

## 空气中飞秒激光成丝的强场分子动力学研究进展

王佳辰<sup>1,2</sup>, 郭兰军<sup>1</sup>, 张楠<sup>1,2</sup>, 张智<sup>1,3</sup>, 林列<sup>1,3</sup>, 孙陆<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>南开大学现代光学研究所, 天津 300350;<sup>2</sup>天津市微尺度光学信息技术科学重点实验室, 天津 300350;<sup>3</sup>天津市光电传感器与传感网络重点实验室, 天津 300350

**摘要** 高强度的飞秒激光在非线性质成丝过程中会产生一系列非线性效应,如强场电离、转动拉曼、高次谐波、激射等,这些非线性效应与强场下分子的复杂运动有关。研究强场作用下的分子动力学问题将有助于更好地理解飞秒激光成丝过程中非线性效应背后的物理机制。综述了近年来飞秒激光在空气中成丝时主要分子动力学特性的研究进展,包括分子准直、分子电离、电子-离子复合以及分子能级的粒子数布居。最后对强场与分子相互作用研究所面临的机遇以及挑战进行了展望。

**关键词** 非线性光学; 飞秒激光成丝; 强激光场; 分子准直; 强场电离; 光丝诱导荧光

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230474

## 1 引言

1985年,啁啾脉冲放大(CPA)技术<sup>[1]</sup>的出现解决了能量提升过程中过高聚焦峰值功率损坏光学器件的问题,把飞秒激光技术推向一个新的发展阶段。激光器的输出功率越高,激光在介质中传播的非线性效应也愈明显。当高功率的飞秒激光在介质中传播时,各种线性和非线性作用会产生自引导传输的物理现象。强飞秒激光在空气中传输时,激光光束不但没有发散,还会克服自然衍射,在到达一定距离后会聚,聚集的光束会聚到一个通道中,使其内部的介质产生电离,从而形成一条等离子体通道<sup>[2-6]</sup>,即光丝,其直径约为100 μm,内部激光强度可以达到10<sup>13</sup> W/cm<sup>2</sup>,这种现象被称为空气中飞秒激光的成丝现象。

在光丝的传输过程中,由于光丝内部的激光强度和分子内部的库仑场强度可比拟,微扰理论已经不能用于分析其相互作用。此时,强激光场与分子相互作用会产生一系列非线性现象,例如无规则旋转的气体分子在强场下会排列整齐,并且形成转动波包<sup>[7-8]</sup>;氢分子在强场作用下解离成氢原子和氢离子<sup>[9]</sup>;非活性分子(如氮)在强场作用下可以发生多光子电离或隧穿电离<sup>[10]</sup>等。

这些新奇的现象不仅为研究复杂分子运动和能级提供了一条新的科学途径,而且具有广阔的应用前景。例如,光丝诱导荧光能够用于大气遥感<sup>[11-12]</sup>,激光与分子相互作用产生的高次谐波可以用来获得高强度紫外

线和阿秒激光<sup>[13]</sup>,空气中超快激光成丝能够产生频谱范围宽和强度高的THz脉冲<sup>[14-15]</sup>,飞秒激光与空气分子发生强场电离,产生的冷等离子体可以用于“人工降雨”<sup>[16]</sup>、“引雷”<sup>[17]</sup>等。上述光丝的应用依赖于其与传输介质中的分子的相互作用,强场下的分子动力学问题成为当前的一个研究热点。

本文综述了空气中飞秒激光成丝的强场分子动力学的主要研究进展,包括分子准直、分子强场电离、电子-离子复合、分子能级的粒子数布居。最后对强场与分子相互作用研究所面临的机遇以及挑战进行了展望。

## 2 飞秒激光成丝现象简介

自科研人员1964年首次发现激光成丝现象以来,飞秒激光技术经过若干年的发展,目前可以实现数千米的远程成丝距离<sup>[18-20]</sup>。激光成丝过程涉及到许多非线性效应,例如自聚焦、自散射和自陡峭<sup>[21-24]</sup>等,但起主要作用的是克尔自聚焦效应和等离子体散焦效应。克尔自聚焦效应是指激光在传输过程中,中心的非线性折射率大于周边非线性折射率,从而出现一种类似于凸透镜波前调制的聚焦现象。在光束的传播方向上,自聚焦效应使激光强度增大,当激光强度高于电离阈值时,会在中心产生低密度的等离子体,从而使中心折射率减小,出现一种类似于凹透镜波前调制的发散现象,该现象被称为等离子体的散焦效应。因此激光成丝现象可以解释为高功率激光在介质中传播时两

收稿日期: 2023-02-01; 修回日期: 2023-02-27; 录用日期: 2023-03-13; 网络首发日期: 2023-03-23

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0504400)、国家自然科学基金(12204251)

通信作者: \*lusun@nankai.edu.cn

个效应的竞争结果,即克尔自聚焦效应和等离子体散焦效应,当两者达到动态平衡时,便在介质中形成细长的等离子体通道<sup>[25-26]</sup>,即光丝。

目前研究人员有三种比较成熟的模型对激光成丝过程进行解释,分别是自引导模型<sup>[27-28]</sup>、移动焦点模型<sup>[29-30]</sup>和空间动态补偿模型<sup>[31-33]</sup>。自引导模型认为激光成丝是克尔自聚焦效应、等离子体散焦效应和衍射效应三者动态平衡造成的,该模型适用于研究超快激光在空气中的成丝传输问题。移动焦点模型认为激光脉冲可被看作由众多连续的时间小切片组成,对应于不同脉冲切片的自聚焦导致了光丝的形成,该模型可以用来解释很多纳秒激光脉冲的实验结果,但缺少了对等离子体形成的自波导现象的考虑,因此具有一定局限性。空间动态补偿模型是在上述模型基础上提出的,它认为成丝过程是聚焦、散焦、再聚焦的循环过程,直至脉冲功率不能再引起自聚焦为止,利用此模型可以解释激光光束不受瑞利距离限制的原因,其模型如图 1 所示。

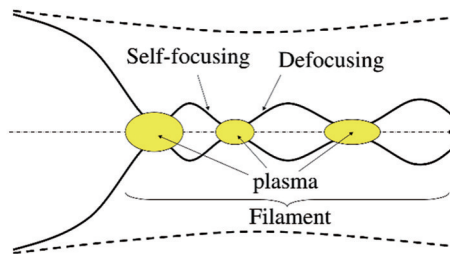


图 1 动态补偿模型示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 1 Schematic of dynamic compensation model<sup>[34]</sup>

### 3 光丝中强场分子动力学研究进展

#### 3.1 分子准直

当飞秒激光在空气中成丝时,由于光强钳制效应,其内部光强维持在一个相对恒定的数值( $\sim 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ )下。而空气分子在强场作用之下,往往会出现分子准直的现象,这将影响分子的几何结构和取向。分子的几何结构和取向是影响物质与外界相互作用的一个重要因素。1966年,Brooks等<sup>[35-36]</sup>研究发现碘甲烷分子和钾原子的化学反应概率与其碰撞方向有关。除此之外,1992年Normand等<sup>[37]</sup>研究发现CO分子的电离概率也依赖于其分子的方向排布。所以分子准直的研究对调控物质化学反应过程以及分子强场电离都具有重要的意义。

分子准直是指分子在强激光场的作用下,极化效应使其内部产生诱导偶极矩,而光场又与诱导偶极矩相互作用,使分子轴沿光场偏振方向准直。根据激光脉冲宽度与分子转动周期的关系,分子准直可以分为绝热和非绝热分子准直。当强激光的脉冲宽度远小于分子转动周期时,此时会形成一个转动波包,使分子出现周期性准直的现象,即非绝热准直。Torres

等<sup>[38]</sup>比较了 $\text{N}_2$ 分子在50 K温度下的绝热准直和非绝热准直,如图 2 所示。其中, $\text{N}_2$ 分子的转动周期为8.38 ps,准直程度用 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 来表示, $\theta$ 表示分子轴与激光偏振方向的夹角。图 2(a)所用的激光脉冲宽度为50 fs,整个过程是非绝热准直过程,激光相当于“踢”了分子一下,在激光作用结束后分子会重复周期性准直,故也称自由场准直。图 2(c)所用激光脉冲宽度为50 ps,整个过程是绝热准直过程,分子的准直程度与激光的强度同步变化。图 2(b)所用激光脉冲宽度为1 ps,整个过程处于绝热和非绝热准直过程之间,体现出两种准直的特点,但激光作用结束后的周期性准直程度较弱。

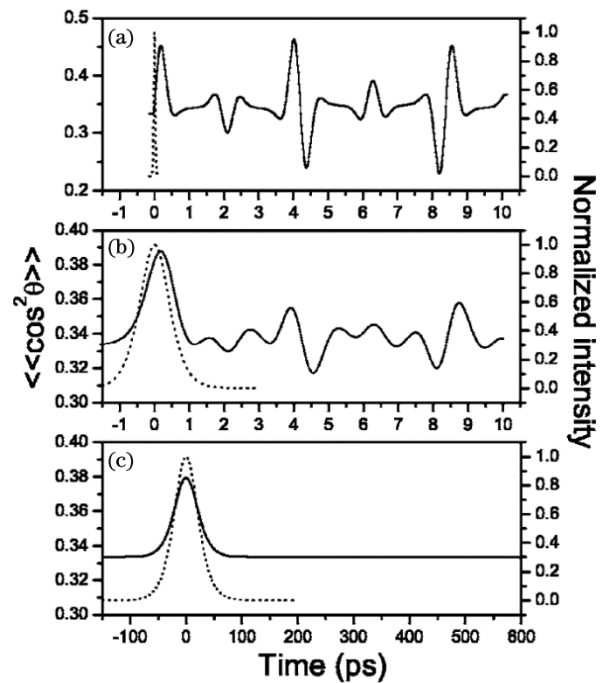


图 2 50 K 温度下不同脉冲宽度( $\tau$ )和峰值强度( $I_0$ )下 $\text{N}_2$ 分子中准直程度的时间演化规律<sup>[38]</sup>。(a)  $\tau = 50 \text{ fs}$ ,  $I_0 = 2.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ; (b)  $\tau = 1 \text{ ps}$ ,  $I_0 = 2.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ; (c)  $\tau = 50 \text{ ps}$ ,  $I_0 = 2.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$

Fig. 2 Time evolution of degree of alignment in  $\text{N}_2$  at 50 K with different pulse durations and peak intensities<sup>[38]</sup>. (a)  $\tau = 50 \text{ fs}$ ,  $I_0 = 2.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ; (b)  $\tau = 1 \text{ ps}$ ,  $I_0 = 2.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ; (c)  $\tau = 50 \text{ ps}$ ,  $I_0 = 2.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$

对于在空气中传输的强飞秒激光来说,只有当其入射功率超过空气的阈值功率时,入射激光才有可能出现自聚焦现象。Liu等<sup>[39]</sup>通过测量聚焦的飞秒激光焦点的移动距离,直接确定了其在空气中自聚焦的阈值功率,当飞秒脉冲持续时间从42 fs增加到200 fs(啁啾)时,空气的阈值功率从10 GW变为5 GW,而在飞秒脉冲持续时间大于200 fs的情况下,空气的阈值功率几乎是5 GW的常数。在上述实验中,研究人员使用了峰值强度为 $2.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 的强飞秒激光,其强度已超过了空气的阈值功率,即满足了成丝的条件。

本文综述的大部分实验所用激光强度均满足成丝条件,故在其余相关实验中不再赘述。

相比于绝热准直,非绝热准直可以避免外场条件对化学物理反应产生影响,因此人们一直在探究非绝热准直的办法。非绝热准直的理论最早由 Seideman<sup>[40-41]</sup> 提出,后 Ortigoso 等<sup>[42]</sup> 在 1999 年论证了其可行性。2001 年, Vrakking 团队首次实现了皮秒激光对碘分子的非绝热准直,在实验上论证了非绝热准直的可行性<sup>[43]</sup>。而在此后的工作中,如何提高非绝热准直程度成为了科研人员的研究重点。

提高分子的准直程度有两个优化方向:一是优化激光场,二是优化分子的初始状态。提高激光强度可以使准直程度提高,但过高的激光强度会使分子发生强场电离,因此不能一味地提高激光强度。目前优化激光场的方法主要是使用脉冲串<sup>[44]</sup>和整形脉冲。Leibsch 等<sup>[45]</sup>首次提出了用一系列脉冲串代替一个脉冲以提高非绝热准直程度的理论。Bisgaard 研究团队通过改变两个脉冲的时间间隔,提高了碘苯分子的非绝热准直程度<sup>[46]</sup>。Cryan 等<sup>[47]</sup>利用嵌套干涉仪产生的 8 个等间距的脉冲实现了室温下氮气分子的高水准的非绝热准直。Hertz 研究团队利用相位调制后的飞秒脉冲及自设计的遗传算法实现了 O<sub>2</sub> 分子在 60 K 温度下的非绝热准直的优化<sup>[48]</sup>。后来,该团队还分析了温度和能量对非绝热准直优化的影响<sup>[49]</sup>,如图 3 所示。图 3 给出了在 60 K 温度时不同激光峰值强度下的 O<sub>2</sub> 分子非绝热准直程度,可以看出,当激光峰值强度达到 200 TW/cm<sup>2</sup> 时,分子准直程度达到饱和。因此,该团

队推断出一个通过脉冲整形技术优化分子准直程度的一般准则,即选择合适的激光能量和实验温度,使非绝热准直程度可以达到饱和。

对于通过优化分子的初始状态来提高分子准直程度这一方法,科研人员较早主要是通过通过对分子进行冷却,降低其转动温度,从而达到比室温条件下更高的分子准直程度。后随着科技进步,目前科研人员主要是通过静电装置对分子的转动状态进行选择,从而优化分子的初始状态,如四极静电装置、六极静电装置、双极散射静电装置等。Ghafur 等<sup>[50-51]</sup>先通过六极静电装置对分子进行选态,然后再利用飞秒脉冲整形技术实现了对 NO 分子准直程度高达 0.82 的非绝热准直。Nielsen 等<sup>[52]</sup>先通过双极散射静电装置选出处于基态的分子,再利用飞秒脉冲实现了最大准直程度为 0.84 的氧碳硫分子非绝热准直。近期,已有研究团队通过选态及双脉冲的实验方法,成功将氧碳硫分子最大准直程度提高到 0.94<sup>[53]</sup>。该团队首先使氧碳硫分子在氦气中发生超声膨胀,从而得到冷分子束;再利用若干仪器对分子团的状态进行选择,同时再将 800 nm 的激光 [脉冲能量为 30 mJ,半峰全宽(FWHM)为 35 fs]分为两部分,其中一部分用于泵浦高能可调谐光学参量放大器,另一部分用于强激光诱导的分子准直,即生成分子转动波包;然后利用马赫-曾德尔干涉仪将用于诱导分子准直的强激光束分为两路,不断调控两路光束之间的延迟,最终在两路光束延迟为 (38.1 ± 0.1) ps 时实现了氧碳硫分子的最大准直程度。

随着分子准直技术的不断发展,人们开始关注更为复杂的分子准直问题,例如分子的取向和三维准直。对于两端原子不同的线性分子来说,分子的取向需要考虑两端各自的方向,目前科研人员主要是利用脉冲的共振激发控制两端的方向。而三维准直需要将分子轴排列到特定的空间结构上,单一的线偏振光无法满足,因此需要更为复杂的飞秒激光脉冲进行控制<sup>[54-55]</sup>。

除此以外,如何探测非绝热准直中分子转动波包的演化过程也是当下的研究热点。在强激光脉冲和分子相互作用期间,非共振脉冲的拉曼激发产生了分子转动波包,当强激光脉冲消失后,分子转动波包的无场演化导致分子产生周期性恢复的现象。由于分子转动波包是离散量子转动态的广义相干叠加,每个量子转动态都有其转动量子数确定的特定角动量,因此对离散量子转动态分布演化的观察是困难的。2014 年, Zeng 等<sup>[56]</sup>利用空气激光光谱成功实时观测到分子转动波包的演化过程。在该实验中,他们利用飞秒激光 (重复频率为 1 kHz,波长为 800 nm,FWHM 为 40 fs) 对 391 nm 氮发射光谱的 P 分支和 R 分支进行了探测,如图 4(a)所示。在 P 分支中,由于光谱仪的分辨率有限且这些谱线的间距都非常小,这些谱线合并成一个峰值,因此 P 分支中的辐射谱线不能提供有用的信息来区分具有不同转动量子数的单个转动量子态的贡

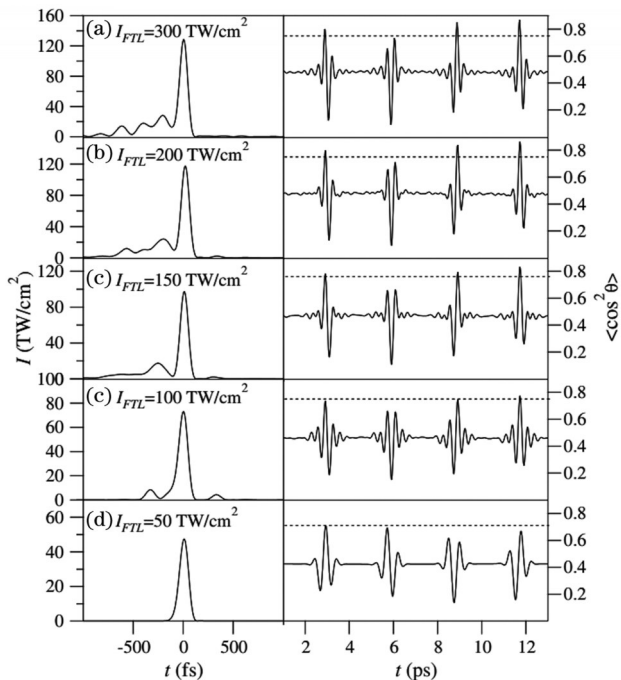


图 3 60 K 时不同峰值强度的傅里叶变换极限脉冲对 O<sub>2</sub> 分子的准直优化<sup>[49]</sup>

Fig. 3 Optimization of alignment of O<sub>2</sub> at 60 K by Fourier transform limited pulses with different peak intensities<sup>[49]</sup>

