



固体阿秒瞬态吸收光谱中的亚周期动力学

白淳元^{1,2}, 姜甲明^{1,2*}, 董福龙³, 彭鹏^{1,2*}

1. 上海科技大学大科学中心, 上海 201210;

2. 上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210;

3. 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002

*联系人, 姜甲明, E-mail: jiangjm@shanghaitech.edu.cn; 彭鹏, E-mail: pengpeng@shanghaitech.edu.cn

收稿日期: 2024-08-28; 接受日期: 2024-11-20; 网络出版日期: 2024-12-09

国家自然科学基金(编号: 12274297, 92250303, U23A6002)和上海市“科技创新行动计划”启明星项目(编号: 22QA1406200)资助项目

摘要 阿秒瞬态吸收光谱作为一种前沿的光谱分析方法, 其研究对象正在从简单的原子分子体系逐步过渡到复杂的凝聚态体系. 本文将利用该技术研究固体中超快电子亚周期动力学的几个代表性工作依据Keldysh参数进行了分类, 旨在为研究人员提供该技术的概览以及未来发展方向的参考.

关键词 阿秒瞬态吸收光谱, 动态Franz-Keldysh效应, 量子路径干涉

PACS: 78.40.Fy, 78.66.Db, 42.50.Ct, 78.20.Bh

2023年, 诺贝尔物理学奖颁发给了Pierre Agostini, Ferenc Krausz和Anne L'Huillier三位科学家, 以表彰他们在阿秒激光的产生和应用中做出的重要贡献. 阿秒激光作为目前人类可以获得的最快探针, 其脉宽与电子运动的时间尺度相当, 为人类认识微观世界的超快动力学过程提供了全新手段. 基于高次谐波技术, 目前人类可以获得的阿秒激光脉宽最短约43 as^[1], 光子能量最高约5000 eV^[2]. 基于阿秒激光的超快测量技术也不断被提出, 如高次谐波光谱法^[3-5]、阿秒条纹相机^[6]、阿秒电子显微镜^[7]、阿秒瞬态吸收光谱^[8-13]等. 在这些超快测量技术中, 阿秒瞬态吸收光谱备受关注. 该技术作为一种全光学探测手段, 兼具超高光谱分辨率和超高时间分辨率的优点, 这为探测电子的亚周期动力学过程提供了实验基础. 同时, 由于阿秒脉冲的

单光子能量高, 通常在极紫外(Extremely Ultraviolet, EUV)或X射线波段, 可以激发物质的内壳层电子, 故其吸收光谱具有元素特异性, 能够以亚原子分辨率提供吸收原子周围的局域结构信息, 如吸收原子与配位原子的键长、配位数及配位原子种类等, 这为研究极端时间、空间尺度下物质中微观粒子的动力学行为提供了强有力的工具.

阿秒瞬态吸收光谱的典型实验装置如图1所示, 少周期近红外光通过宽带分束镜一分为二, 一部分作为泵浦光用于激发样品, 另一部分驱动高次谐波产生阿秒脉冲用于探测样品. 实验上, 通过测量阿秒脉冲的透射光谱随着泵浦-探测延时的变化, 即可得到瞬态吸收光谱. 该技术最早被应用于气相原子分子体系, 其研究内容包括: 交流斯塔克效应^[14]、光致虚能级产

引用格式: 白淳元, 姜甲明, 董福龙, 等. 固体阿秒瞬态吸收光谱中的亚周期动力学. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2025, 55: 214213

Bai C Y, Jiang J M, Dong F L, et al. Sub-cycle dynamics in the attosecond transient absorption spectroscopy of solid (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2025, 55: 214213, doi: [10.1360/SSPMA-2024-0358](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0358)

