中性 H_2 中激发态振动波包的激光控制作者：

Gergana D. Borisova[1*]、Paula Barber Belda[1]、、Shuyuan Hu[1]、、Paul Birk[1]、、Veit Stooß[1]、、Maximilian Hartmann[1]、、Daniel Fan[1]、、Robert Moshammer[1]、、Alejandro Saenz[2]、、Christian Ott[1†] 和 Thomas Pfeifer[1#]

*borisova@mpi-hd.mpg.de

†christian.ott@mpi-hd.mpg.de#
thomas.pfeifer@mpi-hd.mpg.de

隶属机构：

[1]M马克斯·普朗克核物理研究所，Saupfercheckweg 1，69117 海德堡，德国 y

[2]柏林洪堡大学物理研究所，德国柏林 12489

摘要：

我们观测并控制中性氢分子的电子激发态中的分子振动波包。在极紫外（XUV）瞬态吸收实验中，我们在 H_2 的 $\boldsymbol{D\ ^1\Pi_u\ 3pppp\pi}$ 态激发振动波包，并通过相干偶极响应观测其时间演化。根据实验测得的 XUV 吸收光谱重构出的随时间变化的偶极响应，使我们能够探测振动波包的复现，并通过强近红外（NIR）脉冲对其进行控制。通过调节 NIR 脉冲的强度，我们观测到波包的复现发生了显著变化，这一结果也得到了多层级模拟的支持。NIR 场在波包形成后仅 7 fs 施加，却能影响其演化，至少持续到其首次复现（270 fs）。这种对量子动力学进行非局域时间激光控制的实验方法普遍适用于多种分子和材料，因为它只需观测吸收光谱。

正文：

自超短光脉冲问世以来，泵浦-探测技术便为原子与分子系统中的时间依赖动力学提供了信息 [1–6]。在此，第一束激光脉冲（泵浦脉冲）通过激发束缚态和/或连续态波包，引发相干动力学

（WP），随后探测脉冲被认为能够在特定时刻对系统的时间演化进行“快照”，从而深入了解时间依赖动力学。此类泵浦-探测实验的核心，是对所研究量子系统的时间依赖演化进行可视化并加以理解 [7]。掌握追踪系统动力学的技巧，也为控制量子过程乃至实时间下的化学反应打开了大门。

在分子系统中，振动和转动波包动力学已得到成功监测[8–21], ，而对动力学进行相干控制是核心目标。对于在非谐势能曲线或势能面上演化的分子振动波包而言，一个关键可观测量是其复现时间；过去曾通过泵浦-探测实验对其进行探测[22–25]。在泵浦-控制-探测方案中，通过使用三个精确计时的光脉冲，已实现对振动波包的强场控制[26,27]。鉴于这些方法涉及多脉冲操作，人们不禁要问：是否存在一种直接观测和控制分子动力学的方法，甚至无需通过激光脉冲引入探测步骤?

在本文中，我们展示了最轻且振动最快的中性分子 H_2, 中的分子波包重塑，这一泵浦-控制方案仅需两个激光脉冲。我们利用相干极紫外（XUV）光激发一个振动波包，随后施加一个强度可调的、持续数飞秒（fs）的近红外（NIR）控制脉冲，以改变波包的演化。借助时间依赖偶极响应的实时重构技术[28] ，我们提取了有关波包复现的信息，并以分子自身的相干偶极辐射作为探针，探测其时间演化。研究发现，强场会影响复现时间，尤其会使其提前。尽管 NIR 场仅在波包初始激发后的数飞秒内施加，激光脉冲却会在更长的时间尺度上影响其动力学演化。

用于获得本文结果的瞬态吸收光谱实验装置已在 [29] 中详细描述。简而言之，半高全宽（FWHM）为 ~5 fs、中心波长为 750 nm 的少周期脉冲被聚焦到氙气中，并在其中通过高次谐波产生（HHG）生成极紫外辐射。在极紫外脉冲和近红外脉冲共同聚焦到充有 H_2 气体的靶室之前，使用干涉式分束延迟装置和同心滤光片在时间和空间上将两者分开。靶室内压力为 10 mbar，相互作用长度为 3 mm。如图 1(a) 所示，实验采用极紫外脉冲与近红外脉冲之间时间延迟固定的几何构型，该延迟设为 $\tau = 7$ fs，且极紫外脉冲先到达

。近红外脉冲的另一个控制参数是其强度，可在 HHG 之后、聚焦到靶室之前进行调节。所用近红外脉冲的最大强度为 ~10^{13} W/cm^2。

经 200 纳米厚的铟滤光片进行光谱滤波后，XUV 辐射的光子能量覆盖 13 eV 至 17 eV 的光谱范围。在这一能量区间内，可以到达中性分子的电子激发态和振动激发态（即振电子激发态）。在所获得的吸收光谱中，我们确定了中性 H_2，中激发的 $C\ ^1\Pi_u$，和 $D\ ^1\Pi_u$ 振电带的共振，光密度（OD）如图 1(b) 所示。相应的振动波包被激发至不同的势能曲线（PECs）后，便开始振荡。正如过去的实验所证实的那样，在波包最初发生退相干后，将出现复现 [22–24]。在本文中，为了从测得的吸收光谱中获取激发振动波包的时间依赖动力学，具体而言是获取激发 D- 态振动波包的时间依赖动力学，我们重构了系统随时间变化的偶极响应。已有研究表明，对于足够短的激发脉冲 [28]，可以根据单个吸收光谱 $A(\omega)$，按照以下方程重构相干偶极辐射 $d(t)$

$$d(t) \propto \mathfrak{F}^{-1}[iA(\omega)](t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} iA(\omega)e^{-i\omega t}d\omega \quad \text{for } t > 0, \tag{1}$$

其中，$\mathfrak{F}^{-1}$ 表示逆傅里叶变换。通过橙色带通滤光片（图1(b)）选择仅包含D带的能量区域，我们由此可以重构与D态相干激发的振动波包相关联的偶极发射，如图1(c)所示。重构得到的偶极振幅在数百飞秒以内呈现出复杂的结构。由于在15 eV光子能量处的光谱分辨率有限，为3 meV，我们能够将偶极发射重构至约400 fs的实时间。这一时间足以观察到振动波包首次复现的特征：约270 fs处偶极振幅呈现周期性峰结构，见图1(c)插图。复现时间附近各峰之间相隔18 fs，对应于D 势能曲线中的振动周期。

为了解偶极发射如何反映波包的动力学，我们考虑一个多能级系统，并求解含时薛定谔方程（TDSE）来模拟其时间演化。通过将含时波函数展开到无场 Born-Oppenheimer（BO）本征态基组中求解 TDSE，从而得到一组耦合微分方程。

