arXiv:2303.03558v2 [physics.chem-ph] 9 Oct 2023

超快分子框架量子层析

Luna Morrigan[1], Simon P. Neville[2],Margaret Gregory[1], Andrey E. Boguslavskiy[3,4], Ruaridh Forbes[3,5],Iain Wilkinson[2,6]、Rune Lausten[2],Albert Stolow[2,3,4,7],Michael S. Schuurman[2,4],Paul Hockett[2],和 Varun Makhija[1]

[1]玛丽华盛顿大学化学与物理系，弗雷德里克斯堡，弗吉尼亚州 22401，美国[2]加拿大国家研究委员会，渥太华萨塞克斯大道 100 号，安大略省 K1A 0R6，加拿大，[3]渥太华大学物理系，渥太华路易·巴斯德街 150 号，安大略省 K1N 6N5，加拿大，[4]渥太华大学化学系，渥太华，安大略省 K1N 6N5，加拿大，[5]直线加速器相干光源，SLAC国家加速器实验室，门洛帕克，加利福尼亚州 94025，美国[6]电子结构动力学研究所，亥姆霍兹柏林材料与能源中心，¨哈恩-迈特纳广场 1 号，14109 柏林，德国[7]加拿大国家研究委员会—渥太华大学极端与量子光子学联合中心（JCEP），渥太华，安大略省 K1A 0R6，加拿大。

2023年10月11日

摘要

我们开发并通过实验展示了一种对动态多原子体系进行完整分子坐标系量子层析（MFQT）的方法。我们以氨（NH_3）中一个电子非绝热波包的完整表征为例，展示了这一方法。该方法利用能量和时域光谱数据，得到系统的实验室坐标系密度矩阵（LFDM），其元素为布居数和相干性。LFDM 完整表征了分子坐标系中的电子和核动力学，并给出任意相关算符随时间和取向角变化的期望值。例如，可以构建随时间变化的分子坐标系电子概率密度，从而获得分子坐标系中电子动力学的信息。在 NH_3，中，我们观察到，核动力学会诱导电子相干，并以非绝热方式驱动分子坐标系中的电子运动（电荷迁移）。这里的核动力学表现为转动，而驱动相干性的正是非绝热科里奥利耦合。有趣的是，核驱动的电子相干性能够在更长的时间尺度上保持。总的来说，MFQT 有助于量化电子和核自由度之间的纠缠，并为研究超快分子动力学、电荷迁移、量子信息处理和最优控制方案开辟新途径。

1 引言。

分子量子电子动力学 [1——6] 支配着重要的自然过程，包括光合作用、 [7], 视觉 [8], 光化学 [9, 10] 以及太阳能转换 [11]。阿秒科学探测布

*现地址：麻省理工学院地球、大气与行星科学系，美国马萨诸塞州剑桥市马萨诸塞大道77号，邮编02139。

†vmakhija@umw.edu

居数动力学和电子态之间的相干性 [9, 12——18]。前者通常涉及由电子与原子核之间强烈的非绝热耦合所产生的锥形交叉 [1, 6], ，这是二者之间能量转移的基本机制 [10, 19, 20]。一般而言，引发此类动力学的核运动涉及转动或振动。锥形交叉处产生的核驱动电子相干是探测其局部形貌的灵敏手段 [21——23]。电子相干可能在基本的光诱导过程中发挥重要作用 [7, 12, 24——27], 因此，测量和控制这类相干性具有广泛意义 [18, 28——38]。一般而言，测量和控制电子布居及相干性，需要通过实验确定含时电子密度矩阵——这是一种量子层析 [39, 40]。后者是量子力学基础及 [41——43] 分子量子信息处理 [44]的若干方面的基础。尽管概率分布（静态和动态）已经得到测量 [45——50], 量子层析仅在有限情形下得到验证：基态转动波包、定态振动态和解离振动态 [51——55]。最近，我们提出了一种系统方法，可根据实验数据确定随时间演化的实验室坐标系密度矩阵（LFDM） [56]。本文展示了首个时间分辨的分子坐标系量子层析（MFQT）。

2 NH_3分子坐标系量子层析

在这项概念验证演示中，我们通过共振激发 NH_3，中一对受分子坐标系（MF）转动 [57, 58]非绝热耦合的电子态，实现了实验。MFQT 是通过结合超快时间分辨测量 [58] 与高分辨光谱学 [59]的数据实现的。由此得到的密度矩阵给出了电子概率分布随实验室坐标系取向角变化的时间演化。我们展示了由原子核驱动的电荷分布在不同 MF 取向下呈现不同的演化方式。值得注意的是，观测到的非周期性电荷迁移，是角度依赖非绝热耦合的直接证据，它是依赖于振动坐标的非绝热耦合在角度上的对应形式。在我们的示例中，电子相干性在时间分辨实验的整个 5 ps 时间窗口内持续存在。长寿命电子相干性十分罕见 [31, 37], ，这为分子电子动力学的量子控制 [60], 、电子-原子核纠缠研究 [27, 41, 42], 以及在孤立分子中开发量子信息处理协议 [44], 带来了新的机遇；量子层析是实现这些目标的必要前提。

在图 1 中，我们描绘了从基态的热转动态分布中，$X\,^1A_1$ 电子态的基态 $\tilde{X}^1A_1$ 共振激发的 NH 伞式振动模式量子。我们在 $|\pm\rangle$ 基组中确定 2×2 取向相关的实验室坐标系密度矩阵，其中 $\Lambda_z|\pm\rangle=\pm1|\pm\rangle$，以及$L_z=\xi\Lambda_z$ [61]。 L_z 是沿分子框架 z 轴（NH_3, 的三重对称轴）的电子轨道角动量分量，并且 $\xi=\pm\langle\pm|L_z|\pm\rangle$。一般而言，实验室坐标系密度矩阵的矩阵元可写为 [56]

$$\rho_{nn'}(\mathbf{\Omega},t)=\sum_{KQS}A^K_{QS}(n,n';t)D^{K*}_{QS}(\mathbf{\Omega}) \tag{1}$$