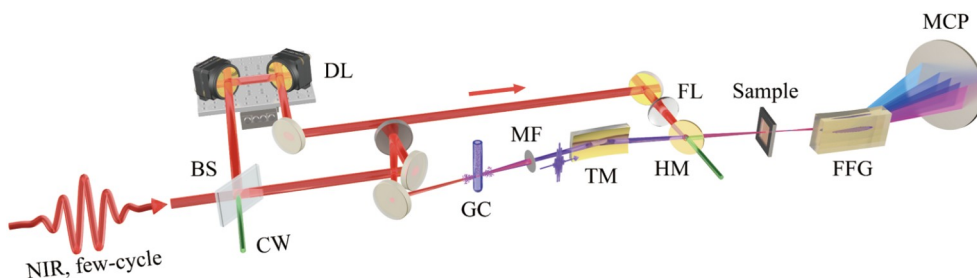


图 1 (网络版彩图)典型的阿秒瞬态吸收光谱装置, 其中CW为连续光, 用于泵浦-探测光路的延时锁定. DL为延时线, BS为分束片, GC为气体盒子, MF为金属膜, TM为轮胎镜仪, FL为透镜, HM为空心镜, FFG为平焦场光栅, MCP为多通道板

Figure 1 (Color online) Experimental setup of the attosecond transient absorption spectroscopy, where CW represents the continuous wave laser used for the delay locking in the pump-probe experiment. DL, delay line; BS, beam splitter; GC, gas cell; MF, metal film; TM, toroidal mirror; FL, lens; HM, hollow mirror; FFG, flat-field grating; MCP, microchannel plate.

生^[15]、吸收线型控制^[16,17]和电荷迁移^[18]等. 虽然该装置的研究对象可以扩展到固态样品, 但是相对于气相实验, 固态实验的难度相对较大. 由于气体在EUV波段的吸收截面相对较小, 其样品厚度通常在毫米量级, 实验中由于泵浦光激发造成的吸收信号变化幅度可达 10^{-1} 量级. 固体材料对EUV光存在强烈吸收, 样品厚度一般被限制在纳米量级, 且通常需要将材料沉积在自支撑的薄膜基底上, 这导致泵浦光激发造成的吸收信号变化相对较小, 通常在 10^{-2} 量级^[19,20]. 随着阿秒产生技术、延时锁定技术以及光谱测量技术的快速发展, 阿秒瞬态吸收光谱实验支持的信噪比在不断提高. 在此背景下, 利用阿秒瞬态吸收光谱测量固体中电子超快动力学研究应运而生.

在固体中, 激光与电子的相互作用过程可以根据

Keldysh参数 $\gamma = \left(\frac{E_g}{4U_p} \right)^{\frac{1}{2}}$ 的大小进行分类^[21], 其中 E_g 为

带隙, U_p 为有质动力势. 其中, $\gamma \gg 1$ 时为多光子效应, $\gamma \sim 1$ 时对应着非绝热隧穿, $\gamma \ll 1$ 时为绝热隧穿. 由于 $\gamma \ll 1$ 的绝热隧穿过程中并不包含时间信息, 故基于阿秒瞬态吸收光谱的固体电子动力学研究多聚焦于前两类.

针对 $\gamma \sim 1$ 所对应的作用区域, 2014年, 苏黎世联邦理工大学的Keller课题组^[19]利用800 nm少周期脉冲泵浦厚度为50 nm的金刚石薄膜, 随后利用极紫外阿秒脉冲测量了该体系的瞬态吸收光谱. 实验中首次发现了金刚石在40 eV附近的吸收信号随延时快速变化, 其振荡频率为泵浦光频率 ω 的2倍, 即“ 2ω ”振荡. 不同光子能量位置处的瞬态吸收信号形成了“V型”特征结构,

如图2(a)所示. 随后, 该课题组还进一步证实了该结构在一定范围内不依赖于泵浦光强^[20]. 如图2(b)和(c)所示, 基于含时密度泛函理论(Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT)的模拟结果表明, 实验中观测到的“ 2ω ”振荡及“V型”结构均来源于泵浦光导致的带内电子运动随延时的变化, 即动态Franz-Keldysh效应(Dynamical Franz-Keldysh Effect, DFKE). 由于金刚石的带隙宽度远大于800 nm泵浦光的光子能量, 该体系在泵浦光作用下不存在共振响应, 故电子的带内运动主导了材料的性质变化. 对于带隙宽度接近泵浦光光子能量的固体材料, 其对光电场的响应将同时来源于电子的带内运动和带间耦合, 但究竟是哪一种机制占主导仍存在争议. 针对该问题, Keller课题组^[22]又进一步将阿秒瞬态吸收光谱的研究扩展到GaAs体系, 其带隙宽度约1.42 eV, 在少周期800 nm泵浦光作用下存在强烈的共振响应. 实验发现, GaAs的瞬态吸收信号中依旧存在明显的“ 2ω ”振荡. TDDFT的计算结果表明电子的带内运动和带间耦合都可以导致“ 2ω ”振荡, 其中带内运动对应着前面提到的动态Franz-Keldysh效应, 而带间耦合则对应着动态Stark效应. 对比发现, 带内运动对吸收信号的调制强度相对于带间耦合强1个数量级, 即GaAs对外界光电场的响应仍然由电子的带内运动占主导.