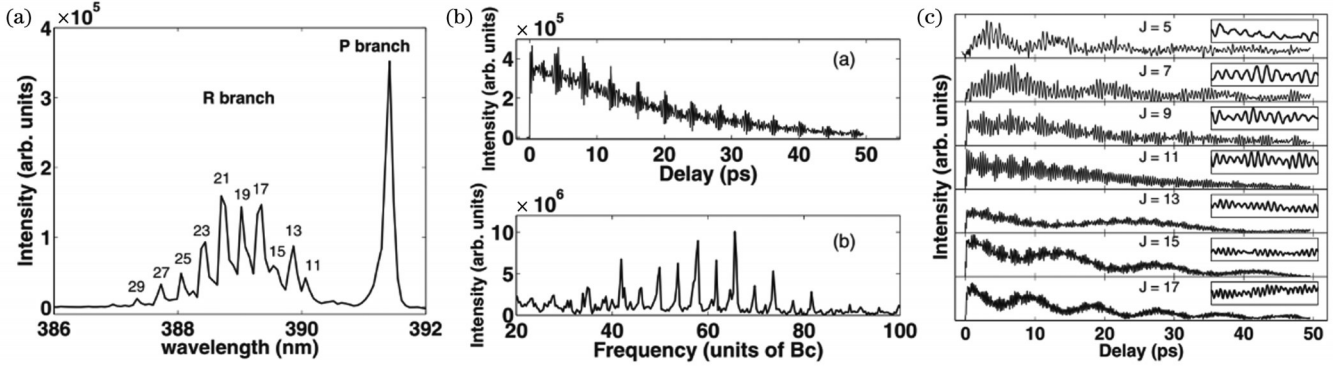


图4 利用空气激光光谱实时探测分子转动波包演化过程<sup>[56]</sup>。(a)391 nm氮激光发射的典型光谱;(b)P分支带的总发射强度作为泵浦脉冲和探测脉冲之间时间延迟的函数及其傅里叶变换;(c)R分支线的信号强度作为泵浦脉冲和探测脉冲之间时间延迟的函数,其中插图显示了时间延迟在5~10 ps窗口中的详细信息

Fig. 4 Detecting evolution process of molecular rotational wave packet in real time by air laser spectroscopy<sup>[56]</sup>. (a) Typical spectrum of 391 nm nitrogen laser emission; (b) total emission intensity of P-branch band versus time delay between pump pulse and detection pulse and its Fourier transform; (c) signal intensities of R-branch lines versus time delay between pump pulse and detection pulse with details for time delay in 5–10 ps window shown in inset

献,只能通过对P分支的辐射强度随泵浦和探测脉冲之间时间延迟变化的函数进行傅里叶变换来获得量子转动状态的分布,如图4(b)所示。而在R分支中,来自不同转动量子数( $J$ )的谱线可以很好地分辨,因此R分支带可以作为探测脉冲研究转动状态分布的实时动态,如图4(c)所示,可以看出R分支信号快速振荡的周期随转动量子数的增加而减小。转动量子数为 $J$ 和 $J+2$ 的状态的耦合对转动量子数为 $J$ 的状态的粒子数进行了时间调制,该结果引起了R分支信号的快速振荡。两种转动态的耦合是由400 nm探测脉冲的共振拉曼过程实现的。首先,处于激发态 $B^2 \sum_u^+ |J+2\rangle$ 的分子离子通过400 nm探测脉冲引起的受激辐射衰减至基态 $X^2 \sum_g^+ |J+1\rangle$ ,然后处于基态 $X^2 \sum_g^+ |J+1\rangle$ 的分子离子从探测脉冲中吸收光子激发到 $B^2 \sum_u^+ |J\rangle$ 。在这个相干过程中, $B^2 \sum_u^+ |J+2\rangle$ 的相位转移到 $B^2 \sum_u^+ |J\rangle$ 。于是在强激光场泵浦下 $B^2 \sum_u^+ |J\rangle$ 和上述共振拉曼过程产生的 $B^2 \sum_u^+ |J\rangle$ 共同作用,产生了 $B^2 \sum_u^+ |J\rangle$ 中的量子拍现象。这类似于双脉冲准直过程,其中两个脉冲之间变化的时间延迟可以使不同转动量子数状态的粒子数发生调制。

强飞秒激光在空气中成丝会使空气分子产生分子准直的现象,同时,分子准直现象又可以通过改变空气的非线性折射率反过来对强飞秒激光成丝的特性进行调控。华东师范大学的研究者在此方面开展了大量的工作,其调控的主要思想:先用一束飞秒泵浦脉冲产生分子转动波包;再在分子准直周期性恢复期间再入射一束强探测飞秒脉冲,并使该飞秒脉冲可以在空气中成丝;然后调节两束飞秒脉冲之间的时间延迟,使探测脉冲出现交叉相位调制(XPM)效应。由于强飞秒激光在成丝过程中对交叉相位调制十分敏感,科研人

员便可实现对成丝特性的调控<sup>[57]</sup>。基于上述方法,Cai等<sup>[58]</sup>使用钛蓝宝石激光系统(重复频率为1 kHz,波长为800 nm,FWHM为35 fs)产生一束泵浦脉冲和一束探测脉冲,其中,泵浦脉冲用于使空气分子发生非绝热准直,当分子取向平行于探测脉冲偏振方向或垂直于探测脉冲偏振方向时,分子准直诱导空气折射率增大或减小,通过调节探测脉冲在非绝热准直周期性恢复过程中的位置,可以实现不同程度的光丝延长。同时,Cai等<sup>[59]</sup>还发现,准直分子可以用于控制成丝过程中产生的超连续谱,平行准直的分子对折射率的空间调制所产生的额外交叉聚焦效应主导了超连续谱的紫外扩展。

除此以外,空气中飞秒激光成丝时还存在着一种分子离子电离后的准直现象。有实验研究显示,多原子分子在发生强场电离和库仑爆炸后,其离子碎片的产量在强激光偏振方向上最大,在垂直于偏振方向上最小<sup>[60]</sup>。目前有两种准直机制可以解释这一现象:一种是动力学准直理论,该理论认为强激光场诱导分子内部产生偶极矩,分子因偶极矩的存在会受到一个转动转矩的作用,从而分子轴在电离或解离前就转到强激光偏振的方向上<sup>[61]</sup>;另一种是几何准直理论,该理论认为分子的电离率依赖于分子轴与强激光场偏振方向的夹角,所以分子轴与强激光偏振方向平行的分子优先电离或解离<sup>[62]</sup>。对于动力学准直来说,不同的分子其动力学准直过程也存在差异。Chen等<sup>[63]</sup>通过实验证明了对于轻分子,如 $H_2$ 、 $N_2$ 和 $CO_2$ ,动力学准直过程主要发生在电离或解离之前,而对于重分子,如 $Br_2$ 、 $I_2$ 和 $CS_2$ ,在电离后会经历更强的准直作用。事实上,当光丝与分子相互作用时,动力学准直和几何准直都会导致离子碎片形成各向异性角分布,但确定哪种机制起主导作用是非常必要的。

### 3.2 分子强场电离

强激光场分子电离是指分子中的电子在强场的作用下摆脱原子核库仑势的束缚而被激发到连续态的物理过程,它是飞秒激光成丝过程中的物理基础。根据激光强度的不同,在单电子近似(SAE)的条件下,可以将电离机制划分为:1)多光子电离(MPI);2)隧穿电离(TI);3)越垒电离(OTBI)。1965年,Keldysh<sup>[64]</sup>给出了一个系数作为区分多光子电离和隧穿电离的标准,该系数被称为Keldysh系数。Keldysh系数( $\gamma$ )定义为电子穿过整个势垒的时间与强激光场的单个周期时间之比,表达式为

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}, \quad (1)$$

式中: $I_p$ 表示电离能; $U_p$ 表示有质动力势能且 $U_p = E^2/4\omega^2$ ,其中 $E$ 和 $\omega$ 分别表示电场的峰值幅度和入射激光的角频率。当激光强度比较小且 $\gamma > 1$ 时,束缚态电子主要通过吸收多个光子的方式发生电离,即以多光子电离为主。多光子电离机制可以通过最低阶的微扰理论<sup>[65]</sup>(LOPT)进行解释。若激光强度足够大,原子势会产生形变,形成势垒。由于量子隧穿效应,电子以一定概率直接隧穿势垒发生电离,该过程就称为隧穿电离。当激光强度持续增大,原子势产生的形变也越大,形成的势垒高度就可能低于基态电子的电离能,此时电子可以轻易从束缚态变为连续态,从而发生电离,该电离机制称为越垒电离。当 $\gamma < 1$ 时,电子电离主要以隧穿电离为主,当 $\gamma \ll 1$ 时,电子的主要电离过程就从隧穿电离变为越垒电离。特别地,若 $\gamma \approx 1$ ,此时多光子电离和隧穿电离都对分子电离过程产生贡献。图5给出了三种不同单电子电离机制及其对应激

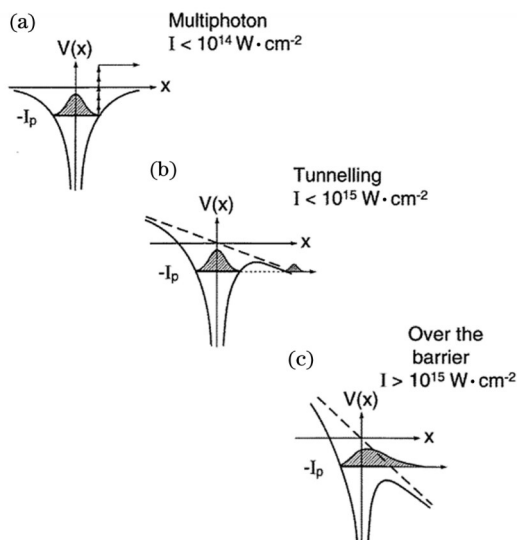


图5 三种不同的单电子电离机制<sup>[66]</sup>。(a)多光子电离;(b)隧穿电离;(c)越垒电离

Fig. 5 Three different single electron ionization mechanisms<sup>[66]</sup>. (a) Multiphoton ionization; (b) tunneling ionization; (c) over-barrier ionization

光场强度条件的示意图。

对于双电离过程,若电子之间的关联作用比较小,则可以用单电子近似思想进行解释和计算。次序双电离(SDI)理论认为两个电子之间的关联很小,因此可以认为原子中的两个电子在强激光场的作用下按照顺序依次电离,两次电离过程互不影响。但随着实验研究的不断进行,人们发现次序双电离的实验现象和理论存在出入。Pfeiffer等<sup>[67]</sup>在实验中得到了与次序双电离模型中电子动量分布不同的实验结果,如图6(a)所示。其中,一三象限表示平行入射电子的动量分布,二四象限表示反平行入射电子的动量分布,可以看到反平行入射的电子动量分布更广,而在次序双电离模型中,每个象限的动量分布应该是一致的,因此该团队认为这体现出了次序双电离的电子关联性。Fleischer课题组也发现了次序双电离的电子角分布不满足理论中的独立性的实验现象<sup>[68-69]</sup>。但在2017年,Zhou等<sup>[70]</sup>理论解释了Pfeiffer课题组的实验结果,认为这是椭圆偏振激光脉冲在次序双电离中的亚循环性质导致的,并不能作为验证次序双电离的电子关联性的证据。因此,次序双电离中的电子是否关联还需要研究人员进一步探索研究。

与次序双电离相对应的过程是非次序双电离(NSDI),Walker等<sup>[71]</sup>在激光和氦原子的相互作用实验中观测到了这一电离过程,如图6(b)所示。其中, $\text{He}^+$ 离子的产量随激光强度的变化与用单电子近似计算的结果一致,而 $\text{He}^{2+}$ 离子的产量在激光强度为 $2 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 时远大于用单电子近似计算的结果,但当激光强度高于 $5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 时,产量又与单电子近似计算的结果相吻合。因此,在惰性气体的二价离子产量随激光强度变化的曲线中可以观察到“knee”结构,该结构是非次序双电离的典型特征。

目前,科研人员认为有三个模型可以解释非次序双电离过程,分别是shake-off模型<sup>[73-74]</sup>、collective tunneling模型<sup>[75]</sup>、重碰模型<sup>[76-77]</sup>。经过一系列理论与实验分析<sup>[78-80]</sup>,重碰模型所包含的机制被认为是非次序电离的主要机制。重碰模型也称为“三步模型”,图6(c)展示了这一模型所包含的三个过程:首先,第一个电子通过隧穿电离成为自由电子;然后,自由电子在强激光场的作用下先加速离开原子核,但由于强激光场的周期性振荡,当强激光场发生相位转换后,自由电子又被拉回母离子附近;最后,刚刚被拉回母离子附近的电子与母离子发生碰撞,激发出的能量使第二个电子摆脱束缚态,从而发生电离。

同时,强激光场的偏振特性对非次序双电离过程的影响也是研究人员们关注的问题。一直以来,人们认为线偏振光可以有效地实现电离电子的回核重碰,但关于圆偏振光的驱动作用尚不清晰。2017年,Chen等<sup>[81]</sup>利用标度定律确认了圆偏振光对电子重碰的驱动作用,如图7所示。他们以激发Mg原子发生非次序双

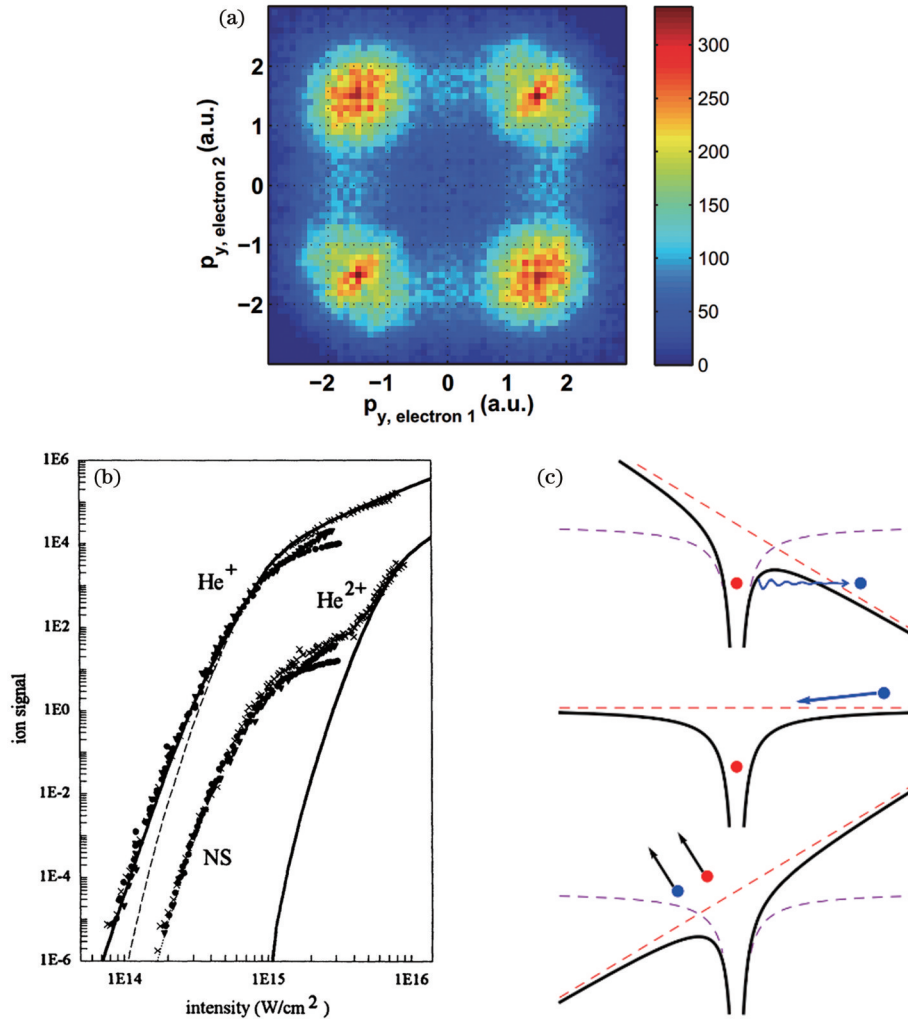


图 6 双电离过程的实验结果及理论模型。(a)次序双电离电子动量分布图<sup>[67]</sup>;(b)在脉冲宽度为 100 fs、波长为 800 nm 的激光作用下 He 离子的产量曲线,实线是理论结果,虚线是实验结果<sup>[71]</sup>;(c)三步模型示意图<sup>[72]</sup>