其中 $\Omega=\{\phi,\theta,\chi\}$ 为分子固定坐标系欧拉角， n、$n'\to\pm$ 表示相干激发的电子态。分子角分布矩（MADMs） A^K_{QS}（n、n'；t）描述了随时间演化的激发态分子动力学 [56]，而 D^K_{QS}（Ω）是 Wigner D 矩阵元 [62]。通过从实验数据中确定所有相关的分子角分布矩（MADMs），即可实现 MFQT。分子角分布矩（MADMs）是实验室坐标系密度矩阵的多极矩，用于跟踪每个实验室坐标系矩阵元随时间变化的各向异性。线偏振光的选择定则将我们限制在满足 $K=0$、2、 $Q=0$和 $S=0$、±2、 $|S|\le K$ [56]的分子角分布矩（MADMs）范围内。此外，$\tilde{B}^1E''$态的对称性仅允许三个唯一的非零分子角分布矩（MADMs）： A^0_{00}（+、+；t）$=A^0_{00}$（−、−；t）、A^2_{00}（+、+；t）$=A^2_{00}$（−、−；t）以及 A^2_{02}（+、−；t）$=A^2_{0-2}$（−、+；t） [57, 58, 61]。分子角分布矩（MADMs） A^0_{00}（±、±；t）跟踪每个激发态中的总布居，而 A^2_{00}（±、±；t）跟踪每个态中布居数的 z 轴排列。 $A^2_{0\pm2}$（±、∓；t）跟踪实验室坐标系中电子相干的取向。它们与电子动力学的关键关系将在下文详述。

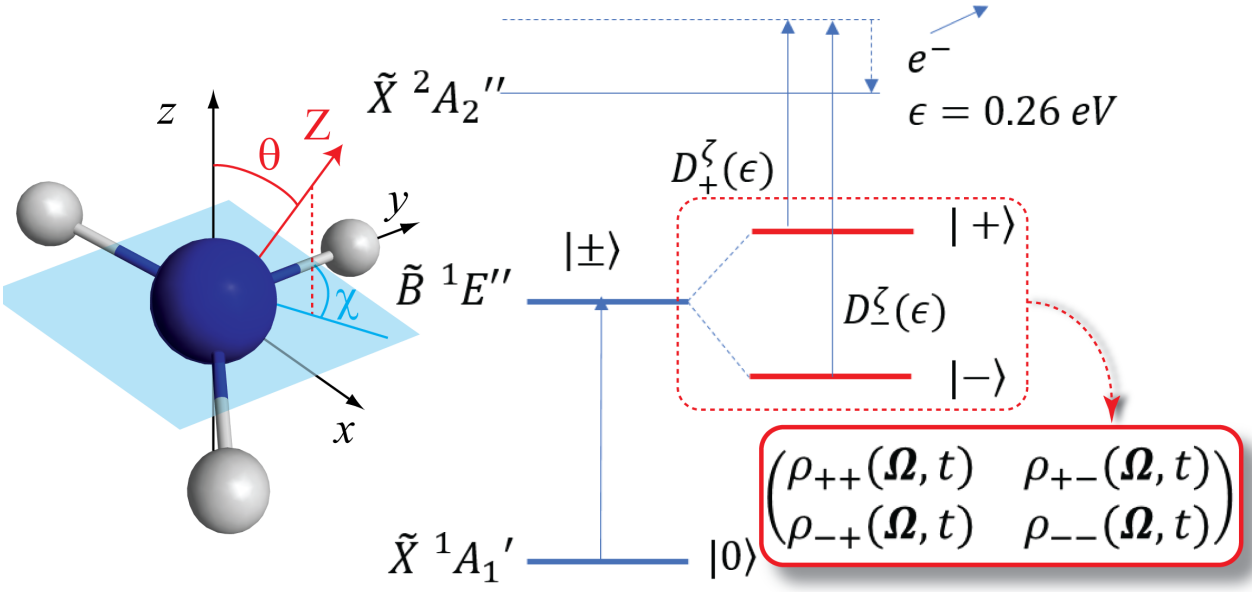

图1：由核运动非绝热驱动的电子相干。NH_3 被激发至 $\tilde{B}^1E''$态，即一对近简并电子态 $|\pm\rangle$，其中LF的 Z轴为激光偏振方向。该激发产生随时间变化的LF密度矩阵 $\rho_{nn'}(\boldsymbol{\Omega}\ t)$，其中 $n \to \pm$。图中显示了NH_3 的平面构型，MF对称轴 z 与LF的 Z轴成 θ 角。绕 z 的面内旋转由角度 χ表示。通过偶极算符$D_n^\zeta(\epsilon)$光电离至 $\tilde{X}\ ^2A_2''$ 离子态，会产生动能为 $\epsilon = 0.26$ eV的电子。两个态均电离至相互重叠的连续态通道 ζ，从而能够探测电子相干。正如我们将展示的，沿θ 坐标的快速核运动会诱导电子相干，进而驱动分子系中的电荷迁移。详情请参阅正文。

3 确定分子角分布矩

在时间分辨和频率分辨实验中，通过单光子电离激发态，将其电离至 NH_3^+ [58, 59, 63, 64]的 $\tilde{X}\,^2A_2''$ 态。时间分辨数据使我们能够获得时间依赖的实验室坐标系密度矩阵以及分子固定系电荷密度的时间演化。在此，NH_3 由波长为 160.9 nm、脉宽为 77 fs 的泵浦脉冲激发，并由延迟时间可调的波长为 400 nm、脉宽为 40 fs 的探测脉冲电离 [58]。光电子角分布和动能谱作为时间延迟的函数进行测量。将信号对电子发射角 θ_e 和 ϕ_e进行球谐展开， $P(\theta_e,\phi_e,\epsilon,t) = \sum_{LM}\beta_{LM}(\epsilon,t)Y_{LM}(\theta_e,\phi_e)$，得到依赖于时间和电子动能（$\epsilon$）的各向异性参数 $\beta_{LM}(\epsilon,t)$。由于泵浦脉冲和探测脉冲均为线偏振，且各自对应一个单光子过程，三个非零的各向异性参数为β_{00}、 β_{20} 和 β_{40} [20, 65, 66]。进而，这些参数可表示为分子角分布矩 [20, 67, 68],的函数

$$\beta_{LM}(\epsilon,t) = \sum_{KQS}\sum_{nn'} C^{LM}_{KQS}(n,n';\epsilon)A^{K}_{QS}(n,n';t). \tag{2}$$