基于TDDFT的计算结果表明“ 2ω ”振荡来源于能带的周期性变化, 但在该过程中电子的响应仍有待研究. 针对此问题, 2022年, 中国工程物理研究院的刘杰课题组^[23]选取石墨烯体系, 理论计算了其中红外激光泵浦后的X射线阿秒瞬态吸收光谱. 通过求解四能

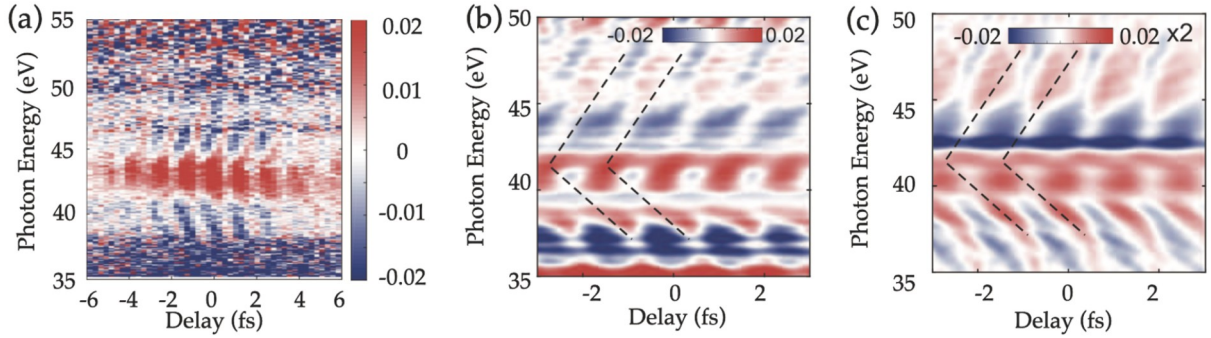


图 2 (网络版彩图) (a) 金刚石体系的阿秒瞬态吸收光谱; (b), (c) 基于TDDFT的模拟结果, 其中(b)为考虑了金刚石体系的所有能带所对应的结果, (c)只考虑了电子带内运动所得到的模拟结果. (a)–(c)均摘自参考文献[19]

Figure 2 (Color online) (a) Attosecond transient absorption spectroscopy of the diamond. (b), (c) Simulations with TDDFT, where (b) corresponds to the result with all the energy bands of the diamond, and (c) corresponds to the result with only intra-band electron motion. (a)–(c) are all taken from ref. [19].

带密度矩阵的含时演化, 计算结果很好地重现了实验中观测到的“ 2ω ”振荡及“V型”特征结构. 此外, 基于布洛赫振荡, 在只考虑 Γ -M晶向并忽略带间耦合的前提下, 该工作还进一步解析地得到了红外光场对石墨烯体系X射线吸收谱的调制信号为

$$\Delta S_k(\omega, t_d) = \Delta S_k^{(0)}(\omega, t_d) + \Delta S_k^{(1)}(\omega, t_d), \quad (1)$$

其中, $\Delta S_k^{(0)}(\omega, t_d) \propto J_0(b_k)L[\omega, E_s(k, t_d)] - L[\omega, E_c(k)]$ 为零阶共振结构, $\Delta S_k^{(1)}(\omega, t_d)$ 为一阶共振结构, 其表达式为

$$\begin{aligned} \Delta S_k^{(1)}(\omega, t_d) \propto & J_1(b_k)L[\omega, E_s(k, t_d) + 2\omega_I]\cos(2\omega_I t_d) \\ & + J_1(b_k)F[\omega, E_s(k, t_d) + 2\omega_I]\sin(2\omega_I t_d) \\ & - J_1(b_k)L[\omega, E_s(k, t_d) - 2\omega_I]\cos(2\omega_I t_d) \\ & + J_1(b_k)F[\omega, E_s(k, t_d) - 2\omega_I]\sin(2\omega_I t_d), \end{aligned} \quad (2)$$