Fig. 6 Experimental results and theoretical model of double ionization process. (a) Electron momentum distribution of sequential double ionization<sup>[67]</sup>; (b) He ion yields under action of laser with pulse width of 100 fs and wavelength of 780 nm in which solid line is theoretical result and dotted line is experimental result<sup>[71]</sup>; (c) schematic of three-step model<sup>[72]</sup>

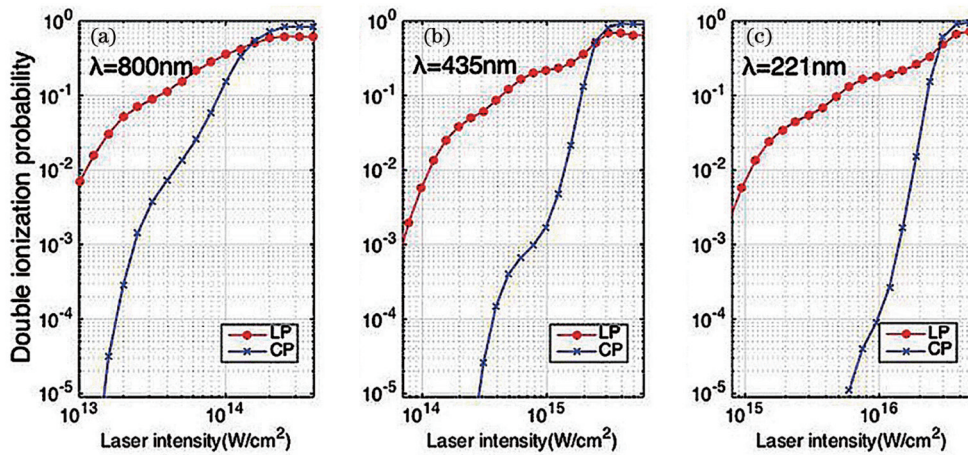


图 7 线偏振光和圆偏振光驱动双电离概率随激光强度的变化曲线<sup>[81]</sup>。(a)Mg 原子;(b)Ar 原子;(c)He 原子

Fig. 7 Double ionization probability versus laser intensity driven by linear polarized light and circular polarized light<sup>[81]</sup>.(a) Mg atom; (b) Ar atom; (c) He atom

电离的圆偏振激光光强和频率为标准,利用标度定律,将其转换到激发 Ar 原子和 He 原子的圆偏振激光光强

及频率,最终得到了 Ar 原子和 He 原子二阶离子的产量随激光强度变化的“knee”结构曲线,即实现了 Ar 原

子和 He 原子在圆偏振强激光场下的非次序双电离。除此以外,研究团队通过对反旋双色圆偏振光的振幅比和螺旋性进行调节,实现了对非次序双电离的离子产额优化<sup>[82-83]</sup>。近期,Huang 等<sup>[84]</sup>通过对同旋双色圆偏振强激光的两个脉冲相对强度进行调节,得到了 Ar 原子二阶离子的产量随激光强度变化的“knee”结构曲线,这为强激光驱动原子非次序双电离提供了新的方法。

描述强激光场与原子分子相互作用的理论体系可以分为三大类:全经典理论体系、半经典理论体系和全量子理论体系。半经典理论体系的描述相对更简洁直观,但该体系无法描述粒子的量子行为。全量子理论体系可以精确地描述粒子与强激光场相互作用的各种行为,但计算复杂且量大,因此目前并不能推广应用。而半经典理论体系同时兼顾两者优点,虽然不能解释某些量子光学现象背后的机制,但可以准确解释大部分的物理学问题,因此得到了广泛的应用。目前用来描述电子电离的半经典理论模型主要是 ADK 模型。ADK 模型<sup>[85]</sup>是由 Ammosov、Delone 和 Krainov 共同推导得出的,其仅需要激光强度和原子束缚能作为输入参数,就可以计算任意原子的隧穿电离速率。后来 Tong 等<sup>[86]</sup>和 Kjeldsen 等<sup>[87]</sup>将 ADK 模型推广到分子理论体系中,得到了分子隧穿电离理论体系(MO-ADK)。但 MO-ADK 是建立在单电子近似条件下的,因此并不适用于复杂的多电子情况。不过近些年,研究学者在 MO-ADK 的理论体系上又推出了半解析的隧穿电离理论(CS-ADK)<sup>[88-89]</sup>,该理论对多电子效应的描述要优于 MO-ADK,为研究复杂系统的多电子隧穿电离效应提供了可能。

强场近似理论(SFA)是另一个得到广泛应用的电离理论模型,其最早由 Keldysh<sup>[64]</sup>,Faisal<sup>[90]</sup>和 Reiss<sup>[91]</sup>提出,故也被称为 KFR 理论。该理论在描述强激光场与物质相互作用时,认为电子只有基态和连续态两个状态,且当电子在基态时仅考虑库仑场作用,而当电子

在连续态时忽略库仑场作用。KFR 理论最早被用于计算原子的电离率及电子动量角分布,但该理论与分子波函数的结合也可以直接用于分子体系。KFR 理论中电子电离有两种尺度,一是长度尺度,二是速度尺度。两种尺度在强场近似中是完全不同的,在一些问题中利用不同的尺度会产生矛盾的结果<sup>[92]</sup>,哪种尺度更适用于 KFR 理论目前还没有一个定论。

从头计算的方法是电离研究中又一重要的方法。该方法主要是通过数值求解含时薛定谔方程(TDSE)来研究电离过程。对于单电子体系来说,一维和二维的 TDSE 求解已取得一定的进展,目前椭圆坐标系已成为求解氢分子 TDSE 问题的标准坐标系<sup>[93-95]</sup>。但三维 TDSE 的求解由于计算量大,目前相关的工作不多。对于多电子体系来说,单电子近似条件下的 TDSE 求解结果与许多实验结果存在分歧,因此人们提出了几种多电子近似的方法。目前常用的方法主要有含时密度泛函理论(TDDFT)、多组态含时 Hartree-Fock (MCTDHF)方法。TDDFT 理论的思想方法是利用含时的电子密度代替含时的电子波函数,从而简化问题。但目前该方法存在两个难点,一是构造交换关联(XC)势,二是构造物理量的泛函形式。而 MCTDHF 方法则是将电子波函数用多个 Slater 行列式展开,其组态空间包含了所有可能的激发态,随着组态数的增加,结果也越精确。但当电子数增多时,其计算量也呈指数增长,这在一定程度上限制了该方法的发展。

目前,描述电子电离过程的模型和计算方法有很多种,但每种方法都不能完全准确地描述所有电子电离的过程,而且也存在一些实验现象与理论模型计算结果不相符的情况。例如,对于利用准直技术测量依赖于分子轴角度的分子电离角分布实验,Litvinyuk 等<sup>[96]</sup>首次实现了氮气分子在强激光场作用下隧穿电离角分布的测量,Pavičić 等<sup>[97]</sup>利用强飞秒激光测量了氮气和氧气分子的电离角分布,如图 8(a)所示,并发现电离角分布与分子轨道的结构有一定的关系。但

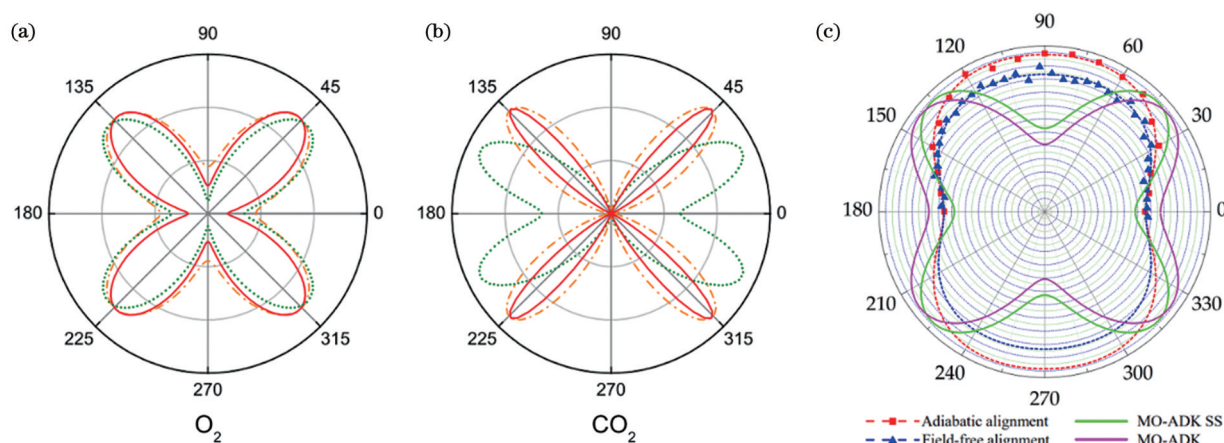


图 8 三种分子的电离角分布。(a)氧气分子的电离角分布<sup>[97]</sup>; (b)二氧化碳分子的电离角分布<sup>[97]</sup>; (c)氧碳硫(OCS)分子的电离角分布<sup>[98]</sup>  
Fig. 8 Ionization angular distributions of three molecules. (a) Ionization angle distribution of oxygen molecule<sup>[97]</sup>; (b) ionization angular distribution of carbon dioxide molecule<sup>[97]</sup>; (c) ionization angular distribution of oxygen carbon sulfur (OCS) molecule<sup>[98]</sup>

Pavičić 等<sup>[97]</sup>测得的二氧化碳分子和 Hansen 等<sup>[98]</sup>测得的氧碳硫分子的电离角分布与用 ADK 模型计算的电离角分布结果有所出入,其对比如图 8(b)、(c)所示。Pavičić 等<sup>[97]</sup>发现实验测得的二氧化碳分子的最大电离率对应的电离角分布在  $46^\circ$  附近,而 ADK 模型计算出的最大电离率对应的电离角分布在  $25^\circ$  附近。Hansen 等<sup>[98]</sup>实验测得的氧碳硫分子的最大电离率对应的电离角分布在  $90^\circ$  附近,而利用 ADK 模型计算出的最大电离率对应的电离角分布在  $40^\circ$  附近。因此寻求一个可以完全准确描述电子电离过程的模型仍是当下的研究热点。

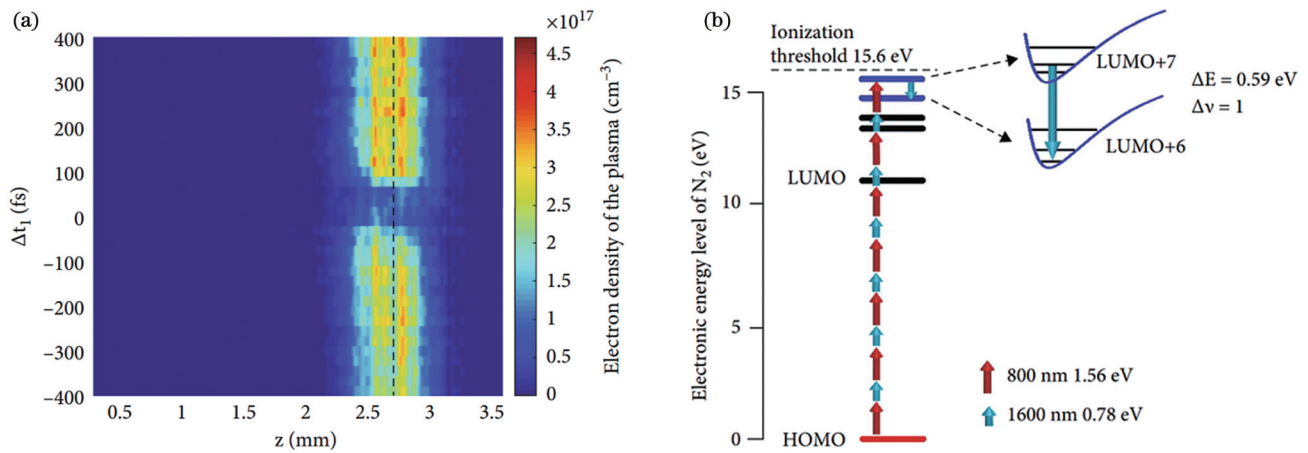


图 9 中间态能级对强场电离过程影响的相关实验结果<sup>[99]</sup>。(a) 光丝等离子体密度与双色场时间延迟的关系; (b) 密度泛函计算的氮分子电子激发态能级

Fig. 9 Relevant experimental results of influence of intermediate state energy level on high field ionization process<sup>[99]</sup>. (a) Relation between filament plasma density and two-color field time delay; (b) electronic excited state energy level of nitrogen molecule calculated by density functional theory

当飞秒激光的强度达到  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> 时,分子的多次电离会在短时间内迅速完成,同时会产生更高价态的分子离子,然后原子核之间的库仑排斥力使分子离子间的化学键同时断裂,生成具有较高平动能的分子离子碎片,该过程称为库仑爆炸<sup>[102]</sup>。目前实验研究库仑爆炸的方法主要有两种,一种是协方差成像技术<sup>[103]</sup>,另一种是质量分辨动能成像技术<sup>[104]</sup>。

但强飞秒激光在空气中成丝时产生的自由电子密度相当低,大概只有体积占比为 0.1% 的气体分子被电离。为了增加成丝过程中的电离度,目前有以下几种方法可以使用。第一种是“点火器加热器”方法,该方法将飞秒和纳秒激光脉冲联合应用,其中纳秒脉冲用于加热等离子体。这种方法利用雪崩电离机制大大增加了电子浓度,并使电子浓度易于控制<sup>[105]</sup>。另一种方法是使用中红外和远红外波长的脉冲,长波脉冲可以使雪崩电离的效果在成丝过程中变得显著,从而产生相当大的电子浓度<sup>[106]</sup>。第三种方法是先使用预聚焦的激光光束产生直径小于 30  $\mu\text{m}$ 、长度小于 1 cm 的微丝,然后再利用标准(800 nm)强激光脉冲在高密度气体中成丝。此时标准强激光脉冲在成丝过程中会受

同时,强场电离过程中的中间态能级对电离过程影响的理论还亟需实验的观测来完善。Yu 等<sup>[99]</sup>使用 1600 nm 与 800 nm 双色场诱导光丝,实验研究了等离子体内自由电子密度与双色场时间延迟之间的关系,如图 9(a)所示,发现双色场在零延迟附近时等离子体密度出现极小值。这不符合传统电离模型中光场强度越高等离子体密度越高的规律。Xu 等<sup>[100]</sup>和 Mancuso 等<sup>[101]</sup>也在双色场电离中发现了里德堡态捕获电子的现象。Yu 等<sup>[99]</sup>基于密度泛函计算的氮气能级,认为在 800 nm 和 1600 nm 双色场作用下电子可能束缚在电离阈值下的里德堡态中,从而电离率降低。

到预聚焦激光光束驱动产生的电子的二次碰撞,从而发生电离,虽然没有达到雪崩电离的规模,但这种碰撞电离在成丝过程中起着重要作用,使分子强场电离的强度超过了强度钳制的影响<sup>[107]</sup>。近期,Zhang 等<sup>[108]</sup>提出了一种利用单脉冲衍射探测空气中等离子体柱演化的实验方法,他们利用线性啁啾脉冲作为探测光,可以在单次测量中获得等离子体柱的时空演化光谱,并提出一种基于菲涅耳衍射积分的方法来提取探测光穿过等离子体柱后的相移演变,该方法有望拓展飞秒激光诱导空气分子电离动态测量的途径。

除此以外,当强飞秒激光在空气中成丝电离出电子时,电子的加速还会引起低频太赫兹波的辐射。关于成丝过程中太赫兹波的产生机制目前还存在许多争议,人们提出一系列的模型试图来解释这一现象。例如, Kim 等<sup>[109]</sup>提出了光电流模型,该模型认为被电离的电子会在电场里运动,如果电子没有与离子碰撞,则该电子会加速运动,从而辐射出太赫兹波。Silaev 等<sup>[110-111]</sup>提出了强场剩余电流模型,他们认为当电子被强场电离后,会在单体尺度上形成一个特定方向的电子概率波。从宏观上来说,该电子概率波就是激光结



束后剩下的电流信号。这种剩余的方向电流是等离子体极化的驱动力,它可以引起空间中等离子体本征振荡,而等离子体本征振荡是在太赫兹波段发生的,因此会引起太赫兹波辐射。

### 3.3 电子-离子复合

强飞秒激光在空气中的成丝过程常伴随着空气分子的电离或解离现象。当空气分子被电离或解离至激发态下时,它就会自发地向低能级跃迁,从而产生荧光辐射等现象。已有相关的实验研究表明:成丝过程中飞秒脉冲的持续时间很短,自由电子无法从激发光子中吸收到足够的能量,从而导致电子平均动能小,产生的等离子体温度低,所以成丝过程中产生的荧光光谱是十分“干净”的,其特征峰信号几乎不受等离子体所产生的超连续谱的干扰<sup>[112]</sup>。光纤诱导非线性光谱(FINS)技术就是利用了这一物理机制,可以实现对成丝过程中等离子体密度和光强的检测<sup>[113-114]</sup>、大气环境的远程传感监测<sup>[115]</sup>、有机化合物的分子或原子诊断<sup>[116]</sup>等,具有非常广阔的应用前景。