由于泵浦也会产生三个独特的非零分子角分布矩，因此，在系数 $C^{LM}_{KQS}(n,n';\epsilon)$ 已知的情况下，方程 2 可写成一个矩阵方程，其解为 $\vec{A}(t) = \hat{C}^{-1}\vec{\beta}(t)$，适用于每个延迟时间。$NH_3$ 在光谱学方面已有深入研究 [69–73]：构成 $\hat{C}$的系数 $C^{LM}_{KQS}(n,n';\epsilon)$ 已通过高分辨率共振增强多光子电离（REMPI）光谱学测定 [59, 63, 64]。这些系数可写为 $C^{LM}_{KQS}(n,n';\epsilon) = \sum_{\zeta\zeta'}\Gamma^{\zeta\zeta' LM}_{KQS}d^{nn'}_{\zeta\zeta'}(\epsilon)$，其中 $d^{nn'}_{\zeta\zeta'}(\epsilon) = D^{n}_{\zeta}(\epsilon)D^{n'}_{\zeta'}{}^{*}(\epsilon)$。因子 $\Gamma^{\zeta\zeta' LM}_{KQS}$ 是解析形式，其性质此前已有详尽讨论 [74]。 $D^{n}_{\zeta}(\epsilon)$ 是偶极算符在标记为 n 的束缚态与连续态通道 ζ之间的矩阵元；该通道指定离子和动能为 ϵ的自由电子组成的末态。对于若干电子动能，已测定部分分波矩阵元，从而构成一项“完备实验” [67, 68, 75–79]。本文采用 $\epsilon = 0.26$ eV 下的结果，该能量与我们的时间分辨实验相关。方程 2 适用于偶极矩阵元 D_{3h} ，并针对 NH_3 处于 $\tilde{B}^1E''$ 态时的点群对称性进行了适配。时间分辨实验得到的 $\vec{\beta}(t)$ 以及频率分辨实验得到的 $\hat{C}$和 C （含相应的实验不确定度）共同确定了分子角分布矩 [1]。在初始时刻应用归一化 $\sum_n A^0_{00}(n,n;t) = 1/8\pi^2$，其等价于 $\mathrm{Tr}\{\rho(t)\} = 1$ [56]；随后我们对 $K>0$ 分子角分布矩重新缩放，使比值 A^K_{0S}/A^0_{00} 保持不变。所得分子角分布矩描绘了各电子态中随时间变化的布居数和分子取向，更重要的是，也描绘了它们之间的相干性。这些量构成了方程 1 中的实验室坐标系密度矩阵 $\rho(\Omega\ t)$，适用于任意 MF取向 Ω。

4 探测非绝热动力学

我们考察由核运动引起的电子动力学。在图 2 中，绘出了提取的实验室坐标系密度矩阵（LFDM）的选定元素在选定分子系取向下的情况。我们注意到，表征布居数的对角元素$\rho_{++}(\mathbf{\Omega}\ t) = \rho_{--}(\mathbf{\Omega}\ t)$ 在三个取向下均相同（黑色叉号），在最初 0.5 ps 内增大，随后缓慢衰减。这表明，在 0.5 ps 后，分子系取向为 $\theta = \pi/2$ 的概率更高，且与 χ 无关。对于垂直泵浦跃迁和对称陀螺几何构型，预期会观察到这种渐近行为 [57, 69, 85]。任意取向下的分子系电子动力学均由相干性 $\rho_{+-}(\mathbf{\Omega}\ t)$ 主导。对于取向为 $\chi = 0$ 的分子（上排）和 $\chi = \pi/2$ 的分子（下排），$(\mathbf{\Omega}\ t)$ 的实部相位相反，而虚部为零。这些取向下的电子密度呈现出上、下两排所示的互补时间演化。相比之下，在 $\chi = \pi/4$ 处（中排），相干性的实部为零，因此该取向下的电子动力学完全不同。

根据图 2中取向相关的实验室坐标系密度矩阵元素，我们构建分子系单电子约化密度，

$$p(r_1,\mathbf{\Omega},t) = \sum_{nn'}\rho_{nn'}(\mathbf{\Omega},t)\int dr_2\cdots dr_N\psi^*_n(\vec{r})\psi_{n'}(\vec{r}), \tag{3}$$

[1]关于向对称性适配基的变换、分子角分布矩的图示以及分子固定系电荷密度的构建（其中包括参考文献 [20, 56–59、62、67–69、74、80–83]）请参阅附录

