arXiv:2603.15293v1 [physics.atom-ph] 16 Mar 2026

双色光电离中各向同性渐近近似的失效。

Sooraj Rajendran[1], *Miguel Benito de Lama[2], *Praveen Kumar Maroju[1, 3, *] Michele Di Fraia[4,5], Oksana Plekan[5],David Busto[1,3],Ioannis Makos[1],Marvin Schmoll[1], Luca Giannessi[5,6], Enrico Allaria[5],Primoˇz Rebernik Ribiˇc[5],Giovanni De Ninno[5,7], Alexander Demidovich[5], Miltcho Danailov[5], Marco Zangrando[4,5], Kenneth J. Schafer[8], Richard J. Squibb[9],Raimund Feifel[9],Tam´as Csizmadia[10],Fabio Frassetto[11], LucaPoletto[11], KevinC. Prince[5,12], JohanMauritsson[3], Carlo Callegari[5], Johannes Feist †[13,14], Alicia Palacios †[2,14,15], 和 Giuseppe Sansone†[1,16]

[1]弗赖堡大学物理研究所，Stefan Meier Strasse 19，79104 弗赖堡，德国。[2]马德里自治大学化学系，Módulo 13，28049 马德里，西班牙[3]隆德大学物理系，邮政信箱 118，SE-221 00 隆德，瑞典。[4]意大利国家研究委员会材料工坊研究所（IOM），34149 巴索维扎，的里雅斯特，意大利。[5]的里雅斯特Elettra同步辐射中心股份公司，34149 巴索维扎，的里雅斯特，意大利。[6]意大利国家核物理研究所弗拉斯卡蒂国家实验室，Via E. Fermi 54，00044 弗拉斯卡蒂（罗马），意大利。[7]新戈里察大学量子光学实验室，5001 新戈里察，斯洛文尼亚。[8]路易斯安那州立大学物理与天文学系，美国路易斯安那州巴吞鲁日，70803-4001。[9]哥德堡大学物理系，Origovägen 6B，412 96 哥德堡，瑞典。[10]ELI阿尔卑斯激光研究设施，ELI-HU非营利有限公司，Wolfgang Sandner utca 3.，H-6728 塞格德，匈牙利。

[11]意大利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。[12]查理大学数学与物理学院表面与等离子体科学系，V Holešovičkách 2，布拉格 18000，捷克共和国。[13]马德里自治大学凝聚态理论物理系，28049 马德里，西班牙。[14]马德里自治大学凝聚态物理中心（IFIMAC），28049 马德里，西班牙。[15]马德里自治大学化学科学高级研究所（IAdChem），28049 马德里，西班牙。[16]弗赖堡高级研究院（FRIAS），弗赖堡大学，Albertstraße 19，79104 弗赖堡，德国[*]对本研究贡献相同

维格纳延迟定义为给定势中粒子散射相位对能量的导数，揭示了相互作用导致的时间耗费（或获得）。对这种延迟的表征在阿秒科学中发挥着核心作用，因为时间分辨率使我们能够获取光电子在吸收单光子后发射进入连续态所需时间间隔的信息。基于双色（极紫外和近红外）光电离方案的阿秒干涉技术无法直接测量维格纳延迟，因为低频光子会引入额外延迟，并将其印刻在出射光电子上。通常通过采用渐近近似来分离维格纳延迟；该近似假设双光子延迟可分解为维格纳延迟和近红外诱导相位，并为后者提供通用的解析表达式。在本研究中，我们引入了一种基于实施

on

非连续极紫外谐波的自参照方法，以检验渐近近似的有效性。通过观察到该近似的预测结果与实验测得的由我们方案产生的边带振荡相位之间存在几十毫弧度（对应数阿秒）的偏差，我们证明了该近似的失效；这一结果与全维度模拟一致。

引言

光电离中阿秒时间延迟的测量是一个极为活跃的研究领域，其主要目标是以前所未有的时间分辨率，获取有关简单和复杂靶的电子结构及其动力学的信息[1]。实验和理论研究引发了广泛讨论，焦点在于这类延迟的物理意义[2] 如何解释，以及如何正确定义这类延迟[3]。用于表征阿秒时间延迟的主要技术，基于由孤立[4,5] 阿秒脉冲和阿秒脉冲列[6,7] 在极紫外（XUV）波段触发的双色光电离过程；在近红外（NIR）场存在时，该过程会将光电子发射到连续态中。在采用阿秒脉冲列的方案中，近红外场的存在会使主要光电子峰[8,9], 旁出现边带，其强度随极紫外辐射和近红外辐射[10]之间的相对延迟 τ 而变化。从边带振荡的相位中，可以获得谐波辐射的相位，或光电离过程所赋予的相位信息。这种实验技术通常称为双光子跃迁干涉阿秒拍频重构（RABBIT），已广泛用于原子[6], 、分子[14,15]和固体[16]中的阿秒计量学[11–13] 与光谱学。尤其是，该方法的应用揭示了光电离过程的若干基本方面，包括电子关联[7]的作用, [17–19]、形状共振的贡献[20,21], 以及近红外诱导跃迁对电离

靶[22], 的影响，以及末态寿命[23]的作用。

在原子的双色光电离过程中，极紫外场与近红外场共同作用所赋予的相位可分解为两项。第一项是光电子在单光子极紫外光电离后的散射相位，对应于维格纳相位（ϕ_{wig}）。其能量导数即维格纳延迟 τ_{wig}[24]，这是探测靶系统电子结构的一种极其灵敏的手段。第二项通常记为连续态-连续态相位（ϕ_{cc}）[1,25,26]，，其对应的延迟为 τ_{cc}，源于离开靶的光电子波包与近红外场之间的相互作用。这种分解依赖于渐近近似；该近似之所以得名，是因为电子连续态中的波函数被近似为其渐近形式，即远离母离子处的形式。在其最初的表述中[25]，，该近似等价于忽略离心势项，因此所得结果与电子波函数的角动量量子数无关。此外，该方法还包含其他近似，例如假设初态为 s-态、扩展柯西主值积分的下限（而连续态谱从零开始），或忽略反向旋转被积项；该项随动量之和振荡，而共旋项则随动量之差振荡。下文中，我们将这种方法称为各向同性渐近近似，以强调其与 l 无关的特性。在这些简化条件下，连续态-连续态相位具有普适性[27]，，与连续态末态的角动量无关，并可用解析表达式[25]描述。因此，只需减去连续态-连续态项[28]，各向同性渐近近似即可从实验测得的多光子光电离相位中提取维格纳相位。此外，通常认为后者与靶无关，可简单地理解为测量诱导的附加相位。事实证明，在通过结合共旋和反向旋转的极紫外与近红外圆偏振场ϕ_{wig}将连续态-连续态相位分离出来的实验中，各向同性渐近近似也能在实验误差范围内可靠地估算该相位。

通过结合共旋和反向旋转的极紫外与近红外圆偏振场[29]将其分离出来。

近年来，人们通过将末态电子态的近似波函数替换为库仑方程的精确解[30,31]，，并考虑末态和中间态的精确解[32,33]，提出了更精细的近似，其中包含依赖于 l的效应。此外，通过采用WKB方法，原有的各向同性渐近近似得以扩展，从而将末态角动量对电子波函数的影响纳入考量[34]。

当强度足够高时，近红外场与出射光电子波包的相互作用可导致多个近红外光子的交换，从而形成高阶边带[35,36]。对于多近红外光子跃迁，研究表明，在各向同性渐近近似下，光电离中的总相位仍可表示为维格纳相位与连续态-连续态项之和。此外，后者还可分解为各个中间步骤的连续态-连续态相位之和。每一项都对应于单个近红外光子的交换（吸收或发射）[37–39]： $\phi_{cc} \approx \sum_{i=1}^{n} \phi_{cc}^{i}$，其中 n 表示交换的近红外光子数。最近已有研究讨论了多近红外光子跃迁情形下光电子波包累积的相位[39]。

各向同性渐近近似无法正确解释原子光电离中测得的阿秒时间延迟的角度依赖性[40,41]。在这一方法中，吸收和发射近红外光子的跃迁矩阵元之比实际上与末态的角动量无关，这与 Fano倾向规则[42]直接矛盾。然而，尽管有大量研究基于各向同性渐近近似，但其对近红外脉冲引入的相位进行估算的定量局限性，至今尚未通过基准实验加以检验。需要指出的是，预计各向同性渐近近似的误差在几十阿秒以内，

具体误差取决于发射光电子的动能。因此，需要一种能够以相当精度测定延迟（或等价地，测定相位差）的方法，以验证该近似的有效性。这对实验而言是一项挑战，因为必须从光电离过程中出现的其他相位（例如维格纳相位和极紫外辐射的相位）中分离出连续态间贡献。

在本研究中，我们提出了一种自参照实验方法，无需表征任何额外的相位或延迟贡献，即可将各向同性渐近近似的验证精度提高到数阿秒。我们的方法原理如图1a所示。该方法基于各向同性渐近近似的直接推论：在连续态的两个能级$\phi_{cc}^{a\to b}$之间吸收时获得的相位（$\phi_{cc}^{b\to a}$）与发射时获得的相位（ a 和 b ）恰好相反，即二者之和为零[25]:

$$\phi_{cc}^{a\to b} + \phi_{cc}^{b\to a} = 0. \tag{1}$$

两个连续态-连续态相位之和若偏离该值，就表明这一近似不成立或遭到破坏。

尽管这一思路简单明了，但该方案难以在实验中实现。对于在近红外场存在时由单一极紫外频率触发的光电离过程，必须通过测量双色过程中发射的光电子波包的总光电离相位，分别独立提取吸收路径和发射路径的连续态-连续态相位。此外，还必须测量仅极紫外光电离情况下的维格纳相位，并将其从双色情况下的测量结果中扣除，以提取连续态-连续态相位。最后，该方法还要求预先表征导致两个连续态a 和 b布居的两个极紫外场（φ_a 和 φ_b）的相位。

其他　　地，干涉测量技术可用于提取相位差　　e

两能级之间的相位差。这种技术可基于使用两个相干的极紫外场和一个与两个极紫外场之间的能量差相匹配的近红外场，并设置可变延迟 τ。然而，这种方法测得的光电子信号并非无背景，因此重建光电子峰振荡的相位会变得复杂，而且通常取决于两个极紫外脉冲的强度[43,44]。

为克服这些局限，我们提出了一种方法，可直接获取两个能级之间连续态-连续态相位之和，如图1b 所示。使用两个连续的极紫外相干谐波（q 和 $q+1$，相位分别为 φ_q 和 φ_{q+1}），其基频辐射的角频率为 3ω，在与辐射同步、频率为 ω 且延迟可变为 τ 的副本共同作用下，使原子靶发生光电离。频率为 ω 的辐射会产生两个边带（$S_q^{(-)}$，$_{q+1}$ 和 $S_q^{(+)}$，$_{q+1}$），位于主光电子峰两侧。边带 $S_q^{(-)}$，$_{q+1}$ （$S_q^{(+)}$，$_{q+1}$）的布居通过两条相干路径产生，其特征分别为吸收一个（两个）频率为 ω的近红外光子并发射两个（一个）近红外光子。由于两条路径相干叠加，预计边带 $S_q^{(-)}$，$_{q+1}$ 和 $S_q^{(+)}$，$_{q+1}$ 的信号将分别以相位 $\phi^{(-)}$ 和 $\phi^{(+)}$振荡。由于两条路径上的末态宇称不同，在实验中，光电子信号仅沿极紫外场与近红外场的共同偏振方向对半空间积分，以便观测产额振荡。
</output>

在各向同性渐近近似下，两个边带的相位可以分解为不同的项，每一项分别对应于双颜色（极紫外-近红外）场中单光子交换所关联的相位，表达式为[37]:

$$\begin{aligned}\phi^{(+)} &= (\varphi_{q+1}-\varphi_q)+(\phi_{\text{wig}}^{q+1}-\phi_{\text{wig}}^{q})+\phi_{cc}^{q+1\to+}-[\phi_{cc}^{q\to-}+\phi_{cc}^{-\to+}]+3\omega\tau+\pi/2\\ \phi^{(-)} &= (\varphi_{q+1}-\varphi_q)+(\phi_{\text{wig}}^{q+1}-\phi_{\text{wig}}^{q})+[\phi_{cc}^{q+1\to+}+\phi_{cc}^{+\to-}]-\phi_{cc}^{q\to-}+3\omega\tau-\pi/2, \quad (2)\end{aligned}$$

其中， ϕ^{q+1} 维格纳 和 ϕ^{q} 维格纳 是与谐波$q+1$ 和 q电离相关的维格纳相位，而因子 $\pm\pi/2$ 的出现是因为，对于每个边带，两条有贡献的路径交换的光子数不同。两个相位之差仅取决于连续态-连续态相位，关系如下：

$$\phi^{(+)} - \phi^{(-)} = \phi_{cc}^{+\to-} + \phi_{cc}^{-\to+} + \pi \tag{3}$$

因此，在比较边带 $S_q^{(+)}$，$_{q+1}$ 和 $S_q^{(-)}$，$_{q+1}$的振荡相位时，所有不同于两个能级之间连续态-连续态相位的相位项都会消失，从而可以得到连续态-连续态相位之和。在各向同性渐近近似下，后者为零，因此边带的相位恰好相反。相对相位若偏离 π，就意味着光电离中的各向同性渐近近似不成立。

我们发现，若不采用各向同性渐近近似，就无法为每个以近红外光子交换为特征的中间步骤指定一个单一相位，如式2所示。事实上，由于整体相位取决于中间态和末态的角动量，因此有许多不同的路径会对每个边带作出贡献。在这种图景下，整体相位并非简单地等于各个中间步骤相位之和，而是连接初态与末态的复振幅之和的相位，其中包含所有可能的中间步骤组合。

我们指出，我们的方法对连续态-连续态相位的取值并不敏感，因此也不受其偏离含时薛定谔方程模拟中提取的相应数值的影响。本文提出的方案依赖于一种特定的阿秒干涉测量构型，在该构型中，由通向相同最终能量的路径贡献的光电子波包会发生干涉。因此，我们的方案对沿两条路径累积的相位中出现的连续态-连续态相位的组合（总和）敏感。

我们的自参照方法在种子自由电子激光器（自由电子激光）FERMI[45]（见图 1c）中实现，方法是使用种子激光的两个连续谐波，其频率为 3ω （H_9 和H_{10}，如图 1c 所示；这两个谐波由波长为 798 nm 的近红外场进行三倍频产生。在极紫外诱导光电离过程中使用同一近红外脉冲的复制脉冲，会在两个谐波之间产生两个边带 $S_{9\,10}^{(\pm)}$，（图 1d）。然而，在 FERMI，近红外场与极紫外场之间测得的延迟抖动约为 ± 3 飞秒，因此无法通过控制两场之间的相对延迟直接观测边带振荡[46]。为克服这一限制，我们采用参考文献47中展示的阿秒定时工具，使用另外两个谐波（H_6 和 H_7），从而形成非连续谐波梳[48]。