与传统环境监测技术相比,光纤诱导非线性光谱技术(FINS)有以下几个优点<sup>[115]</sup>:首先,在不利的天气条件下,强飞秒激光仍能在大气环境中长距离成丝,是一种很有前途的远程探测技术;其次,强飞秒激光在成丝过程中可以诱导各种组分的气体分子电离或解离,从而辐射出特征指纹光谱,这有利于多组分气体环境的监测;最后,传统的激光传感技术常需要对监测目标设定特定波长的相干光源,因此传统激光传感技术一次只能针对一种污染物进行优化,而光纤诱导的非线性光谱对各种污染物都具有高灵敏度。这些优点使光

丝诱导非线性光谱技术在大气遥感领域呈现出独特的优势。

关于光纤诱导等离子体荧光辐射的机制十分复杂,这主要是因为空气分子在强激光的驱动作用下成为激发态具有多种途径:对于单分子或原子来说,其电子可以通过共振吸收光子进行激发,并填充到激发态<sup>[117]</sup>;若在非共振的条件下,分子或原子可以通过电子隧穿电离或者多光子共振激发形成里德伯态<sup>[118]</sup>;在高气压的情况下,强激光还可以诱导等离子体发生碰撞,从而产生激发态。目前通过实验可以观察到的荧光辐射机制有辐射复合<sup>[119]</sup>、双电子复合<sup>[120]</sup>、三体复合(TBR)<sup>[121]</sup>和离子或电子碰撞激发<sup>[122]</sup>。因此,确定荧光辐射的形成机制依然是一个难题。

空气中飞秒激光成丝产生的氮气和氧气荧光的光谱包含了许多分立的 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2^+$ 和 $O_2^+$ 谱线<sup>[112]</sup>,如图10(a)所示。由于空气中氮气体积占比为78%,因此成丝诱导的荧光辐射光谱主要由氮气正离子 $N_2^+$ 的第一负带系( $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ )和氮气分子 $N_2$ 的第二正带系( $C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$ )谱线构成<sup>[123-124]</sup>, $N_2^+$ 和 $N_2$ 的能级图<sup>[125]</sup>如图10(b)所示。 $N_2^+$ 的荧光辐射机理已经得到了验证:在强激光作用下,中性氮分子 $\sigma_u 2s$ 轨道的内层价电子通过多光子电离或隧穿电离生成 $N_2^+$ ( $B^2\Sigma_u^+$ ),然后再发生 $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 跃迁,从而辐射出荧光<sup>[126]</sup>。而对于 $N_2$ 的荧光辐射来说,由于氮分子从自旋单态跃迁到自旋三重态是禁止的, $N_2(C^3\Pi_u^+)$ 不能直接产生,因此科研人员提出了产生 $N_2(C^3\Pi_u^+)$ 态的三种可能机制。

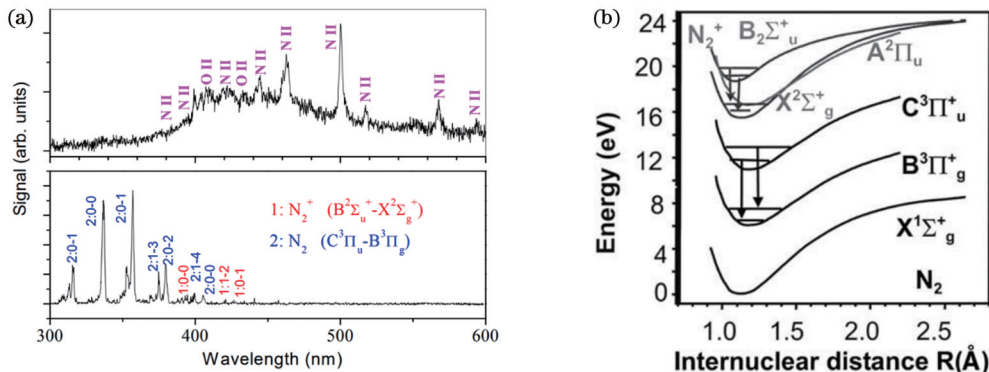
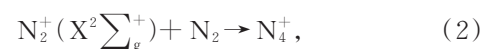


图 10 空气中飞秒激光成丝产生的荧光光谱及氮分子的电子能级示意图。(a)在大气中获得的空气的长脉冲诱导击穿和短脉冲诱导荧光光谱,每个脉冲的能量都是 5 mJ,短激光脉冲和长激光脉冲的持续时间分别为 42 fs 和 200 ps<sup>[112]</sup>; (b) $N_2$ 和 $N_2^+$ 的能级示意图<sup>[125]</sup>

Fig. 10 Fluorescence spectra generated by femtosecond laser filamentation in air and electronic energy level diagram of nitrogen molecule. (a) Long pulse-induced breakdown and short pulse-induced fluorescence spectra of air obtained in atmosphere in which energy of each pulse is 5 mJ, and durations of short and long laser pulses are 42 fs and 200 ps, respectively<sup>[112]</sup>; (b) energy level diagram of  $N_2$  and  $N_2^+$ <sup>[125]</sup>

1) Xu等<sup>[127]</sup>提出了电子解离复合的观点。该观点认为多光子电离产生的氮气正离子 $N_2^+$ 与氮气分子 $N_2$ 吸附结合形成 $N_4^+$ ,然后 $N_4^+$ 再与自由电子复合解离,形

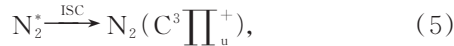
成处于基态和 $C^3\Pi_u^+$ 的 $N_2$ 。其过程可以表示为





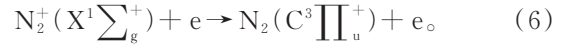
式中:  $e$  为电子。

2) Arnold 等<sup>[128]</sup>认为,非弹性碰撞辅助的系间窜越三重态氮气分子的产生机制。该观点认为处于基态的  $N_2$  通过多光子吸收产生处于激发态的单重态  $N_2^*$ , 部分单重态  $N_2^*$  继续吸收光子产生  $N_2^+$  和处于激发态的  $N_2^+$ , 而剩余的单重态  $N_2^*$  则发生碰撞, 引起系间窜越。但 Talebpour 等<sup>[129]</sup>发现, 当大气压力增加时, 337 nm 的谱线强度呈直线上升, 这说明碰撞对 337 nm 信号的影响微乎其微, 即由非弹性碰撞辅助引起的系间窜越过程并非其主要机理。于是 Li 等<sup>[130]</sup>在此基础上提出了直接产生的系间窜越有可能是三重态氮分子  $N_2$  的产生机制, 但目前仍没有直接的证据证明中间态  $N_2^+$  的存在。其主要过程可以表示为



式中:  $m$  为吸收光子数;  $\hbar$  为约化普朗克常数;  $\omega_0$  为光的频率; ISC 为系间窜越过程。

3) Mitryukovskiy 等<sup>[131]</sup>认为, 高能电子碰撞激发是三重态氮气分子产生的主要原因。该观点认为在圆偏振光的驱动下, 电子具有更高的动能, 因此电子与处于基态的氮气正离子  $N_2^+$  碰撞, 激发出三重态的氮气分子。其主要过程可以表示为



目前,  $N_2(C^3\Pi_u^+)$  三重态的产生机制还是一个开放讨论的问题。

飞秒激光在空气成丝过程中的荧光辐射角分布是光纤诱导荧光辐射的另一重要研究内容, 这有助于理解飞秒激光成丝过程中等离子体荧光辐射的机理。Li 等<sup>[130]</sup>比较了不同强度线偏振光场下  $N_2$  和  $N_2^+$  的径向荧光辐射角的分布情况。他们利用不同能量 (0.5~2.5 mJ) 的 800 nm (FWHM 为 50 fs, 重复频率为 1 kHz) 激光进行成丝实验, 最终测得的荧光辐射角度分布如图 11(a) 所示。可以看出, 在线偏振光场下  $N_2$  的荧光辐射 (337 nm 和 357 nm, 下同) 角分布是各向同性的, 即荧光辐射强度随角度变化的曲线更接近圆形, 而  $N_2^+$  的荧光辐射 (391 nm 和 428 nm, 下同) 强度在线偏振光的振动方向上达到最大, 在垂直于线偏振光振动的方向上达到最小, 其荧光辐射强度随角度变化的曲线近似于椭圆, 且激发光的能量越高, 其各向异性越明显。图 11(b) 是短波 (400 nm) 脉冲激发下的荧光辐射角分布图, 由于在短波脉冲下可以更有效地成丝, 因此  $N_2^+$  荧光辐射分布的各向异性更加明显, 即荧光辐射强度随角度变化的曲线更接近椭圆, 而  $N_2$  荧光辐射角分布还是近似为各向同性, 即荧光辐射强度随角度变化的曲线接近圆。

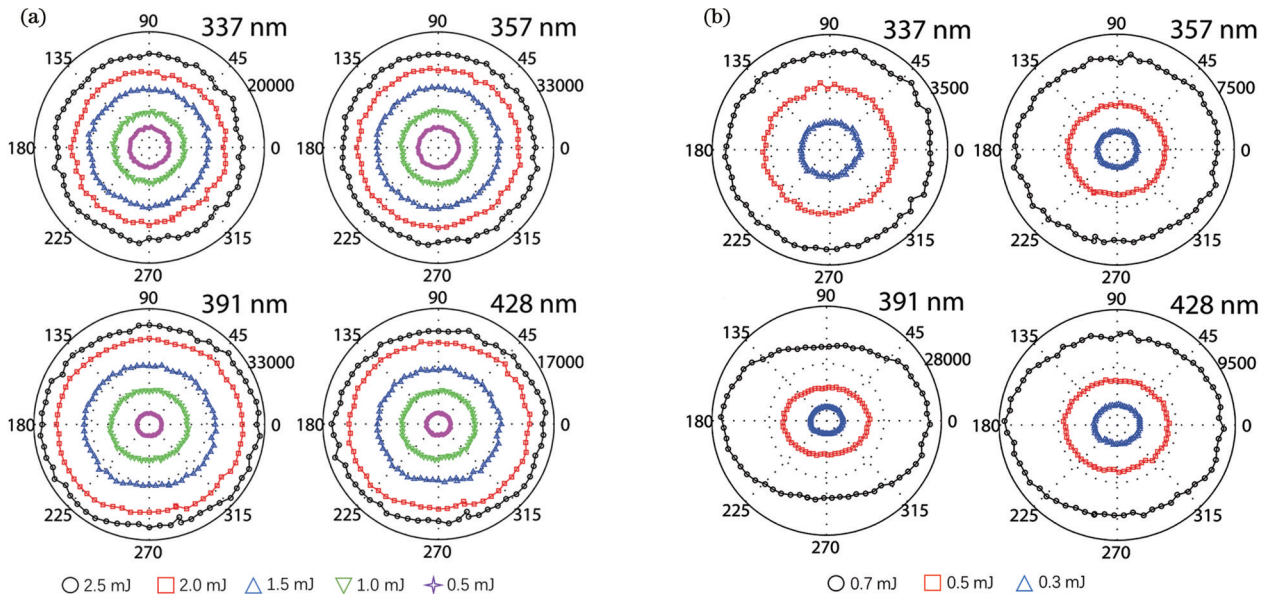


图 11 在不同波长和能量激光作用下 337 nm 和 357 nm 氮气分子及 391 nm 和 428 nm 氮气正离子的荧光辐射角分布<sup>[130]</sup>。(a) 800 nm 脉冲下的荧光辐射角分布; (b) 400 nm 脉冲下的荧光辐射角分布

Fig. 11 Angular distributions of fluorescence radiations of 337 nm and 357 nm nitrogen molecules and 391 nm and 428 nm nitrogen positive ions under action of lasers with different wavelengths and energy values<sup>[130]</sup>. (a) Fluorescence radiation angle distributions under action of 800 nm pulse; (b) fluorescence radiation angle distributions under action of 400 nm pulse

Su 等<sup>[132]</sup>使用 800 nm 激光器 (FWHM 为 35 fs, 重复频率为 5 kHz) 进行成丝实验, 发现了不完全一致的荧光角度分布结果。对于  $N_2$  荧光光谱, 其 337 nm 和 357 nm 荧光没有明显的角度分布现象, 然而 391 nm 和

426 nm 荧光在与强激光偏振方向平行和垂直的方向上都出现了极大值, 尤其是在光丝最强处和尾端, 角度分布现象较明显, 如图 12(a) 所示。通过对荧光辐射中能级跃迁机制的分析, Su 等<sup>[132]</sup>发现, 对于 391 nm  $N_2^+$

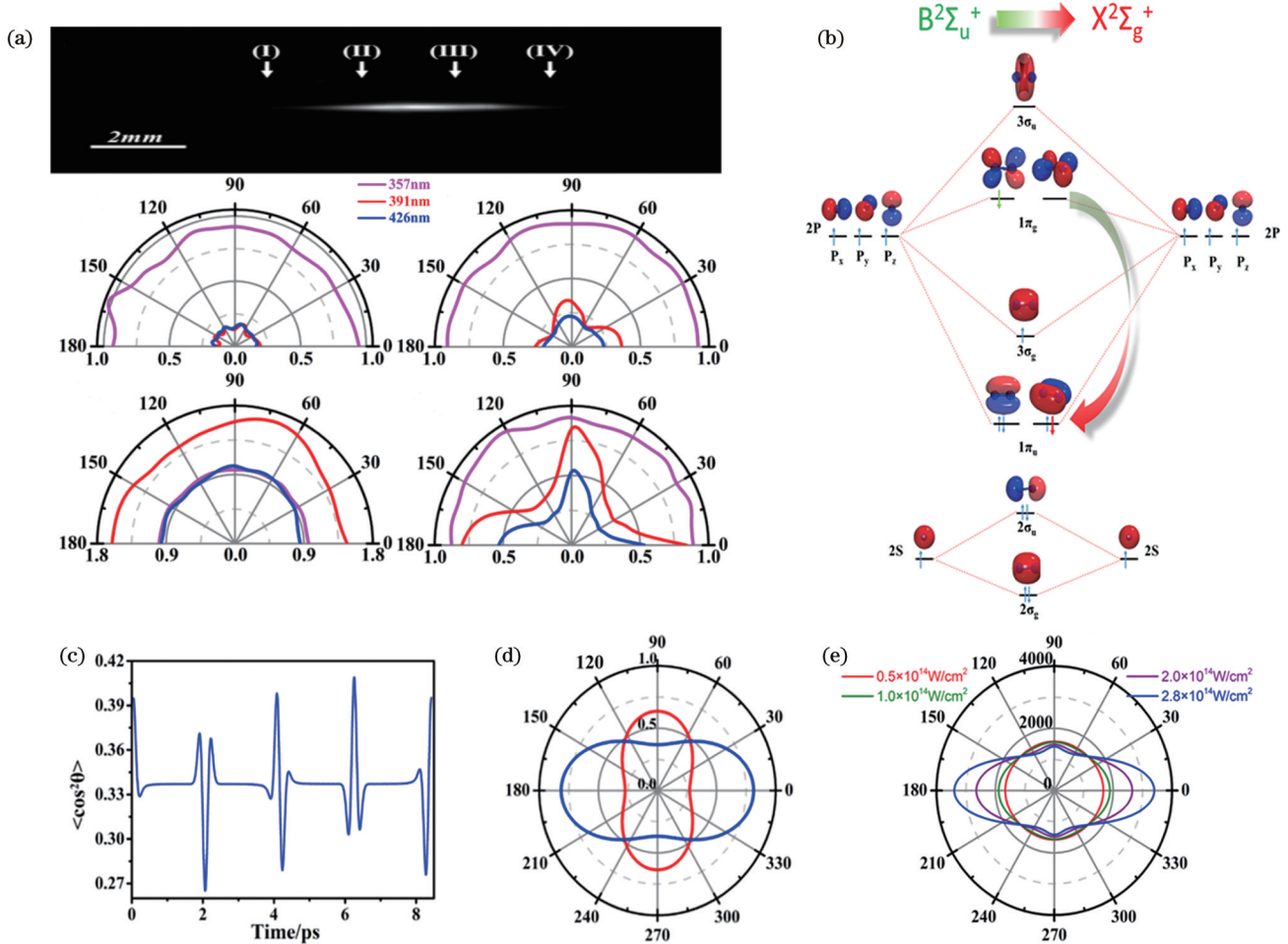


图 12 利用波长为 800 nm、脉冲宽度为 35 fs 的激光成丝测量荧光辐射角分布的实验结果<sup>[132]</sup>。(a) 光丝不同位置处的荧光辐射角度分布；(b) 391 nm  $N_2^+$  荧光的能级跃迁图；(c) 室温下使用脉宽为 35 fs、光强为  $0.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  的脉冲激光电离空气等离子体时  $N_2$  分子取向与时间关系图；(d) 当  $N_2$  分子取向分别为水平方向和垂直方向时 391 nm 荧光的空间角分布；(e) 不同激光场强下的 391 nm 荧光空间分布

Fig. 12 Experimental results of angular distribution of fluorescence radiation measured by using laser filament with wavelength of 800 nm and pulse width of 35 fs<sup>[132]</sup>. (a) Angular distributions of fluorescence radiation at different filament positions; (b) energy level transition diagram of 391 nm  $N_2^+$  fluorescence; (c)  $N_2$  molecular orientation versus time when air plasma is ionized by pulsed laser with pulse width of 35 fs and intensity of  $0.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  at room temperature; (d) spatial angular distributions of 391 nm fluorescence when  $N_2$  molecular orientation is horizontal and vertical, respectively; (e) spatial distributions of 391 nm fluorescence under different laser field intensities