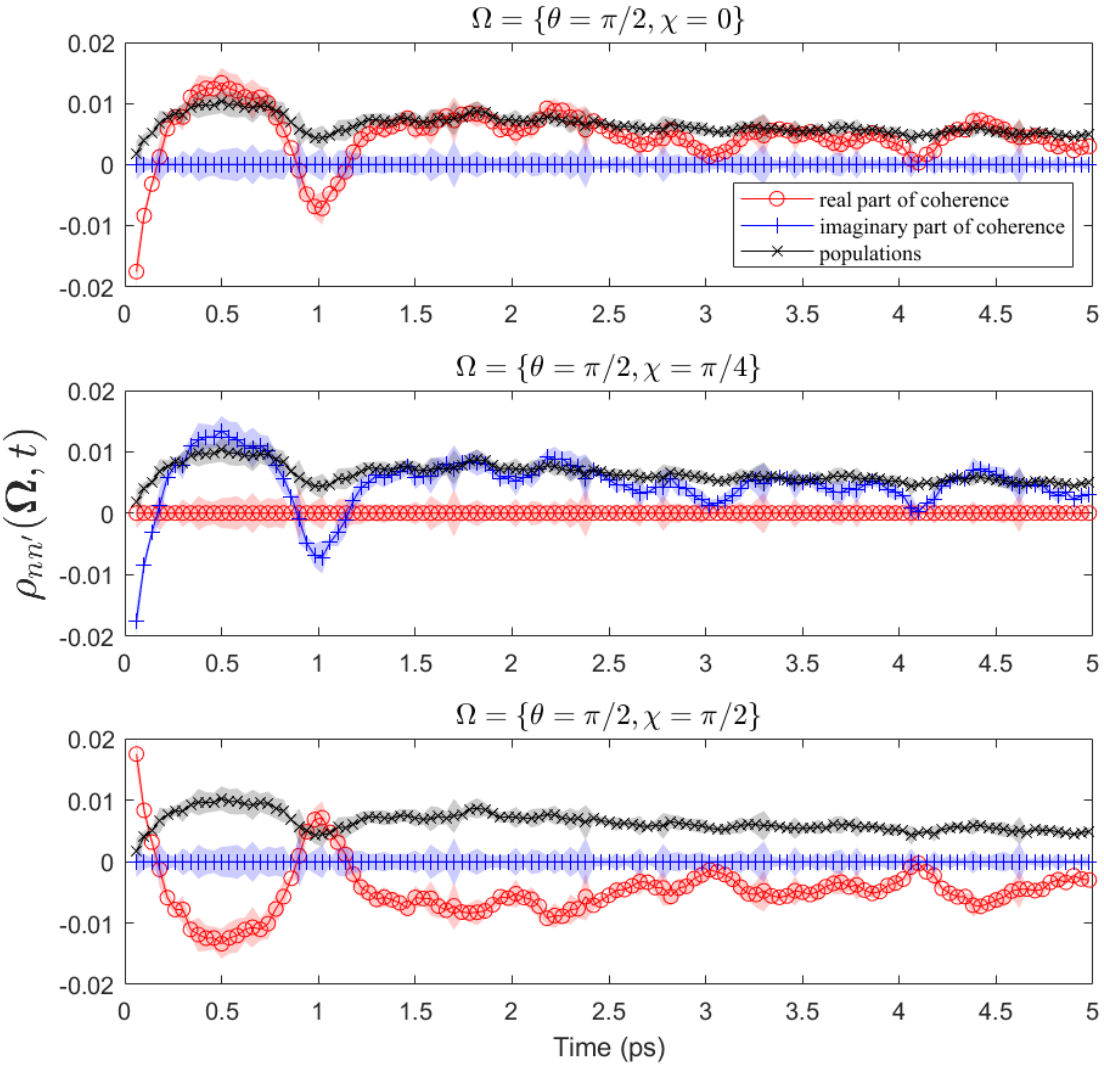

图 2：对于z轴垂直于激光偏振（即 $\theta = \pi/2$）的分子，在不同面内旋转角下（见图 1），时间分辨 LFDM 的实验测定元素 $\rho_{nn'}(\Omega\ t)$：$\chi = 0$ （上）、 $\pi/4$ （中）和 $\pi/2$ （下）。电子布居 $\rho_{\pm\pm}(\{\pi/2, \chi\}, t)$（黑色叉号）不依赖于 χ；它们先增加，随后稳步衰减，跟踪取向为 $\theta = \pi/2$的分子的布居数。相反，电子相干 $\rho_{+-}(\{\pi/2, \chi\}, t)$随 χ 变化，是电荷迁移动力学的主要贡献。对于 $\chi = 0$ （上）和$\pi/2$ （下），它们为实数，但相位相反，表明这些取向下的电子动力学互为补充。对于$\chi = \pi/4$ （中），它们为虚数，揭示了电子动力学随核坐标χ变化时截然不同。