本研究所采用模型包含的本征态如下：绝对基态，转动振动量子数为 $X\ ^1\Sigma_g^+$和 $J=0$；电子激发 $v=0$态的束缚态，其量子数为 $D\ ^1\Pi_u$ 和 $J=1$、……、17；以及电子激发 $v=0$势能曲线中量子数为 $J=0$ 和 v =0、……、33 的束缚态。多能级模型中所有无场本征态的本征能，以及束缚核波函数的空间表示，均通过求解核运动的定态径向薛定谔方程获得；计算采用 B 样条基组（在径向范围为 $EF\ ^1\Sigma_g^+$ a.u. 的线性节点序列上使用 600 个 10 阶 B 样条函数），并在 Born-Oppenheimer 近似下施加定边界条件，所用势能曲线（PECs）见 $R_{\max}=30$ –[30。束缚核波函数的径向范围取 32] a.u.。利用得到的波函数和 $R_{\text{bound}}=24$ 中给出的电子偶极跃迁矩，计算模型所含全部 BO 无场本征态之间的跃迁偶极矩，并与文献 [33,34] –[35报道的数值进行一致性比较。随后，将这些跃迁偶极矩与能量一起用于求解描述分子受 XUV 和 NIR 光场作用的 TDSE。两个光场均定义为高斯包络脉冲，参数如下：近红外脉冲的中心光子能量为 ħ38].6 eV，时域半高全宽为 $\omega_{\text{NIR}}=1$ fs；极紫外脉冲的中心光子能量为 $\hbar_{\text{NIR}}=5$ eV，时域半高全宽为 $\omega_{\text{XUV}}=14.5$ fs。在偶极近似的长度规范下考虑激光相互作用，并且只纳入态之间的偶极允许耦合。我们采用二阶精度的分步算法，在每个时间步长 $_{\text{XUV}}=0.5$ a.u. 求得 TDSE 的解。有关模拟方法的更多细节见补充材料。

模型模拟中纳入的所有能级均以蓝色水平线标示在图 2(a) 中各自对应的能量位置。这里，XUV 脉冲（紫色箭头）引发了从基态（绿色）到 D 势能曲线的垂直跃迁。对于冲激极紫外激发，在 Franck-Condon（FC）图像中，最初激发的束缚 D 振动态叠加态 $\Psi_{\text{D}}=\sum \text{N}_{v=0}^{17}\ _v(t_0)\text{S}_{D,v}$ 自然类似于基态的复制品。我们的模拟结果也印证了这一直观预期；模拟并未显式考虑 Franck-Condon 原理，而是完全依据基态到激发态的跃迁偶极矩。为纳入近红外场的相互作用，我们在模型中加入了上述 $EF\ ^1\Sigma_g^+$ 势能曲线的束缚态。由于它们具有相同的

对称性，因此无法被 XUV 脉冲激发，但允许振电子态 D 通过近红外场发生跃迁。

D 振动波包$\Psi_D(t)$ 的无场时间演化如图 2(b) 所示。在核间距约为 $R = 0.76$ Å 处发生初始激发后，D 态势能曲线上的振动振荡随之演化。在无场情况下，D态叠加态的每个振动系数：$\mathrm{N}_v(t) = \%^{-iE_v(/\hbar}\mathrm{N}_v(t = t_0)$，均随其本征能演化。由于$D$ 势能曲线具有非谐性，波包中各态的本征能并非等间距分布，因此会产生退相干和复现。D振动波包首次复现发生在 270 fs。为将其与随时间变化的偶极振幅联系起来——只有当完整的（电子与核）波函数和基态重叠时，偶极振幅才不为零——我们计算了弗兰克-康登重叠积分 $\mathrm{Y}\ \Psi^*_{\mathrm{ground}}(t)\Psi_D(t)dR\quad\infty\ \ 0$（图 2(c) 中的虚线）。在所有时刻，基态与振动波包之间的重叠积分和偶极振幅几乎完全吻合。此外，我们还计算了振动波包在弗兰克-康登区域内的积分 $\mathrm{Y}^{R_2}\Psi^*_{\mathrm{D}}(t)\Psi_D(t)dR_{R1}$（图 2(c) 中的黑线），其中 R_1 =0.638 Å，$R_2 = 0.889$ Å。将其与偶极振幅进行比较，进一步证实偶极振幅的峰值与振动波包局域于弗兰克-康登区域内的时刻相吻合。因此，可以通过偶极发射获取核波包的时间信息。换言之，分子基态可作为振动波包的内禀探针，无需额外的激光脉冲即可探测系统的时间演化。随后，第二个相互作用脉冲（此处为强 NIR 脉冲）可用作控制脉冲。

在了解振动波包动力学如何编码在电子偶极发射中后，我们现在展示脉冲强场波包重塑的实验观测。将近红外脉冲固定在 XUV 激发后的 $\tau = 7$ fs 时间延迟处，并逐步调节其强度，我们记录了强度范围介于 10^{11} 和10^{13} W/cm^{2}之间不同近红外强度下的 XUV 吸收光谱。近期实验通过扫描时间延迟 [17,18], , 在固定近红外强度下研究了 H_2 中单激发振电子共振能量范围内的跃迁，观测吸收光谱中的拍频，并在扫描时间延迟的 10 fs 短时间区域内重构振动波包。在这里，我们不仅能够探测长达 300 fs 的波包动力学，直至其首次复现，还能通过一个

在波包形成后的固定时刻引入控制近红外场来改变波包动力学。图3(a)显示了 D 振电子带能区内的吸收光谱——颜色越深，近红外强度越高。随着近红外强度增加，共振的线形发生变化。强度越高，共振越宽，其线形也越趋于对称。原子中的孤立态已知会出现这类线形变化，且其成因已有解释[39,40], ，但对于分子动力学，这些变化的解释仍不明确。图3(b)展示了不同近红外控制场强度下，以 D 振电子带能量为中心重构的时间依赖偶极发射振幅。最值得注意的是，235 至 300 fs 之间波包复兴区域内的偶极振幅结构发生了变化。具体而言，与波包在弗兰克-康登区域局域化相关的峰移至更早的时刻，并且强度越高，这些峰越显著。这一趋势与多能级模型模拟的计算结果定性一致，后者展示于图 3(c)，对应逐渐增加的近红外强度。尽管近红外脉冲仅在短时间内（以脉冲方式）与系统相互作用，且作用发生在波包激发后不久，我们仍发现了实验证据，表明随后的波包演化在相干作用下发生改变，且这种改变至少持续至首次复现。因此，我们展示了一种控制电子激发态中中性 H_2 分子相干振动动力学的方法。在这种方法中，时间信息由系统自身在测量中揭示，因为分子基态能够对激发进行内禀探测。