荧光,其产生机制是  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ , 对应电子由  $\pi_g$  分子轨道跃迁到  $\pi_u$  上,如图 12(b)所示,而  $\pi_g$  和  $\pi_u$  分子轨道由  $P_x$ 、 $P_y$  原子轨道组成,其轨道角动量在分子轴上有投影分布,因此在跃迁过程中荧光具有角度分布的特性。由于氮气分子在光丝强场下有朝向[图 12(c)],在计算跃迁偶极矩时考虑轨道角动量及其投影的关系,如图 12(d)所示。Su 等<sup>[132]</sup>在理论上成功解释了  $N_2^+$  荧光极大值出现在与偏振平行和垂直方向上的原因,还成功论证了其角度分布现象随光强增加会更明显这一实验结果。

可见  $N_2^+$  的荧光辐射角分布呈各向异性的原因可以解释如下:在飞秒激光成丝过程中,超强脉冲会使空气中的分子同时发生分子准直和强场电离,其中分子准直是分子波包转动引起的受激拉曼效应,该效应为

三阶非线性效应,而电离是高级非线性效应,所以分子在强激光场中重新排列的概率要高于电离随机排列的概率,并且分子波包的旋转效应所需的激光能量要比电离分子的能量低。这就意味着激光强度在电离阈值之下时,分子就已经开始旋转,且电离的作用时间要远远小于准直的时间。

光丝诱导荧光辐射技术常被应用在大气遥感中,因此研究光丝诱导荧光辐射在复杂大气环境中的分布十分重要,最为典型的例子就是气溶胶下的荧光辐射分布。张智<sup>[133]</sup>通过实验对气溶胶下光丝诱导荧光的背向辐射空间分布特性进行了测量,观察到光丝所激发的荧光背向辐射具有很强的方向性,呈现出左右对称的“M”形分布特性,证实了放大自发辐射普遍存在于光丝诱导荧光信号的背向辐射中,并通过 Mie 散射实

实验验证,进一步推测出 NaCl 气溶胶荧光信号的空间分布特性是放大自发辐射和 Mie 散射共同作用的结果。

除了光丝诱导荧光外,当强激光场与物质相互作用时,还会辐射出入射激光频率整数倍的高频率信号,该高频率信号被称为高次谐波。1987 年,McPherson 等<sup>[134]</sup>首次观察到了高次谐波现象,他们利用脉冲宽度为 350 fs 的高强度脉冲驱动稀有气体,产生了 17 阶的高次谐波。后来科研人员通过大量的实验,得到了高

次谐波的时域谱和频域谱,如图 13 所示。研究人员发现,高次谐波的能量随阶次的变化可以分为三个阶段:在低阶谐波区域,谐波的能量随阶次的增加而迅速衰减,这一段称为衰减区;在衰减区之后,谐波能量不随阶次发生变化并保持稳定,这一段区域称为平台区;在平台区之后,谐波的能量再次随阶次的增加而迅速衰减,这一段称为截止区。截止区的起始谐波对应的频率称为“谐波截止频率”,其具有的能量可用表示为

$$E_{\text{cutoff}} = I_p + 3.17U_p \quad (7)$$

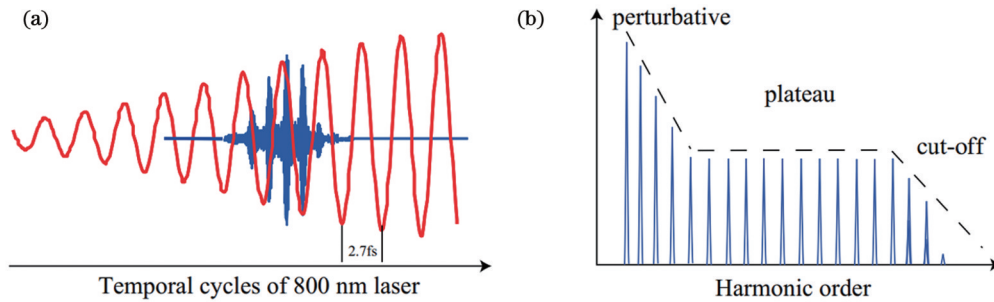


图 13 高次谐波的时域谱和频域谱<sup>[135]</sup>。(a)时域谱;(b)频域谱

Fig. 13 Time-domain spectrum and frequency-domain spectrum of higher harmonics<sup>[135]</sup>. (a) Time-domain spectrum; (b) frequency-domain spectrum

通常来说,处于衰减区且阶次小于 9 的高次谐波可以用微扰理论进行解释计算,但是当阶次再高一些,激光强度和库仑场强可比拟,微扰理论就不再适用了。为了解释高次谐波的物理机制,Eichmann 等<sup>[75]</sup>提出了经典的三步模型理论。首先,在激光场的作用下,原子或分子电离出自由电子。然后,自由电子在激光场中振荡且被加速。最后,被加速的电子有一部分被拉回到母核中,如果电子与母核碰撞后发生的是弹性散射<sup>[136]</sup>,则发生阈上电离;如果碰撞后发生的是非弹性散射,则发生非次序双电离<sup>[137]</sup>;如果碰撞后电子与母核复合,则此时多余的能量会以光子的形式辐射出

去,即产生高次谐波<sup>[138]</sup>。产生高次谐波的三步模型如图 14 所示。通过式(7)可以得到电子在回核时最大的动能为  $3.17U_p$ 。当电子的动能小于最大动能时,有两组电离时间和回核时间与之对应。两组里先电离后复合的电子运动过程称为长轨道,后电离先复合的电子运动过程称为短轨道,其中长轨道对应的电子动能要大于短轨道对应的电子动能。“三步模型”虽然可以定性解释高次谐波产生的物理机制,但是由于它忽视了电子电离时的初始速度和位置、电离后的库仑势的作用及复合时电子波包的扩散和干涉,因此该理论还存在一些不足。

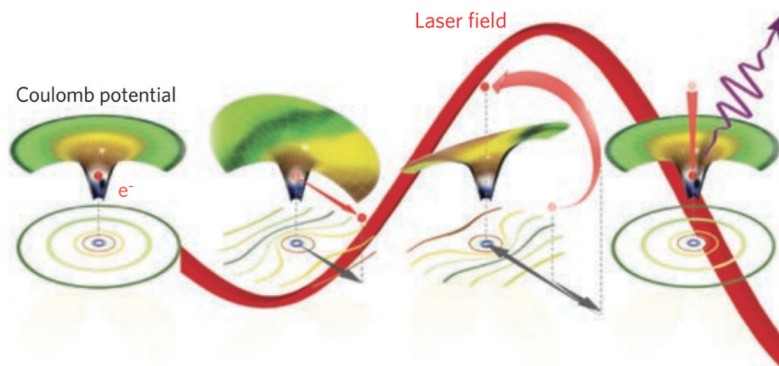


图 14 高次谐波产生的“三步模型”示意图<sup>[139]</sup>

Fig. 14 Schematic of “three-step model” for higher harmonic generation<sup>[139]</sup>

随后,Lewenstein 等<sup>[140]</sup>在“三步模型”的基础上又提出了强场近似模型。该模型是全量子模型,可以很好地解释低于饱和激光光强时高次谐波的产生机制。但该模型使用了平面波近似方法,而平面波近似方法

在低能以及近核位置时是不能准确描述整个过程的,所以强场近似模型也存在一些不足。后来,Le 等<sup>[141]</sup>提出了量子散射理论,提出用散射波代替平面波,从而很好地解决了这一问题。

2002 年, Aközbek 等<sup>[142]</sup>发现, 在空气中飞秒激光成丝时会产生强烈的超短三次谐波脉冲, 同时能够在远超过特征相干长度的距离上保持其能量和强度, 并发生双色光丝现象。他们认为双色光丝现象是非线性锁相制造成的, 即三次谐波在光丝内与基频波以相同的群速度传播, 且它们之间具有恒定的相位差。在随后几年, 也有国外研究团队报道了在空气中产生的自引导光丝内部直接产生三次谐波和高次谐波的实验现象<sup>[143-145]</sup>。对于三次谐波而言, 聚焦激光脉冲在空气中产生有效三次谐波的转化效率很低, 但目前已有几种方法可以用于提高其转换效率<sup>[146-147]</sup>。近期, Liu 等<sup>[148]</sup>提出了一种利用飞秒激光脉冲泵浦空气等离子体光丝产生三次谐波的优化方法。他们发现, 在非线性和成丝过程中, 三次谐波的产率主要受几何聚焦条件和气体压力的影响。若使用一般空气作为成丝介质, 峰值功率接近并高于自聚焦临界功率的激光脉冲的最佳数值孔径( $NA$ )为 0.07。对于数值孔径更小( $NA < 0.047$ )的聚焦几何结构, 降低空气压力可以提高其转换效率, 并且在这种情况下, 三次谐波的空间模式也比一般空气中产生的三次谐波的空间模式更均匀。同时, 国外研究团队还实现了利用增强的三次谐波对原子和分子气体中飞秒激光诱导的等离子体寿命进行了测量<sup>[149]</sup>。该实验方法需要使两个光束的空间和可调节时间重叠, 其中一个是光丝(探测光), 另一个是形成等离子体通道的强泵浦光束, 最终在强泵浦光形成的等离子体的作用下, 光丝产生的三次谐波得以增强。通过扫描两束光之间的延迟, 再加上增强的三次谐波的功率变化, 就可以得到泵浦光形成的等离子体的演化过程。由于增强的三次谐波信号相对较强, 且数据采集自动化, 因此可以在几分钟内完成对任何气体中的等离子体寿命的扫描。除此以外, 在惰性气体中, 飞秒激光成丝可以有效地驱动超短高次谐波的产生, 因此可以作为阿秒量级的极紫外脉冲源, 进而促进时间尺度更小的分子动力学探测技术<sup>[150]</sup>。Chakraborty 等<sup>[151]</sup>通过数值模拟的方法, 理论分析了 800 nm 飞秒脉冲在氩气成丝中的脉冲载波包络会使半峰全宽自压缩到 4 fs, 随后自压缩的脉冲在低压氩气中产生高次谐波, 最终产生了孤立的 560 as 极紫外脉冲。Steingrube 等<sup>[152]</sup>通过调节光丝从氩气到真空的转折位置, 提取了光丝中高次谐波的信息。

最近, Zhao 团队发现, 高次谐波的自传播可以将额外的载流子注入到导带中, 从而使谐波的非线性增益和截止频率得以扩展<sup>[153]</sup>。基于这一机制, 他们提出了紫外光注入协同固体高次谐波产生的新方案, 成功将固体高次谐波截止能量提高了 3 倍, 为后续发展基于固体介质的阿秒激光光源提供了新思路。

### 3.4 分子能级的粒子数布居

2004 年, Luo 等<sup>[125]</sup>在研究飞秒激光成丝过程中的背向荧光辐射实验中, 发现背向荧光辐射的强度随着

成丝长度呈指数增长, 因此他们提出了自发辐射放大(ASE)的概念, 并首次提出了空气激光这一概念。空气激光是指以空气的主要物质成分或其衍生物为增益介质, 通过无腔放大的方式产生的具有高准直度、高相干性及高强度的辐射<sup>[154]</sup>。空气激光具有三个特点: 一是以空气作为介质实现远程增益, 二是无需谐振腔, 三是与泵浦激光同向或者反向都有高强度的输出。而产生空气激光的关键就是实现光丝中气体分子能级的粒子数反转。

根据空气激光增益介质的不同, 空气激光可以分为三大类: 原子类空气激光、分子类空气激光和离子类空气激光。对于原子类空气激光, 其增益介质主要为稀有气体或气体分子解离出来的原子。这类激光常需要高强度的紫外激光泵浦, 增益寿命较长。Dogariu 等<sup>[155]</sup>成功实现了空气中的氧原子激光、氮原子激光<sup>[156]</sup>、水分子解离产生的氢原子激光<sup>[157]</sup>。产生氧原子激光的过程如图 15(a)所示。首先研究者利用 226 nm 紫外泵浦光使空气中的氧分子通过双光子共振解离出氧原子, 然后紫外泵浦光再将氧原子从基态  $2p^3P$  激发到激发态  $3p^3P$ , 形成  $3p^3P$  能级和  $3s^3S$  能级的粒子数反转, 最终产生 845 nm 的氧原子激光。图 15(b)是氧原子激光的输出光谱, 可以看到, 氧原子激光在 845 nm 附近实现了大于  $60 \text{ cm}^{-1}$  的光学增益。由于氮的解离能要大于氧, 且紫外激光的能量有限, 因此研究者在实现以氮原子为增益介质的空气激光时使用了 826 nm 的钛宝石激光。如图 15(c)所示, 他们先用高强度的 826 nm 激光使氮分子解离, 然后再利用泵浦光的四次谐波将处于基态  $(2p)^3S^0$  的氮原子激发至激发态  $(3p)^4S_{3/2}^0$ , 形成  $(3p)^4S_{3/2}^0$  和  $(3s)^4P$  两个能级的粒子数反转, 最终输出 745 nm 的氮原子激光。图 15(d)是氮原子激光的输出结果, 其中 744.23 nm 和 746.83 nm 处的两条线分别对应于从  $(3p)^4S$  到  $(3s)^4P_{1/2}$  和  $(3s)^4P_{3/2}$  的跃迁辐射, 可以看出 746.83 nm 的增益系数更高。在上述两个实验中, 都需要高强度的紫外泵浦光, 且紫外光在大气中易被吸收, 这限制了其激光强度和传输距离。为了解决这一问题, Laurain 等<sup>[158]</sup>提出了先用高强度纳秒脉冲预解离, 再用紫外光泵浦激发的方法; Dogariu 等<sup>[159]</sup>提出了使用对紫外光吸收较小的稀有气体 Ar 原子作为空气激光的增益介质的想法。

除了激发原子激光的方法以外, 原子类空气激光的增益机制也是人们研究的热点。Traverso 等<sup>[160]</sup>在紫外泵浦产生氧原子激光的实验中发现, 氧原子激光的辐射强度在时域上呈现不规则的振荡结构。后来, Yuan 等<sup>[161]</sup>对这一现象进行了数值计算, 他们使用 Maxwell-Bloch 方程来模拟氧原子激光的动力学过程, 前向和后向发射场的传播动力学均由具有缓慢变化包络近似的 Maxwell 方程描述, 而强激光场和氧原子之间的相互作用则由具有旋转波近似的 Bloch 方程计

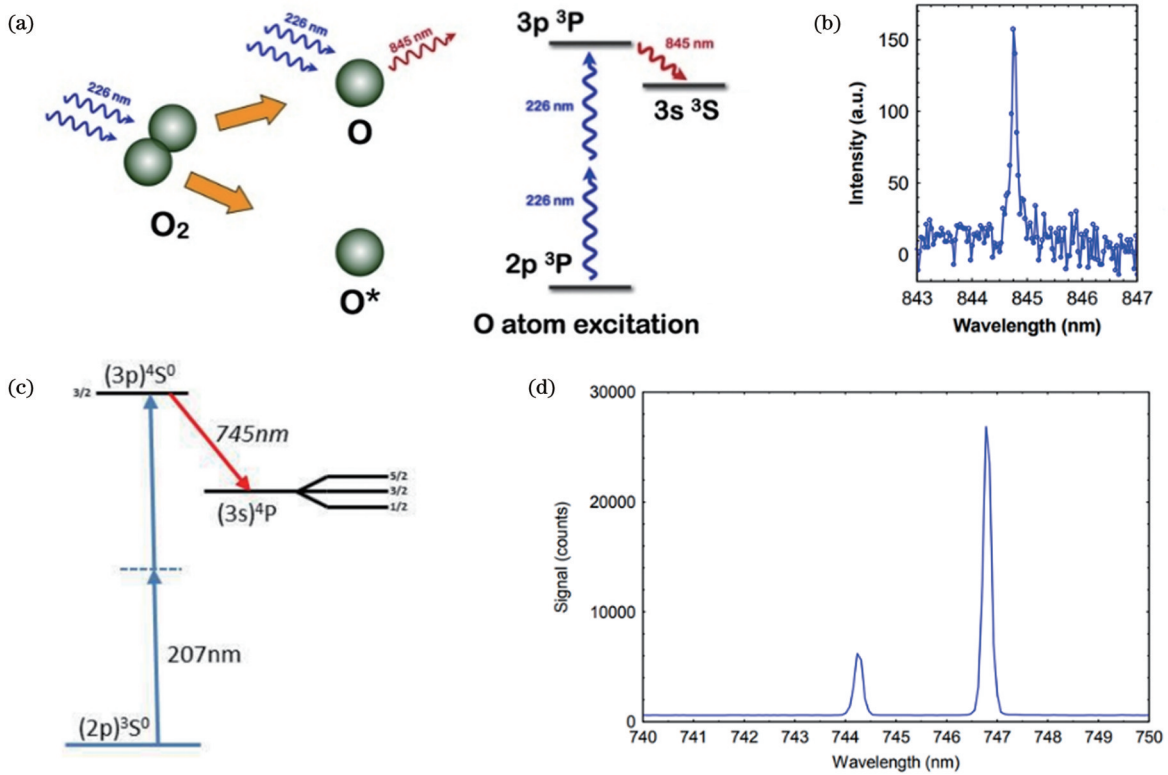
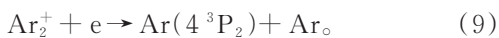
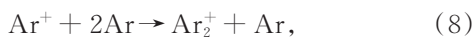