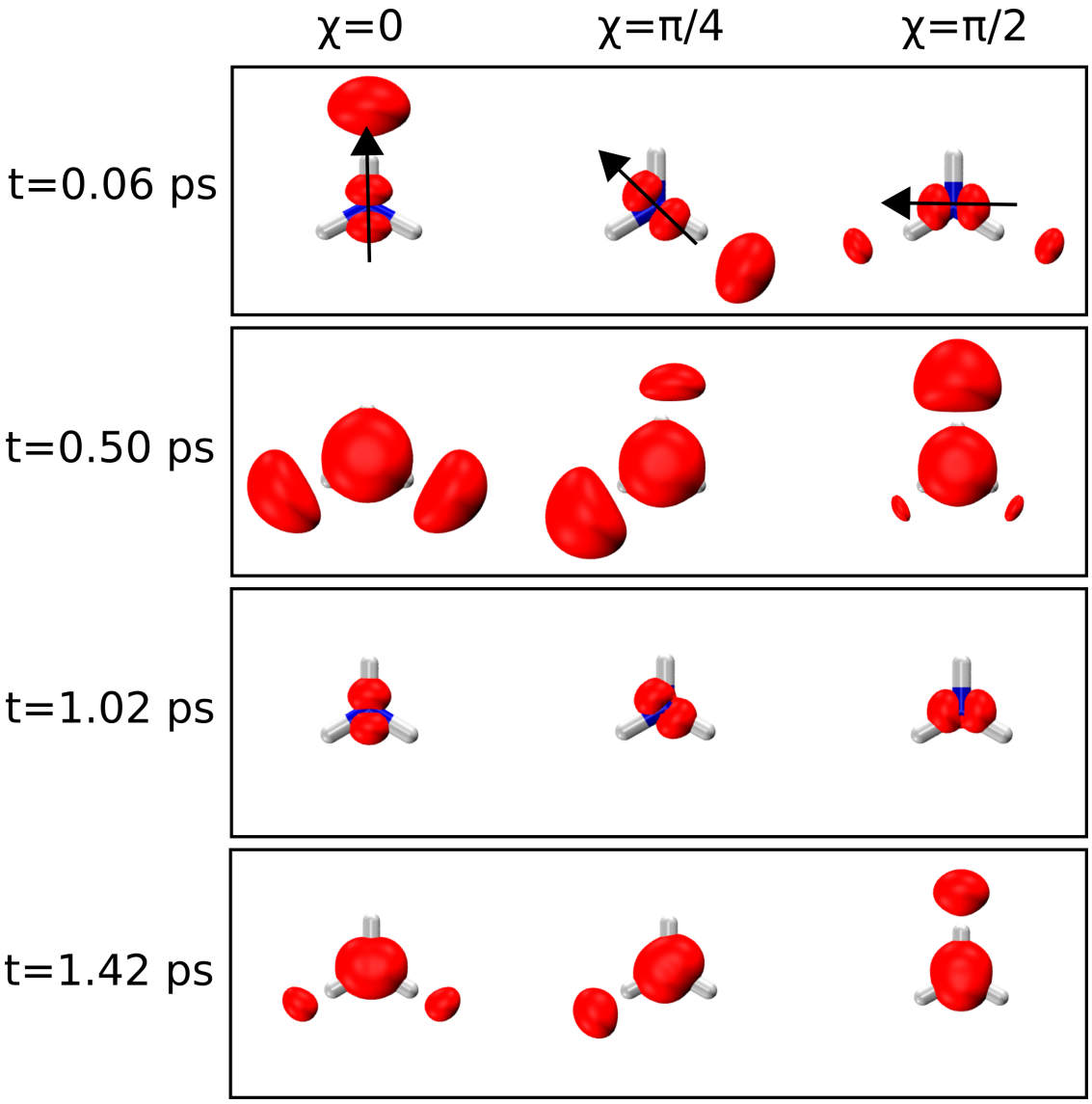

图 3：从实验测定的 $\rho(\mathbf{\Omega}\ t)$ 中提取的核驱动的分子坐标系电荷迁移。为作说明，我们展示了三列图像，描绘了随时间演变的附着密度 $p_A(r_1,\ \mathbf{\Omega}\ t)$，它反映了三个选定取向下分子系电子密度的变化；$\mathbf{\Omega} = \{\theta, \chi\} = \{\pi/2, 0\}$ (左)、 $\{\pi/2, \pi/2\}$(中)、 $\{\pi/2, \pi/2\}$ (右)。黑色箭头表示激光偏振方向 Z (见图 1)。电子密度随分子系取向以不同且非周期性的方式演变，这表明电子态之间存在依赖于核坐标的非绝热耦合 [15, 84], ，这是众所周知的依赖于振动坐标的非绝热耦合在角度上的对应形式。

其中，$\vec{r} = \{r_i | i = 1, 2, \ldots, N\}$ 是电子的位置矢量集合，$\psi_n(\vec{r})$是基态 $|\pm\rangle$的波函数。由此得到单电子附着密度 $p_A(\vec{r}, \Omega\ t)$，如图3所示，描绘了相对于静态参考电子基态，MF电子密度随取向和时间变化的累积情况（详情见附录）。为符合通常用法，下文将观测到的附着密度在MF中的演化称为“电荷迁移” [18, 31–36], ，但该术语同时涵盖电子动力学的矢量（方向性）和张量（偏振）矩。左、右两列分别显示附着密度沿 y轴迁移时的情况，对应取向$\Omega = \{\pi/2, 0\}$和$\Omega = \{\pi/2, \pi/2\}$，但迁移方向相反。将其与图2中$\Omega = \{\pi/2, 0\}$ 和$\Omega = \{\pi/2, \pi/2\}$ 处的相干性进行比较，可见相干性与MF电子动力学之间的关联。在 $\chi = 0$，随着相干性开始增强（在0至0.5 ps之间），电子密度向下迁移；随后相干性减弱，迁移方向也随之反转。有趣的是，在 $\chi = \pi/4$，单电子附着密度绕 z轴迁移。三个取向下所绘电子密度的径向范围，均随垂直取向（$\theta = \pi/2$）分子的布居数变化而变化。MF中依赖核坐标的非周期电子密度迁移，是非绝热动力学的直接证据 [15, 84]。由于我们激发的是单一振动态，此处相关的核动力学为转动。利用实验室坐标系密度矩阵（LFDM），我们构建了随时间变化的分子轴分布 $P(\theta, t) = \sum_n \rho_{nn}(\theta, t)$，如图4(a)所示，揭示了转动动力学；正如对称陀螺 [85]所预期的那样，该动力学与 χ 无关。在最初的1.5 ps内，最可能的MF取向在 $\theta = 0$ 和 $\theta = \pi/2$之间快速振荡。图3中的电子动力学也出现在这一时间段内：图2中的电子相干同时表现出显著变化。早期快速的核运动——MF z轴的转动——驱动电子相干，进而驱动MF中的电荷迁移。图4(b)显示了电子相干的功率谱，其峰值位于 33.6 ± 0.2 cm^{-1} 及其泛音处，由此确定MF电荷迁移的时间尺度为 0.99 ± 0.3 ps。之后，$P(\theta, t)$中的微小波动解释了相干性为何持续存在。1.5 ps之后，最可能的取向在 $\theta = \pi/2$附近保持相对稳定，时间平均轴分布在 $\theta = \pi/2$处达到峰值，这与垂直跃迁 [69, 83, 85]的预期一致。MF电子密度的后续帧（见附录）显示，电子密度仍局域分布，仅有微小波动。因此，后期分子排列的缓慢波动（MF较慢的 θ 转动）使电子相干得以稳定。此外，由于科里奥利耦合，电子相干的频率分量也出现在 $P(0, t)$的功率谱中，如图4(c)所示。$P(0, t)$也有贡献，如图4(c)所示，这些贡献位于预期的转动量子拍频附近；该预期位置是在假设采用对称陀螺哈密顿量 [58, 83]的情况下确定的。然而，非绝热耦合使电子与转动自由度不可分离。因此，所有观测到的实验室坐标系（LF）频率都必须归类为转动-电子分子本征态之间的量子拍频。MFQT可通过揭示这些拍频在LF和MF中分别对应哪些特定动力学效应，来对其进行指定。