当强近红外场与分子系统相互作用时，在近红外脉冲持续期间，$S_{D,v}$ 态与 $S_{EF,v}$ 态强烈耦合，从而发生布居转移和场致能量位移。这个 5 fs 短近红外脉冲在极紫外激发场之后 7 fs 到达，见图 2(d)。近红外场对波包造成的瞬时局部畸变，在之后的时间里也会产生显著影响。在冲击近似图像中，脉冲相当于一种 δ 式作用；近红外脉冲在$t = \tau$ 附近引起 $N_v(t)$ 系数的振幅和相位变化，实际上使它们在所有时间$t > \tau$的无场时间演化具有不同的初始条件。因此，这些经过修正的初始条件会影响波包的整个时间演化。由于这种控制，在约 $t = 270$ fs 的无场复兴时间附近，我们观察到波包在弗兰克-康登区域内提前约 1–2 个振动周期达到局部最大值（即分别在约 253 fs 和 235 fs 时），如图 2(e) 中的箭头所示。由于波包与偶极振幅之间的关系，偶极也随之改变

相应地，实验中针对不同近红外强度观察到的结果也如图 3(b) 所示。在特定时刻 $t = \tau$ 对波包进行冲击式控制，其相互作用持续时间远短于相干波包的演化时间；这一概念与对原子孤立态的偶极发射进行时域控制，并将其特征反映在测得的吸收光谱中相似 [28,40–42]。然而，此处的控制集体影响了整个振动态序列，体现为分子波包动力学发生改变。

总之，我们通过实验测量了分子波包在强而短的激光场作用下的重塑过程。即使近红外场仅在波包产生后与系统短暂相互作用，它仍会影响波包后续的时间演化，作用可持续至至少第一个复现时间。我们证明，通过调节近红外强度，可以控制波包重新形成相位相干的时间。虽然需要一个波包生成脉冲和一个控制强场脉冲，但最值得注意的是，无需探测脉冲。我们预计，进一步控制强激光场的波长，甚至采用形状更复杂的激光脉冲（例如引入啁啾），能够产生几乎任意的一组波包系数，并增强对核间波包的可控性，使其达到最快的（氢）振荡；这一点同样适用于复杂的（有机）分子。因此，可以将强激光场用作灵活的控制旋钮，以相干地引导电子激发态势能面上的振动波包恢复，并使其沿反应坐标到达关键点（例如圆锥交叉）；借此，便有可能在期望的更晚时刻引发化学反应。

致谢：

我们感谢 Nikola Mollov 在激光装置方面提供的支持。我们感谢德国研究联合会（DFG，德国研究基金会）通过德国′s 卓越战略 EXC 2181/1 - 390900948 资助海德堡 STRUCTURES 卓越集群，并为本研究提供支持。P.B.B. 感谢“La Caixa”基金会（ID 100010434）提供的奖学金，该奖学金资助了她对本项目的贡献，并促成了这些成果的取得；奖学金代码为 LCF/BQ/EU20/11810064。

参考文献：

[1] E. Goulielmakis 等，《价电子运动的实时观测》，《自然》466，739（2010).

[2] J. Mauritsson 等，利用新型干涉泵浦-探测技术进行阿秒电子光谱学研究，《物理评论快报》105，053001（2010）。[3] M. Holler、F. Schapper、L. Gallmann 和 U. Keller，通过瞬态吸收观测到阿秒电子波包干涉，《物理评论快报》106，123601（2011）。[4] C. Ott 等，时间依赖双电子波包的重构与控制，《自然》516，374（2014）。[5] G. Sansone 等，阿秒分子光电离后的电子局域化，《自然》465，763（2010）。[6] F. Calegari 等，由阿秒脉冲引发的苯丙氨酸超快电子动力学，《科学》（1979）346，336（2014）。[7] A. H. Zewail，飞秒化学：化学键的原子尺度动力学，《物理化学杂志A》104，5660（2000）。[8] M. Dantus、M. H. M. Janssen 和 A. H. Zewail，利用质谱法在分子束中探测分子动力学，《化学物理快报》181，281（1991）。[9] T. Baumert、M. Grosser、R. Thalweiser 和 G. Gerber，飞秒时间分辨分子多光子电离：Na_2 体系，《物理评论快报》67，3753（1991）。[10] B. J. Sussman、D. Townsend、M. Yu. Ivanov 和 A. Stolow，光化学过程的动态斯塔克控制，《科学》（1979）314，278（2006）。[11] B. Feuerstein、T. Ergler、A. Rudenko、K. Zrost、C. D. Schröter、R. Moshammer、J. Ullrich、T. Niederhausen 和 U. Thumm，超短激光场中分子动力学的完整表征，《物理评论快报》99，153002（2007）。[12] F. Kelkensberg 等，利用双色XUV和红外泵浦-探测光谱研究分子解离电离与波包动力学，《物理评论快报》103，16（2009）。[13] D. Brinks、F. D. Stefani、F. Kulzer、R. Hildner、T. H. Taminiau、Y. Avlasevich、K. Müllen 和 N. F. van Hulst，单分子振动波包的可视化与控制，《自然》465，905（2010）。[14] S. De 等，利用少周期红外脉冲跟踪 N_2, O_2, 和一氧化碳中的动态核波包，《物理评论A》84，1（2011）。[15] T. Okino、Y. Furukawa、Y. Nabekawa、S. Miyabe、A. Amani Eilanlou、E. J. Takahashi、K. Yamanouchi 和 K. Midorikawa，直接观测氮分子中的阿秒电子波包，《科学进展》1，（2015）。[16] E. R. Warrick、W. Cao、D. M. Neumark 和 S. R. Leone，利用阿秒瞬态吸收光谱探测氮分子的里德伯态和价态动力学，《物理化学杂志A》120，3165（2016）。[17] Y. Cheng、M. Chini、X. Wang、A. González-Castrillo、A. Palacios、L. Argenti、F. Martín 和 Z. Chang，利用阿秒瞬态吸收光谱重构激发态分子波包，《物理评论A》（科利奇帕克版）94，023403（2016）。