图 15 两种原子类空气激光的产生机制和发射光谱。(a)氧原子空气激光的产生机制<sup>[155]</sup>;(b)背向采集的氧原子激光光谱<sup>[155]</sup>;(c)氮原子空气激光的产生机制<sup>[156]</sup>;(d)氮原子激光的发射光谱<sup>[156]</sup>

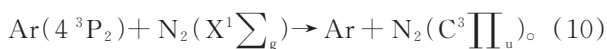
Fig. 15 Generation mechanisms and emission spectra of two kinds of atomic air lasers. (a) Generation mechanism of oxygen atom air laser<sup>[155]</sup>; (b) back-collected oxygen atom laser spectrum<sup>[155]</sup>; (c) generation mechanism of nitrogen atom air laser<sup>[156]</sup>; (d) emission spectrum of nitrogen atom laser<sup>[156]</sup>

算,计算结果显示,该系统在动力学中表现出很强的量子相干性,导致产生了强烈的振荡超荧光,从而构成氧原子激光特殊的时域光谱。

目前,分子类的空气激光主要以氮气为增益介质。氮分子的发光谱线主要来自  $C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$  跃迁,但因为氮分子从基态跃迁到三重态是禁止的,所以目前主要通过碰撞激发的方法实现氮分子粒子数反转。如今已有两类碰撞激发的方法在实验上获得了成功:一是利用激发态的氩原子碰撞实现共振转移激发,二是利用高能电子碰撞激发。2012年,Kartashov等<sup>[162]</sup>在以氮气和氩气为混合背景的飞秒激光成丝实验中成功产生了背向氮分子激光。如图 16(a)所示,这两条谱线分别来自  $C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$  和  $C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$  辐射跃迁。处于激发态的氩原子和氮分子的碰撞是该方法的关键,激发态的氩原子主要来自飞秒成丝过程中氩原子的三体碰撞,其过程可表示为



此时处于激发态的氩原子再与处于基态的氮分子碰撞,使能量发生共振转移,将氮分子从基态激发至三重态,即



经过上述过程,便形成了氮分子在  $C^3\Pi_u^+$  和  $B^3\Pi_g^+$  之间的粒子数反转。如图 16(b)所示,最终输出了 337 nm 和 357 nm 的氮分子激光。

在电子碰撞激发方法中,粒子的激发截面与电子的能量有关,对于氮分子,若想使其在  $C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$  跃迁中产生粒子数反转,需要使碰撞的电子能量在 13~30 eV 范围内<sup>[163]</sup>。目前,利用泵浦激光获得高能电子的途径主要有三种:圆偏振光飞秒脉冲<sup>[164]</sup>、高能长脉冲<sup>[165]</sup>、3.9 μm 长波长飞秒激光<sup>[166]</sup>。研究者比较了飞秒圆偏振光和线偏振光在成丝过程中的氮分子背向荧光辐射光谱,发现圆偏振光可以使氮分子在  $C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$  跃迁中产生粒子数反转。后来 Liu 课题组对这一现象进行了解释,他们统计了不同偏振光成丝光强下电子的能量分布<sup>[131]</sup>,如图 16(c)所示。可以看出:圆偏振光激发下的电子动能分布在 14 eV 附近,可以与基态的氮分子发生碰撞,将其激发至三重态,从而产生粒子数反转;而在线偏振光的激发下,由于被激发的电子在光场作用下往复运动,因此大部分电子的动能分布在 0 eV 左右,此时不能满足碰撞激发的条件,因此不能得到高强度的氮分子激光。圆偏振光和线偏振光激发出的辐射强度如图 16(d)所示。除了泵浦激光的种类会影响氮分子激光的增益以

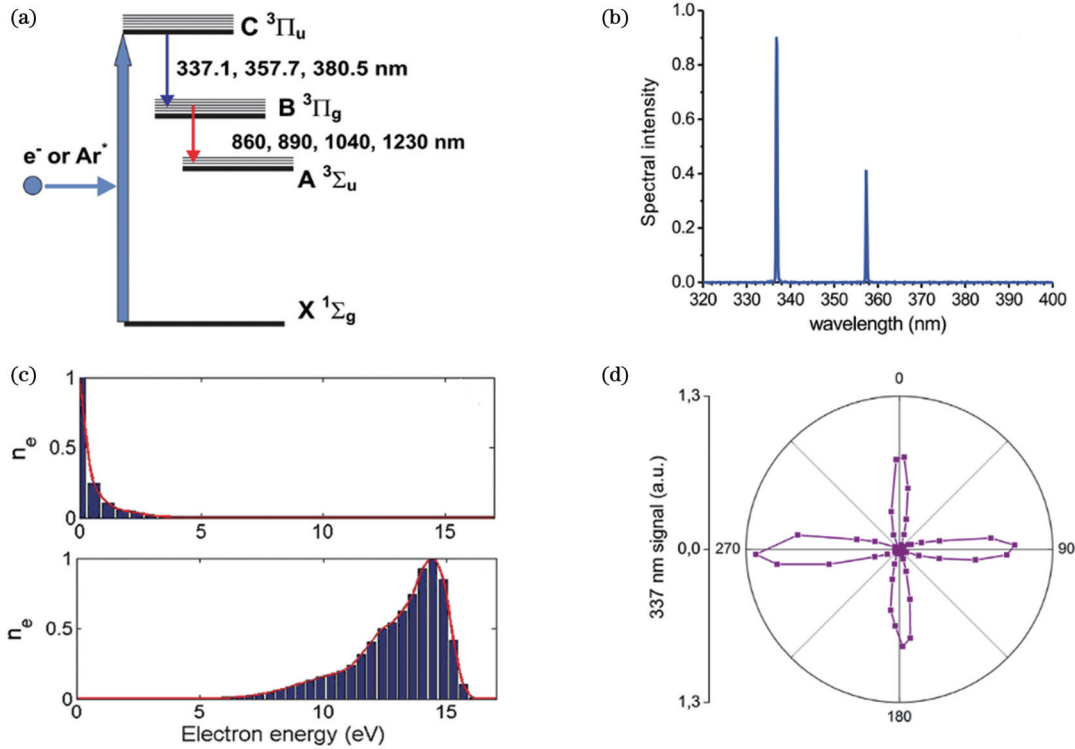
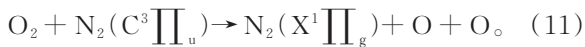


图 16 氮分子空气激光的激发与辐射特性。(a)氩原子碰撞激发氮分子激光能级示意图<sup>[162]</sup>; (b)氮分子激光输出光谱<sup>[162]</sup>; (c)不同偏振光下的电子能量分布<sup>[131]</sup>; (d)不同偏振光激发的激光辐射强度分布<sup>[131]</sup>

Fig. 16 Excitation and radiation characteristics of nitrogen molecule air laser. (a) Schematic of laser energy level of nitrogen molecule excited by argon atom collision<sup>[162]</sup>; (b) laser output spectrum of nitrogen molecule<sup>[162]</sup>; (c) electron energy distributions under different polarized light<sup>[131]</sup>; (d) laser radiation intensity distribution excited by different polarized light<sup>[131]</sup>

外,对于氮分子激光来说,空气中的氧分子对其具有很强的猝灭作用。这是因为氧分子会通过碰撞消耗处于激发态的氮分子,从而激光增益下降,猝灭作用过程可表示为



离子类空气激光的研究主要以氮分子离子为主,由于它包含了中性分子和分子离子两个体系,因此研究其与强激光场的相互作用需要考虑多种物理机制,如强场电离、多电子态耦合、量子相干等。氮分子离子的激光谱线主要源于  $\text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+$  跃迁辐射,即要建立  $\text{B}^2\Sigma_u^+$  和  $\text{X}^2\Sigma_g^+$  之间的粒子数反转。处于基态  $\text{X}^2\Sigma_g^+$  的氮分子离子是由中性氮分子外壳层  $\sigma_g 2p$  电离电子产生的,而处于激发态  $\text{B}^2\Sigma_u^+$  的氮分子离子是由中性氮分子内壳层  $\sigma_u 2s$  电离电子产生的。内壳层的电离能大于外壳层的电离能,根据隧穿电离理论,电离能越小,电离概率越大,故若只考虑单电离过程,大部分粒子布居在基态,无法形成粒子数反转。为了解释氮分子离子空气激光的增益机制,人们提出了一系列模型理论,如电子重碰撞激发模型<sup>[167-168]</sup>、多电子态耦合模型<sup>[169-171]</sup>、近共振的拉曼放大<sup>[172-173]</sup>等。

2015年,Liu等<sup>[167]</sup>根据“三步模型”提出了电子的回核碰撞是氮分子离子激光增益的主要机制。该观点认为,氮分子先在强激光场下电离出自由电子,该

电子在激光场的作用下往复运动,其中一部分电子被拉回至母核,与母核离子发生非弹性碰撞,碰撞产生的能量激发母核离子从基态  $\text{X}^2\Sigma_g^+$  跃迁到激发态  $\text{B}^2\Sigma_u^+$ ,从而实现粒子数反转。同时,他们发现该过程依赖于强激光场的椭圆偏振度。但2018年,Britton等<sup>[174]</sup>通过实验发现,在高强度的圆偏振光的驱动下,依旧可以实现氮分子离子激光的高增益输出,所以似乎电子回核碰撞并不是氮分子离子激光的主要增益机制。

多态耦合机制是解释氮分子离子激光增益的另一途径。Yao等<sup>[170]</sup>以800 nm强飞秒激光泵浦氮分子离子实验为例,在理论上论述了整个过程的,该过程如图17所示。由于隧穿电离对泵浦激光强度高度敏感,大多数氮分子在泵浦激光强度的上升沿中保持中性,当强激光的光强接近泵浦激光包络的峰值时,分子被迅速电离并聚集到各种电子态中,此时大部分粒子均处于基态  $\text{X}^2\Sigma_g^+$ 。当隧穿电离结束后,处于基态  $\text{X}^2\Sigma_g^+$  的氮分子离子通过单光子诱导的拉比振荡与中间态  $\text{A}^2\Pi_u$  进行粒子数传递,同时处于基态  $\text{X}^2\Sigma_g^+$  的粒子则通过双光子诱导的拉比振荡与激发态  $\text{B}^2\Sigma_u^+$  进行粒子数传递,三个电子态的粒子数重新布居。此时,处于基态  $\text{B}^2\Sigma_u^+$  的氮分子离子被高效地输运到中间态

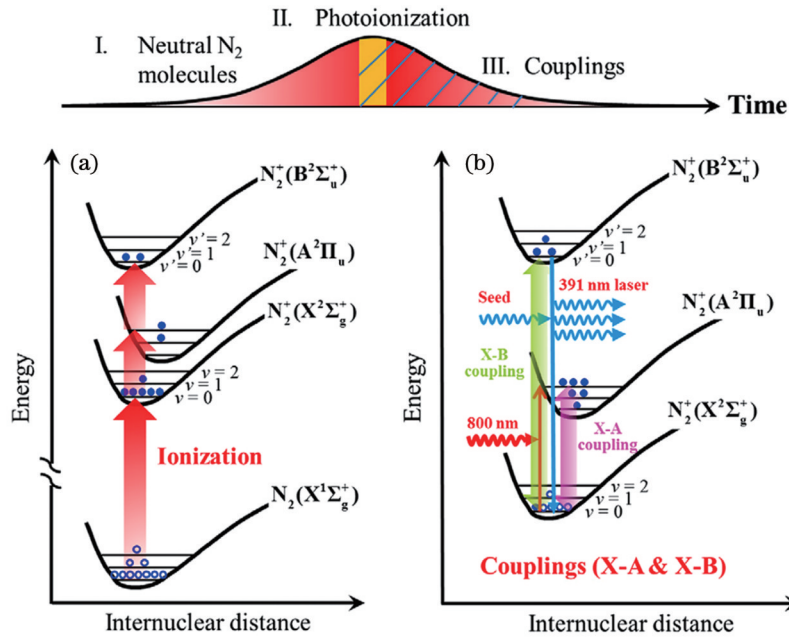


图 17 800 nm 飞秒激光脉冲在氮分子离子中建立粒子数反转示意图<sup>[170]</sup>。(a)分子通过隧穿电离聚集到 $N_2^+$ 的各种电子态中；(b)通过基态和激发态之间的耦合 $N_2^+$ 的三个电子态粒子数布居重新分布  
Fig. 17 Schematics of particle number inversion in nitrogen molecular ions established by 800 nm femtosecond laser pulse<sup>[170]</sup>. (a) Molecules are aggregated into various electronic states of  $N_2^+$  by tunnel ionization; (b) population redistribution of three electronic states of  $N_2^+$  by coupling between ground state and excited state

$A^2\Pi_u$ ，故形成了激发态 $B^2\Sigma_u^+$ 与基态 $B^2\Sigma_u^+$ 之间的粒子数反转。由于分子核波包的快速移动，基态与中最近，Xu 团队实现了利用 400 nm 强激光在 391.4 nm 处诱导氮分子离子正向激光的发射，并发现其粒子数布居反转主要是由 $N_2^+$ 的激发态 $B^2\Sigma_u^+$ 中 $J$ 为 7~17 的转动能级引起的<sup>[175]</sup>。此外，研究者还发现，可以通过控制脉冲进一步调制 $N_2^+$ 激光中的布居反转，其中 $N_2$ 的电离和由控制脉冲诱导的 $N_2^+$ 中 $X^2\Sigma_g^+$ 向 $A^2\Pi_u$ 的跃迁存在动态竞争，这种动态竞争可能导致 $N_2^+$ 中 $X^2\Sigma_g^+$ 状态下的粒子数增加或减少，这对于控制 $N_2^+$ 激光增益起着关键作用。该研究结果为强激光场下 $N_2^+$ 激光的控制开辟了一条新途径。

在强激光场的调控下，氮分子发生强场电离，各电子态的粒子数重新布居，同时不同状态粒子之间建立了相干性。量子相干性可以降低离子激光对粒子数反转的要求，并且可以增强氮分子离子的非线性光学响应。近期，Yao 团队提出了氮分子离子激光的激光协同连续辐射(LACE)新机制，展示了强场电离的 Stark 效应和多光子共振在离子体系相干辐射中的重要作用，开辟了强场条件下的离子量子光学领域<sup>[176]</sup>。

#### 4 结束语及展望

综述了近年来空气中飞秒激光成丝的强场分子动力学研究进展，具体包括分子准直、分子强场电离、电子-离子复合、分子能级的粒子数布居。飞秒激光在空

间态的粒子数转移不对称，从而粒子数反转对激光参数的灵敏度大大降低。

气中成丝时会出现一系列的非线性现象，例如高次谐波、太赫兹辐射、荧光辐射等，这些非线性现象与强场下的粒子运动有着密切的联系。因此，对强场作用下的分子动力学问题进行深入的研究，不仅可以使研究者更好地理解成丝过程中的非线性机理，而且还可以为创新与应用提供理论依据。

目前，空气中飞秒激光成丝的强场分子动力学研究还有许多问题亟须解决。首先，对于分子准直来说，其原理已有广泛研究，但分子准直与其他技术的结合仍然是一个值得思考的问题，例如国内有研究团队利用分子准直技术实现了对光丝产生的三次谐波的光谱调制，这为产生可控紫外光源提供了一种有效的方法。然后，在分子强场电离方面，目前已经有了许多计算单电子电离的方法和模型，并得到了与实验结果相吻合的理论计算结果，但至今尚无理想的模型和方法能完全还原多电子的电离行为。除此以外，光丝中分子电离后电子复杂运动规律的研究对于使用常见激光光源产生新型极紫外光或太赫兹波至关重要，其调控还需进一步优化。接着，在成丝诱导荧光辐射方向上，光丝中的荧光增益原因仍存在争议，且研究主要集中在常见气体分子上，将光丝诱导荧光应用在大物污染物检测等实际应用场景中还需要进一步的研究。最后，对于空气激光而言，目前已有许多方法可产生粒子数反转，但是这些方法往往都有很大的局限性，例如原子类



空气激光需要用高强度的紫外泵浦激光激发,但紫外光在空气中易被吸收,这限制了其应用前景,虽然有研究学者提出使用对紫外光吸收较弱的稀有气体氙气作为增益介质,但只有氙气的摩尔分数达到 10% 以上时才能观测到氙原子激光,这明显与真实的空气环境有所差距。同时,空气激光这一现象也体现了强场作用下分子的量子相干性,但目前少有研究将量子光学与超快激光结合,所以此方面也有待进一步的探索与研究。