使用非连续谐波有三项重要的额外优势。首先，由于我们的自参照方法需要几 10^{12} W/cm^2 的近红外强度才能观测到双近红外光子跃迁，两组谐波之间的间隔显著降低了连接两组谐波的多近红外光子跃迁路径的贡献。消除这些贡献后，我们便能在实验中重现图1b所示方案的理想条件。其次，通过使用两组非连续谐波，我们可以在同一实验中考察渐近近似在两个不同能量区间内的有效性。第三，使用非连续谐波还使我们能够将研究扩展到非连续谐波之间的边带 H_7 和 H_9。如图1e所示，边带对 $S_{7\,9}^{(+)}$，-$S_{7\,9}^{(0)}$，和 $S_{7\,9}^{(0)}$，-$S_{7\,9}^{(-)}$，呈现以频率 6ω 振荡的项，且彼此相差一个近红外光子的吸收或发射。与此同时，边带 $S_{7\,9}^{(+)}$，和 $S_{7\,9}^{(-)}$，则相差两个近红外光子的吸收或发射。分析这些边带振荡的相对相位，可提供额外的实验可观测量，用以识别各向同性渐近近似的失效。

结果

实验

图1c所示非连续谐波梳的二阶相位差，是通过调整每对波荡器之间的移相器（见方法部分）而改变的。谐波振幅和能量值列于扩展数据表1。边带振荡采用参考文献47中介绍的阿秒定时工具进行重建。我们使用了两种设置（下文分别记为 A和 B）来设定两对连续谐波之间的二阶谐波相位差，对应于$\Delta\varphi_{6,7,9,10} = (\varphi_{10} - \varphi_9) - (\varphi_7 - \varphi_6) = \Delta\varphi_{A,B} \approx \pm\pi/2$ （见扩展数据表2和扩展数据表 3）。这些二阶相位差值确实能为边带重建提供最佳时间分辨率[47]。我们在三种近红外场强度下测量了氦： $I_1 = 1.2 \times 10^{12}$ W/cm^2、 $I_2 = 2.2 \times 10^{12}$ W/cm^2,和 $I_3 = 4.0 \times 10^{12}$ W/cm^2。此外，我们还在相近强度下对氖进行了测量（见补充信息）。对所有边带振荡进行拟合时，均考虑了一个常数项（A_0）以及两个振荡分量，其频率分别为 3ω （振幅 $A_{3\omega}$ 、相位$\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ ）和 6ω （振幅 $A_{6\omega}$ 、相位 $\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ ）：

$$S_{\mathrm{fit}} = A_0 + A_{3\omega}\cos(\Phi + \chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}) + A_{6\omega}\cos(2\Phi + \chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}), \tag{4}$$

其中，相位 Φ 随 3ω 线性变化，代表阿秒脉冲列与近红外场之间的相对相位（见补充信息）。谐波构型 $\Delta\varphi_{6,7,9,10} = \Delta\varphi_A \approx -\pi/2$的重构边带振荡如图 2所示。图 2所有上方面板（a-e）中的实线表示拟合结果。下方面板（f-j）展示了与提取边带振荡之间的相位差相关的分量的演变。对于边带 $S_{6\,7}^{(\pm)}$,(a) 和$S_{9\,10}^{(\pm)}$,(b)，信号主要由 3ω处的分量主导。拟合中对应的分量根据

式 4 在 3ω 处的分量，针对两对边带分别显示于面板 f 和 g。对于边带$S_{7\,9}^{(\pm)}$，（面板 c-e；$S_{7\,9}^{(-)}$为青色，$S_{7\,9}^{(+)}$为橙色），信号呈现复杂的演变，两个分别以 3ω 和 6ω振荡的分量贡献相当。相比之下，边带 $S_{7\,9}^{(0)}$，（面板 c 和 d；品红色曲线）呈现以频率 6ω为主导的振荡。面板 h-j 展示了这三个边带中以频率 6ω 振荡的项。

我们将这些边带振荡之间的实验相位差定义如下：

$$\begin{aligned}
\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}} &= \chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}[S_{q,q+1}^{(+)}] - \chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}[S_{q,q+1}^{(-)}] - \pi \quad q = 6, 9 \\
\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0)} &= \chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}[S_{7,9}^{(+)}] - \chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}[S_{7,9}^{(0)}] - \pi \\
\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(0-)} &= \chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}[S_{7,9}^{(0)}] - \chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}[S_{7,9}^{(-)}] - \pi \\
\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{exp}} &= \chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}[S_{7,9}^{(+)}] - \chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}[S_{7,9}^{(-)}],
\end{aligned} \tag{5}$$

由于我们的目标是分离连续态中两个能级之间连续态-连续态相位的总和，如式 4所示，因此前三个关系式中都包含一个额外的 π相位因子。最后一项不包含这一额外相移，因为参与其中的两条路径涉及相同数量光子的交换。前三个方程中引入的相位差量化了振荡频率分别为 3ω 和 6ω的边带偏离预期零值的程度；这两个边带在发射或吸收单个近红外光子时有所不同（$\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ 和 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0,0-)}$）。相位 $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ 与振荡频率为 6ω 的边带有关，这些边带在吸收或发射两个近红外光子方面有所不同。我们区分 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0)}$ 和 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(0-)}$，因为在这两种情况下，跃迁涉及发射和吸收不同的角动量 l。如下文所示，这些相位差的模拟演化在接近电离阈值时开始偏离。

由于 seededFEL 中极紫外辐射的发射机制，还产生了一个较弱的谐波H_8（见图中所示的极紫外光谱。1c，光子能量约为 35 电子伏特）。这一

谐波会影响以频率 3ω 振荡的项的相位，并在较小程度上影响 6ω。为修正弱中心谐波贡献引起的偏移，所采用的方法基于含时薛定谔方程模拟进行拟合（见扩展数据图1），详见补充信息（见扩展数据图2、扩展数据图 3和扩展数据图4）。修正取决于谐波的相位H_8，其估算结果见扩展数据表2。氦实验数据修正的定量分析见扩展数据表4、扩展数据表5、扩展数据表 6和扩展数据表 7。

理论模型

我们求解氦原子的全维含时薛定谔方程（TDSE），所采用的方法在参考文献 49–51 中已有详尽描述。我们使用有限元离散变量表示（FEDVR）对双电子波函数的径向部分进行离散化，并使用耦合球谐函数表示角向部分。电子-激光相互作用在偶极近似下处理，时间传播采用短迭代兰佐斯算法。外场关闭后，我们通过直接投影到最终散射态上来提取电离概率。

为模拟实验条件，我们进行含时薛定谔方程模拟，所有场均沿同一轴线性偏振，使用种子激光的第6、7、8、9和10次谐波（波长266 nm）；种子激光本身对应于用于获取 RABBIT 光谱的近红外场的三次谐波（波长 798nm）。所有场的时间包络均与 $\sin^6(\pi t/T)$ 成正比，脉冲持续时间为 $T = 40$ fs。谐波强度设为扩展数据表2中报告的数值，而近红外强度则设为三个实验值 I_1、 I_2和 I_3。我们没有显式扫描谐波与近红外场之间的延迟，而是采用一种高效的波函数合成程序，该程序能够

通过对每种谐波强度和近红外强度分别进行一次含时薛定谔方程模拟，即可重建任意延迟、场相位和谐波强度下完整的 RABBIT 谱图。补充信息中详细介绍了这一程序。该程序利用了以下事实：光谱中来自每种谐波的贡献仅由单光子吸收产生，且边带在最终电子能量上彼此分离良好。该程序还可直接获得每对谐波对各边带的贡献，以及边带振荡的相位，无需进行拟合程序。我们已验证，该程序所得结果与通过对显式延迟扫描中的边带振荡进行拟合所获得的结果高度一致。

我们验证了，采用四个非连续谐波得到的相位差（校正了来自 H_8 的微弱贡献后）与仅考虑两个谐波推导出的相位差相同。只有两个谐波能够发生干涉并产生 6ω 振荡，即谐波 7 和 9，因此不会有额外的干涉项对 6ω 作出贡献。对于 3ω 振荡，它们源自能量相差 3ω 的谐波之间的干涉，即 6 和 7，或 9 和 10。不过，相邻谐波之间的 3ω 振荡项在能量上与其他谐波相距足够远，因而不会彼此干涉。因此，上面一对谐波不会与下面一对谐波产生的 3ω 振荡发生干涉，反之亦然。

由于我们关注的是远高于电离阈值的单电离，因此采用单活性电子（SAE）近似也能获得相当准确的描述，并大幅减少计算量。我们采用 SAE 近似，对氖进行模拟，使用参考文献 52 中描述的一种模型势。我们还使用了不同的单活性电子模型势，以检验短程势对测量的影响。我们同时采用氢原子势，以及一种经过修正、去除了离心项的氢势，以便清晰地区分其贡献。此外，我们还采用了两种能够再现双电子氦原子特性的单活性电子模型势：其中一种对应于

第一个电子固定在 He^+离子的 $1s$ 能级时，第二个电子所感受到的势；另一种则是参考文献 52 中描述的一种经验势，能够准确再现氦的电离势。

讨论

图 3 展示了氦中测得的数值与相应理论模拟结果的比较，涉及相位差 $\Delta\chi_{3\omega}$、$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ 和 $\Delta\Psi_{6\omega}$。实验数据已校正谐波 H_8 的影响（见补充信息），而模拟中将该振幅设为零。我们一并展示了近红外场三种不同强度下获得的相位差：I_1（绿色圆圈）、I_2（红色方块）和I_3（蓝色三角形）。为便于观察，最低和最高强度下的数据分别平移了 -0.5 电子伏特和 +0.5 电子伏特。图 3a、b、c 以及3d、e、f 分别展示了二阶相位差 $\Delta\varphi_{6、7、9、10} = \Delta\varphi_A$ 和 $\Delta\varphi_B$的数据。氖中采集的实验数据与相应模拟结果的比较见扩展数据图 5。

正如预期，四种模拟相位差 $\Delta\chi_{3\omega}$（图3a、d）、$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$（图3b、e）以及 $\Delta\Psi_{3\omega}$（图3c、f）在光电子动能较大时趋近于零。在各向同性渐近近似下，无论光电子动能为何，这些相位差都为零。此外，对于相同的光电子动能范围（例如 10 电子伏特），我们观察到，与 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ 相比，$\Delta\chi_{3\omega}$ 偏离零值的程度更大（约为 0.05 弧度，对应 3 阿秒；而后者约为 0.025 弧度，对应 1.5 阿秒）。这是因为，尽管两者的相位差仅在交换一个光子时有所不同，但前者所需交换的近红外光子总数多于后者（见图1），因而增强了在各向同性渐近近似中被忽略的项的贡献。同样，我们观察到，相位差

$\Delta\Psi_{6\omega}$ 通常大于 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ （在 10 电子伏特时约为 0.1 弧度）。我们认为，这一差异源于前者取决于两条路径之间的差异，这两条路径在近红外光子的吸收或发射数量上相差两个；而后者偏离零值仅由一个近红外光子的差异所致（见图1c）。

理论预测 $\Delta\chi_{3\omega}$ （图3a、d）与两种相位构型和三种强度下的实验结果均较为吻合。

对于$\Delta\varphi_{6、7、9、10} = \Delta\varphi_A$， $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ （图3b）和 $\Delta\Psi_{6\omega}$ （图3c）的实验点与理论预测吻合良好。此外，很明显，随着近红外强度增加，误差棒逐渐减小。这是由于多近红外光子跃迁的贡献增加，最终使 6ω 边带振荡分量的对比度得到改善。特别是，减小的误差棒清楚地表明，最高强度下相位差 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ 的实验点与含时薛定谔方程预测相符（在一个标准差 σ的范围内），但与各向同性渐近近似的预测不符。对于相位差 $\Delta\Psi_{6\omega}$，在两个最高强度下获得的实验点与各向同性渐近近似不相符（在1。6σ 和2。5σ范围内），但与含时薛定谔方程模拟在一个 σ 范围内相符。这一观察结果进一步表明该近似已失效。这些结果表明，在光电子能量约为13–15电子伏特的范围内，相对于各向同性渐近近似的预测，可以分辨出几阿秒（约1–2阿秒）的偏差。

对于具有二阶相位差 $\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10} = \Delta\varphi_B$ （图3e、f）的实验数据，也存在类似的定性考虑，但在最高强度下测得的 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ （图3f）除外。特别是，与在相同强度下获取的其他相位差相比，这些点的误差棒非常大。我们将这种偏差归因于该相位设置下谐波 H_8强度可能存在的单次测量波动，这可能会影响边带 $S_{7\ 9}^{(0)}$，的拟合；该边带在能量上与

吸收一个谐波 H_8光子后释放的光电子重叠。这些波动可能导致拟合相位发生较大变化，从而增大实验相位差的误差棒 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$。

此外，我们还对氖进行了测量。结果总体上证实了各向同性渐近近似的失效，并与氦中的测量结果在定性上吻合。由于此处的电子是从 $2p$ 壳层电离出来的，跃迁涉及的角动量不同于氦中的情况（见扩展数据图 5 和扩展数据表 8、扩展数据表 9、扩展数据表10和扩展数据表11）。因此，偏离各向同性渐近近似的程度也会受到连续态-连续态相位靶依赖性的影响。氖中的实验数据与相应模拟的比较见扩展数据图 5。

含时薛定谔方程模拟能够区分发射光电子波包相位的不同贡献，并分离出各向同性渐近近似中被忽略的项；该项与图 3 中观测到的偏离零值最为相关。为了分离近红外诱导跃迁赋予波包的相位，我们考察双色光电离过程中产生的波包相位，并减去在单色光电离模拟中获得的维格纳相位。为系统分析这些偏差，我们考虑图 1a 所示的理想情况，重点关注连续态中相同能级之间的连续态-连续态相位（见图 4a）。在假设各向同性渐近近似成立的情况下，两个能级之间的连续态-连续态相位之和对应于相邻边带 $\Delta\chi_{3\omega}$中以频率 3ω 振荡的分量的相位差 $S_{6\,7}^{(\pm)}$，以及 $S_{9\,10}^{(\pm)}$，（见图 1d）；同时也对应于中心边带 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ 中以频率6ω 振荡的分量的相位差 $S_{7\,9}^{(0,-)}$，以及 $S_{7\,9}^{(+,0)}$，（见图 1e）。与

实验方法相比，主要差异在于存在一个额外的相位因子 π，这是由于到达具有相同最终能量状态的两条路径所交换的光子数不同。

图4b 展示了波函数的连续态-连续态相位 δ_l，其动能为 E，末态角动量为 $l = 0$（虚线）和 $l = 2$（点线）。对于氢原子，在纳入和忽略离心势项的情况下，分别给出了近红外吸收（红线）和发射（蓝线）过程的结果。第一种情况下，我们考虑吸收能量为 $E - \hbar\omega$ 的极紫外光子，随后吸收一个近红外光子（红色实线）。第二种情况下，我们考虑吸收能量为 E 的光子，并发射一个近红外光子（蓝色实线）。这种方法使我们能够分离出近红外相互作用所施加的相位；该相互作用使一个近红外光子在连续态的同一对能级之间被吸收或发射。我们观察到，两种 l分辨相位之和不为零（黑线），但随着光电子波包动能增加而趋近于零。由于各向同性渐近近似忽略了离心势的影响，可以预期，从哈密顿量中移除该项的模拟结果会趋近渐近结果。事实确实如此：从不含离心势的含时薛定谔方程中提取的相位之和（黑色实线）更接近零，不过，由于各向同性渐近近似中采用了其他近似，它仍然不为零（见参考文献26）；只有在光电子动能很大时才趋近于零 E。

