米。通过常规透射电子显微镜模式（连续电子发射）下的电子能量损失谱进行表征，确定了以下能量：边缘模和中心模分别位于1.58 eV（785 nm）和1.82 eV（681 nm）。图 6 展示了相应的光谱（a）和不同能量下的分布图（b），以及两张暗场（DF）显微图（c,d）。对零损峰进行了反卷积，以显示低能量损失。

底部参考样品是一片厚度为 30 nm、窗口尺寸为 500 μm 的标准平整单晶硅薄膜。它起到镜子的作用，并产生均匀的参考近场。参考样品置于定制双样品杆中，位于顶部样品膜下方 210 μm 处；通过预加载的电压控制压电致动器，可使其沿膜法线（z 方向）相对于顶部样品移动 2.2 μm。

实验几何结构。在扫描透射电子显微镜模式下，纳米棱镜样品和参考平面由电子束同时探测。电子束的半会聚角为 30 mrad，并聚焦至纳米棱镜上的 5 nm 光斑直径。这些聚焦条件使参考膜上的电子束束径约为 12.9 μm。

样品平面和参考平面均由激光激发，激光相对于电子束轴以 $-6°$ 入射。整个样品杆沿杆轴倾斜 13.2°，使其偏离与电子束轴垂直的方向（见图2c），从而使激光激发的相速度与 200 keV 电子的群速度相匹配，并在垂直于电子束的方向上形成空间均匀的光学参考相位。

超快透射电子显微镜（UTEM）。实验在哥廷根超快透射电子显微镜（UTEM）[13]上进行。通过飞秒激光脉冲（中心波长为 515 nm，脉冲持续时间为 150 fs，重复频率为 2 MHz）照射热肖特基场发射器尖端，产生光电子脉冲，并将其加速至 200 keV。样品平面处的电子脉冲持续时间由库仑相互作用[78] 决定；在给定的激光条件下，脉冲持续时间约为 500 fs。样品的激光激发由光学参量放大器产生的可调波长飞秒脉冲提供（此处中心波长为 960 nm，带宽为 115 cm^{-1}），并通过延迟四分之一波片和半波片进行偏振控制。为使激发在电子脉冲持续时间内保持时间均匀，使用色散 SF6玻璃棒将激发脉冲展宽至 1.8 ps。

由非弹性电子–光散射引起的电子动能谱经磁棱镜色散，并由混合像素探测器在每个扫描位置进行记录（像素驻留时间：30 ms）。

以较短的驻留时间采集 64 px $\times$ 64px 的数据，记录 30 ms 的谱图，每张图像大约需要 3 分钟；在 16 个不同的参考相位 φ_{ref} 下记录完整的干涉周期，总共需要 50 分钟。最终得到的数据集包含 65,536 张谱图。

亚周期光驱动动力学的零差探测。场驱动动力学的泵浦-探测研究通常通过结合谐波光激发（光周期 T）与持续时间短于光学周期的探测脉冲来进行 T （例如，光学域中的孤立脉冲或脉冲串[7,79]，，或近期的阿秒电子脉冲串[39–41, 80]）还可以通过相干激发和探测方案重建系统的完整量子态，从而获取其完整的时间演化，以此探测亚周期光驱动动力学；干涉频率分辨光学门控（iFROG）以及用于电子的 SQUIRRELS 等重建算法均采用了这一方法[39]。这一概念对 FREHD 至关重要（图 1），它通过在样品处（耦合 g）和参考信号处（耦合 g_{ref}）对电子波函数进行相干调制，来探测纳米尺度的复杂光驱动动力学。

近场分布 $\mathbf{E}(x,y,z,t)$ $\mathrm{Re}\{\mathbf{E}(x,y,z)e^{-\mathrm{i}\omega z/v_{\mathrm{e}}}\}$ 会在电子波函数上印刻正弦相位调制，形式如下

$$\Psi(z,t=\infty)=\exp(2\mathrm{i}|g|\sin(\frac{\omega}{v_{\mathrm{e}}}z+\varphi))\Psi(z,t=-\infty).$$

该相互作用由复耦合参数描述

$$g(x,y)=\frac{e}{2\hbar\omega}\int_{-\infty}^{\infty}E_z(x,y,z)e^{-\mathrm{i}\omega z/v_{\mathrm{e}}}\mathrm{d}z, \qquad (4)$$