MFQT揭示了非绝热核驱动电子相干背后的动力学。在这个概念验证示例中，核动力学表现为转动，科里奥利耦合驱动了非绝热性 [83]。具体而言，我们注意到：(i) 在阳离子加自由电子末态中可分离的转动和电子动力学 [58], ，在激发态中不可分离；(ii) 早期MF z轴的快速转动（θ）驱动了动态的MF电荷迁移，其周期为 ~ 1 ps；(iii) 随后MFz轴的小幅波动使电子相干性得以长时间保持。我们强调，所有这些信息均从实验中提取，无需求助于从头算 动力学模拟 [86, 87]。

5 结论

—我们最后讨论MFQT在复杂分子、电荷迁移和量子控制，以及分子中的基础量子力学方面的局限性与未来应用。一个明显的局限是，在确定LFDM时，$\rho_{nn'}(\mathbf{\Omega}\ t) \equiv \langle \mathbf{\Omega} n | \rho | n' \mathbf{\Omega} \rangle$，我们无法确定密度算符在取向角$\mathbf{\Omega}$上的非对角矩阵元。虽然这足以完整表征分子系中的电子与振动动力学，但实验室坐标系中的信息仍然缺失。我们可以构建分子轴的分布，但无法获得对实验室坐标系中不同取向之间的量子相干敏感的观测量，$\langle \mathbf{\Omega} n | \rho | n' \mathbf{\Omega}' \rangle$。这类观测量难以设想，因为依赖分子框架多极相互作用的测量

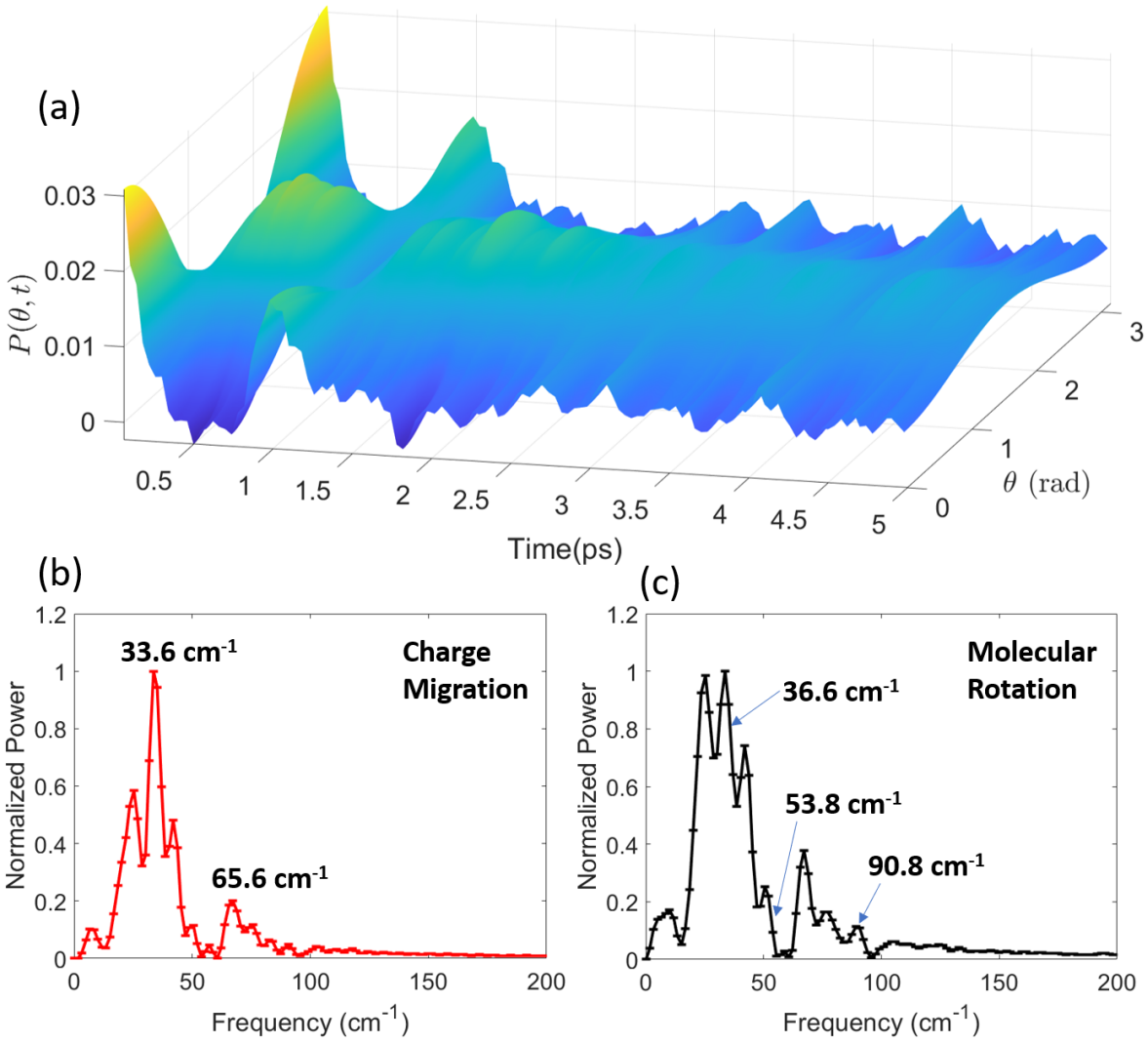

图 4：NH 中实验测定的核驱动电子相干$_3$。（a）分子 Z 轴分布 $P(\theta,\ t)$，由实验 LFDM 确定，可表征激发态转动动力学。可以看出，核坐标 θ 起初变化迅速，随后逐渐减慢；（b）电子相干与电荷迁移。实部 $\rho_{+-}(\{\pi/2,0\},\ t)$的功率谱。主频为 33.6±0.2 cm^{-1}（边带位于 25.2±0.2 cm^{-1} 和 42.0±0.2 cm^{-1}）。泛音出现在 65.6±0.2 cm^{-1}。这些频率确定了分子系中核诱导电荷迁移的时间尺度；（c）转动动力学。对于 $P(0,\ t)$的功率谱，其中标出了依据去微扰光谱 [83]预期的对称陀螺转动频率位置。可以看出，量子拍频既不能归类为转动，也不能归类为电子运动，因此这些运动无法分离。更多详情请参阅正文。