其中, $b_k(t_d) = A_{I0}^2 f_I^2 / (8\omega_I m_k^*)$, $E_s(k, t_d) = E_c(k) + A_{I0}^2 f_I^2 / (4m_k^*)$, J_k 为 k 阶雅可比函数, $L[\omega, E]$ 与 $F[\omega, E]$ 为中心能量在 E 处的洛伦兹线形与法诺线形, $E_c(k)$ 为石墨烯的导带结构, t_d 为两束光的延时, A_{I0} 为泵浦光矢势的振幅, f_I 为泵浦光电场包络, m_k^* 为电子的等效质量, ω_I 为泵浦光中心光子能量. 方程(1)表明泵浦激光对石墨烯体系的X射线吸收光谱在共振能量 $\pm 2\omega_I$ 存在调制, 且调制信号随延时具有 $2\omega_I$ 频率的振荡, 这与前文实验中观察到的“ 2ω ”振荡及“V型”特征结构一致.

上述工作的研究内容主要聚焦于 $\gamma \sim 1$ 的作用区域,

该区域对应电子的非绝热隧穿, 阿秒瞬态吸收光谱实验主要探测的是电子在激光场驱动下电子的带内运动过程. 当 $\gamma \gg 1$ 时, 多光子效应将占主导, 此时的实验信号将主要来源于能带之间的强烈耦合. 针对该作用区域, 2016年, Mashiko课题组^[24]选取了Ga₂N体系, 实验测量了其阿秒瞬态吸收光谱. 在实验测量的光谱区域内, 吸收信号均存在强烈的 3ω 振荡, 且不同光子能量下的振荡相位相同. 基于光学布洛赫方程(Optical Bloch Equation, OBE)的模拟结果表明, 价带电子通过吸收3个红外光子到达导带, 随后到达的阿秒脉冲同时将两能带中的电子进行电离, 故实验中观测到的快速振荡信号的来源为两种电离通道之间的量子路径干涉. 2018年, Mashiko等人^[25]进一步将此研究扩展到Cr:Al₂O₃体系, 并在实验中观测到了4个不同的振荡频率, 分别为 4ω , 5ω , 6ω 与 7ω , 如图3(a)–(c)所示. 计算结果表明, 更多振荡频率的出现来源于掺杂的Cr原子提供了与Al₂O₃不同的上能级, 如图3(d)所示, 4ω 与 5ω 振荡是由于Al₂O₃价带电子与Cr能级中电子之间形成的带间极化, 而 6ω 与 7ω 的振荡源自于Al₂O₃自身价带与导带之间的带间极化. 此外, 该实验中还发现不同振荡频率之间存在数飞秒的延时差, 其物理原因是Cr提供的上能级与Al₂O₃提供的上能级对应的退相干时间不同. 上述实验中观测到的调制频率均在拍赫兹量级, 这为固体材料中拍赫兹逻辑器件的研制提供了重要的理论基础和实验依据.