明确观察到离心势会导致偏离零后，我们分析了其他短程势对该偏离的作用。图4c 展示了两种末态角动量量子数下，将氢的离心势忽略（黑色实线）以及在三种不同的单活性电子模型势中纳入离心项后得到的相位之和，$l = 0$（虚线）和 $l = 2$（点线），

分别对应于单个近红外光子的吸收和发射。我们观察到，l分辨的相位 δ_l 演化不依赖于具体的靶。这些结果表明，短程势不会影响连续态-连续态相位之和偏离零的程度。

我们采用相同的方法，分析了交换两个近红外光子、具有特定跃迁特征的连续态-连续态相位之和。这会产生最终角动量为 $l = 1$和 $l = 3$的光电子，如图4d所示。

离心势的贡献以及其他近似导致该相位差也偏离零，如图4e所示。对于所考察的三种不同势，即氢原子势、参考文献 52 中的氦模型势（“Tong”），以及当束缚电子冻结在 1s轨道时单电离氦离子的有效势（“He^+_{1s}”），其相位演化彼此重合（见图4f），因此在这种情况下短程势的影响也可以忽略不计。值得注意的是，与图4a-c所示的情况相比，吸收和发射的变化并非简单地随交换的近红外光子数线性缩放。

结论

我们详细分析了各向同性渐近近似在测量光电离中的阿秒时间延迟时所起的作用。通过采用自参照方法，我们报告了实验数据，显示在比较不同边带中振荡的相位时，该近似会失效。由于单次采集即可获得完整的光电子能谱，信息冗余度很高，因此达到了对该近似进行基准检验所需的几阿秒分辨率[47]。通过求解完整的双电子含时薛定谔方程（TDSE）以及采用多个单活性电子模型，我们证明，离心势的贡献是决定各向同性

渐近近似失效的主导因素。在较小程度上，渐近近似本身所包含的其他近似也会导致结果偏离实验值。由于各向同性渐近近似是解释光电离中阿秒时间延迟的基础，我们预计研究结果将对相关领域产生重大影响，因为结果清楚地展示了该近似在阿秒干涉测量中仍然有效时所能达到的精度。

致谢

G.S. 感谢 FRIAS 和德国研究联合会项目 547508320（项目 SA 3470/14-1）提供的资金支持。I.M.、M.S、B.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研究生培养组项目（RTG 2717）以及 Georg H. Endress基金会提供的资金支持。D.B. 感谢瑞典研究理事会资助（编号 2020-06384）以及瓦伦堡量子技术中心的支持。本研究获得欧盟地平线欧洲计划研究与创新计划资助，资助协议编号为玛丽·斯克沃多夫斯卡-居里项目 101168628（QU-ATTO 项目）。本研究还获得瑞典研究理事会（VR）资助（编号 2023-03464）及瑞典克努特与爱丽丝·瓦伦堡基金会资助（编号 2024.0120）。A.P.、J.F. 和 M.B. 感谢西班牙科学、创新与大学部—国家研究署通过资助编号 PID2021-125894NB-I00、PID2022-138288NB-C32、PID2024-161142NB- I00、CNS2023-145254 和 CEX2023001316-M（通过研发卓越单位玛丽亚·德·梅斯图计划）提供的支持，也感谢马德里自治区 PRICIT计划通过项目 PCD-IP3PCD026 提供的支持。我们感谢 Morgan Berkane 和 Christoph Dittel 仔细审阅稿件并参与富有启发性的讨论。

作者贡献声明

P.K.M. 和 S.R. 分析了数据。M.B.L、J.F.、A.P. 和 G.S. 参与分析了边带振荡的相位。P.K.M.、M.D.F.、O.P.、D.B.、I.M.、M.S.、T.C.、K.P.、J.M.、C.C. 和 G.S. 参与了束流时间，并采集了实验数据。L.G.、E.A.、P.R.R. 和 G.D.N. 在束流时间优化了自由电子激光的运行。M.Z. 负责 PADRES系统的对准以及极紫外谐波的聚焦。A.D 和 M.D. 负责近红外激光的对准和优化。R.J.S. 和 R.F.

负责磁瓶光电子能谱仪。L.P. 和 F.F. 建造并优化了 XUV 光谱仪。M.B.L、J.F. 和 A.P. 进行了含时薛定谔方程和单活性电子模拟。K.S. 参与了项目初期的模拟。P.K.M.、M.B.L、J.F.、A.P. 和 G.S. 解读了实验数据。P.K.M. 和 G.S. 提出了实验构想。G.S. 负责监督研究并撰写了稿件，所有合著者均对稿件进行了讨论并达成一致。

利益冲突声明

作者声明不存在任何利益冲突。

通信及材料索取

通信及材料索取请联系 johannes.feist@uam.es、alicia.palacios@uam.es 和 giuseppe.sansone@physik.uni-freiburg.de。

方法

方法

实验方法

在重复频率为 50 Hz 的 FERMI自由电子激光器中，使用紫外激光脉冲（$\lambda = 266$ nm）结合波荡器，在电子束团内以激光波长产生周期性密度调制（聚束）。构成 FERMI FEL-1辐射器的下游六个波荡器被调谐至种子激光波长的不同谐波：U1-U2 为谐波 H_{10}，U3-U4 为谐波 H_9，U5 为 H_7，U6 为 H_6。相对

不同谐波之间的相位通过波荡器之间配置的专用移相器进行控制。共振波荡器发射的每个谐波的典型脉冲能量约为数微焦耳（μJ）。然而，微聚束电子束可能在微聚束段下游电子束线的任何磁性元件中，于所有谐波处产生相干发射，从而在其他谐波处产生微弱的杂散信号。在实验中测得了 H_8 处的微弱信号，但估计其强度比共振波荡器产生的发射低二至三个数量级。极紫外谐波通过 PADReS系统[54]传输至低密度物质终端站[53] 。利用 KAOS主动光学系统[55]，将其聚焦到氦气靶中的实验终端站。极紫外谐波通过穿孔反射镜与近红外场共线重合。磁瓶电子能谱仪沿两个场的共同偏振方向，在 2π srad 的立体角内收集双色光电离过程中发射的光电子。光电子光谱以单发模式进行测量。使用阿秒定时工具，将两组谐波（H_{10}-H_9）和（H_7-H_6）之间的相对相位调节至 $\approx \pm\pi/2$, 以确保最低误差。通过操作置于波荡器 U5 和 U6 之间的移相器来调节二阶相位，从而影响谐波 H_6 的相位。在相互作用区之后，使用 XUV 光谱仪分析极紫外辐射，该仪器以单发模式记录每个谐波的强度[56]。对于每种实验配置（对应于谐波的固定相对相位和近红外脉冲的强度），我们记录了 10000 条单次光电子能谱；定期气体脉冲被排除以进行背景扣除，最终得到 8571 条信号脉冲用于分析。

数据分析方法

利用阿秒定时工具，根据阿秒脉冲列与近红外场之间的相对相位，对磁瓶式能谱仪采集的每条光电子能谱重新排序。反演所用的单次光电子能谱，是根据相应单次测量中由 XUV 光谱仪测得的谐波强度条件筛选出来的。具体而言，我们仅选取每个单独谐波的强度均处于相应条件平均值的 $\pm 10\%$ 范围内的光谱。根据相位 $\Phi = 3\omega\tau + \eta$对单次光电子能谱重新排序，其中 τ表示极紫外场与近红外场之间的相对延迟，而 $\eta = (\varphi_{10} + \varphi_9) - (\varphi_7 + \varphi_6)$[57–59]。根据公式 4，使用双余弦函数拟合边带振荡。拟合程序中的误差即每个边带的相位 $\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ 和 $\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ 的估算误差。

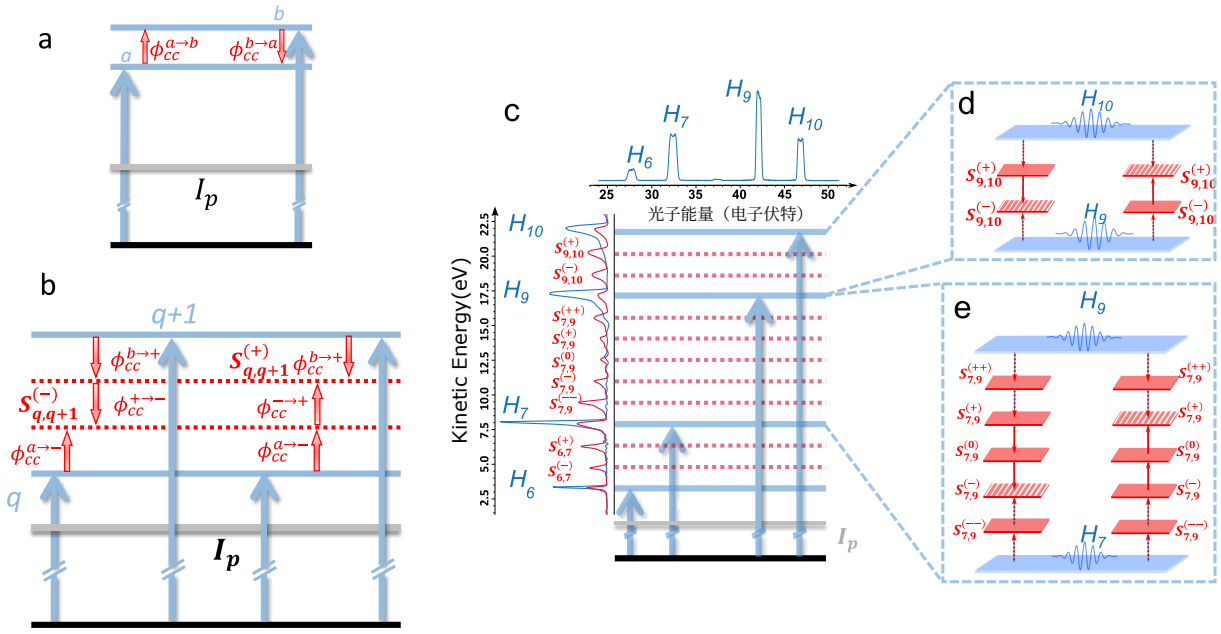


图1：**用于研究双色光电离中各向同性渐近近似失效的能级示意图和自参照方法。** a) 双色光电离方案能级示意图：通过交换（吸收和发射）一个近红外光子，使两个能级 a 和 b 布居。 I_p 表示靶原子的电离势。b) 自参照双色光电离方案的能级示意图，该方案基于测量主光电子峰之间的两个边带 $S_q^{(+)}{}_{,q+1}$ 和 $S_q^{(-)}{}_{,q+1}$；这些主峰由驱动场中角频率为3ω的谐波 q 和 $q+1$ 吸收一个极紫外光子产生。c) 极紫外光子光谱（上方曲线）由四个非连续谐波 H_6、H_7、 H_9 和 H_{10}组成。氦中由极紫外谐波单光子电离产生的光电子光谱（左侧），分别是在有近红外场（红色光谱）和无近红外场（蓝色光谱）的情况下测得。图中示意了单光子和双光子电离过程所到达的能级。d) 使边带$S_{9\,10}^{(\pm)}{}_{,}$布居的光电离路径，位于相邻谐波 H_9 和 H_{10}之间。红色实线箭头表示近红外光子的交换；这种交换使边带 $S_{9\,10}^{(-)}{}_{,}$和$S_{9\,10}^{(+)}{}_{,}$的布居不同。e) 使边带 $S_{7\,9}^{(\pm)}{}_{,}$布居的光电离路径，位于非连续谐波 H_7 和 H_9之间。与图d类似，红色实线箭头表示两个近红外光子的交换；这种交换使边带$S_{7\,9}^{(+)}{}_{,}$和 $S_{7\,9}^{(-)}{}_{,}$的布居不同。

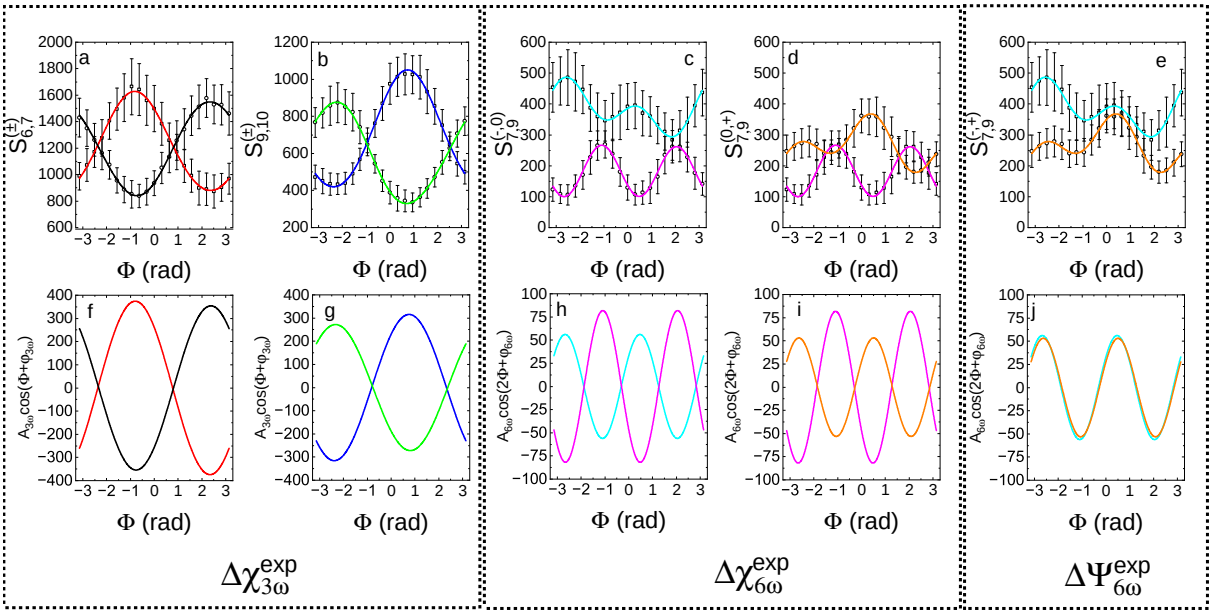


图 2：边带振荡及相位差 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$、$\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ 和 $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ 的确定。边带 $S_{6\,7}^{(\pm)}$ (a)、$S_{9\,10}^{(\pm)}$ (b)、$S_{7\,9}^{(-,0)}$ (c)、$S_{7\,9}^{(0,+)}$ (d) 和 $S_{7\,9}^{(-,+)}$ (e) 的实验振荡，以及根据方程 4 得到的相应拟合。边带 $S_{6\,7}^{(\pm)}$ (f) 和 $S_{9\,10}^{(\pm)}$ (g) 的拟合中以 3ω 振荡的分量。边带 $S_{7\,9}^{(-,0)}$ (h)、$S_{7\,9}^{(0,+)}$ (i) 和 $S_{7\,9}^{(-,+)}$ (j) 的拟合中以 6ω 振荡的分量。近红外场强度为 $I_2 = 2.2 \times 10^{12}$ W/cm^2。二阶相位差为 $\Delta\varphi_{6,7,9,10} = \Delta\varphi_A$。图中的误差棒是根据对应相位值 Φ 下边带振幅的标准差计算得出的。