[18] W. Cao, E. R. Warrick, A. Fidler, S. R. Leone, and D. M. Neumark, 《通过XUV瞬态四波混频探测H_2的激发态振电子波包动力学》, 《物理评论A》（科利奇帕克版）97, 1 (2018).
[19] H. Timmers, X. Zhu, Z. Li, Y. Kobayashi, M. Sabbar, M. Hollstein, M. Reduzzi, T. J. Martínez, D. M. Neumark, and S. R. Leone, 《区分锥形交叉与相干分子动力学 i

n

通过阿秒瞬态吸收光谱研究溴甲烷, 《自然·通讯》10, 3133 (2019).[20] E. T. Karamatskos et al., 《OCS超快相干转动动力学的分子电影》, 《自然·通讯》10, 3364 (2019).[21] P. Peng, Y. Mi, M. Lytova, M. Britton, X. Ding, A. Y. Naumov, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, 《超快极紫外瞬态吸收的相干控制》, 《自然·光子学》16, 45 (2022).
[22] M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve, and A. Stolow, 《分子波包分数复现的观测》, 《物理评论A》（科利奇帕克版）54, R37 (1996).[23] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshammer, and J. Ullrich, 《超快分子运动的时空成像：D_2^+核波包的塌缩与复现》, 《物理评论快报》97, 193001 (2006).[24] B. Feuerstein, Th. Ergler, A. Rudenko, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshammer, J. Ullrich, T. Niederhausen, and U. Thumm, 《超短激光场中分子动力学的完整表征》, 《物理评论快报》99, 153002 (2007).[25] M. Magrakvelidze et al., 《通过XUV泵浦-XUV探测实验追踪N_2和O_2单电荷与双电荷态中的核波包动力学》, 《物理评论A》86, 1 (2012).[26] W. A. Bryan et al., 《非共振强场激光脉冲引起的分子离子振动态布居重新分布》, 《物理评论A》（科利奇帕克版）83, 021406 (2011).[27] E. R. Warrick, A. P. Fidler, W. Cao, E. Bloch, D. M. Neumark, and S. R. Leone, 《通过阿秒四波混频实现N_2 A″ $^1\Sigma^+_g$暗态的多脉冲相干动力学与波包控制》, 《法拉第讨论》212, 157 (2018).[28] V. Stooß, S. M. Cavaletto, S. Donsa, A. Blättermann, P. Birk, C. H. Keitel, I. Březinová, J. Burgdörfe

r,

C. Ott 和 T. Pfeifer, 《强场驱动偶极响应的实时重构》, 《物理评论快报》121, 173005（2018年）。[29] V. Stooß、M. Hartmann、P. Birk、G. D. Borisova、T. Ding、A. Blättermann、C. Ott 和 T. Pfeifer, XU

V-

用于阿秒瞬态吸收测量的光束线，配备宽带共用光路延迟单元和原位参考光谱仪，以实现高稳定性和高灵敏度, 《科学仪器评论》90，053108（2019年）。[30] T. E. Sharp, 分子氢及其离子的势能曲线, 《原子数据与核数据表》

es

2, 119 (1970).

[31] L. Wolniewicz 和 K. Dressler，氢分子的 B $^1\Sigma^+_u$、B ' $^1\Sigma^+_u$、C $^1\Pi_u$ 和 D $^1\Pi_u$ 态：角向与径向非绝热耦合矩阵元及其影响，《化学物理学杂志》88，3861 (1988).[32] H. Nakashima 和 H. Nakatsuji，使用自由补空间-局域薛定谔方程方法求解氢分子的薛定谔方程：基态及单激发单重态和三重态的势能曲线，Σ，Π，Δ 和 Φ，《化学物理学杂志》149，(2018).[33] L. Wolniewicz 和 G. Staszewska，氢分子的 $^1\Sigma^+_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁矩，《分子光谱学杂志》217，181 (2003).[34] L. Wolniewicz 和 G. Staszewska，氢分子的激发 $^1\Pi_u$ 态和 $^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 跃迁矩，《分子光谱学杂志》220，45 (2003).[35] M. Glass-Maujean、P. Quadrelli、K. Dressler 和 L. Wolniewicz，E,F$^1\Sigma_g^+$、G,K$^1\Sigma_g^+$ 和 H,H»$^1\Sigma$_g 所有束缚振动态在绝热和非绝热近似下的自发辐射跃迁概率，《物理评论A》（科利奇帕克版）28，2868 (1983).[36] M. Glass-Maujean，H_2, 的 D 和 B′ 振动态到 X 振动态及连续态的跃迁概率，《原子数据与核数据表》30，301 (1984).[37] M. Glass-Maujean、P. Quadrelli 和 K. Dressler，氢分子激发单重态之间的带跃迁矩、非绝热本征矢及自发辐射概率，《原子数据与核数据表》30，273 (1984).[38] W. F. Chan、G. Cooper 和 C. E. Brion，分子氢在莱曼带和韦尔纳带中的光吸收：绝对光学振子强度（11–20 eV）和跃迁矩，《化学物理》168，375 (1992).[39] C. Ott、A. Kaldun、P. Raith、K. Meyer、M. Laux、J. Evers、C. H. Keitel、C. H. Greene 和 T. Pfeifer，洛伦兹遇上法诺的谱线线形：普适相位及其激光控制，《科学》340，716 (2013).[40] A. Kaldun、C. Ott、A. Blättermann、M. Laux、K. Meyer、T. Ding、A. Fischer 和 T. Pfeifer，提取激光耦合的法诺共振的相位和振幅变化，《物理评论快报》112，10300 (2014).[41] C. Ott、A. Kaldun、P. Raith、K. Meyer、M. Laux、J. Evers、C. H. Keitel、C. H. Greene 和 T. Pfeifer，洛伦兹遇上法诺的谱线线形：普适相位及其激光控制，《科学》340，716 (2013).[42] A. Blättermann、C. Ott、A. Kaldun、T. Ding、V. Stooß、M. Laux、M. Rebholz 和 T. Pfeifer，瞬态吸收光谱中少周期激光脉冲的原位表征，《光学快报》40，3464 (2015)。

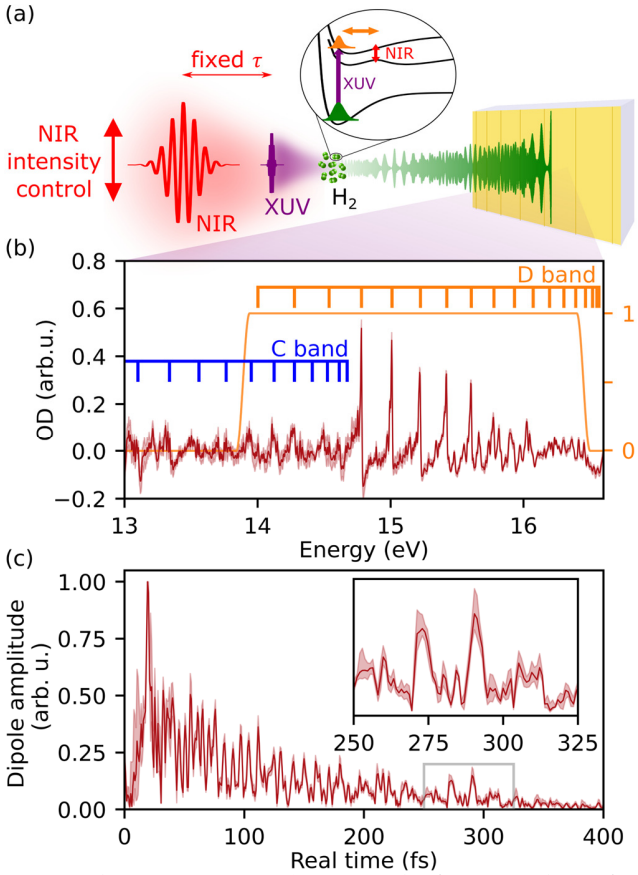

图 1：分子氢中振动波包的随时间变化的偶极响应重建。(a) 通过极紫外脉冲（紫色）激发 H_2 中振动 WP，随后使其与强度可控的近红外脉冲（红色）耦合的实验方案。(b) 近红外强度可忽略时的吸收数据（光密度），并标出了 C 能带和 D 能带的振电子共振位置，分别以蓝色和橙色表示。(c) 根据重建窗口内的光谱数据重建的时间依赖的偶极发射振幅，其中仅包含 D 振动带（在 (b) 中以橙色表示）。实时间为 250 fs 至 325 fs 的插图显示了 D 振动 WP 复现时间附近的偶极振幅。