（例如光电离）按定义在 $|\Omega\rangle$ 中是对角的。冯·诺依曼熵 $S = -\mathrm{Tr}\{\rho \log \rho\}$ 是一个包含这些相干性的量，因此无法在此构造。
仍有一些重要的研究方向。振电子子系统的纠缠熵，$S_{vib}(t) = -\mathrm{Tr}\{\tilde{\rho}(t) \log \tilde{\rho}(t)\}$，其中 $\tilde{\rho}_{nn'}(t) = 8\pi^2 A^0_{00}(n, n'; t)$ 是约化振电密度矩阵，可以构造出来。NH_3 $\tilde{B}^1E''$ 态中的电子熵随时间的变化，$S_{el}(t)$，可能为电子-转动纠缠 [88–91] 提供定量衡量：其时间变化或能阐明纠缠在分子电子动力学 [41–43, 92] 中的作用。从量子热力学 [88, 91, 93] 的角度来看，研究像本例这样具有初始热化子系统的纠缠，是一个很有意思的前景。此外，还可以通过 $\rho(\Omega\ t)$ 实现对 MF 动力学的最优量子控制 [60]。例如，在 NH_3，中，$|\pm\rangle$ 态可以通过非共振动态斯塔克效应 [94–96] 加以控制。以这种方式操控实验室坐标系密度矩阵，可以控制电子密度的时间变化；这一特性与蓬勃发展的超快分子手性领域 [97, 98] 直接相关。MFQT 还可用于以类似方式在实验中操控分子中的电荷迁移，因为 MF 电荷动力学可以直接通过实验观测。

基于光电离的 MFQT 需要以完整的共振增强多光子电离实验为输入，而目前只有少数几种分子实现了这类实验 [59, 63, 64, 75]。新兴的阿秒技术或许可以派上用场：转动波包研究 [99] 或角分辨 RABBIT [100, 101] 可能提供足够的信息，以便原位完成对电子分子波包的完整光电离实验。通常，当多个电子态和/或振动态被激发时，式2 中的矩阵求逆问题会变得不适定。为处理这类情况，人们开发了复杂的数学方法，前提是能够提供物理约束 [82, 102]。尽管完整光电离实验本身也可能存在类似的病态问题，但确定 C只需要偶极矩阵元的乘积，从而绕过了确定各个偶极矩阵元这一更复杂的问题 [74]。高质量的从头算偶极矩阵元 [103–106]或许能提供另一种合适的方法。最后，其他对分子角分布矩敏感的角分辨散射探针也适用 [107–109], 前提是严格确定实验与分子角分布矩之间的联系。我们期待这项工作能够启发人们在孤立分子的量子动力学、电荷迁移、相干性和纠缠研究中探索一系列有趣的方向。

致谢——我们感谢 Khabat Heshami 和 Serguei Patchkovskii 提供的宝贵见解。VM 感谢 Vinod Kumarappan 和 Carlos Trallero 进行的精彩讨论。RF 感谢美国能源部科学办公室基础能源科学办公室合同（编号：DE-AC02-76SF00515）的支持。AS 和 MSS 感谢 NRC-CSTIP量子传感器资助 #QSP-075-1 以及 NSERC探索资助计划提供的资金支持。AS 感谢 NRC-渥太华大学极端光子学联合中心（JCEP）提供的资金支持。

附录

从分波到对称性适配基的变换

在 $\beta_{LM}(\epsilon, t)$主文中讨论的时间分辨实验所测得的参数，最初发表于参考文献 [58], ，如图5所示。 $C^{LM}_{KQS}(n, n'; \epsilon)$系数组成了 $\beta_{LM}(\epsilon, t)$参数，如主文公式 2 所示，它们完整描述了用于探测电子动力学的光电离步骤。其表达式为 [20, 56, 58, 74],

$$C^{LM}_{KQS}(n, n'; \epsilon) = \sum_{\zeta\zeta'} D^{n}_{\zeta}(\epsilon) D^{n'*}_{\zeta'}(\epsilon) \Gamma^{\zeta\zeta' LM}_{K0S}, \tag{4}$$