综上所述, 阿秒瞬态吸收光谱可以对固体中的超

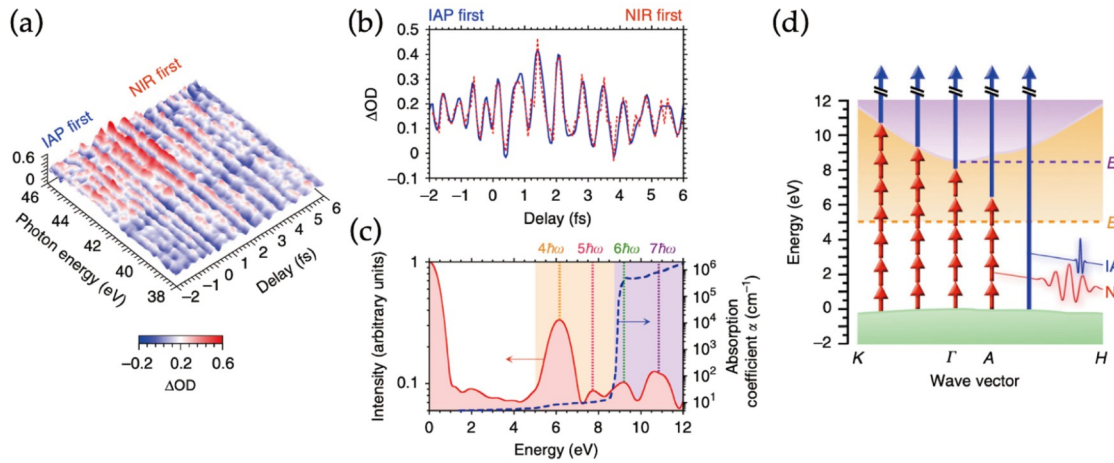


图 3 (网络版彩图) (a) Cr:Al₂O₃体系的阿秒瞬态吸收光谱. (b) Cr:Al₂O₃的 ΔOD 对所有光子能量所进行的平均结果, 其傅里叶变换表明调制信号中同时存在 4ω , 5ω , 6ω 和 7ω 这4种频率的振荡, 如图(c)所示. (d) Cr:Al₂O₃体系中量子路径干涉的示意图, 橙色区域对应Cr原子提供的上能级, 紫色区域对应Al₂O₃提供的上能级. (a)–(d)均摘自参考文献[25]

Figure 3 (Color online) (a) Attosecond transient absorption spectroscopy of the Cr:Al₂O₃. (b) The average result of ΔOD over all photon energies, Fourier transform shows the modulation signal contains oscillations with four different frequencies: 4ω , 5ω , 6ω and 7ω , as shown in (c). (d) Schematic of quantum interference in the Cr:Al₂O₃, the orange region corresponding to the upper energy levels provided by Cr atoms and the purple region corresponding to the upper energy levels provided by Al₂O₃. (a)–(d) are all taken from ref. [25].

快电子动力学过程进行精密实时测量. 此外, 针对凝聚态体系中的相变过程^[26]、电荷迁移^[27]等诸多重要问题的研究, 该技术同样具有得天独厚的优势. 随着激光

技术的不断发展, 未来阿秒瞬态吸收光谱与凝聚态物理领域的结合有望展现出长久的生命力与巨大的应用前景.

参考文献

- Gaumnitz T, Jain A, Pertot Y, et al. Streaking of 43-attosecond soft-X-ray pulses generated by a passively CEP-stable mid-infrared driver. *Opt Express*, 2017, 25: 27506–27518
- Gao J, Wu J, Lou Z, et al. High-order harmonic generation in an X-ray range from laser-induced multivalent ions of noble gas. *Optica*, 2022, 9: 1003–1008, arXiv: 2203.14066
- Bai Y, Fei F, Wang S, et al. High-harmonic generation from topological surface states. *Nat Phys*, 2021, 17: 311–315
- Heide C, Kobayashi Y, Baykusheva D R, et al. Probing topological phase transitions using high-harmonic generation. *Nat Photon*, 2022, 16: 620–624
- Alcalá J, Bhattacharya U, Biegert J, et al. High-harmonic spectroscopy of quantum phase transitions in a high- T_c superconductor. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2207766119, arXiv: 2201.09515
- Li S, Guo Z, Coffee R N, et al. Characterizing isolated attosecond pulses with angular streaking. *Opt Express*, 2018, 26: 4531–4547
- Leone S R, McCurdy C W, Burgdörfer J, et al. What will it take to observe processes in ‘real time’? *Nat Photon*, 2014, 8: 162–166
- Goulielmakis E, Loh Z H, Wirth A, et al. Real-time observation of valence electron motion. *Nature*, 2010, 466: 739–743
- Kaldun A, Blättermann A, Stooß V, et al. Observing the ultrafast buildup of a Fano resonance in the time domain. *Science*, 2016, 354: 738–741
- Severino S, Ziemann K M, Reduzzi M, et al. Attosecond core-level absorption spectroscopy reveals the electronic and nuclear dynamics of molecular ring opening. *Nat Photon*, 2024, 18: 731–737, arXiv: 2209.04330
- Baker S, Robinson J S, Haworth C A, et al. Probing proton dynamics in molecules on an attosecond time scale. *Science*, 2006, 312: 424–427
- Peng P, Mi Y, Lytova M, et al. Coherent control of ultrafast extreme ultraviolet transient absorption. *Nat Photon*, 2022, 16: 45–51
- Danylo M, Victor D, Nikolay G, et al. Decoherence and revival in attosecond charge migration driven by non-adiabatic dynamics. *Nat Phys*, 2022, 18: 1206–1213