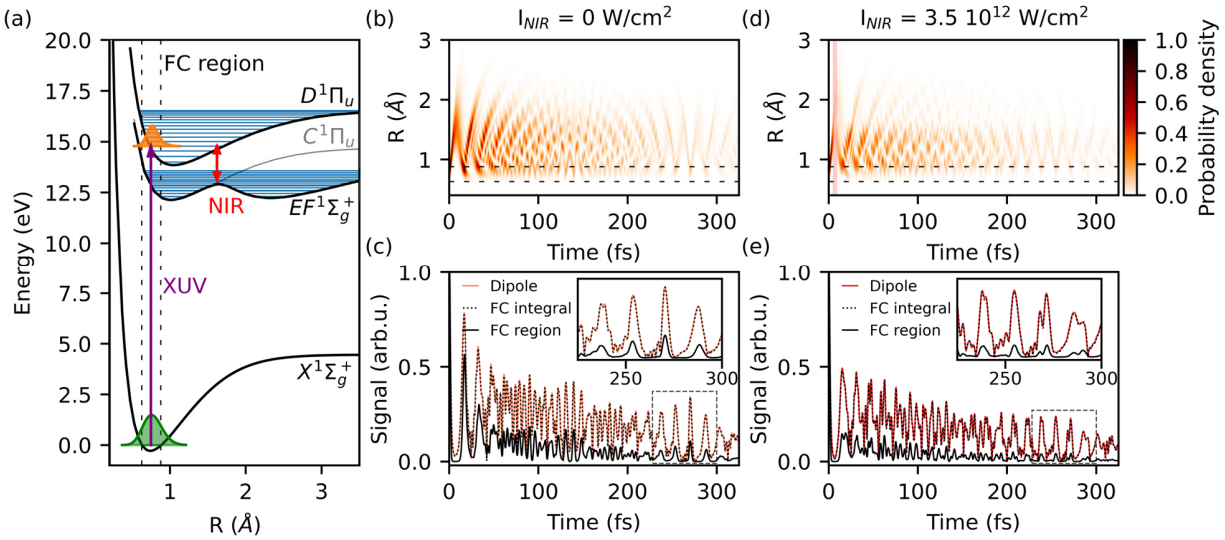

图 2：强近红外场影响下分子氢振动动力学的多层级模拟。(a) 模型模拟中包含的 H_2 分子的相关势能曲线及其对应的束缚态（蓝色水平线）。极紫外脉冲在$D\ ^1\Pi_u$ 态激发出一个振电子波包，该波包可通过近红外脉冲与$EF\ ^1\Sigma_g^+$ 振动态耦合。(b) 无近红外强度时激发态 D能带波包的计算时间演化；(d) j_{NIR} =3.5 10^{12} W/cm^{2}时的计算结果。(c) 和 (e) 分别为无近红外场和有近红外场时，随时间变化的偶极振幅、弗兰克-康登重叠积分，以及 0.638 Å 至 0.889 Å 弗兰克-康登区域内的积分。极紫外波包激发后不久（7 fs，即 (d) 中的浅红色区域），近红外场使D 和 78 振动态发生耦合，并改变波包复现（约 270 fs）；这一变化可在偶极振幅和弗兰克-康登积分中观察到。

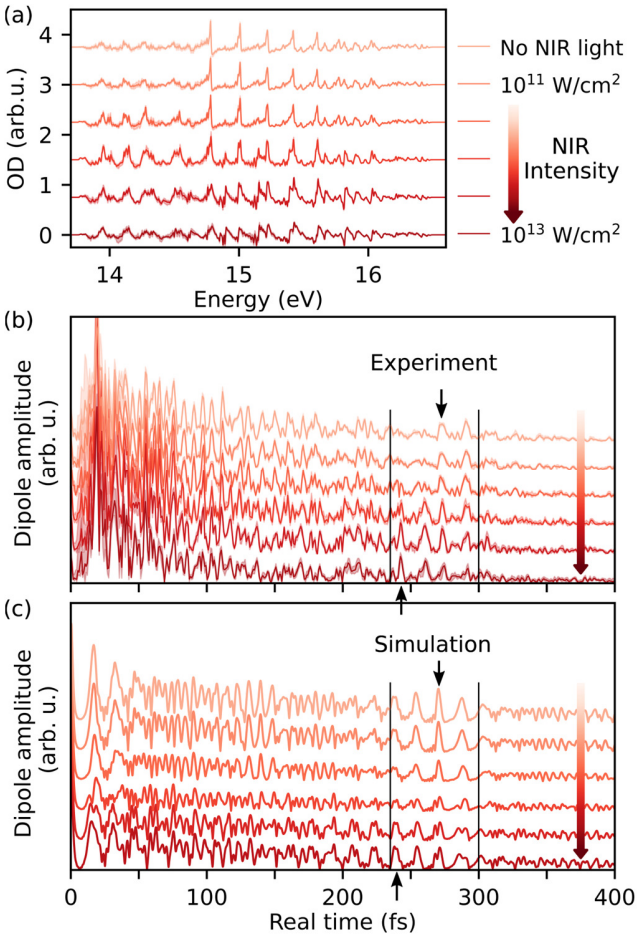

图 3：近红外强度诱导的振动波包动力学变化。(a) 在 10^{11} （顶部）至 10^{13} W/cm² （底部）的近红外强度下测得的 *D* 能带区域吸收光谱，展示时已应用图 1(b) 中的重建窗口。(b) 和 (c) 分别为不同近红外强度下 D 振动态的重建和计算所得时间依赖的偶极发射振幅。黑色竖线标示波包复现附近的区域。黑色箭头指向与波包复现相关的偶极极大值；随着近红外强度增加，这些极大值向较早时刻移动。所有子图共用同一强度色标。为便于观察，所有数据中的各条曲线均按强度从低（顶部，10^{11} W/cm²）到高（底部，10^{13} W/cm²）排列。