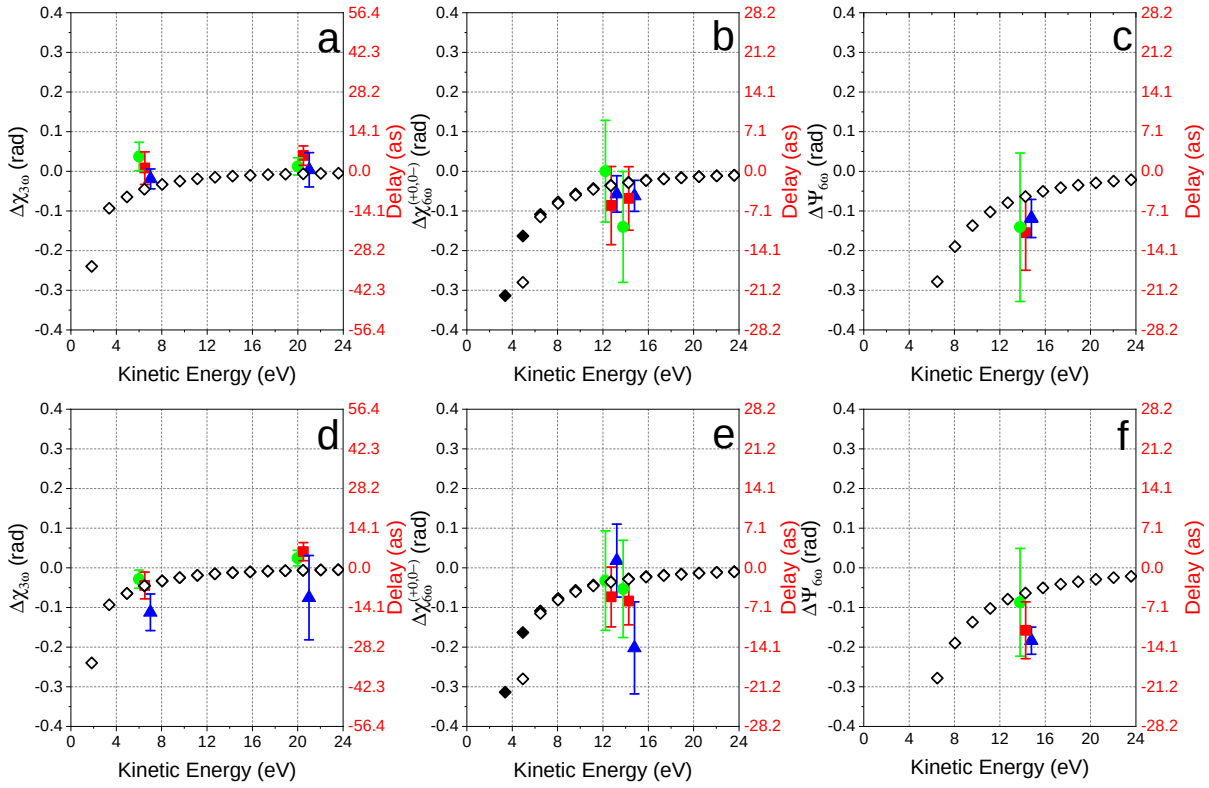


图 3：**相位差的模拟与实验结果比较** $\Delta\chi_{3\omega}$，$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ **和** $\Delta\Psi_{6\omega}$ **氦中的比较**。使用含时薛定谔方程获得的理论模拟结果（菱形）与相位差的实验数据（彩色符号）比较：$\Delta\chi_{3\omega}$（a、d）、$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$（b、e）和 $\Delta\Psi_{6\omega}$（c、f），对应三种不同的近红外强度：$I_1 = 1.2\times10^{12}$ W/cm^2（绿色圆形）、$I_2 = 2.2\times10^{12}$ W/cm^2（红色方形）和 $I_3 = 4.0\times10^{12}$ W/cm^2（蓝色三角形）。对于面板（a-c）和（d-f）中所示的测量结果，二阶相位差 $\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}$ 分别为 $\Delta\varphi_A$ 和 $\Delta\varphi_B$。实验数据已根据谐波 H_8的贡献进行了修正。误差棒由边带振荡拟合程序中不确定度的传播得到。面板（b、e）中的空心（实心）菱形表示相位差 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$（$\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$）。

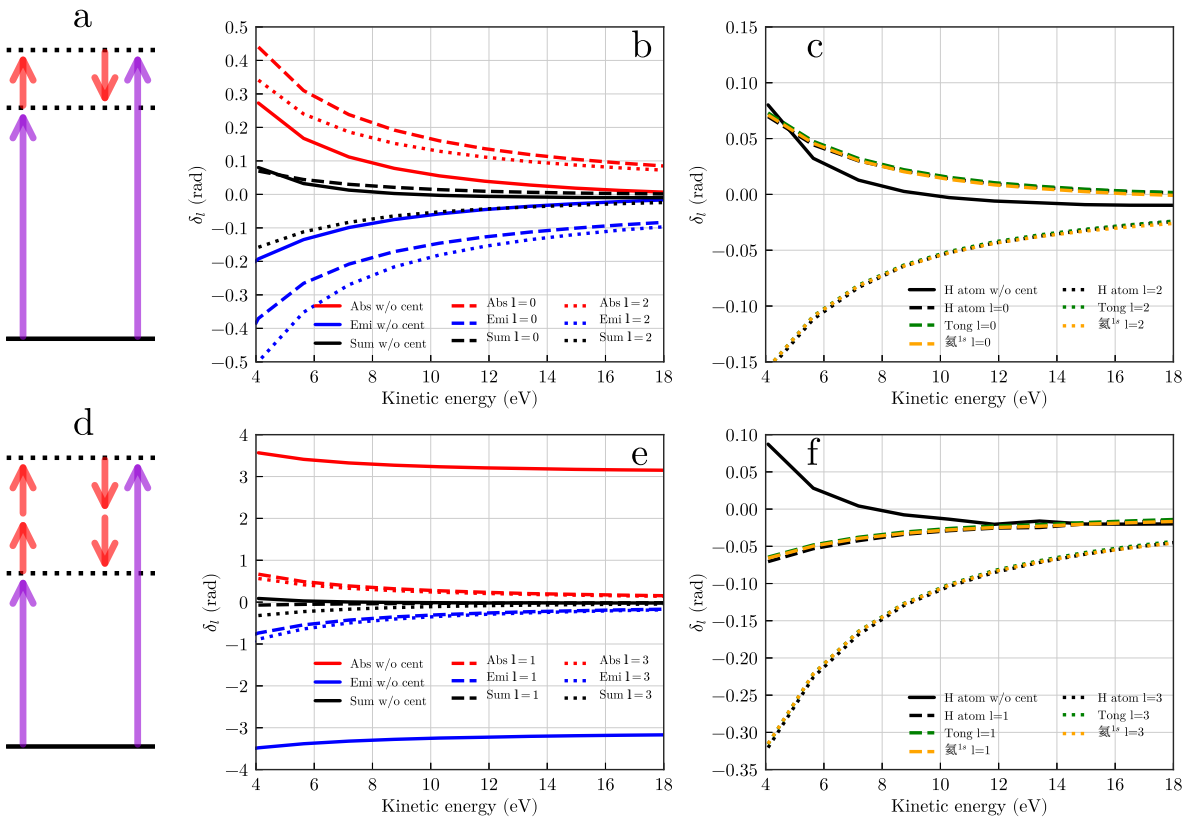


图4：**各向同性渐近近似失效的起因**。a) b) 和 c) 中用于获得连续态-连续态相位的方案。b) 和 c) 中已减去维格纳相位。b) 在氢原子的双色光电离过程中，忽略离心势（实线）以及考虑末态角动量为 $l = 0$ （虚线）和 $l = 2$ （点线）时，通过求解氢原子的含时薛定谔方程得到的连续态-连续态相位 δ_l；其中吸收（红线）、发射（蓝线），以及吸收和发射相位之和（黑线）。c) 对于 $l = 0$ （虚线）和 $l = 2$ （点线），氢原子（黑线）以及两种氦原子单活性电子模型势：“Tong”（绿线）和“He^+_{1s}”（橙线）的吸收相位与发射相位之和，见正文。图中还显示了不含离心势时氢原子的结果（黑色实线）。d) e) 和 f) 中使用的方案，其中的相位对应于两次近红外光子跃迁的相位；与 b) 和 c) 一样，已减去维格纳相位。e) 对于与 c) 中相同的势，不含离心势（实线）以及 $l = 1$ （虚线）和 $l = 3$ （点线）时的双光子连续态-连续态相位。f) 与 c) 相同，但对应于双光子跃迁。模拟所用极紫外和红外辐射的强度分别为 10^{11} W/cm^2 和 10^{10} W/cm^2, 。脉冲采用 $\sin^8$ 包络，总持续时间为 40 飞秒。

参考文献

[1] Pazourek, R., Nagele, S. & Burgd¨orfer, J. 光发射的阿秒计时光谱。《现代物理评论》**87**, 765–802 (2015).

[2]Maquet, A., Caillat, J. & Ta¨ıeb, R. 光电离中的阿秒延迟：时间与量子力学。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》**47**, 204004 (2014).

[3]Feti´c, B., Becker, W. & Milo˘sevi´c, D. B. 重新审视维格纳时间延迟。《物理学年鉴》**465**, 169666 (2024).

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

[5]Schultze, M. 等光发射中的延迟。《科学》**328**, 1658–1662 (2010).

[6]Kl¨under, K. 等 阿秒时间尺度上的单光子电离探测。《物理评论快报》**106**, 143002 (2011)。

[7]Isinger, M. 等 时域和频域中的光电离。《科学》**358**, 893–896 (2017)。

[8]Glover, T. E., Schoenlein, R. W., Chin, A. H. & Shank, C. V. 激光辅助光电效应和飞秒高次谐波辐射的观测。《物理评论快报》**76**, 2468–2471 (1996)。

[9]Schins, J. M. 等 飞秒极紫外高次谐波的互相关测量。《美国光学学会杂志*B*辑》**13**, 197–200 (1996)。

[10]V´eniard, V., Ta¨ıeb, R. & Maquet, A. （N+1）颜色（N>1）红外-紫外光电离中高次谐波的相位依赖性。*Physical Review A* **54**, 721–728（1996）。

[11]Paul, P. M. 等高次谐波产生中阿秒脉冲列的观测。《科学》**292**, 1689–1692（2001）。

[12]Muller, H. 通过双光子跃迁干涉重建阿秒谐波拍频。《应用物理*B*》**74**, s17–s21（2002）。

[13] Han, M., Ji, J.-B., Ueda, K. & W¨orner, H. J. 圆偏振中的阿秒计量学。*Optica* **10**, 1044–1052（2023）。

[14]Haessler, S. 等。分子氮近阈值光电离的相位分辨阿秒测量。*Physical Review A* **80**, 011404（2009）。

[15]Huppert, M., Jordan, I., Baykusheva, D., von Conta, A. & W¨orner, H. J. 分子光电离中的阿秒延迟。《物理评论快报》**117**, 093001（2016）。

[16]Inzani, G. & Lucchini, M. 固态系统中的阿秒电子动力学。*Journal ofPhysics: Photonics***7**, 022001（2025）。

[17]Sansone, G., Pfeifer, T., Simeonidis, K. & Kuleff, A. I. 实时电子关联。《化学物理化学》**13**, 661–680 (2012).

[18]Kotur, M. 等利用可调谐阿秒脉冲测量 Fano共振的光谱相位。《自然-通讯》**7**, 10566 (2016).

[19]Gruson, V. 等通过 Fano共振探测阿秒动力学：监测光电子的产生。《科学》**354**, 734–738 (2016).

[20]Nandi, S. 等分子形状共振中的电子发射阿秒计时。《科学进展》**6**, eaba7762 (2020).

[21] Ahmadi, H. 等阿秒光电离时间延迟揭示反冲系中分子势的各向异性。《自然-通讯》**13**, 1242 (2022).

[22]Makos, I. 等. 光电离中的纠缠揭示了离子耦合对阿秒时间延迟的影响。《自然-通讯》**16**, 8554（2025）。

[23]Tao, Z. 等. 对固体光发射中阿秒末态寿命的直接时域观测。《科学》**353**, 62–67（2016）。

[24]Wigner, E. P. 散射相移能量导数的下限。《物理评论》**98**, 145–147（1955）。

[25]Dahlstr¨om, J. M., L'Huillier, A. & Maquet, A. 光电离中阿秒延迟简介。*B* 原子、分子与光学物理学杂志 **45**, 183001（2012）。

[26]Dahlstr¨om, J. 等. 激光辅助光电离中阿秒延迟的理论。《化学物理》**414**, 53–64（2013）。

[27]Busto, D., Zhong, S., Dahlstr¨om, J. M., L'Huillier, A. & Gisselbrecht, M. 非共振原子光电离的阿秒动力学。载于 Ueda, K.（编）超快电子与结构动力学，1–43（新加坡施普林格·自然，新加坡，2024）。

[28]Kheifets, A. S. 原子光电离中的Wigner时间延迟。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》**56**，022001（2023）。

[29]Han, M., Ji, J.-B., Leung, C. S., Ueda, K. & W¨orner, H. J. 光电离延迟与测量诱导延迟的分离。《科学进展》**10**，eadj2629。

[30] Boll, D. I. R., Martini, L. & Foj´on, O. A. 连续态中阿秒时间延迟和 Fano倾向规则的解析模型。*Physical Review A* **106**, 023116 (2022)。

[31]Boll, D. I. R., Martini, L., Palacios, A. & Foj´on, O. A. 角分辨阿秒时延的双色偏振控制。*PhysicalReview A* **107**, 043113 (2023)。

[32]Benda, J. 等 多光子电离和阿秒时间延迟中的角动量依赖性。*Physical Review A* **111**, 013110（2025）。

[33]Ji, J. B., Ueda, K., Han, M. & W¨orner, H. J. 类氢原子连续态–连续态跃迁振幅的角动量依赖性解析表达式。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》**57**，235601（2024）。

[34]Berkane, M., L´evˆeque, C., Ta¨ıeb, R., Caillat, J. & Dubois, J. 利用光电子干涉测量探测维格纳时间延迟：短程离心势的各向异性长程印迹。*Physical ReviewA* **110**, 013120（2024）。

[35]Radcliffe, P. 等 利用高强度极紫外自由电子激光和近红外激光脉冲进行双色光电离的实验。《核仪器与方法物理研究*A*辑：加速器、光谱仪、探测器及相关设备》**583**, 516–525（2007）。