### 参 考 文 献

- [1] Strickland D, Mourou G. Compression of amplified chirped optical pulses[J]. *Optics Communications*, 1985, 55(6): 447-449.
- [2] Kasparian J, Rodriguez M, Méjean G, et al. White-light filaments for atmospheric analysis[J]. *Science*, 2003, 301(5629): 61-64.
- [3] Chin S L, Hosseini S A, Liu W, et al. The propagation of powerful femtosecond laser pulses in optical media: physics, applications, and new challenges[J]. *Canadian Journal of Physics*, 2005, 83(9): 863-905.
- [4] Couairon A, Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media[J]. *Physics Reports*, 2007, 441(2/3/4): 47-189.
- [5] Chen Y H, Varma S, Antonsen T M, et al. Direct measurement of the electron density of extended femtosecond laser pulse-induced filaments[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(21): 215005.
- [6] Eisenmann S, Pukhov A, Zigler A. The fine structure of a laser-plasma filament in air[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(15): 155002.
- [7] He L X, Lan P F, Le A T, et al. Real-time observation of molecular spinning with angular high-harmonic spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(16): 163201.
- [8] Chatterley A S, Schouder C, Christiansen L, et al. Long-lasting field-free alignment of large molecules inside helium nanodroplets [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-7.
- [9] Sayler A M, Wang P Q, Carnes K D, et al. Determining laser-induced dissociation pathways of multielectron diatomic molecules: application to the dissociation of  $O^{2+}$  by high-intensity ultrashort pulses[J]. *Physical Review A*, 2007, 75(6): 063420.
- [10] Yao J P, Chu W, Liu Z X, et al. An anatomy of strong-field ionization-induced air lasing[J]. *Applied Physics B*, 2018, 124(5): 73.
- [11] Qi P F, Qian W Q, Guo L J, et al. Sensing with femtosecond laser filamentation[J]. *Sensors*, 2022, 22(18): 7076.
- [12] 王铁军, 陈娜, 郭豪, 等. 飞秒强激光大气遥感新技术的原理和研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(7): 0700001. Wang T J, Chen N, Guo H, et al. Principle and research progress of atmospheric remote sensing by intense femtosecond lasers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(7): 0700001.
- [13] Steingrube D S, Schulz E, Binhammer T, et al. Generation of high-order harmonics with ultra-short pulses from filamentation[J]. *Optics Express*, 2009, 17(18): 16177-16182.
- [14] 王依海, 龙娟, 刘呈普, 等. 静电场调制飞秒激光气体微等离子体的太赫兹辐射增强[J]. *中国激光*, 2022, 49(11): 1114001. Wang Y H, Long J, Liu C P, et al. Terahertz radiation enhancement from femtosecond laser ionized gas micro-plasma under static electric field[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(11): 1114001.
- [15] 王建鑫, 余志强, 胡俊波, 等. 双波长波片导致的脉冲分离对双色场辐射太赫兹波的影响[J]. *中国激光*, 2021, 48(3): 0314002. Wang J X, Yu Z Q, Hu J B, et al. Effect of pulse separation induced by dual-wavelength wave plate on terahertz waves radiation from two-color field[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(3): 0314002.
- [16] Rohwetter P, Kasparian J, Stelmasczyk K, et al. Laser-induced water condensation in air[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(7): 451-456.
- [17] Houard A, Walch P, Produit T, et al. Laser-guided lightning[J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(3): 231-235.
- [18] Society T O. Program of the 1964 spring meeting of the optical society of America, incorporated[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1964, 54(4): 559-582.
- [19] Braun A, Korn G, Liu X, et al. Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air[J]. *Optics Letters*, 1995, 20(1): 73-75.
- [20] Rodriguez M, Bourayou R, Méjean G, et al. Kilometer-range nonlinear propagation of femtosecond laser pulses[J]. *Physical Review E*, 2004, 69(3): 036607.
- [21] Gaeta A L. Catastrophic collapse of ultrashort pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(16): 3582-3585.
- [22] Yang G Z, Shen Y R. Spectral broadening of ultrashort pulses in a nonlinear medium[J]. *Optics Letters*, 1984, 9(11): 510-512.
- [23] DeMartini F, Townes C H, Gustafson T K, et al. Self-steepening of light pulses[J]. *Physical Review*, 1967, 164(2): 312-323.
- [24] Ranka J K, Gaeta A L. Breakdown of the slowly varying envelope approximation in the self-focusing of ultrashort pulses[J]. *Optics Letters*, 1998, 23(7): 534-536.
- [25] Javan A, Kelley P. 6A5-Possibility of self-focusing due to intensity dependent anomalous dispersion[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1966, 2(9): 470-473.
- [26] Nibbering E T J, Curley P F, Grillon G, et al. Conical emission from self-guided femtosecond pulses in air[J]. *Optics Letters*, 1996, 21(1): 62-64.
- [27] Chiao R Y, Garmire E, Townes C H. Self-trapping of optical beams[J]. *Physical Review Letters*, 1964, 13(15): 479-482.
- [28] Marburger J H. Self-focusing: theory[J]. *Progress in Quantum Electronics*, 1975, 4: 35-110.
- [29] Loy M M T, Shen Y R. Small-scale filaments in liquids and tracks of moving foci[J]. *Physical Review Letters*, 1969, 22(19): 994-997.
- [30] Brodeur A, Chien C Y, Ilkov F A, et al. Moving focus in the propagation of ultrashort laser pulses in air[J]. *Optics Letters*, 1997, 22(5): 304-306.
- [31] Mlejnek M, Wright E M, Moloney J V. Femtosecond pulse propagation in argon: a pressure dependence study[J]. *Physical Review E*, 1998, 58(4): 4903-4910.
- [32] Mlejnek M, Wright E M, Moloney J V. Dynamic spatial replenishment of femtosecond pulses propagating in air[J]. *Optics Letters*, 1998, 23(5): 382-384.
- [33] Mlejnek M, Wright E M, Moloney J V. Power dependence of dynamic spatial replenishment of femtosecond pulses propagating in air [J]. *Optics Express*, 1999, 4(7): 223-228.
- [34] Couairon A, Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media[J]. *Physics Reports*, 2007, 441(2/3/4): 47-189.
- [35] Brooks P R, Jones E M. Reactive scattering of K atoms from oriented  $CH_3I$  molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, 45(9): 3449-3450.
- [36] Brooks P R. Reactions of oriented molecules[J]. *Science*, 1976, 193(4247): 11-16.
- [37] Normand D, Lompre L A, Cornaggia C. Laser-induced molecular alignment probed by a double-pulse experiment[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1992, 25(20): L497-L503.
- [38] Torres R, de Nalda R, Marangos J P. Dynamics of laser-induced molecular alignment in the impulsive and adiabatic regimes: a direct comparison[J]. *Physical Review A*, 2005, 72(2): 023420.
- [39] Liu W, Chin S. Direct measurement of the critical power of femtosecond Ti: sapphire laser pulse in air[J]. *Optics Express*, 2005, 13(15): 5750-5755.
- [40] Seideman T. Rotational excitation and molecular alignment in intense laser fields[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(18): 7887-7896.
- [41] Seideman T. Revival structure of aligned rotational wave packets [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(24): 4971-4974.

- [42] Ortigoso J, Rodríguez M, Gupta M, et al. Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(8): 3870-3875.
- [43] Rosca-Pruna F, Vrakking M J. Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of  $I_2$ [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(15): 153902.
- [44] Averbukh I S, Arvieu R. Angular focusing, squeezing, and rainbow formation in a strongly driven quantum rotor[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(16): 163601.
- [45] Leibscher M, Averbukh I S, Rabitz H. Molecular alignment by trains of short laser pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(21): 213001.
- [46] Bisgaard C Z, Poulsen M D, Péronne E, et al. Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(17): 173004.
- [47] Cryan J P, Bucksbaum P H, Coffee R N. Field-free alignment in repetitively kicked nitrogen gas[J]. *Physical Review A*, 2009, 80(6): 063412.
- [48] Hertz E, Rouzée A, Guérin S, et al. Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses[J]. *Physical Review A*, 2007, 75(3): 031403.
- [49] Rouzée A, Hertz E, Lavorel B, et al. Towards the adaptive optimization of field-free molecular alignment[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2008, 41(7): 074002.
- [50] Ghafur O, Rouzée A, Gijsbertsen A, et al. Impulsive orientation and alignment of quantum-state-selected NO molecules[J]. *Nature Physics*, 2009, 5(4): 289-293.
- [51] Rouzée A, Gijsbertsen A, Ghafur O, et al. Optimization of laser field-free orientation of a state-selected NO molecular sample[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(10): 105040.
- [52] Nielsen J H, Simesen P, Bisgaard C Z, et al. Stark-selected beam of ground-state OCS molecules characterized by revivals of impulsive alignment[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2011, 13(42): 18971-18975.
- [53] Karamatskos E T, Raabe S, Mullins T, et al. Molecular movie of ultrafast coherent rotational dynamics of OCS[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3364.
- [54] Lee K F, Villeneuve D M, Corkum P B, et al. Field-free three-dimensional alignment of polyatomic molecules[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(17): 173001.
- [55] Artamonov M, Seideman T. Theory of three-dimensional alignment by intense laser pulses[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 128(15): 154313.
- [56] Zeng B, Chu W, Li G H, et al. Real-time observation of dynamics in rotational molecular wave packets by use of air-laser spectroscopy[J]. *Physical Review A*, 2014, 89(4): 042508.
- [57] Wu J, Cai H, Peng Y, et al. Control of femtosecond filamentation by field-free revivals of molecular alignment[J]. *Laser Physics*, 2009, 19(8): 1759-1768.
- [58] Cai H, Wu J, Li H, et al. Elongation of femtosecond filament by molecular alignment in air[J]. *Optics Express*, 2009, 17(23): 21060-21065.
- [59] Cai H, Wu J, Peng Y, et al. Comparison study of supercontinuum generation by molecular alignment of  $N_2$  and  $O_2$ [J]. *Optics Express*, 2009, 17(7): 5822-5828.
- [60] Chen J X, Ren H Z, Ma R, et al. Field-induced ionization and Coulomb explosion of  $CO_2$  by intense femtosecond laser pulses[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 228(1): 81-89.
- [61] Dietrich P, Strickland D T, Laberge M, et al. Molecular reorientation during dissociative multiphoton ionization[J]. *Physical Review A*, 1993, 47(3): 2305-2311.
- [62] Posthumus J H, Plumridge J, Thomas M K, et al. Dynamic and geometric laser-induced alignment of molecules in intense laser fields[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1998, 31(13): L553.
- [63] Chen J X, Li X F. Characteristics of dynamic alignment for diatomic and linear triatomic molecules in intense femtosecond laser fields[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 243(2): 155-161.
- [64] Keldysh L. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave [J]. *Soviet Physics-JETP*, 1965, 20(5): 1307-1314.
- [65] Chin S L, Lambropoulos P. Multiphoton ionization of atoms[M]. Toronto: Academic Press, 1984.
- [66] Protopapas M, Keitel C H, Knight P L. Atomic physics with super-high intensity lasers[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1997, 60(4): 389-486.
- [67] Pfeiffer A N, Cirelli C, Smolarski M, et al. Breakdown of the independent electron approximation in sequential double ionization [J]. *New Journal of Physics*, 2011, 13(9): 093008.
- [68] Fleischer A, Wörner H J, Arissian L, et al. Probing angular correlations in sequential double ionization[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(11): 113003.
- [69] Fechner L, Camus N, Ullrich J, et al. Strong-field tunneling from a coherent superposition of electronic states[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(21): 213001.
- [70] Zhou Y M, Li M, Li Y, et al. Dissection of electron correlation in strong-field sequential double ionization using a classical model[J]. *Optics Express*, 2017, 25(7): 8450-8458.
- [71] Walker B, Sheehy B, DiMauro L F, et al. Precision measurement of strong field double ionization of helium[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 73(9): 1227-1230.
- [72] Becker W, Liu X J, Ho P J, et al. Theories of photoelectron correlation in laser-driven multiple atomic ionization[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2012, 84(3): 1011-1043.
- [73] Shi T Y, Lin C D. Double photoionization and transfer ionization of He: shake-off theory revisited[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(16): 163202.
- [74] Litvinyuk I V, Légaré F, Dooley P W, et al. Shakeup excitation during optical tunnel ionization[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(3): 033003.
- [75] Eichmann U, Dörr M, Becker W, et al. Collective multi-electron tunneling ionization in strong fields[C]. *AIP Conference Proceedings*, 2000, 525(1): 199-210.
- [76] Corkum P B. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71(13): 1994-1997.
- [77] Schafer K J, Yang B, DiMauro L F, et al. Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 70(11): 1599-1602.
- [78] Staudte A, Ruiz C, Schöffler M, et al. Binary and recoil collisions in strong field double ionization of helium[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(26): 263002.
- [79] Zhou Y, Liao Q, Lu P. Mechanism for high-energy electrons in nonsequential double ionization below the recollision-excitation threshold[J]. *Physical Review A*, 2009, 80(2): 023412.
- [80] Rudenko A, de Jesus V L B, Ergler T, et al. Correlated two-electron momentum spectra for strong-field nonsequential double ionization of He at 800 nm[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(26): 263003.
- [81] Chen X, Wu Y, Zhang J T. Knee structure in double ionization of noble atoms in circularly polarized laser fields[J]. *Physical Review A*, 2017, 95(1): 013402.
- [82] Chaloupka J L, Hickstein D D. Dynamics of strong-field double ionization in two-color counterrotating fields[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(14): 143005.
- [83] Mancuso C A, Dorney K M, Hickstein D D, et al. Controlling nonsequential double ionization in two-color circularly polarized femtosecond laser fields[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(13): 133201.
- [84] Huang C, Zhong M M, Wu Z M. Nonsequential double ionization by co-rotating two-color circularly polarized laser fields[J]. *Optics Express*, 2019, 27(5): 7616-7626.
- [85] Ammosov M V, Delone N B, Krainov V. Tunnel ionization of

- complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field[J]. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1986, 64(6): 1191.
- [86] Tong X M, Zhao Z X, Lin C D. Theory of molecular tunneling ionization[J]. Physical Review A, 2002, 66(3): 033402.
- [87] Kjeldsen T K, Bisgaard C Z, Madsen L B, et al. Influence of molecular symmetry on strong-field ionization: studies on ethylene, benzene, fluorobenzene, and chlorofluorobenzene[J]. Physical Review A, 2005, 71(1): 013418.
- [88] Zhao Z X, Brabec T. Tunnel ionization in complex systems[J]. Journal of Modern Optics, 2007, 54(7): 981-997.
- [89] Zhang B, Zhao Z X. Theory of tunnel ionization in complex systems[J]. Chinese Physics Letters, 2010, 27(4): 043301.
- [90] Faisal F M. Multiple absorption of laser photons by atoms[J]. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 1973, 6(4): L89-L92.
- [91] Reiss H R. Effect of an intense electromagnetic field on a weakly bound system[J]. Physical Review A, 1980, 22(5): 1786-1813.
- [92] Zhang B, Zhao Z. Strong-field approximation for the ionization of  $N_2$  and  $CO_2$ [J]. Physical Review A, 2010, 82(3): 035401.
- [93] Telnov D A, Chu S I. *Ab initio* study of the orientation effects in multiphoton ionization and high-order harmonic generation from the ground and excited electronic states of  $H_2^+$ [J]. Physical Review A, 2007, 76(4): 043412.
- [94] Tao L, McCurdy C W, Rescigno T N. Grid-based methods for diatomic quantum scattering problems: a finite-element discrete-variable representation in prolate spheroidal coordinates[J]. Physical Review A, 2009, 79(1): 012719.
- [95] Guan X X, Secor E B, Bartschat K, et al. Multiphoton ionization of  $H_2^+$  in xuv laser pulses[J]. Physical Review A, 2011, 84(3): 033420.
- [96] Litvinyuk I V, Lee K F, Dooley P W, et al. Alignment-dependent strong field ionization of molecules[J]. Physical Review Letters, 2003, 90(23): 233003.
- [97] Pavčić D, Lee K F, Rayner D M, et al. Direct measurement of the angular dependence of ionization for  $N_2$ ,  $O_2$ , and  $CO_2$  in intense laser fields[J]. Physical Review Letters, 2007, 98(24): 243001.
- [98] Hansen J L, Holmgaard L, Nielsen J H, et al. Orientation-dependent ionization yields from strong-field ionization of fixed-in-space linear and asymmetric top molecules[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2012, 45(1): 015101.
- [99] Yu Z Q, Sun L, Zhang N, et al. Anti-correlated plasma and THz pulse generation during two-color laser filamentation in air[J]. Ultrafast Science, 2022, 2022: 9853053.
- [100] Xu H L, Azarm A, Chin S L. Controlling fluorescence from  $N_2$  inside femtosecond laser filaments in air by two-color laser pulses [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(14): 141111.
- [101] Mancuso C A, Dorney K M, Hickstein D D, et al. Observation of ionization enhancement in two-color circularly polarized laser fields [J]. Physical Review A, 2017, 96(2): 023402.
- [102] Cornaggia C, Schmidt M, Normand D. Laser-induced nuclear motions in the Coulomb explosion of  $C_2H_2^+$  ions[J]. Physical Review A, 1995, 51(2): 1431-1437.
- [103] Hering P, Cornaggia C. Coulomb explosion of  $N_2$  and  $CO_2$  using linearly and circularly polarized femtosecond laser pulses[J]. Physical Review A, 1999, 59(4): 2836-2843.
- [104] Endo T, Fujise H, Kawachi Y, et al. Selective bond breaking of  $CO_2$  in phase-locked two-color intense laser fields: laser field intensity dependency[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(5): 3550-3556.
- [105] Scheller M, Born N, Cheng W B, et al. Channeling the electrical breakdown of air by optically heated plasma filaments[J]. Optica, 2014, 1(2): 125-128.
- [106] Schuh K, Kolesik M, Wright E M, et al. Self-channeling of high-power long-wave infrared pulses in atomic gases[J]. Physical Review Letters, 2017, 118(6): 063901.
- [107] Romanov D A, Gao X H, Gaeta A L, et al. Intrapulse impact processes in dense-gas femtosecond laser filamentation[J]. Physical Review A, 2018, 97(6): 063411.
- [108] Zhang L, Liu J M, Gong W Q, et al. Diffraction based single pulse measurement of air ionization dynamics induced by femtosecond laser[J]. Optics Express, 2021, 29(12): 18601-18610.
- [109] Kim K Y, Taylor A J, Glowina J H, et al. Coherent control of terahertz supercontinuum generation in ultrafast laser-gas interactions[J]. Nature Photonics, 2008, 2(10): 605-609.
- [110] Silaev A A, Vvedenskii N V. Residual-current excitation in plasmas produced by few-cycle laser pulses[J]. Physical Review Letters, 2009, 102(11): 115005.
- [111] Silaev A A, Ryabikin M Y, Vvedenskii N V. Strong-field phenomena caused by ultrashort laser pulses: effective one- and two-dimensional quantum-mechanical descriptions[J]. Physical Review A, 2010, 82(3): 033416.
- [112] Xu H L, Chin S L. Femtosecond laser filamentation for atmospheric sensing[J]. Sensors, 2011, 11(1): 32-53.
- [113] Xu S Q, Sun X D, Zeng B, et al. Simple method of measuring laser peak intensity inside femtosecond laser filament in air[J]. Optics Express, 2012, 20(1): 299-307.
- [114] Daigle J F, Jaron-Becker A, Hosseini S, et al. Intensity clamping measurement of laser filaments in air at 400 and 800 nm[J]. Physical Review A, 2010, 82(2): 023405.
- [115] Xu H L, Cheng Y, Chin S L, et al. Femtosecond laser ionization and fragmentation of molecules for environmental sensing[J]. Laser & Photonics Reviews, 2015, 9(3): 275-293.
- [116] Wei X Y, Tu Z W, Liu C, et al. Differentiation of positional isomers of propyl alcohols using filament-induced fluorescence[J]. Chinese Physics Letters, 2016, 33(5): 054201.
- [117] Bruzzese R, Sasso A, Solimeno S. Multiphoton excitation and ionization of atoms and molecules[J]. La Rivista Del Nuovo Cimento, 1989, 12(7): 1-105.
- [118] Hu S L, Hao X L, Lü H, et al. Quantum dynamics of atomic Rydberg excitation in strong laser fields[J]. Optics Express, 2019, 27(22): 31629-31643.
- [119] Seaton M J. Radiative recombination of hydrogenic ions[J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 1959, 119(2): 81-89.
- [120] Rosmej F B, Astapenko V A, Lisitsa V S, et al. Dielectronic recombination in non-LTE plasmas[J]. Matter and Radiation at Extremes, 2020, 5(6): 064201.
- [121] Ticknor C, Rittenhouse S T. Three body recombination of ultracold dipoles to weakly bound dimers[J]. Physical Review Letters, 2010, 105(1): 013201.
- [122] Bartschat K. Electron collisions: experiment, theory, and applications[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2018, 51(13): 132001.
- [123] Gilmore F R, Laher R R, Espy P J. Franck-Condon factors, r-centroids, electronic transition moments, and Einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band systems[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1992, 21(5): 1005-1107.
- [124] Lofthus A, Krupenie P H. The spectrum of molecular nitrogen[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1977, 6(1): 113-307.
- [125] Luo Q, Hosseini A, Liu W W, et al. Lasing action in air induced by ultrafast laser filamentation[J]. Optics and Photonics News, 2004, 15(9): 44-47.
- [126] Becker A, Bandrauk A D, Chin S L. S-matrix analysis of non-resonant multiphoton ionisation of inner-valence electrons of the nitrogen molecule[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 343(3/4): 345-350.
- [127] Xu H L, Azarm A, Bernhardt J, et al. The mechanism of nitrogen fluorescence inside a femtosecond laser filament in air[J]. Chemical Physics, 2009, 360(1/2/3): 171-175.