Laser control of an excited-state vibrational wave packet in neutral H_2

Supplemental information

Gergana D. Borisova[1*], Paula Barber Belda[1], Shuyuan Hu[1], Paul Birk[1], Veit Stooß[1], Maximilian Hartmann[1], Daniel Fan[1], Robert Moshammer[1], Alejandro Saenz[2], Christian Ott[1○] and Thomas Pfeifer[1#]

*borisova@mpi-hd.mpg.de, ○christian.ott@mpi-hd.mpg.de, #thomas.pfeifer@mpi-hd.mpg.de

[1]Max-Planck-Institut für Kernphysik, Saupfercheckweg 1, 69117 Heidelberg, Germany
[2]Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin, 12489 Berlin, Germany

1 Details of the data evalutaion

1.1 Data averaging and error estimation

The presented data in the main text is a result of five individual measurements for each of the six considered NIR intensities around the time-delay $\tau = 7$ fs between the XUV and the NIR pulse. The considered time-delay region around the chosen fixed time delay is a quarter of an NIR-pulse cycle, i.e. a data set at five different time steps of 0.17 fs around the chosen time-delay position is built. The absorption OD data is then a result of the averaging of all 5×5 measurements for each NIR intensity. The estimation of the error bars for the absorption OD data is determined as the statistical error of the mean over all individual experiments at each NIR intensity. The shown reconstructed dipole is again the mean over all reconstructions of all individual 5×5 experiments. The error bars of the reconstruction are estimated with an upper and lower value, respectively, the highest and lowest reconstructed value of the dipole amplitude at a given real time among all dipole reconstructions used to calculate the mean at each NIR intensity. This calculation of the error of the dipole amplitude is more conservative than simply taking the statistical error estimation. All error bars are shown in the pictures of the main text as a shading around the plotted curves.

1.2 Reconstruction window

The used reconstruction window, shown in Fig. 1(b) of the main text, is a band-pass filter with $\cos^2$-shaped rising and falling edge over an energy region of 0.1 eV and is otherwise constant 1 between the two edges and vanishes outside them. The reconstruction window is applied multiplicatively to the measured absorption data.

1.3 NIR Intensity calibration

The NIR intensity calibration is performed through a measurement of the beam profile and pulse energy in the interaction focus, and a dispersion scan (D-Scan) measurement of the pulse duration, leading to the intensity calibration shown in Fig. S1. The error of the estimated NIR intensity is an order of magnitude smaller than each value, which is why on the logarithmic scale the error bars appear smaller than the data points.

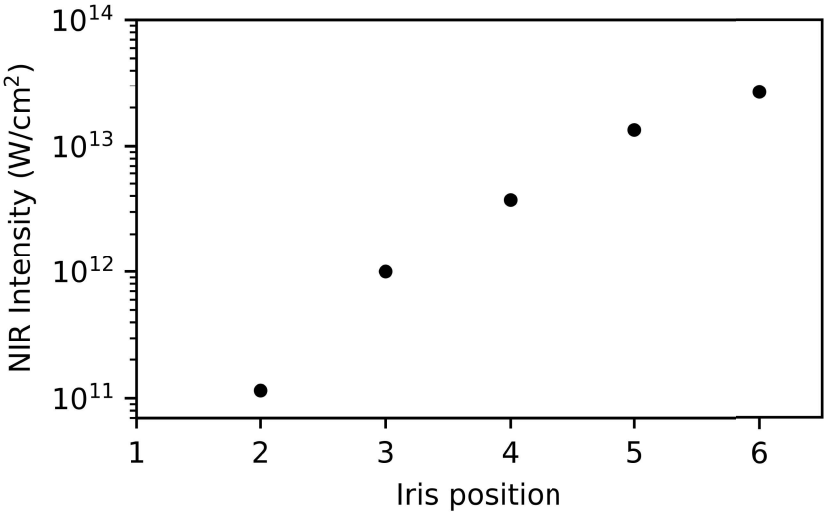

Figure 1: Intensity calibration, with iris position 1 corresponding to no NIR intensity.

2 Simulation details

2.1 Calculation of the dipole transition elements

Throughout this section, atomic units (a.u.) are used, unless stated explicitly otherwise. The simulation adopts the Born-Oppenheimer approximation, in which the total wave function of the model system reads

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2; \boldsymbol{R}) = \phi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2; R)\psi(\boldsymbol{R}) \equiv \phi(\boldsymbol{r}; R)\psi(\boldsymbol{R}).$$

The solutions of the radial Schrödinger equation are the nuclear wave functions for a given potential-energy curve, in our case, those of the molecular ground state and of the D and EF electronic excited states. We then calculate the transition probabilities between the energy levels for all considered dipole transitions. If $\hat{W}$ is the transition operator, a transition matrix element from an initial to a final state is given by

$$T_{i\to f} = \langle \Psi_f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})| \hat{W} |\Psi_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})\rangle \approx \langle \Psi_f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})| \hat{d} |\Psi_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})\rangle \equiv d_{i\to f}, \tag{1}$$

with $\hat{d}$ being the dipole operator. The square of the matrix element gives the transition probability between two states:

$$P_{i\to f} = |T_{i\to f}|^2 \approx \left| \langle \Psi_f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) | \, \hat{d} \, | \Psi_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) \rangle \right|^2 . \tag{2}$$

Recalling the BO-separation of the nuclear and electronic wave functions, the transition elements become

$$d_{i\to f} = \langle \psi_f(\boldsymbol{R}) | \, \langle \phi_f(\boldsymbol{r}; R) | \, \hat{d} \, | \phi_i(\boldsymbol{r}; R) \rangle \, | \psi_i(\boldsymbol{R}) \rangle \, , \tag{3}$$

with $\langle \phi_f(\boldsymbol{r}; R) | \, \hat{d} \, | \phi_i(\boldsymbol{r}; R) \rangle \equiv C_{if}(R)$ called the electronic coupling matrix elements, or short the *couplings*. In the Franck-Condon picture the couplings are independent of the internuclear separation R, leading to

$$d_{i\to f} = \langle \phi_f(\boldsymbol{r}; R) | \, \hat{d} \, | \phi_i(\boldsymbol{r}; R) \rangle \, \langle \psi_f(\boldsymbol{R}) | \psi_i(\boldsymbol{R}) \rangle = \tilde{C}_{if} \, \langle \psi_f(\boldsymbol{R}) | \psi_i(\boldsymbol{R}) \rangle \tag{4}$$

as the transition elements, i.e. only considering the overlap between the nuclear wave functions of the involved levels, which are called the Franck-Condon factors. This approximation establishes the applicability of the dipole reconstruction method applied to the measured absorption data. In the model simulation, however, we include the dependency of the couplings on R found in literature [1,2], arriving at

$$d_{i\to f} = \langle \psi_f(\boldsymbol{R}) | \, C_{if}(R) \, | \psi_i(\boldsymbol{R}) \rangle \, . \tag{5}$$