[36]Radcliffe, P. 等 独立飞秒极紫外自由电子激光脉冲和红外激光脉冲的单次表征。*AppliedPhysics Letters* **90**，131108（2007）。

[37]Bharti, D. 等 用于通过双光子跃迁干涉重构阿秒拍频的多侧带方案中的跃迁相位分解。*PhysicalReview A* **103**，022834（2021）。

[38]Bharti, D. 等。 氦中高阶光子诱导的连续态–连续态跃迁产生的多侧带干涉结构。*Physical Review A* **109**, 023110（2024）。

[39]Bertolino, M. & Dahlstr¨om, J. M. 阿秒科学中的多光子相互作用相移。*Physical Review Research* **3**, 013270（2021）。

[40]Heuser, S. 等。 氦光发射时间延迟的角度依赖性。*Physical ReviewA* **94**，063409（2016）。

[41]Fuchs, J. 等。 连续态中单光子跃迁产生的时间延迟。*Optica* **7**，154–161（2020）。

[42]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（2019）。

[43] Loriot, V. 等。 氮分子中的高次谐波产生-2ω 阿秒立体光电离干涉测量。*Journal of Physics: Photonics***2**，024003（2020）。

[44]Laurent, G. 等。 利用阿秒控制轨道宇称混合干涉以及阿秒脉冲列中偶次与奇次谐波的相对相位。《物理评论快报》**109**，083001（2012）。

[45]Allaria, E. 等来自 FERMI 种子自由电子激光器的极紫外相干稳定脉冲。*NaturePhotonics***6**，699–704（2012 年）。

[46]Danailov, M. B. 等迈向种子自由电子激光设施中的无抖动泵浦-探测测量。*Opt.Express***22**，12869–12879（2014 年）。

[47]Maroju, P. K. 等利用一种新型种子自由电子激光器定时工具，在双色光电离中实现电子波包的阿秒相干控制。*Nature Photonics* **17**，200–207（2023）。

[48] Maroju, P. K. 等通过双色光电离中的多次近红外光子跃迁，揭示非连续谐波梳的阿秒时间结构。《通讯物理》**8**，207（2025）。

[49]Feist, J. 等氦的非序贯双光子双电离。*Physical Review A* **77**, 043420 (2008)。

[50]Palacios, A., Rescigno, T. N. & McCurdy, C. W. 氦的短脉冲单电离和双电离截面。*Physical Review A***77**, 032716 (2008)。

[51]Palacios, A., Rescigno, T. N. & McCurdy, C. W. 超短激光脉冲诱导氦双光子共振单电离和双电离的含时处理。*PhysicalReview A***79**, 033402 (2009)。

[52]Tong, X. M. & Lin, C. D. 势垒抑制区激光诱导原子和分子静场电离率的经验公式。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》**38**, 2593 (2005)。

[53]Lyamayev, V. 等。 FERMI@Elettra低密度物质光束线上的原子、分子和团簇科学模块化终端实验站。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》 **46**，164007（2013年）。

[54]Zangrando, M. 等。 PADReS（光子分析传输与缩减系统）在FERMI自由电子激光调试和用户运行期间的最新结果。《同步辐射杂志》 **22**，565–570（2015年）。

[55]Raimondi, L. 等 FERMI上的柯克帕特里克-贝兹主动光学系统：系统性能分析本文将收录于专题虚拟专辑，该专辑包含在PhotonDiag2018研讨会上发表的论文。《同步辐射杂志》**26**，1462–1472（2019）。

[56]Zeni, G. 等 紧凑型光谱仪：用于自由电子激光监测的专用紧凑型宽带光谱仪。《*Photonics*》**12**，211（2025）。

[57]Maroju, P. K. 等 使用种子自由电子激光器进行阿秒脉冲整形。《*Nature*》**578**, 386–391 (2020)。

[58]Maroju, P. K. 等 用于种子自由电子激光器阿秒计量学的双色光电子能谱分析。《*New Journal of Physics*》**23**, 043046 (2021)。

[59]Maroju, P. K. 等人 在 FEL FERMI 合成复杂阿秒波形。《Applied Sciences》**11**, 9791 (2021)。

补充信息

XUV 光谱表征的实验信息

在实验中，谐波对 H_6-H_7 和 H_9-H_{10} 之间的相位差经过调整，以满足以下条件

$$\Delta\varphi_{6,7,9,10} = (\varphi_{10} - \varphi_9) - (\varphi_7 - \varphi_6) \approx \mp\pi/2 = \Delta\varphi_{A,B} \qquad \text{(Eq. SI1)}$$

在这种情况下，边带振荡的重建精度最高[47]。不同谐波的二阶相位差（与群时延色散成正比）通过相关法或阿秒定时工具方法确定。两种方法得到的结果一致[48]。通过考察谐波 H_8对中心边带振荡相位的影响来估算其相位$S_{7\,9}^{(-,+)}$，并通过拟合程序优化与实验数据的匹配。该程序将在下一节中详细介绍。

谐波的振幅（F_q）通过两种不同的方法估算。第一种方法是在单发模式下，使用置于相互作用区之后的 XUV 光谱仪采集谐波强度。谐波强度根据金镜的反射率进行了校正，该金镜用于将辐射引导至光谱仪的入射狭缝（见扩展数据表1）。第二种方法则是使用下一节中介绍的同一拟合程序，获得各个谐波的振幅。

使用拟合程序确定谐波的振幅和相位

所有谐波（包括谐波 H_8）的振幅和相位，均通过利用含时薛定谔方程模拟的结果对所有边带振荡进行全局拟合而确定。全局拟合所得结果与从.....提取的数值高度一致

	H_{10}	H_9	H_8	H_7	H_6
$\hbar\omega_q$ (电子伏特)	46.96 ± 0.05	42.27 ± 0.04	37.57 ± 0.04	32.88 ± 0.03	28.18 ± 0.03
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10} = \Delta\varphi_A = 4.722 \pm 0.009$ (弧度)					
F_q (任意单位)	0.40 ± 0.03	0.80 ± 0.03	0.11 ± 0.01	1.0 ± 0.14	0.75 ± 0.06
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10} = \Delta\varphi_B = 1.418 \pm 0.009$ (弧度)					
F_q (任意单位)	0.40 ± 0.03	0.78 ± 0.03	0.10 ± 0.01	1.0 ± 0.13	0.72 ± 0.06

扩展数据表1：对于分别由$\Delta\varphi_{6、7、9、10} = \Delta\varphi_A$ 和$\Delta\varphi_{6、7、9、10} = \Delta\varphi_B$表征的双谐波配置，五个谐波的光子能量（$\hbar\omega_q$）和振幅（$F_q$）。场振幅的误差棒是根据单次谐波强度标准差的误差传播估算得出的。

测定　　基于强场近似（SFA）的二阶相位差　　)
和独立的　　谐波振幅测量。结果呈现于　　d
在扩展数据表2。

	H_{10}	H_9	H_8	H_7	H_6
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10} = \Delta\varphi_A = 5.02 \pm 0.26$ 弧度					
F_q (任意单位)	1.26 ± 0.36	1.21 ± 0.21	0.11 ± 0.06	1.00 ± 0.16	0.78 ± 0.14
φ_q (任意单位)	4.00 ± 0.11	3.38 ± 0.10	4.91 ± 0.16	1.89 ± 0.05	0.00 ± 0.00
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10} = \Delta\varphi_B = 1.91 \pm 0.30$ 弧度					
F_q (任意单位)	0.99 ± 0.29	1.11 ± 0.17	0.09 ± 0.05	1.0 ± 0.16	0.76 ± 0.14
φ_q (任意单位)	0.68 ± 0.13	4.75 ± 0.12	4.80 ± 0.16	0.39 ± 0.05	0.00 ± 0.00

扩展数据表2：使用基于TDSE的全局拟合程序（见正文）得到的双谐波配置的五个谐波的振幅（F_q）和相位（φ_q），该配置的特征参数为$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10} = \Delta\varphi_A$ （上面三行）和$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10} = \Delta\varphi_B$ （下面三行）。拟合还得到了相位 $\Delta\varphi_A$ 和 $\Delta\varphi_B$的值。场振幅和相位的误差棒由拟合程序得出。

谐波振幅的数值 H_6、 H_7和 H_8 见 扩展数据表1 ， 与通过 扩展数据表2所示拟合程序提取的数值非常吻合。谐波 H_9和 H_{10}的振幅吻合度较低。我们认为，这种差异源于磁瓶电子能谱仪的能量分辨率；在光电子动能较高的区域，边带和谐波的光电子峰部分重叠。分辨率有限导致

根据实验数据估算的边带信号增强，这是由于谐波信号的部分贡献，从而导致拟合程序高估谐波强度。

二阶相位差的数值与基于边带振荡的 SFA 分析这一独立方法提取的结果吻合良好[48], , 如扩展数据表 3所示。采用基于 SFA 的方法得到的数值以及

构型	模型	$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}$ (弧度)	$\Delta\varphi_{8,\ 9,\ 10}$ (弧度)	$\Delta\varphi_{7,\ 8,\ 9}$ (弧度)	$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 8}$ （弧度）
$\Delta\varphi_A$	SFA	4.722 ± 0.009	1.96 ± 0.15	1.78 ± 0.15	1.00 ± 0.10
	TDSE	5.02 ± 0.26	2.16 ± 0.44	1.72 ± 0.09	1.14 ± 0.05
$\Delta\varphi_B$	SFA	1.418 ± 0.009	2.07 ± 0.15	1.61 ± 0.15	4.10 ± 0.10
	TDSE	1.91 ± 0.30	2.25 ± 0.05	1.73 ± 0.09	4.21 ± 0.05

扩展数据表 3：使用 SFA 模型和 TDSE 拟合程序获得的两种构型在不同$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}$下的二阶相位差

TDSE 拟合程序得出的结果存在约 0.1–0.2 弧度的偏移（$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}$时最高可达 0.5 弧度），我们认为这是原子光电离相位造成的，该相位的贡献未在 SFA 模型中考虑。

波函数合成方法

我们采用波函数合成方法，在无需针对每组参数求解含时薛定谔方程的情况下，获得近红外和极紫外场相位及强度取任意值时 RABBIT 光谱图中的侧带振荡相位。具体而言，对于每个关注的近红外强度，我们只需在近红外场存在时针对每个谐波进行一次含时薛定谔方程模拟，然后通过合成各个谐波的 + 近红外含时薛定谔方程模拟所得波函数，重建近红外场相位、极紫外场相位及强度取任意值时的最终波函数。该过程依赖于本文所考虑条件下极紫外-近红外相互作用的微扰性质；在此条件下，极紫外强度足够低，能够确保在所关注的能量区域内只有

单光子过程作出贡献；同时，该过程还依赖于旋波近似，该近似确保光子吸收和受激发射过程对场相位具有明确的依赖关系。具体而言，我们将电场写作

$$E(t) = \sum_a F_a f_a(t) e^{-i\omega_a t - i\varphi_a} + c.c. \qquad \text{(Eq. SI2)}$$

其中， $E(t)$ 是标量，因为我们假设沿固定方向的线偏振； a 标记各个场（近红外和谐波）， $f_a(t)$ 是脉冲包络（最大值为$|f_a(t)| = 1$）， ω_a 是载波频率，而 F_a 和 φ_a 分别是场振幅和相位。

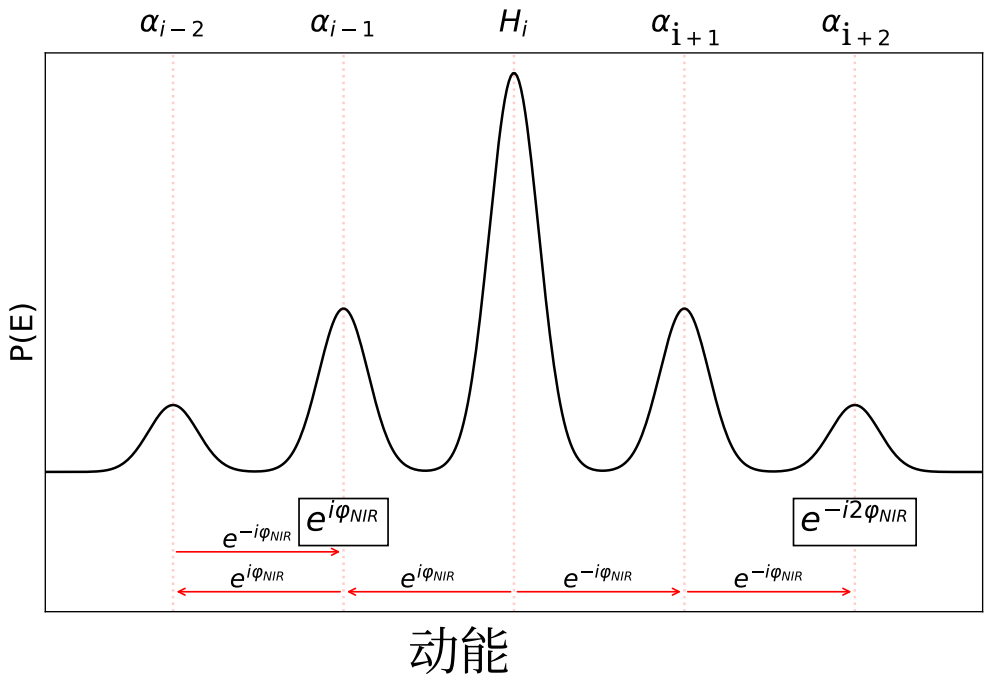
对于波函数合成，我们实际上扫描的是近红外场（φ_{NIR}）的相位，而不是极紫外场与近红外场之间的时间延迟。对于足够长的脉冲，这两种方式是等价的，但相位扫描在理论描述中具有若干优势。首先，由于 φ_{NIR} 和 $\varphi_{\mathrm{NIR}} + 2\pi$ 描述的是同一个场，这会使所有可观测量（例如边带强度）显然都成为 φ_{NIR}的周期函数，因此，通过傅里叶分析，所有可观测量只能以该相位的整数倍振荡，即 $O(\varphi_{\mathrm{NIR}}) = \sum_n O_n e^{-in\varphi_{\mathrm{NIR}}}$；当通过等效时间延迟表示时，这对应于以近红外频率 ω_{NIR} 的整数倍振荡。其次，如下文所述，不同多光子路径的相位依赖性可以通过解析方式轻松追踪，从而仅通过一次模拟即可合成完整的相位扫描（或者等价地，直接计算振荡的振幅和相位，而无需进行显式的相位扫描）。

合成过程首先将与极紫外和近红外场相互作用后的最终波函数展开为关于极紫外（谐波）场振幅的微扰级数F_{H_m}:

$$|\Psi(t_f)\rangle = |\Psi_0(t_f)\rangle + \sum_m F_{H_m} e^{-i\varphi_{H_m}} |\Psi_{H_m}(t_f)\rangle + \sum_m F_{H_m} e^{i\varphi_{H_m}} |\Psi'_{H_m}(t_f)\rangle + O(F^2_{H_m}), \qquad \text{(Eq. SI3)}$$