它表示沿电子束方向、空间频率为 $\Delta k=\omega/v_{\mathrm{e}}$ 的光场空间傅里叶变换，其中 v_{e} 是电子速度[35,36]。非弹性电子–光散射后的电子波函数由离散边带构成，边带以整数 N 标记，其振幅为[36]

$$\Psi_N=J_N(2|g|)e^{\mathrm{i}N\arg\{-g\}} \qquad (5)$$

对于阶数为 N 的边带。总透射电子概率 P 等于离散谐波边带的贡献之和，形式如下

$$P=\sum_{N=-\infty}^{\infty}P_N, \qquad (6)$$

其中，边带 N 的强度 $P_N=|\Psi_N|^2$ 就是波函数振幅的模平方。

这一形式体系可在量子相空间中表示，并可推广至描述振幅调制，如扩展数据图所示。5。不同类型的相干样品相互作用会产生依赖于相位的信号，分别出现在对称或反对称探测通道中。在量子相空间中，维格纳分布 $W(x,p)$描述光学调制后的电子，其特征表现为共轭对称（例如相位调制）或对称（例如振幅调制）边带。将纯相位调制 $W_{\mathrm{ref}}(x,p)$ 作为参考信号进行混合，可通过初始态与第二个参考维格纳函数： $S(E)=W(x,p)*W_{\mathrm{ref}}(x,p)$。值得注意的是，样品相互作用与参考信号之间的色散传播会使 $W(x,p)$发生剪切，从而将初始的相位调制转变为电子波函数的振幅调制，产生亚周期密度调制和阿秒电子脉冲列[37]。除了利用 SQUIRRELS[39]，进行完整量子态重构的可能性外，FREHD 还可通过测量对称 P_1+P_{-1} 或反对称 P_1-P_{-1} 探测通道（弱信号和参考信号），快速、直接地获取电子态的复谐波调制。

PINEM 谱拟合。该谱由公式描述。5，其中每个边带间隔一个能量$\hbar\omega=1.29$eV（激光光子能量），并与全宽半高取为 0.6 eV 的零损峰进行卷积。我们对每条记录的谱进行拟合，以求得相应的 $|g_{\mathrm{total}}|$，并将透射率和零损峰的偏移作为拟合参数。

<escape>**参考相位的校准**。通过改变 z 压电致动器的位置来设置参考膜平面的位置。驱动压电致动器的电压以开环模式施加，因此需要进行位置校准。对于正电压，可以假设位置变化与施加电压呈线性关系。然而，为了扩大本实验中的最大运动范围，我们还在负电压下驱动压电器件，这导致在零电压交叉点处出现非线性依赖关系。校准过程中，使用零点交叉范围内的误差函数对这一非线性进行修正。我们通过测量 0 至 2π之间的 61 个相位步长，校准误差函数的宽度，以及调整后的电压与所产生相位之间的比例关系。该校准在远离纳米棱镜的平坦 Si_3N_4 膜区域内进行，如图 7 所示。通过将正弦函数拟合到测得的干涉图上，确定比例关系和相位偏移，同时排除负电压和低电压下的数据点（<20V）。通过调整误差函数的宽度，使负电压和低电压下的测量值落在外推的正弦拟合曲线上。</escape>

BEM 仿真。耦合系数的电动力学模拟 g 采用边界元法[81]（BEM），通过 `MNPBEM17`Matlab 工具箱[82]实现。对于体积为V、边界由 ∂V 界定并由激光照射的金属纳米结构，式（4）中的耦合系数可用表面边界源表示为[83]

$$g(\mathbf{R},\omega)=\frac{e}{2\hbar\omega}\oint_{\partial V}\mathrm{d}^2\mathbf{s}\,\phi(\mathbf{s})\Big[\frac{\omega}{c}h_z(\mathbf{s})-q_z\sigma(\mathbf{s})\Big], \qquad (7)$$

其中 c 是真空中的光速， ϕ 是由电子产生的类标量势函数， σ 和$\mathbf{h}$ 分别表示通过 BEM 得到的纳米结构边界上感应的电荷密度和电流密度

。电子速度取沿 z方向。纳米棱镜的形状根据实验暗场图像，使用距离正则化水平集演化算法（DRLSE，[84]）提取，生成图 8a所示的三维网格表面。我们忽略衬底的存在，并使用光学数据[85]中的频率相关介电常数来模拟金属响应。结构受到入射角为 20° 、相对于三角形法线的振幅为 0.08 V nm^{-1}、波长为 560 nm 的平面光波照射。由于模拟中未考虑衬底，等离激元共振发生蓝移，因此该波长与实验中使用的波长不同。将完整的延迟麦克斯韦方程的解代入式（7），得到图 8b 和 c所示的分布图。