2.2 Hamiltonian of the multi-level model simulation

The Hamiltonian of the multi-level system is the sum of the field-free Hamiltonian $\mathcal{H}_0$ and the time-dependent interaction Hamiltonian, $\mathcal{H}_{int}(t)$:

$$\mathcal{H}(t) = \overbrace{\mathcal{H}_0}^{\substack{\text{eigenenergies} \\ \text{(diag.)}}} + \overbrace{\mathcal{H}_{\text{int}}(t)}^{\substack{\text{laser interaction} \\ \text{(not diag.)}}} \tag{6}$$

In the eigenstate basis, $\mathcal{H}_0$ is a diagonal matrix, with its elements being the energy levels of the different electronic vibrational levels E_{Θ_ν}, where Θ is the electronic state and ν the vibrational quantum number.

The interaction Hamiltonian $\mathcal{H}_{\text{int}}(t)$ includes the interactions with both the XUV and the NIR pulses:

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \mathcal{H}_{\text{int,XUV}} + \mathcal{H}_{\text{int,NIR}} . \tag{7}$$

It thus introduces the non-diagonal terms responsible for the transitions between the levels. In the dipole approximation, the light-matter interaction in $\mathcal{H}_{\text{int}}$ is given by

$$\mathcal{H}_{\text{int},ij} = d_{i\to j}\mathcal{E}(t). \tag{8}$$

In our model, the transitions from the ground state are introduced by the XUV field, i.e. mathematically include $\mathcal{E}_{XUV}(t) \equiv \mathcal{E}(t)$, and the D and EF states couple through the NIR electric field, $\mathcal{E}_{NIR}(t) \equiv \mathcal{E}(t)$. With the following color code adopted: blue for the diagonal elements of the free Hamiltonian, violet for the XUV transitions included in $H_{\text{int},XUV}$ and red for the NIR-mediated transitions, which come from $H_{\text{int, NIR}}$, the total Hamiltonian reads

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int,XUV}} + \mathcal{H}_{\text{int,NIR}}, \tag{9}$$

which in its explicit form corresponds to

$$\mathcal{H}(t) = \begin{pmatrix}
E_{X_0} & d_{X\leftrightarrow D_0}\mathcal{E}(t) & d_{X\leftrightarrow D_1}\mathcal{E}(t) & \cdots & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\
d_{X\leftrightarrow D_0}\mathcal{E}(t) & E_{D_0} & 0 & \cdots & d_{D_0\leftrightarrow EF_0}\mathcal{E}(t) & d_{D_0\leftrightarrow EF_1}\mathcal{E}(t) & \cdots & \cdots & d_{D_0\leftrightarrow EF_{33}}\mathcal{E}(t) \\
d_{X\leftrightarrow D_1}\mathcal{E}(t) & 0 & E_{D_1} & \cdots & d_{D_1\leftrightarrow EF_0}\mathcal{E}(t) & d_{D_1\leftrightarrow EF_1}\mathcal{E}(t) & \cdots & \cdots & d_{D_1\leftrightarrow EF_{33}}\mathcal{E}(t) \\
\vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
0 & d_{D_0\leftrightarrow EF_0}\mathcal{E}(t) & d_{D_1\leftrightarrow EF_0}\mathcal{E}(t) & \cdots & E_{EF_0} & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\
0 & d_{D_0\leftrightarrow EF_1}\mathcal{E}(t) & d_{D_1\leftrightarrow EF_1}\mathcal{E}(t) & \cdots & 0 & E_{EF_1} & 0 & \cdots & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\
0 & d_{D_0\leftrightarrow EF_{33}}\mathcal{E}(t) & d_{D_1\leftrightarrow EF_{33}}\mathcal{E}(t) & \cdots & 0 & 0 & 0 & \cdots & E_{EF_{33}}
\end{pmatrix}, \tag{10}$$

where the subindex of the states refers to the vibrational quantum number ν.

To account for the finite life time of the excited states, we include an imaginary term in the free Hamiltonian energies, which introduces an exponential decay of the population of the states. For a lifetime of $\frac{1}{\Gamma}$, the corresponding transformation is

$$E \leftarrow E - i\frac{\Gamma}{2}. \tag{11}$$

The ground state $X_{\nu=0}$ has no decay rate.

2.3 Solving the time-dependent Schrödinger Equation

In the model simulation, we solve numerically the time-dependent Schrödinger Equation for the chose states, as described in the main text:

$$\mathcal{H}(t)\left|\Psi(t)\right\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}\left|\Psi(t)\right\rangle. \tag{12}$$

Numerically, the state vector $|\Psi(t)\rangle$ is represented in the free basis $\{|\, i\,\rangle\}_{i=1}^{N}$, where N is the total number of considered states, which are all eigenvectors of the free Hamiltonian $\mathcal{H}_0$, i.e.,

$$\mathcal{H}_0 \,|\, i\,\rangle = E_{0,i} \,|\, i\,\rangle\,. \tag{13}$$

where $E_{0,i}$ are the eigenenergies. The expansion of the state vector with the coefficients $c_i(t)$, their squared value being the probability of the system to populate a given state i, is as follows:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{i=0}^{N} c_i(t) \,|\, i\,\rangle\,. \tag{14}$$

The basis states $\{|\, i\,\rangle\}_{i=1}^{N}$ are the solutions of the radial field-free Schrödinger equation, as discussed above. The state vector $\vec{c}(t)$ is then the one to be calculated at each time step,

$$\vec{c}(t) = \begin{pmatrix} c_0(t) \\ c_1(t) \\ \vdots \\ c_N(t) \end{pmatrix}. \tag{15}$$

The solution to the TDSE (12) is an exponential function, in atomic units:

$$\vec{c}(t) = e^{-i\mathcal{H}(t)\cdot t}\,\vec{c}(0), \tag{16}$$

where $\vec{c}(0)$ represents the initial state vector at $t = 0$. In the simulation, the system always starts with the total population in the ground state.