其中，$|\Psi_0(t_F)\rangle$ 是在仅有近红外场作用下的波函数；该场引起的电离可以忽略，因此不会对我们所关注的可观测量产生贡献。由于我们只关注单光子单电离过程，因此将展开限制在 F_{H_m} 的一阶。项$|\Psi_{H_m}(t_F)\rangle$ 和 $|\Psi'_{H_m}(t_F)\rangle$ 分别对应于从谐波 H_m吸收一个光子以及受激发射一个光子的过程（即由 $E(t)$中的项 $\propto e^{-i\omega_{H_m}t}$ 和 $\propto e^{i\omega_{H_m}t}$诱导的跃迁）。由于初始态为基态，受激发射过程导致的电离概率可以忽略；因此，在下文中可以忽略项 $\propto |\Psi'_{H_m}(t_F)\rangle$ 。随后，每一项 $|\Psi_{H_m}(t_F)\rangle$ 都可以通过求解仅包含谐波 H_m 和近红外场的含时薛定谔方程获得。改变谐波 F_{H_m} 的强度或相位时，只需将展开式中的相应项乘以适当的因子即可。需要强调的是，微扰展开仅针对谐波极紫外场进行，所得结果包含了与近红外场相互作用的所有阶数（即吸收和发射任意数量的近红外光子）。

现在，我们聚焦于此处关注的单电离子空间，并说明对近红外相位的依赖 φ_{NIR} 也可以通过将单电离振幅乘以一个依赖相位的因子来合成。对于每次仅包含一个谐波 H_m 和近红外场的模拟，最终波函数都包含以下贡献：由吸收一个来自谐波 H_m的极紫外光子产生的主光电子带，以及由该主带吸收或发射近红外光子形成的边带，如扩展数据图1所示。由于我们使用的近红外场强度相对较高，与近红外场的相互作用未必能用最低阶微扰理论描述；例如，每个谐波旁边的第一条边带不仅包含单近红外光子跃迁的贡献，还包含三近红外光子跃迁的贡献（例如，吸收两个光子并发射一个光子）。然而，只要各边带在能量上仍能清晰分离，从主谐波带到达各边带所需的近红外光子“净”数（吸收光子数与发射光子数之差）就可以很好地确定，



扩展数据图1：**示意图展示了由谐波产生的主带吸收或发射近红外光子后形成的边带光谱** H_i。下方标出了每次近红外光子发射和吸收事件对应的相位，显示边带 α_{i+n} 获得了复相位 $e^{-in\varphi_{\mathrm{NIR}}}$。

已定义。在旋波近似下（即忽略不守恒能量的反旋项），每吸收一个近红外光子便会产生一个相位因子 $e^{-i\varphi_{\mathrm{NIR}}}$，而每发射一个近红外光子则会产生一个因子 $e^{i\varphi_{\mathrm{NIR}}}$，因此，近红外场对每个边带的总相位贡献，仅由从主谐波带到达该边带所吸收或发射的近红外光子净数决定（见 扩展数据图1）。因此，在每个边带的能量范围内，只需将电离振幅乘以相应的相位因子，即可得到其对 φ_{NIR} 的正确依赖关系。

因此，为了从合成结果中获得边带振荡振幅和相位，我们将波函数分解为每个边带 N 内的分量，即 $|\Psi_{H_m}(t_f)\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} |\Psi_{H_m}^{(N)}(t_f)\rangle$，其中 $|\Psi_{H_m}^{(N)}(t_f)\rangle$ 包含能量为 $E_N = E_0 + (N \pm \frac{1}{2})\hbar\omega_{\mathrm{NIR}}$ 的所有末态，其中 E_0 为基态能量，因此 N 表示边带的中心能量。根据上述讨论，从谐波 H_m 产生的主带到达各边带所吸收或发射的近红外光子净数是确定的，且为$n_m = N - 3m$。对于任意谐波振幅和近红外相位，边带 N 内的总波函数可写为

$$|\Psi^{(N)}(t_f)\rangle = \sum_m F_{H_m} e^{-i\varphi_{Hm}} e^{-in_m\varphi_{\mathrm{NIR}}} |\Psi_{H_m}^{(N)}(t_f)\rangle \,. \qquad \text{(Eq. SI4)}$$

ˆ 将用于上半空间单电离的投影算符 P_{U} 引入后，相应的边带振幅可表示为:

$$P_{\mathrm{U}}^{(N)} = \langle\Psi^{(N)}(t_f)|\hat{P}_{\mathrm{U}}|\Psi^{(N)}(t_f)\rangle = \sum_{m,m'} F_{H_m} F_{H_{m'}} e^{i(\varphi_{H_{m'}} - \varphi_{Hm})} e^{i(n_{m'} - n_m)\varphi_{\mathrm{NIR}}} C_{m,m'}^{(N)}, \qquad \text{(Eq. SI5)}$$

其中 $C_{m}^{(N)}{}_{,m'} = \langle\Psi_{H_{m'}}^{(N)}(t_f)|\hat{}P_{\mathrm{U}}|\Psi_{H_m}^{(N)}(t_f)\rangle$ 是复振幅，可通过单独包含各个谐波和近红外场（相位为 $\varphi_{\mathrm{NIR}} = 0$）的含时薛定谔方程模拟直接获得。考虑到对角部分 $m = m'$ 为实数，交换 m 和 m'对应于复共轭，并且 $n_{m'} - n_m = 3(m - m')$，边带振幅

可表示为

$$
\begin{aligned}
P_{\mathrm{U}}^{(N)} &= \sum_m F_{H_m}^2 C_{m,m}^{(N)} + 2\,\mathrm{Re}\left[\sum_{m>m'} F_{H_m} F_{H_{m'}} e^{i(\varphi_{H_{m'}}-\varphi_{H_m})} e^{3i(m-m')\varphi_{\mathrm{NIR}}} C_{m,m'}^{(N)}\right] = \\
&= c_0^{(N)} + 2\,\mathrm{Re}\left[e^{3i\varphi_{\mathrm{NIR}}} c_3^{(N)}\right] + 2\,\mathrm{Re}\left[e^{6i\varphi_{\mathrm{NIR}}} c_6^{(N)}\right] + \ldots, \\
&= c_0^{(N)} + 2|c_3^{(N)}|\cos(3\varphi_{\mathrm{NIR}} + \arg c_3^{(N)}) + 2|c_6^{(N)}|\cos(6\varphi_{\mathrm{NIR}} + \arg c_6^{(N)}) + \ldots,
\end{aligned}
\tag{Eq. SI6}
$$

其中复系数 $c_k^{(N)}$ 包含边带 N 中所有以频率 $k\omega_{\mathrm{NIR}}$振荡的贡献，即 $m - m' = k$。无需显式进行相位扫描，即可直接从该表达式中提取边带振荡振幅和相位，并利用 $\varphi_{\mathrm{NIR}} = \omega_{\mathrm{NIR}}\tau$将其转换为关于等效延迟 τ 的振荡。该分析表明，一对谐波 H_m 和 $H_{m'}$ 之间的干涉总会产生以频率 $3(m - m')\omega_{\mathrm{NIR}}$振荡的项；也就是说，相邻谐波（$m = m' + 1$）之间的干涉会产生频率为 $3\omega_{\mathrm{NIR}}$的振荡，相隔一个谐波阶数的谐波（$m = m' + 2$）之间的干涉会产生频率为 $6\omega_{\mathrm{NIR}}$的振荡，依此类推。

与包含所有谐波和近红外场的显式延迟扫描相比，在本研究中，合成方法有两大优势：首先，无需针对每组参数求解含时薛定谔方程，就能高效地探索谐波振幅和相位构成的大参数空间；若要逐组求解，计算量将难以承受。这种高效性对于通过调整谐波振幅和相位来拟合实验结果至关重要。其次，通过将公式 SI4 中的求和限制为仅包含感兴趣的谐波，该方法可以分离特定谐波对对各边带的贡献；而在包含所有谐波的显式含时薛定谔方程模拟中，这是无法实现的。这一点在此尤其有用，因为它能分离伪谐波 8 对各个相关相位的贡献，正如正文所述。

谐波 H_8 对相邻与非相邻边带之间相位差的影响

相位差 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ 、 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0,0-)}$ 和 $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ 的实验值，是根据公式 4 拟合实验数据得到的相应 $\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ 和 $\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ 的差值。谐波 H_8 的存在引入了额外路径，这些路径会对相邻谐波（H_6-H_7 和 H_9-H_{10}）之间以及非相邻谐波（H_7-H_9）之间的边带产生贡献，其特征是吸收一个谐波H_8 光子，并交换一个或多个近红外光子。为了将实验相移与含时薛定谔方程预测进行比较，需要校正这些贡献对边带振荡相位的影响。为此，我们根据拟合程序确定的振幅和相位，分别进行了包含和不包含谐波 H_8 贡献的含时薛定谔方程模拟。随后，我们从两组模拟中提取了所有边带在频率 3ω 和 6ω 处的振荡，并分别确定两组模拟中的相位差 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}$、 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0,0-)}$ 和 $\Delta\Psi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}$。相位差 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}$、 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0,0-)}$ 和 $\Delta\Psi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}$的结果分别见扩展数据图2、扩展数据图 3和扩展数据图4。

图中，绿色和蓝色阴影区域表示谐波 H_8 相位的估算值（及相应的误差棒）。图中还给出了在不存在谐波 H_8 时的预期值，该值通过将后者的振幅设为零获得： $F_8 = 0$。谐波 H_8 的存在所导致的修正估算为存在和不存在谐波 H_8 时所得数值之差：

$$\begin{aligned}
\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{corr}} &= \Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8 \neq 0] - \Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8 = 0]; \\
\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(+0,0-)} &= \Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0,0-)}[F_8 \neq 0] - \Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0,0-)}[F_8 = 0] \\
\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{corr}} &= \Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8 \neq 0] - \Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8 = 0] \qquad \text{(Eq. SI7)}
\end{aligned}$$

修正估算中的误差通过考察与谐波 H_8 相位估算不确定性相对应的区间内相位差的（最大）变化来确定（阴影区域）。

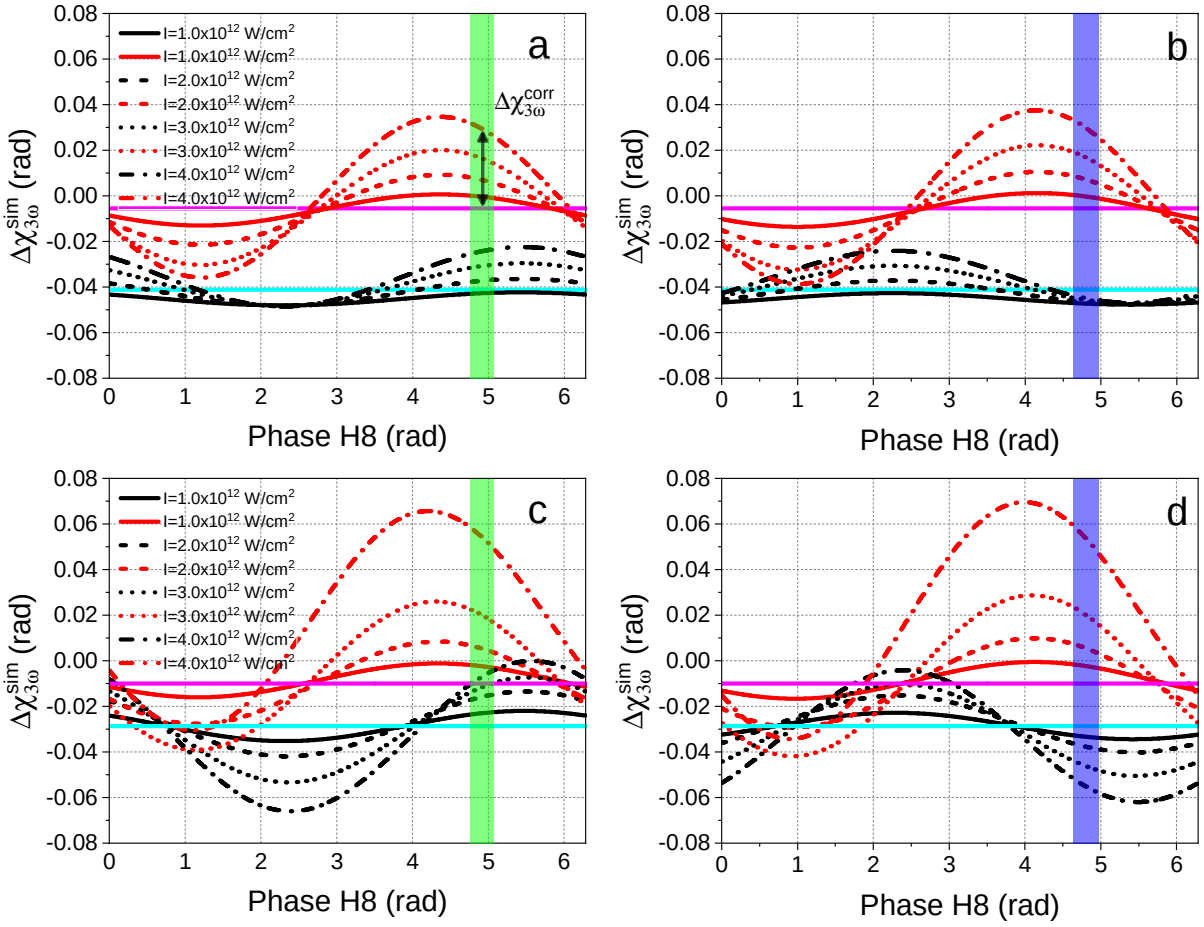
随后根据以下关系使用这些数值修正实验值：

$$\Delta\chi_{3\omega} = \Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}} - \Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{corr}}; \quad \Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)} = \Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0,0-)} - \Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(+0,0-)}; \Delta\Psi_{6\omega} = \Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{exp}} - \Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{corr}} \tag{Eq. SI8}$$