弱散射体的散粒噪声极限探测，使用 FREHD。考虑一个电子散射通道（例如 PINEM边带），其特征在于较小的振幅 g_{total} 和概率 $|g_{\mathrm{total}}|^2 \ll 1$。对于 N 个入射电子，该通道中计数数量的期望值为 $P = N|g_{\mathrm{total}}|^2$，其标准差为 $\Delta P = \sqrt{N}|g_{\mathrm{total}}|$，对应于泊松分布。在零差测量方法中，$g_{\mathrm{total}} = g + g_{\mathrm{ref}}$ 是未知样品振幅 g 与已知参考信号 g_{ref} 之和（例如通过第二次相干PINEM相互作用加入，正如本文所述）。在实验中，我们根据测得的 P 确定 g，即 $g = \sqrt{P/N} - g_{\mathrm{ref}}$（为简单起见，假设 g 和 g_{ref} 为实数且为正），其测量不确定度为 $\Delta g \approx \Delta P/2\sqrt{NP}$。为了以精度 η 确定 g，我们设定 $\Delta g = \eta g$；根据上述方程，这将得到入射电子数

$$N = \frac{1}{4\eta^2 g^2}. \tag{8}$$

这相当于需要 $N \approx 2500$ 个电子，以 10% 的精度识别具有 $g = 0.1$ 的弱散射体（即散射到第一边带的概率为 1%）（即 $\eta = 0.1$）。由于 N 与 g_{ref} 无关，显然，在理想的散粒噪声极限条件下，同频检测法并不会减少检测弱信号所需的电子数。尽管如此，在实际条件下，上述显著优势依然存在。

致谢

我们感谢哥廷根超快透射电子显微镜团队一直以来的支持。感谢 R. M. Sarhan、F. Liebig 和 M. Bargheer（波茨坦大学物理与天文学研究所）提供样品，并感谢 T. Hohage（哥廷根大学数值与应用数学研究所）、S. Zayko 和 S. V. Yalunin 提供富有见地的讨论。**资助：** 实验在哥廷根超快透射电子显微镜实验室进行，该实验室由德国三分彩德国研究联合会（DFG）通过项目编号 432680300——SFB 1456 和戈特弗里德·威廉·莱布尼茨计划（RO 3936/4-1）提供资助；此外，欧盟“地平线2020”研究与创新计划根据资助协议编号 101017720（FET-Proactive EBEAM）提供资助。

作者贡献

J.H.G. 在 H.L.-M.、M.S. 和 T.R. 的支持下设计并开展了实验。J.H.G. 在 C.R. 的协助下分析了数据。H.L.-M. 进行了 BEM 仿真。C.R. 构思并指导了这项研究，F.J.G.d.A. 和 A.F. 也对此有所贡献。C.R. 和 J.H.G. 在所有作者的意见基础上撰写了手稿，所有作者均讨论了结果及其解读。