- 14 Chini M, Zhao B, Wang H, et al. Subcycle ac Stark shift of helium excited states probed with isolated attosecond pulses. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 073601
- 15 Chini M, Wang X, Cheng Y, et al. Sub-cycle oscillations in virtual states brought to light. *Sci Rep*, 2013, 3: 1105
- 16 Ott C, Kaldun A, Raith P, et al. Lorentz meets fano in spectral line shapes: A universal phase and its laser control. *Science*, 2013, 340: 716–720, arXiv: [1301.1454](#)
- 17 Ott C, Kaldun A, Argenti L, et al. Reconstruction and control of a time-dependent two-electron wave packet. *Nature*, 2014, 516: 374–378
- 18 Matselyukh D T, Despré V, Golubev N V, et al. Decoherence and revival in attosecond charge migration driven by non-adiabatic dynamics. *Nat Phys*, 2022, 18: 1206–1213, arXiv: [2110.00357](#)
- 19 Lucchini M, Sato S A, Ludwig A, et al. Attosecond dynamical Franz-Keldysh effect in polycrystalline diamond. *Science*, 2016, 353: 916–919
- 20 Lucchini M, Sato S A, Schlaepfer F, et al. Attosecond timing of the dynamical Franz-Keldysh effect. *J Phys Photonics*, 2020, 2: 025001
- 21 Kruchinin S Y, Krausz F, Yakovlev V S. Strong-field phenomena in periodic systems. *Rev Mod Phys*, 2018, 90: 021002, arXiv: [1712.05685](#)
- 22 Schlaepfer F, Lucchini M, Sato S A, et al. Attosecond optical-field-enhanced carrier injection into the GaAs conduction band. *Nat Phys*, 2018, 14: 560–564
- 23 Dong F, Liu J. Fishbone resonance structure in the attosecond transient absorption spectrum of graphene. *Phys Rev A*, 2022, 106: 063107, arXiv: [2204.06262](#)
- 24 Mashiko H, Oguri K, Yamaguchi T, et al. Petahertz optical drive with wide-bandgap semiconductor. *Nat Phys*, 2016, 12: 741–745
- 25 Mashiko H, Chisuga Y, Katayama I, et al. Multi-petahertz electron interference in Cr:Al₂O₃ solid-state material. *Nat Commun*, 2018, 9: 1468
- 26 Jager M F, Ott C, Kraus P M, et al. Tracking the insulator-to-metal phase transition in VO₂ with few-femtosecond extreme UV transient absorption spectroscopy. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 9558–9563
- 27 Attar A R, Chang H T, Britz A, et al. Simultaneous observation of carrier-specific redistribution and coherent lattice dynamics in 2H-MoTe₂ with femtosecond core-level spectroscopy. *ACS Nano*, 2020, 14: 15829–15840

Sub-cycle dynamics in the attosecond transient absorption spectroscopy of solid

BAI ChunYuan^{1,2}, JIANG JiaMing^{1,2*}, DONG FuLong³ & PENG Peng^{1,2*}

¹ Center for Transformative Science, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China;

² School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China;

³ College of Physical Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

*Corresponding authors (JIANG JiaMing, email: jiangjm@shanghaitech.edu.cn; PENG Peng, email: pengpeng@shanghaitech.edu.cn)

As a cutting-edge spectral analysis method, attosecond transient absorption spectroscopy is gradually transitioning from simple atomic and molecular systems to complex condensed matter systems. According to the Keldysh parameter, this article classifies several representative works that use this technology to study ultrafast electron dynamics in solids, aiming to provide researchers with an overview of the technology and a reference for future development directions.

attosecond transient absorption spectroscopy, dynamical Franz-Keldysh effect, quantum interference

PACS: 78.40.Fy, 78.66.Db, 42.50.Ct, 78.20.Bh

doi: [10.1360/SSPMA-2024-0358](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0358)