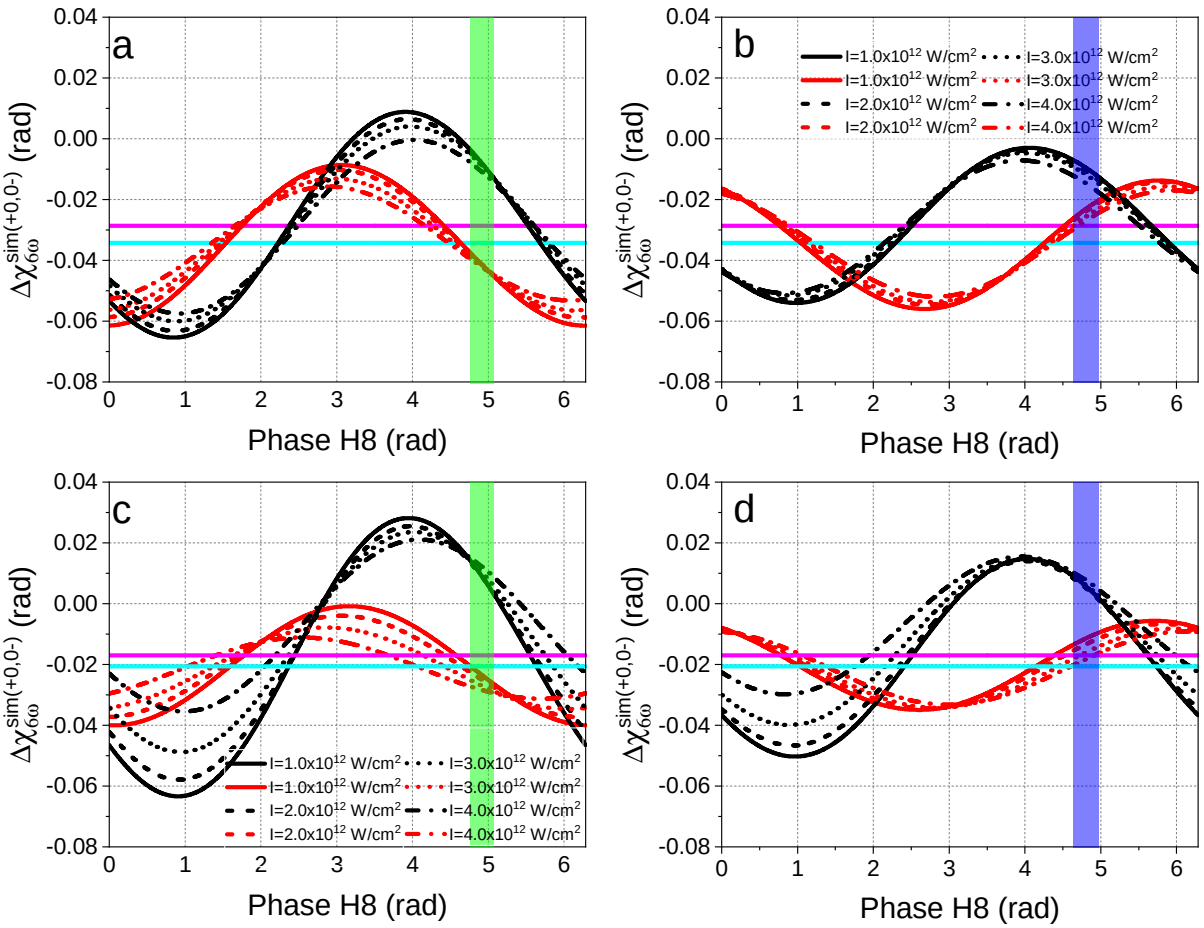
其中，数值 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ 、 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0,0-)}$ 和 $\Delta\Psi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ 是直接从实验数据中提取的相位差。

对于模拟，图中给出的相位差数值 $\Delta\chi_{3\omega}$、 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ 和 $\Delta\Psi_{3\omega}$，3 和 扩展数据图 5，等于考虑 $F_8 = 0$ 时通过含时薛定谔方程模拟获得的数值。

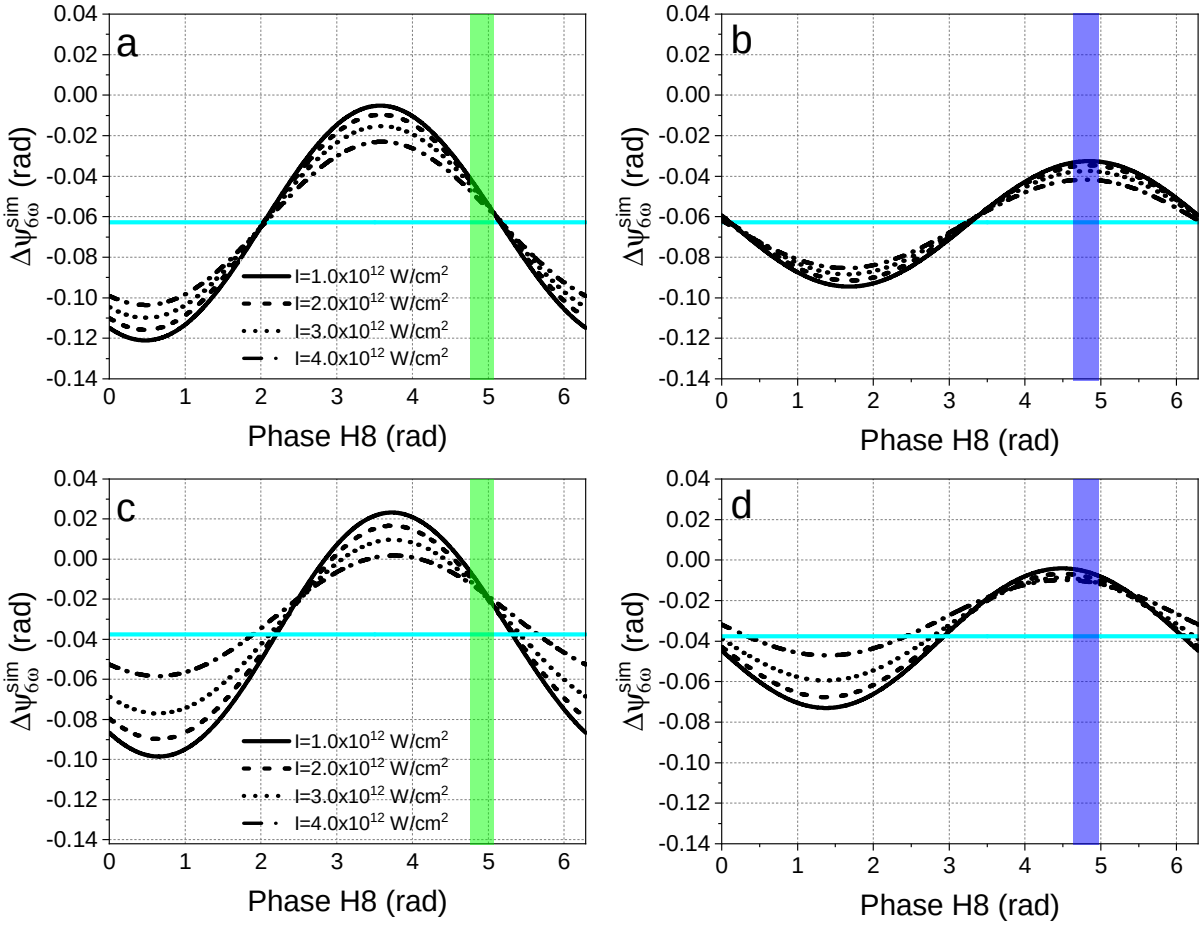
氦中测得的实验相位差、相应的修正（另加一个负号），以及两种不同二阶相位差的总和，列于 扩展数据表4、扩展数据表5、扩展数据表 6 和 扩展数据表 7中。对于 3ω 振荡，修正量最高可达 750 毫弧度。相比之下，在 6ω 处振荡的分量修正较小（最高约为 20 毫弧度），这支持了基于该振荡频率下的测量所能得出的结论具有稳健性。



扩展数据图2：谐波 H_8 对模拟相位差 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}$ 的影响。发射光电子能量不同（E_1（面板 a、b 中的红色曲线）；E_2（面板 a、b 中的黑色曲线）；(E_a（面板 c、d 中的红色曲线）；E_b（面板 c、d 中的黑色曲线））时，相位 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}$的演变；四种不同强度 $I = 1.0\times10^{12}$ W/cm^2、 2.0×10^{12} W/cm^2、 3.0×10^{12} W/cm^2,和 4.0×10^{12} W/cm^2, 下，以及两种二阶相位差 $\Delta\varphi_{6,7,9,10} = \Delta\varphi_A$（a、c）和 $\Delta\varphi_B$（b、d）下的情况。绿色（蓝色）阴影区域表示对应于谐波 H_8 相位值最佳估算的区间。青色（品红色）线表示在能量 E_1（E_2）（a、b）和 E_a（E_b）（c、d）下，不计入谐波 H_8（$F_8 = 0$）贡献时得到的 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}$ 值。面板（a）中标出了公式 SI7 中定义的项 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{corr}}$。面板 a 和 b：氦中的模拟。面板 c 和 d：氖中的模拟。



扩展数据图 3：**谐波 H_8 对模拟相位差的影响**$\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0,0-)}$。不同发射光电子能量下相位的 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(0-)}$（红线）和 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0)}$（黑线）的演化（$E_1$（红色曲线，图 a、b）和 E_1^*（黑色曲线，图 a、b）；E_a（红色曲线，图 c、d）和 E_a^*（黑色曲线，图 c、d）），对应四种不同强度 $I = 1.0\times10^{12}$ W/cm^2、2.0×10^{12} W/cm^2、3.0×10^{12} W/cm^2, 和 4.0×10^{12} W/cm^2,，以及两种二阶相位差$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10} = \Delta\varphi_A$（a、c）和 $\Delta\varphi_B$（b、d）。绿色（蓝色）阴影区域表示与谐波相位值的最佳估算相对应的区间 H_8。青色（品红色）线表示在能量 E_1（E_1^*）（a、b）和 E_a（E_a^*）（c、d）下，不考虑谐波 H_8（$F_8 = 0$）贡献时获得的 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0,0-)}$ 值。图 a 和 b：氦中的模拟。图 c 和 d：氖中的模拟。



扩展数据图4：**谐波 H_8 对模拟相位差的影响** $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{sim}}$。~不同发射光电子能量（$E_1$, 图 a、b；$\sim E_a$，图 c、d）下，相位$\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{sim}}$的演化；对应四种不同强度 $I = 1.0 \times 10^{12}$ W/cm^2、 2.0×10^{12} W/cm^2,3.0×10^{12} W/cm^2, 和 4.0×10^{12} W/cm^2, , 以及两种二阶相位差$\Delta\varphi_{6、7、9、10} = \Delta\varphi_A$ （a、c）和 $\Delta\varphi_B$ （b、d）。绿色（蓝色）阴影区域表示与谐波相位值最佳估算相对应的区间 H_8。青色线表示在不考虑谐波 H_8 （$F_8 = 0$）贡献的情况下，对于能量 E_1 （a、b）和 E_a （c、d）得到的 $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{sim}}$值。图 a 和 b：氦中的模拟。图 c 和 d：氖中的模拟。

$\Delta\chi_{3\omega}$ 氦			
I	$\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ ($\times10^{-2}$)（弧度）	$-\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{corr}}$($\times10^{-2}$)（弧度）	$\Delta\chi_{3\omega}$($\times10^{-2}$)（弧度）
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_A$; E_1=6.51 电子伏特; $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.0412$(弧度)			
I_1	3.59 ± 3.58	0.149 ± 0.027	3.74 ± 3.61
I_2	1.21 ± 4.05	-0.401 ± 0.050	0.81 ± 4.10
I_3	-0.22 ± 2.39	-1.69 ± 0.11	-1.91 ± 2.50
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_A$; E_2=20.50 电子伏特; $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.0055$(弧度)			
I_1	1.73 ± 2.09	-0.510 ± 0.064	1.22 ± 2.15
I_2	5.22 ± 2.31	-1.245 ± 0.143	3.97 ± 2.45
I_3	3.87 ± 3.98	-3.486 ± 0.328	0.38 ± 4.31
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_B$; E_1=6.51 电子伏特; $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.0412$(弧度)			
I_1	-3.48 ± 2.26	0.601 ± 0.027	-2.88 ± 2.29
I_2	-5.01 ± 3.32	0.551 ± 0.052	-4.459 ± 3.37
I_3	-11.59 ± 4.51	0.371 ± 0.107	-11.22 ± 4.62
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_B$; E_2=20.50 电子伏特; $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.0055$(弧度)			
I_1	2.96 ± 1.88	-0.52 ± 0.081	2.44 ± 1.96
I_2	5.34 ± 2.09	-1.277 ± 0.182	4.074 ± 2.272
I_3	-4.00 ± 10.23	-3.519 ± 0.418	-7.519 ± 10.648

扩展数据表4：实验相位差 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ 以及符号改变后的对应修正 $-\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{corr}}$对相位的贡献 $\Delta\chi_{3\omega}$ 根据公式 SI8，对应两个能量E_1 和 E_2，以及实验中氦在三种不同近红外强度 I_1、 I_2和 I_3 下的情况。能量 E_1 和 E_2 分别对应边带 $S_{6\ 7}^{(+)}$ 、和 $S_{9\ 10}^{(+)}$。实验数据的误差棒通过边带振荡拟合中的误差传播得到。修正值的误差棒通过谐波 H_8相位估算中的误差传播得到。关于 $\Delta\chi_{3\omega}$ 的最终误差棒根据公式 SI8通过误差传播得到。

$\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$ 氦			
I	$\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(0-)}$ ($\times10^{-2}$)（弧度）	$-\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(0-)}$ ($\times10^{-2}$)（弧度）	$\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$ ($\times10^{-2}$)（弧度）
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_A$; E_1=12.73 电子伏特; $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(0-)}[F_8=0]=-0.03421$(弧度)			
I_1	-0.7 ± 12.4	0.72 ± 0.39	0.015 ± 12.831
I_2	-9.37 ± 9.51	0.72 ± 0.36	-8.65 ± 9.87
I_3	-6.50 ± 4.32	0.79 ± 0.27	-5.70 ± 4.59
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_B$; E_1=12.73 电子伏特; $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(0-)}[F_8=0]=-0.03421$(弧度)			
I_1	-2.13 ± 12.24	-1.11 ± 0.31	-3.24 ± 12.55
I_2	-6.31 ± 7.25	-1.04 ± 0.29	-7.35 ± 7.54
I_3	2.56 ± 8.94	-0.72 ± 0.27	1.83 ± 9.21

扩展数据表5：实验相位差 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(0-)}$ 以及符号改变后的对应修正 $-\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(0-)}$ 对相位的贡献 $\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$ 根据公式 SI8，对应能量 E_1 以及实验中氦在三种不同近红外强度 I_1、I_2和 I_3 下的情况。能量 E_1 对应边带 $S_{7\ 9}^{(0)}$，。实验数据的误差棒通过边带振荡拟合中的误差传播得到。修正值的误差棒通过谐波 H_8相位估算中的误差传播得到。关于 $\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$ 的最终误差棒根据公式 SI8通过误差传播得到。

$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$ 氦			
I	$\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0)}$ $(\times10^{-2})$（弧度）	$-\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(+0)}$ $(\times10^{-2})$（弧度）	$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$ $(\times10^{-2})$（弧度）
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_A$； $\overline{E}_1^*$=14.28 电子伏特; $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0)}[F_8=0]=-0.02859$(弧度)			
I_1	-11.98 ± 13.50	-2.06 ± 0.48	-14.04 ± 13.98
I_2	-4.83 ± 7.56	-2.00 ± 0.45	-6.83 ± 8.01
I_3	-4.42 ± 3.55	-1.77 ± 0.36	-6.19 ± 3.91
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_B$； $\overline{E}_1^*$=14.28 电子伏特; $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0)}[F_8=0]=-0.02859$(弧度)			
I_1	-3.41 ± 11.98	-1.91 ± 0.29	-5.32 ± 0.13
I_2	-6.62 ± 5.66	-1.78 ± 0.29	-8.40 ± 5.95
I_3	-18.80 ± 11.34	-1.39 ± 0.28	-20.19 ± 11.62