竞争性利益

作者声明不存在竞争性利益。

扩展数据

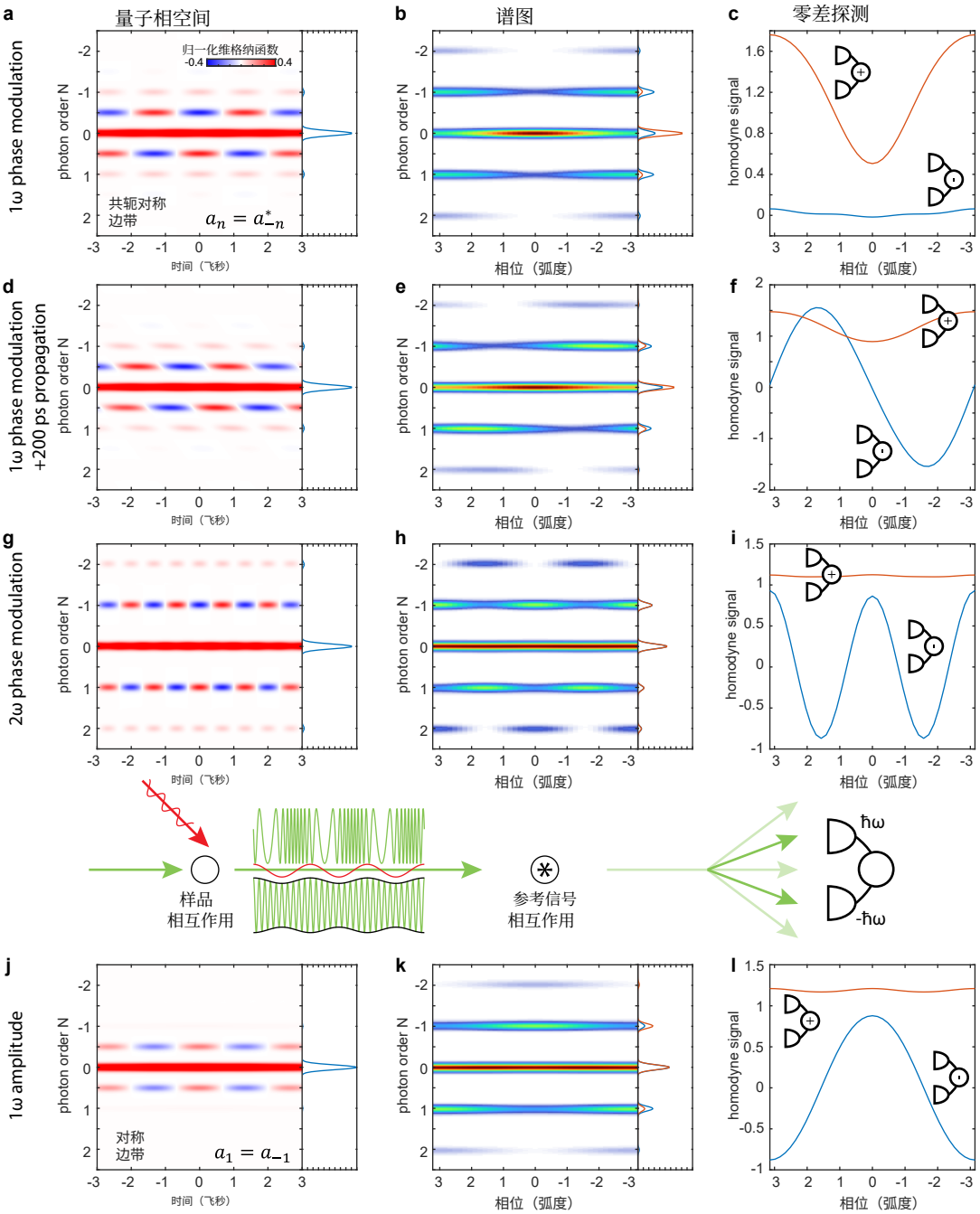

图 5 通过自由电子外差探测测量任意振幅和相位响应。受测样品的周期性激励会在激励光学载波频率的谐波频率 ω、2ω、3ω、.....处引起探测电子波函数的振幅和/或相位调制。通过分析 FREHD 中光谱对称（**a-f**）和反对称（**d-l**）信号通道，可探测这些调制。PINEM 型相位调制会在维格纳函数中产生共轭对称的动能边带，而振幅调制则会产生对称的动能边带（第一列）。与纯相位调制的参考相互作用（即与共轭对称维格纳函数卷积；第二列）会使未色散的电子波包产生对称（**b**）或反对称（**h**、**k**）谱图。通过对光谱边带 P_{-1} 和 P_1进行虚拟外差探测来评估这些谱图，从而得到具有初始相互作用类型特征的相位依赖信号（第三列）。仿真参数：$g = 0.2$、$a = 0.2$、$g_{\mathrm{ref}} = 0.5$、$\lambda = 800$ $E_0 = 120$ $t = 200$ nm 光学波长，keV 电子动能，ps 传播时间。