- [128] Arnold B R, Roberson S D, Pellegrino P M. Excited state dynamics of nitrogen reactive intermediates at the threshold of laser induced filamentation[J]. *Chemical Physics*, 2012, 405: 9-15.
- [129] Talebpoor A, Abdel-Fattah M, Bandrauk A, et al. Spectroscopy of the gases interacting with intense femtosecond laser pulses[J]. *Laser Physics*, 2001, 11(1): 68-76.
- [130] Li S Y, Sui L Z, Chen A M, et al. Angular distribution of plasma luminescence emission during filamentation in air[J]. *Physics of Plasmas*, 2016, 23(2): 023102.
- [131] Mitryukovskiy S, Liu Y, Ding P J, et al. Plasma luminescence from femtosecond filaments in air: evidence for impact excitation with circularly polarized light pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(6): 063003.
- [132] Su Q, Sun L, Chu C, et al. Effect of molecular orbital angular momentum on spatial distribution of fluorescence during femtosecond laser filamentation in air[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(3): 730-734.
- [133] 张智. 基于时空调控的飞秒激光成丝动力学过程及荧光信号增强方法研究[D]. 天津: 南开大学, 2021.  
Zhang Z. Research on femtosecond laser filamentation dynamics process and fluorescence signal enhancement method based on spatiotemporal control[D]. Tianjin: Nankai University, 2021.
- [134] McPherson A, Gibson G, Jara H, et al. Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1987, 4(4): 595-601.
- [135] Zhou X B. High-order harmonic spectroscopy of molecular structure and dynamics[D]. Boulder: University of Colorado at Boulder, 2009.
- [136] Paulus G G, Nicklich W, Xu H, et al. Plateau in above threshold ionization spectra[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72(18): 2851-2854.
- [137] Niikura H, Légaré F, Hasbani R, et al. Sub-laser-cycle electron pulses for probing molecular dynamics[J]. *Nature*, 2002, 417(6892): 917-922.
- [138] Shore B W, Knight P L. Enhancement of high optical harmonics by excess-photon ionisation[J]. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 1987, 20(2): 413-423.
- [139] Popmintchev T, Chen M C, Arpin P, et al. The attosecond nonlinear optics of bright coherent X-ray generation[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(12): 822-832.
- [140] Lewenstein M, Balcou P, Ivanov M Y, et al. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields[J]. *Physical Review A, Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 1994, 49(3): 2117-2132.
- [141] Le A T, Lucchese R R, Tonzani S, et al. Quantitative rescattering theory for high-order harmonic generation from molecules[J]. *Physical Review A*, 2009, 80(1): 013401.
- [142] Aközbek N, Iwasaki A, Becker A, et al. Third-harmonic generation and self-channeling in air using high-power femtosecond laser pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(14): 143901.
- [143] Aközbek N, Becker A, Scalora M, et al. Continuum generation of the third-harmonic pulse generated by an intense femtosecond IR laser pulse in air[J]. *Applied Physics B*, 2003, 77(2): 177-183.
- [144] Vockerodt T, Steingrube D S, Schulz E, et al. Low- and high-order harmonic generation inside an air filament[J]. *Applied Physics B*, 2012, 106(3): 529-532.
- [145] Chin S L. *Femtosecond laser filamentation*[M]. New York: Springer, 2010.
- [146] Ionin A A, Kudryashov S I, Seleznev L V, et al. Third harmonic generation by ultrashort laser pulses tightly focused in air[J]. *Laser Physics*, 2011, 21(3): 500-504.
- [147] Yao J P, Zeng B, Chu W, et al. Enhancement of third harmonic generation in femtosecond laser induced filamentation-comparison of results obtained with plasma and a pair of glass plates[J]. *Journal of Modern Optics*, 2012, 59(3): 245-249.
- [148] Liu Y, Kou C H, Houard A, et al. Optimizing the third harmonic generated from air plasma filaments pumped by femtosecond laser pulses[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2019, 36(10): G13-G18.
- [149] Jusko C, Sridhar A, Appi E, et al. Filamentation-assisted plasma lifetime measurements in atomic and molecular gases via third-harmonic enhancement[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2019, 36(12): 3505-3513.
- [150] Sansone G, Poletto L, Nisoli M. High-energy attosecond light sources[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(11): 655-663.
- [151] Chakraborty H S, Gaarde M B, Couairon A. Single attosecond pulses from high harmonics driven by self-compressed filaments[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(24): 3662-3664.
- [152] Steingrube D S, Schulz E, Binhammer T, et al. High-order harmonic generation directly from a filament[J]. *New Journal of Physics*, 2011, 13(4): 043022.
- [153] Lang Y, Peng Z Y, Liu J L, et al. Proposal for high-energy cutoff extension of optical harmonics of solid materials using the example of a one-dimensional ZnO crystal[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 129(16): 167402.
- [154] 姚金平, 程亚. 空气激光: 强场新效应和远程探测新技术[J]. *中国激光*, 2020, 47(5): 0500005.  
Yao J P, Cheng Y. Air lasing: novel effects in strong laser fields and new technology in remote sensing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0500005.
- [155] Dogariu A, Michael J B, Scully M O, et al. High-gain backward lasing in air[J]. *Science*, 2011, 331(6016): 442-445.
- [156] Dogariu A, Miles R B. Nitrogen lasing in air[C]//CLEO: QELS Fundamental Science 2013, June 9-14, 2013, San Jose, California. Washington, D. C.: Optica Publishing Group, 2013: QW1E. 1.
- [157] Dogariu A, Chng T L, Miles R B. Remote backward-propagating water lasing in atmospheric air[C]//CLEO: Applications and Technology, June 5-10, 2016, San Jose, California. Washington, D. C.: Optica Publishing Group, 2016: AW4K.5.
- [158] Laurain A, Scheller M, Polynkin P. Low-threshold bidirectional air lasing[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(25): 253901.
- [159] Dogariu A, Miles R B. Three-photon femtosecond pumped backwards lasing in argon[J]. *Optics Express*, 2016, 24(6): A544-A552.
- [160] Traverso A J, Sanchez-Gonzalez R, Yuan L Q, et al. Coherence brightened laser source for atmospheric remote sensing[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(38): 15185-15190.
- [161] Yuan L Q, Hokr B H, Traverso A J, et al. Theoretical analysis of the coherence-brightened laser in air[J]. *Physical Review A*, 2013, 87(2): 023826.
- [162] Kartashov D, Ališauskas S, Andriukaitis G, et al. Free-space nitrogen gas laser driven by a femtosecond filament[J]. *Physical Review A*, 2012, 86(3): 033831.
- [163] Itikawa Y. Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2005, 35(1): 31-53.
- [164] Mitryukovskiy S, Liu Y, Ding P J, et al. Backward stimulated radiation from filaments in nitrogen gas and air pumped by circularly polarized 800 nm femtosecond laser pulses[J]. *Optics Express*, 2014, 22(11): 12750-12759.
- [165] Sprangle P, Peñano J, Hafizi B, et al. Remotely induced atmospheric lasing[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(21): 211102.
- [166] Kartashov D, Ališauskas S, Pugžlys A, et al. Theory of a filament initiated nitrogen laser[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2015, 48(9): 094016.
- [167] Liu Y, Ding P J, Lambert G, et al. Recollision-induced superradiance of ionized nitrogen molecules[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(13): 133203.
- [168] Liu Y, Ding P J, Ibrakovic N, et al. Unexpected sensitivity of nitrogen ions superradiant emission on pump laser wavelength and duration[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(20): 203205.

- [169] Xu H L, Lötstedt E, Iwasaki A, et al. Sub-10-fs population inversion in  $N_2^+$  in air lasing through multiple state coupling[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 1-6.
- [170] Yao J P, Jiang S C, Chu W, et al. Population redistribution among multiple electronic states of molecular nitrogen ions in strong laser fields[J]. Physical Review Letters, 2016, 116(14): 143007.
- [171] Zhang Q, Xie H Q, Li G H, et al. Sub-cycle coherent control of ionic dynamics via transient ionization injection[J]. Communications Physics, 2020, 3(1): 1-6.
- [172] Liu Z X, Yao J P, Chen J M, et al. Near-resonant Raman amplification in the rotational quantum wave packets of nitrogen molecular ions generated by strong field ionization[J]. Physical Review Letters, 2018, 120(8): 083205.
- [173] Yao J P, Chu W, Liu Z X, et al. Generation of Raman lasers from nitrogen molecular ions driven by ultraintense laser fields[J]. New Journal of Physics, 2018, 20(3): 033035.
- [174] Britton M, Laferrière P, Ko D H, et al. Testing the role of recollision in  $N_2^+$  air lasing[J]. Physical Review Letters, 2018, 120(13): 133208.
- [175] Wang S Q, Lötstedt E, Cao J C, et al. Modulation of population inversion in  $N_2^+$  by a pump-control-seed scheme[J]. Physical Review A, 2022, 106(3): 033110.
- [176] Lei H B, Yao J P, Zhao J, et al. Ultraviolet supercontinuum generation driven by ionic coherence in a strong laser field[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1-9.

## Advances in Strong-Field Molecular Dynamics of Femtosecond Laser Filamentation in Air

Wang Jiachen<sup>1,2</sup>, Guo Lanjun<sup>1</sup>, Zhang Nan<sup>1,2</sup>, Zhang Zhi<sup>1,3</sup>, Lin Lie<sup>1,3</sup>, Sun Lu<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300350, China;*

<sup>2</sup>*Tianjin Key Laboratory of Micro-scale Optical Information Science and Technology, Tianjin 300350, China;*

<sup>3</sup>*Tianjin Key Laboratory of Optoelectronic Sensor and Sensing Network Technology, Tianjin 300350, China*

### Abstract

**Significance** When a femtosecond laser is sufficiently strong to undergo filamentation in air, perturbation theory cannot be used to analyze the interaction because the laser intensity inside the filament is comparable to the Coulomb field intensity inside the molecule. The interaction between the strong laser field and molecule then produces a series of nonlinear phenomena, such as molecular alignment, ionization, high-order harmonics, terahertz radiation, and fluorescence radiation. These nonlinear phenomena are closely related to particle motion under strong fields. For example, by collecting the resulting high-order harmonics, ionized electrons, and dissociated ion signals, the internal structure of the material or dynamic process can be experimentally detected. In addition, these nonlinear phenomena have broad application prospects; for instance, filament-induced fluorescence can be used for atmospheric remote sensing, and high-order harmonics generated by laser-molecule interactions can be used to obtain high-intensity purple rays and attosecond lasers. Therefore, an in-depth study of molecular dynamics under a strong field can facilitate the elucidation of the nonlinear mechanism in the filamentation process as well as provide a theoretical basis for innovation and application.

**Progress** This study presents a review of the main research progress concerning strong field molecular dynamics of femtosecond laser filamentation in air, including molecular alignment, molecular strong field ionization, electron-ion recombination, and population of molecular energy levels. As regards molecular alignment, researchers have conducted extensive research on its basic mechanism and have successfully used many methods to improve the alignment of molecules in experiments. Therefore, increasing research focus has been placed on more complex molecular alignment problems, such as three-dimensional alignment. In the field of molecular strong field ionization, there are many methods and models for calculating single-electron ionization, and the theoretical and experimental results are in agreement. With regard to filament-induced fluorescence radiation, substantial research has been conducted on measuring the spatial distribution of fluorescence radiation, and new technologies for environmental monitoring and atmospheric remote sensing have been proposed using this mechanism, such as filament-induced nonlinear spectroscopy. In the study of high-order harmonics, researchers can now directly generate high-order harmonics inside the filament and extract relevant information. Finally, in the study of air lasers, a series of methods have been proposed to realize the population inversion of particles, thus driving the experimental generation of air lasers.

**Conclusions and Prospects** Although strong-field molecular dynamics in the background of filamentation has been widely studied, many problems remain unsolved. As regards molecular alignment, combining molecular alignment with other technologies remains a problem worth considering. For molecular strong field ionization, there is no ideal model or method that can completely restore the ionization behavior of multiple electrons. In addition, the study of the complex motion of electrons after molecular ionization in filaments is crucial for the generation of new extreme ultraviolet or terahertz waves using common laser light sources, and its regulation must be further optimized. For filament-induced fluorescence radiation, the reason for the fluorescence gain in the filament is still controversial, and research has mainly focused on common gas molecules. Further research is needed to apply filament-induced fluorescence to practical application scenarios, such as large pollutant detection. With regard to higher harmonics, the basic mechanism of its generation needs to be elucidated, and improving its conversion efficiency is currently a difficult problem. Finally, regarding air lasers, many methods can be used to generate population inversion; however, these methods often have significant limitations. For example, an atomic air laser must be excited by a high-intensity ultraviolet pump laser; however, ultraviolet light is

easily absorbed in air, thus limiting its application prospects. Although a few researchers have suggested that the rare gas argon with weak absorption of ultraviolet light can be used as the gain medium, prior studies have shown that the argon atom laser can be observed only when the mole fraction of argon reaches more than 10%, which is evidently different from that in the real air environment. In addition, the phenomenon of air laser reflects the quantum coherence of molecules under the action of a strong field. However, few studies have combined quantum optics with ultrafast laser, and further exploration and research are required in this field. Therefore, many unknowns remain to be explored regarding strong field molecular dynamic problems in filaments.

**Key words** nonlinear optics; femtosecond laser filamentation; intense laser field; molecular alignment; strong-field ionization; filament-induced fluorescence