扩展数据表 6：实验相位差 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0)}$ 以及符号改变后的相应修正 $-\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(+0)}$ 对相位的贡献 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$ 根据公式 SI8，对应两种能量 E_1^* 以及实验中氦所用的三种不同近红外强度 I_1， I_2和 I_3。能量 E_1^* 为边带 $S_{7\,9}^{(+)}$，。实验数据的误差棒通过边带振荡拟合中的误差传播获得。修正值的误差棒通过谐波 H_8相位估算中的误差传播获得。关于 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$ 的最终误差棒根据误差传播获得，依据公式 SI8。

$\Delta\Psi_{6\omega}$ 氦			
I	$\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ $(\times10^{-2})$（弧度）	$-\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{corr}}(\times10^{-2})$（弧度）	$\Delta\Psi_{6\omega}(\times10^{-2})$（弧度）
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_A$； $\widetilde{E}_1$=14.28 电子伏特； $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.0628$(弧度)			
I_1	-12.74 ± 17.85	-1.34 ± 0.86	-14.08 ± 18.71
I_2	-14.20 ± 8.69	-1.28 ± 0.79	-15.48 ± 9.48
I_3	-10.92 ± 4.22	-0.98 ± 0.60	-11.90 ± 4.82
$\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}=\Delta\varphi_B$； $\widetilde{E}_1$=14.28 电子伏特； $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.0628$(弧度)			
I_1	-5.67 ± 13.55	-3.019 ± 0.06	-8.69 ± 13.61
I_2	-12.94 ± 7.10	-2.817 ± 0.05	-15.76 ± 7.15
I_3	-16.24 ± 3.39	-2.113 ± 0.03	-18.35 ± 3.42

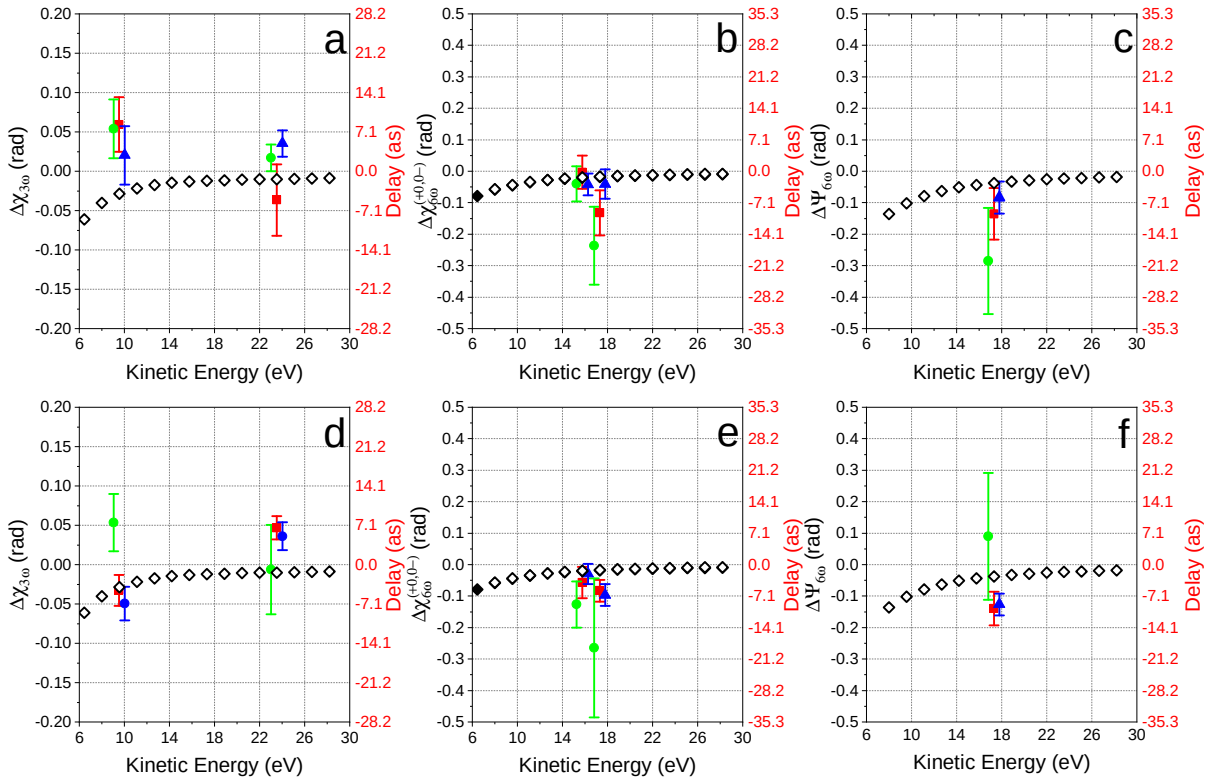
扩展数据表 7：实验相位差 $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ 以及符号改变时对应的修正 $-\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{corr}}$对相位的贡献 $\Delta\Psi_{6\omega}$ 根据公式 SI8针对能量~E_1，以及实验中氦对应的三种不同近红外强度 I_1、 I_2 和 I_3。实验数据的误差棒由边带振荡拟合中的误差传播得到。能量 $\widetilde{E}_1$ 是边带 $S_{7\,9}^{(+)}$ 的能量，修正值的误差棒由谐波 H_8相位估算中的误差传播得到。 $\Delta\Psi_{6\omega}$ 根据公式 SI8，通过误差传播得到最终的误差棒。

氖中的实验数据和理论模拟

扩展数据图 5 展示了氖中测得的实验数据与采用参考文献 52 中模型势的单活性电子模型进行理论模拟的比较。数据是在三种不同的近红外强度下采集的：$I_a = 1.2 \times 10^{12}$ 瓦/厘米^2，$I_b = 2.2 \times 10^{12}$ 瓦/厘米^2，$I_c = 3.0 \times 10^{12}$ 瓦/厘米^2。对于氖，谐波 H_8 对边带相位差的影响已作修正。氖对应的相位值、相应的修正以及最终结果见扩展数据表 8 、扩展数据表 9 、扩展数据表 10 和扩展数据表 11。

$\Delta\chi_{3\omega}$ 氖			
I	$\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ ($\times10^{-2}$)（弧度）	$-\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{corr}}$($\times10^{-2}$)（弧度）	$\Delta\chi_{3\omega}$($\times10^{-2}$)（弧度）
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_A$; E_a=9.53 电子伏特; $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.02781$(弧度)			
I_a	5.86 ± 3.70	$-0.48\pm0.06.1$	5.38 ± 3.75
I_b	7.14 ± 3.32	-1.20 ± 0.13	5.942 ± 3.45
I_c	3.64 ± 3.51	-1.62 ± 0.22	2.017 ± 3.73
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_A$; E_b=23.53 电子伏特; $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.00995$(弧度)			
I_a	2.47 ± 1.63	-0.75 ± 0.07	1.75 ± 1.70
I_b	-2.13 ± 4.38	-1.53 ± 0.18	-3.66 ± 4.56
I_c	6.51 ± 1.35	-3.00 ± 0.33	3.52 ± 1.68
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_B$; E_a=9.53 电子伏特; $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.02781$（弧度）			
I_a	4.80 ± 3.57	0.55 ± 0.062	5.35 ± 3.63
I_b	-4.26 ± 1.82	0.991 ± 0.14	-3.27 ± 1.96
I_c	-6.81 ± 1.91	1.843 ± 0.23	-4.97 ± 2.14
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_B$; E_b=23.53 电子伏特; $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.00995$（弧度）			
I_a	0.12 ± 5.59	-0.761 ± 0.091	-0.64 ± 5.68
I_b	6.22 ± 1.27	-1.54 ± 0.22	4.68 ± 1.49
I_c	6.61 ± 1.36	-3.00 ± 0.41	3.61 ± 1.77

扩展数据表 8：实验相位差 $\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{exp}}$ 以及符号改变后的相应修正 $-\Delta\chi_{3\omega}^{\mathrm{corr}}$对相位的贡献 $\Delta\chi_{3\omega}$ 根据公式 SI8，针对两个能量E_a 和 E_b，以及实验中在氖气中使用的三种不同近红外强度 I_a、 I_b和 I_c。能量 E_a 和 E_b 分别对应边带 $S_{6\,7}^{(+)}$、和 $S_{9\,10}^{(+)}$。实验数据的误差棒通过对边带振荡拟合中的误差进行传播得到。修正值的误差棒通过传播谐波相位估算中的误差得到 H_8。 $\Delta\chi_{3\omega}$ 上的最终误差棒根据 公式 SI8进行误差传播后得到。



扩展数据图 5：**氖中相位差的模拟与实验结果比较** $\Delta\chi_{3\omega}$，$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ **和** $\Delta\Psi_{6\omega}$ **的比较**。采用含时薛定谔方程得到的理论模拟（菱形）与相位差的实验数据（符号）对比：$\Delta\chi_{3\omega}$ (a,d)、$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0,0-)}$ (b,e) 和 $\Delta\Psi_{6\omega}$ (c,f)，对应三种不同的近红外强度：$I_a = 1.2\times10^{12}$ W/cm^2（绿色圆圈）、$I_b = 2.2\times10^{12}$ W/cm^2（红色方块）和 $I_c = 3.0\times10^{12}$ W/cm^2（蓝色三角形）。图(a-c)和(d-f)所示测量的二阶相位差 $\Delta\varphi_{6,\ 7,\ 9,\ 10}$ 分别为 $\Delta\varphi_A$ 和 $\Delta\varphi_B$。实验数据已对谐波 H_8的贡献进行修正。误差棒由边带振荡拟合程序中不确定度的传播得出。图(b,e)中的空心（实心）菱形表示相位差 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$（$\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$）。

$\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$ 氖			
I	$\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(0-)}$ ($\times10^{-2}$)（弧度）	$-\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(0-)}$ ($\times10^{-2}$)（弧度）	$\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$ ($\times10^{-2}$)（弧度）
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_A$; E_a=15.76 电子伏特; $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(0-)}[F_8=0]=-0.02058$(弧度)			
I_a	-4.34 ± 5.28	0.29 ± 0.30	-4.05 ± 5.58
I_b	-0.76 ± 5.04	0.44 ± 0.25	-0.32 ± 5.29
I_c	-4.86 ± 3.29	0.65 ± 0.19	-4.21 ± 3.48
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_B$; E_a=15.76 电子伏特; $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(0-)}[F_8=0]=-0.02058$(弧度)			
I_a	-11.73 ± 7.14	-0.92 ± 0.20	-12.65 ± 7.34
I_b	-5.01 ± 4.77	-0.72 ± 0.21	-5.73 ± 4.98
I_c	-2.50 ± 2.99	-0.46 ± 0.20	-2.96 ± 3.19

扩展数据表 9：实验相位差 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(0-)}$ 及其符号改变后的相应修正 $-\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(0-)}$ 对相位的贡献 $\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$ 根据公式 SI8 针对能量 E_a 以及实验中氖所用的三种不同近红外强度 I_a、I_b和 I_c。能量 E_a 对应于边带 $S_{7\,9}^{(0)}$，。实验数据的误差棒由边带振荡拟合中的误差传播得出。修正值的误差棒由谐波 H_8相位估算中的误差传播得出。 $\Delta\chi_{6\omega}^{(0-)}$ 的最终误差棒根据公式 SI8通过误差传播得出。

$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$ 氖			
I	$\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0)}$ $(\times10^{-2})$（弧度）	$-\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(+0)}$ $(\times10^{-2})$（弧度）	$\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$ $(\times10^{-2})$（弧度）
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_A$； $\overline{E_a^*}$=17.32 电子伏特； $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0)}[F_8=0]=-0.01699$(弧度)			
I_a	-21.06 ± 11.78	-2.61 ± 0.59	-23.66 ± 12.37
I_b	-10.63 ± 6.63	-2.59 ± 0.53	-13.22 ± 7.16
I_c	-1.40 ± 4.22	-2.72 ± 0.45	-4.12 ± 4.67
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_B$； $\overline{E_a^*}$=17.32 电子伏特； $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{sim};(+0)}[F_8=0]=-0.01699$(弧度)			
I_a	-24.16 ± 21.72	-2.27 ± 0.38	-26.433 ± 22.10
I_b	-6.04 ± 3.09	-2.21 ± 0.37	-8.25 ± 3.46
I_c	-7.38 ± 3.13	-2.30 ± 0.34	-9.68 ± 3.47

扩展数据表10：实验相位差 $\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{exp};(+0)}$ 及其符号改变后的相应修正 $-\Delta\chi_{6\omega}^{\mathrm{corr};(+0)}$ 对相位的贡献 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$ 根据公式 SI8 针对能量 E_a^* 以及实验中氖所用的三种不同近红外强度 I_a、 I_b和 I_c。能量 $\widetilde{E}_a^*$ 对应于边带 $S_{7\,9}^{(+)}$，。实验数据的误差棒由边带振荡拟合中的误差传播得出。修正值的误差棒由谐波 H_8相位估算中的误差传播得出。 $\Delta\chi_{6\omega}^{(+0)}$ 的最终误差棒根据公式 SI8通过误差传播得出。

$\Delta\Psi_{6\omega}$ 氖			
I	$\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ $(\times10^{-2})$ (弧度)	$-\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{corr}}(\times10^{-2})$ (弧度)	$\Delta\Psi_{6\omega}(\times10^{-2})$ (弧度)
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_A$； $\widetilde{E_a}$=17.32 电子伏特； $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.03757$(弧度)			
I_a	-26.16 ± 16.00	-2.32 ± 0.88	-28.47 ± 16.88
I_b	-11.41 ± 7.44	-2.14 ± 0.78	-13.55 ± 8.22
I_c	-6.30 ± 4.42	-2.08 ± 0.63	-8.38 ± 5.05
$\Delta\varphi_{6,7,9,10}=\Delta\varphi_B$； $\widetilde{E_a}$=17.32 电子伏特； $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{sim}}[F_8=0]=-0.03757$（弧度）			
I_a	12.17 ± 19.91	-3.19 ± 0.20	8.98 ± 20.11
I_b	-11.05 ± 5.18	-2.94 ± 0.18	-13.99 ± 5.36
I_c	-9.88 ± 3.33	-2.77 ± 0.15	-12.65 ± 3.48

扩展数据表11：实验相位差 $\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{exp}}$ 以及符号改变后对相位~的修正 $-\Delta\Psi_{6\omega}^{\mathrm{corr}}$，根据 $\Delta\Psi_{6\omega}$ 公式公式 SI8 计算得到，能量为 E_a，且对于~实验中使用的三种不同近红外强度 I_a、 I_b和 I_c，实验对象为氖。能量 E_a 为边带 $S_{7\,9}^{(+)}$ 的能量。实验数据的误差棒由边带振荡拟合中的误差传播得到。修正值的误差棒由谐波 H_8相位估算中的误差传播得到。 $\Delta\Psi_{6\omega}$ 的最终误差棒根据公式 SI8通过误差传播得到。