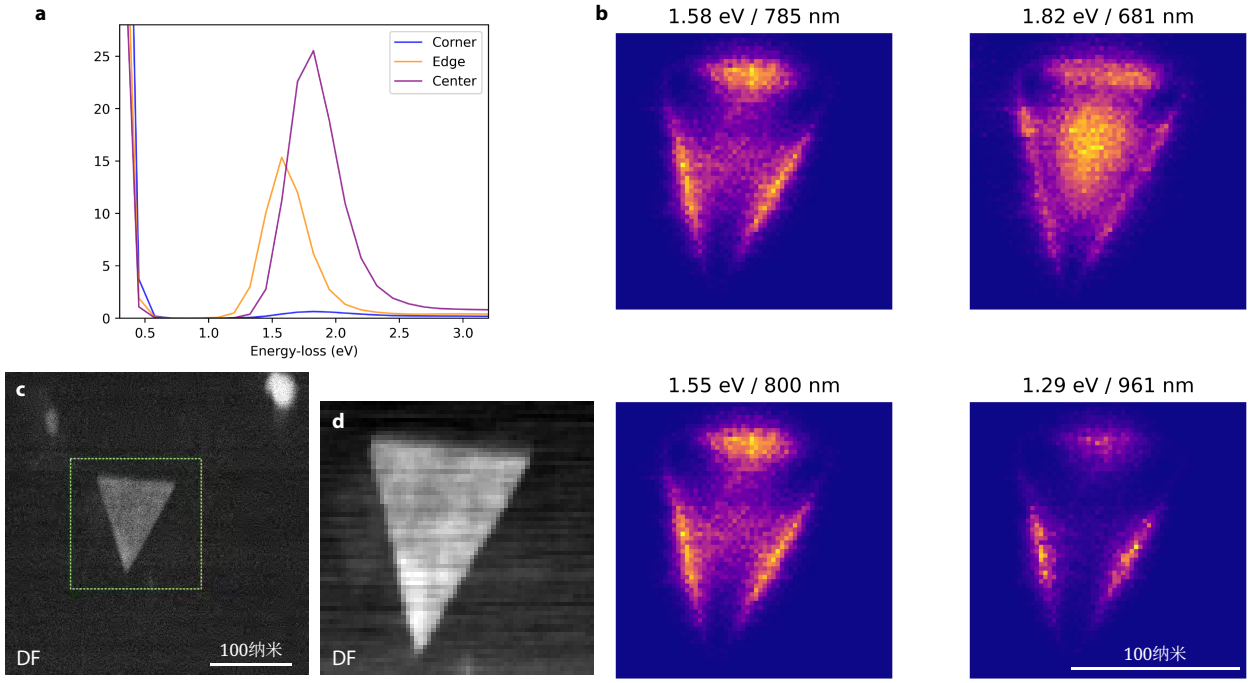

图6 金纳米棱镜的电子能量损失谱。a 在透射电子显微镜标准模式下，于样品的不同位置采集电子能量损失谱，显示不同模式对应不同的能量（角部、边缘和中心）。**b** 不同能量下的分布图显示了各模式的位置。**c**、**d** 光谱测量前后采集的暗场显微图像。

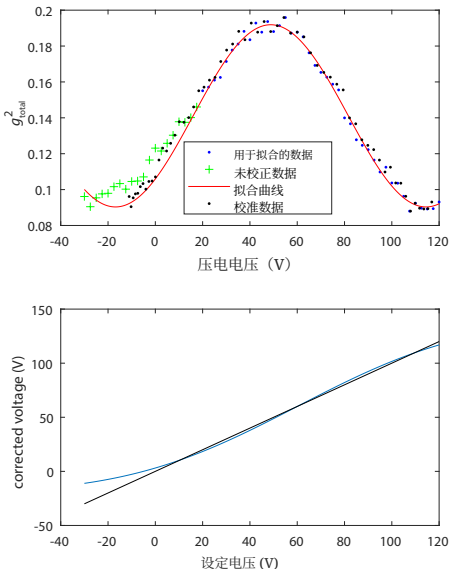

图7 压电校准。 压电器件既使用正电压，也使用负电压，因此位移与施加电压之间呈非线性依赖关系，尤其是在电压符号改变时。我们使用误差函数校正非线性运动，如底部图所示。

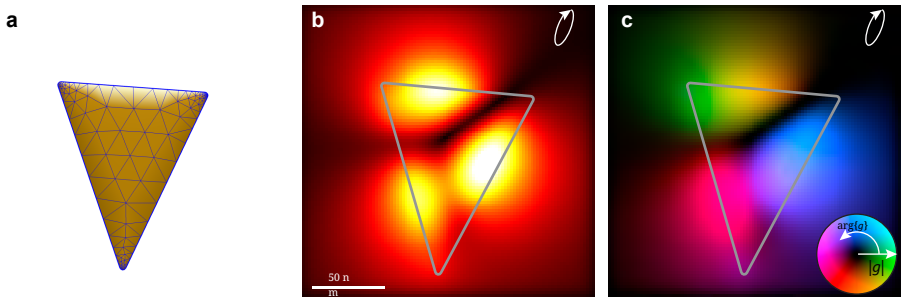

图 8 BEM 电动力学模拟。**a**，BEM 仿真所用表面网格的俯视图。纳米棱镜的形状是使用 DRLSE 算法从图 6c 所示的暗场图像中提取的[84]。**b**，近场耦合系数的幅值以及 **c**，相位 g，使用图 4d,e的实验参数进行模拟。