The solution of the TDSE is then the evolution of the system with its time-propagation operator $e^{-i\mathcal{H}t}$ for a total time T divided in steps Δt. The time-propagation operator is approximated by a second-order split-step-algorithm [3]:

$$e^{-i\mathcal{H}(t)\cdot t} = e^{-i(\mathcal{H}_0+\mathcal{H}_{\text{int}}(t))\cdot t} \approx e^{-i\mathcal{H}_0\cdot\frac{t}{2}}\, e^{-i\mathcal{H}_{\text{int}}(t)\cdot t}\, e^{-i\mathcal{H}_0\cdot\frac{t}{2}}. \tag{17}$$

The basis elements are eigenfunctions of $\mathcal{H}_0$, turning the exponential part $e^{-i\mathcal{H}_0\cdot\frac{t}{2}}$ into a diagonal matrix, such that one can directly apply

$$|\Psi(t_n)\rangle = e^{-i\mathcal{H}_0\cdot\frac{\Delta t}{2}}\, e^{-i\mathcal{H}_{\text{int}}(t_n)\cdot\Delta t}\, e^{-i\mathcal{H}_0\cdot\frac{\Delta t}{2}}\, |\Psi(t_{n-1})\rangle\,, \tag{18}$$

where the application of the half-time evolution of the free Hamiltonian to the state vector $e^{-i\mathcal{H}_0\cdot\frac{\Delta t}{2}}\,|\Psi(t_{n-1})\rangle$ is equivalent to the multiplication of each of the coefficients by its free-energy evolution $e^{-iE_{0,i}\cdot\frac{\Delta t}{2}} c_i(t_{n-1})$ and $\mathcal{H}_{\text{int}}(t_n)$ is the interaction Hamiltonian at time $t_n =$

$t_0 + (n-1)\Delta t$, with n an integer number.

To compute the interaction part, we introduce a separation of the XUV- and NIR-components, accurate up to first order:

$$e^{-i\mathcal{H}_{\text{int}}(t_n)\cdot t} = e^{-i\left(\mathcal{H}_{\text{int,XUV}}(t)+\mathcal{H}_{\text{int,NIR}}(t)\right)\cdot t} \approx e^{-i\mathcal{H}_{\text{int,XUV}}(t)\cdot t}\, e^{-i\mathcal{H}_{\text{int,NIR}}(t)\cdot t}. \tag{19}$$

This enables the independent propagation of both parts of the interaction Hamiltonian, requiring just a single diagonalisation at the beginning of the calculation. The electric field can then be factored out of each of the matrices, and the unitary eigenvectors of $\mathcal{H}_{\text{int,XUV}}$ and $\mathcal{H}_{\text{int,NIR}}$ remain constant in time. Note that the eigenvalues do depend on the electric field, but just as a multiplicative factor. The basis change is then applied

$$\mathcal{H}^D_{\text{int,XUV}}(t) = T^{-1}_{\text{XUV}}\mathcal{H}_{\text{int,XUV}}(t)T_{\text{XUV}}, \tag{20}$$

$$\mathcal{H}^D_{\text{int,NIR}}(t) = T^{-1}_{\text{NIR}}\mathcal{H}_{\text{int,NIR}}(t)T_{\text{NIR}}, \tag{21}$$

where the matrices T_{XUV} and T_{NIR} are time independent.

Applying now the time evolution induced from the interaction Hamiltonian and decomposed as in equation (19), the basis change is first applied to transform the state vector in the $\mathcal{H}_{\text{int,XUV}}$-basis

$$\left|\Psi^D_{XUV}(t)\right\rangle = T^{-1}_{\text{XUV}}\left|\Psi(t)\right\rangle. \tag{22}$$

Next, the time evolution is carried out, with the now diagonal matrix, making the operation trivial:

$$\left|\Psi^D_{XUV}(t_n)\right\rangle \leftarrow e^{-i\mathcal{H}^D_{\text{int,XUV}}(t_n)\cdot\Delta t}\left|\Psi^D_{XUV}(t_{n-1})\right\rangle. \tag{23}$$

As a last step, one must return to the original free-Hamiltonian basis, which is achieved by the transformation

$$\left|\Psi(t)\right\rangle = T_{\text{XUV}}\left|\Psi^D_{XUV}(t)\right\rangle. \tag{24}$$

The whole procedure is repeated, now with a basis change to the $\mathcal{H}_{\text{int,NIR}}$ eigenbasis, i.e.,

$$\left|\Psi^D_{NIR}(t)\right\rangle = T^{-1}_{\text{NIR}}\left|\Psi(t)\right\rangle. \tag{25}$$

The time evolution here has the form

$$\left|\Psi^D_{NIR}(t_n)\right\rangle \leftarrow e^{-i\mathcal{H}^D_{\text{int,NIR}}(t_n)\cdot\Delta t}\left|\Psi^D_{NIR}(t_{n-1})\right\rangle. \tag{26}$$

Again, finally one returns to the original free-Hamiltonian basis by transforming back

$$|\Psi(t)\rangle = T_{\text{NIR}} \left|\Psi^D_{NIR}(t)\right\rangle . \tag{27}$$

Following equation (17), the second half of the free-Hamiltonian time evolution must be applied, that means, the state vector must once more be multiplied with the exponential of $\mathcal{H}_0$

$$|\Psi(t_n)\rangle \leftarrow e^{-i\mathcal{H}_0 \cdot \frac{\Delta t}{2}} \left|\Psi(t_{n-1})\right\rangle . \tag{28}$$

In summary, the whole time evolution for each time step is given by

$$|\Psi(t_n)\rangle = e^{-i\mathcal{H}_0 \cdot \frac{\Delta t}{2}} T_{\text{NIR}}\, e^{-i\mathcal{H}^D_{\text{int,NIR}}(t_n)\cdot \Delta t}\, T^{-1}_{\text{NIR}}\, T_{\text{XUV}}\, e^{-i\mathcal{H}^D_{\text{int,XUV}}(t_n)\cdot \Delta t}\, T^{-1}_{\text{XUV}}\, e^{-i\mathcal{H}_0 \cdot \frac{\Delta t}{2}} \left|\Psi(t_{n-1})\right\rangle . \tag{29}$$

In addition to the state vector, the time-dependent dipole moment (TDDM) was computed at every time step. With respect to the ground state, it is defined as

$$d(t) = \langle \Psi(t)| \hat{\mathbf{d}} |\Psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^{N} c_0^*(t) c_i(t) \left\langle 0 \right| \hat{\mathbf{d}} \left| i \right\rangle + c.c. \tag{30}$$

From the TDDM, the optical density can also be calculated.

References

[1] L. Wolniewicz and G. Staszewska, ${}^1\Sigma_u^+ \longrightarrow X\,{}^1\Sigma_g^+$ *Transition Moments for the Hydrogen Molecule*, J Mol Spectrosc 217, 181 (2003)

[2] L. Wolniewicz and G. Staszewska, *Excited* ${}^1\Pi_u$ *States and the* ${}^1\Pi_u \longrightarrow X\,{}^1\Sigma_g^+$ *Transition Moments of the Hydrogen Molecule*, J Mol Spectrosc 220, 45 (2003)

[3] A. D. Bandrauk and H. Shen, *Improved exponential split operator method for solving the time-dependent Schrödinger equation*, Chemical Physics Letters 176, 428–432 (1991)