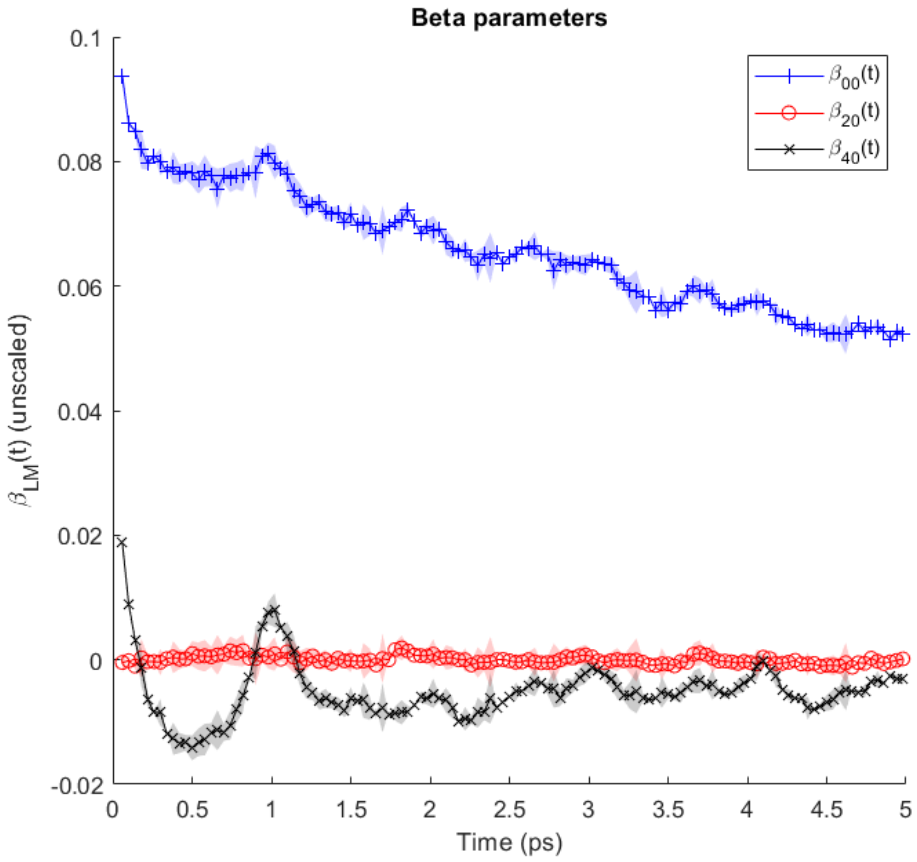

图5：测量的 β_{LM}（t）参数，光电子动能为 $\epsilon = 0.26$ eV [58], ，阴影区域表示统计不确定性。

l	λ	q	n	$D^n_{l\lambda q}$
0	0	±1	$\mp$	0.357 $\pm$.0012
1	±1	∓1	$\pm$	0.361 $\pm$.0080
2	0	±1	$\mp$	0.1174 + .0706i $\pm$ .0219
	±1	∓1	$\mp$	.3720 + .1067i $\pm$ .0204
	2	0,±1	+	-.5152 + .3095i $\pm$ .0212
	-2	0,±1	$-$	-.5152 + .3095i $\pm$ .0212
3	±1	∓1	$\pm$	-.0799 + .0260i $\pm$ .0045
	2	0,±1	+	-.1274 + .0649i $\pm$ .0027
	-2	0,±1	$-$	-.1274 + .0649i $\pm$ .0027
	3	0,±1	+	-.2513 + .1280i $\pm$ .0050
	-3	0,±1	$-$	-.2513 + .1280i $\pm$ .0050
4	0	±1	$\mp$	-.0060 + .1709i $\pm$ .0278
	±1	∓1	$\pm$	.1210 + .2481i $\pm$ .1111

表1： [59] 在 $\epsilon = 0.26$ eV处的分波基中的光电离偶极矩阵元。文中讨论了 n 和 q 的指定。

其中， $D_{\zeta}^{n}(\epsilon)$为文中讨论的光电离偶极矩阵元， $\Gamma_{K0S}^{\zeta\zeta' LM}$ 为此前研究的解析因子 [67, 68, 74]。NH_3 的 B^1E''态在分波基 $\zeta \to l$、 λ、 q中的光电离偶极矩阵元通过共振增强多光子电离 [59], 确定，并列于表1中；对应于时间分辨实验所测得的光电子动能 $\epsilon = 0.26$ eV。下文起省略 ϵ这一变量。在该基中，逸出电子的波函数展开为球谐函数 $Y_{l\lambda}(\theta_e, \phi_e)$，其中 θ_e 和 ϕ_e 为逸出电子的球坐标极角。此外， $q = 0$、 ± 1 标记偶极在球基中的矢量分量，而 $n \to \pm$ 标记 B^1E'' 态的近简并分量。这些标记由下文解释的选择定则确定。为使用式（4），必须将 D_{ζ}^{n} 转换为对称性适配基 $X_{hl}^{\Gamma\mu}$ [20];

$$X_{hl}^{\Gamma\mu}(\theta_e, \phi_e) = \sum_{\lambda} b_{hl\lambda}^{\Gamma\mu} Y_{l\lambda}(\theta_e, \phi_e). \tag{5}$$

变换系数 $b_{hl\lambda}^{\Gamma\mu}$ 可利用表示的投影算符确定Γ 所属 D_{3h} 点群 [80]。表 l2 中给出了若干表示的展开式。根据这些展开式，我们可以指定标签 $\mu \to |\lambda|$以及“简并指标” [20] $h \to \pm$，用于标记 λ的符号；这仅对简并的 E' 和 E'' 表示有必要。该 B^1E'' 态的电子组态也可以用这个基组表示，其中最高占据轨道生成 E'所属的二重简并 D_{3h} [81]表示。从表2 可见，该表示保留了l的投影符号，因此 $l = 0$ 是不允许的。因此，我们可以将 $|\pm\rangle$ 态表示为以下球谐展开式：

$$\psi_{\pm}(r_e, \theta_e, \phi_e) = \sum_{l|m|} f_{l|m|}(r) Y_{l\pm|m|}(\theta_e, \phi_e). \tag{6}$$

利用这一展开式，并对球基 $\langle l'\lambda|\, \mu_q^1\, |lm\rangle$中的偶极算符矩阵元 μ_q^1 应用维格纳-埃卡特定理 [62] ，即可得到选择定则：

$$\begin{aligned} l' &= l \pm 1 \\ \lambda &= m + q, \end{aligned} \tag{7}$$

关联 l， λ， q和 n如表 1所示。请注意，这些仍处于分波基中。通过使用表 2中给出的变换系数，对 $D_{l\lambda q}^{n}$ 进行适当的线性组合，即可轻松转换到对称性适配基 $b_{hl\lambda}^{\Gamma\mu}$ 。逸出电子允许的表示 Γ 由对称性选择定则 [20]

$$A_1' \subset \Gamma \otimes \Gamma_q \otimes \Gamma_i \tag{8}$$

其中 $\Gamma_i = E'$ 表示电离轨道的对称性， Γ_q 表示偶极分量的对称性， A_1'表示 D_{3h}的全对称表示。允许的表示以及 $D_{\Gamma\mu hlq}^{n}$ 变换后的值列于表2中。

Γ	l	λ	q	n	$X_{hl}^{\Gamma\mu}$	$D^n_{\Gamma\mu hlq}$
A_1'	0	0	±1	$\mp$	Y_{00}	.357 ± .012
	2	0	±1	$\mp$	Y_{20}	.1174 + .0706i ± .0218
	3	[3,-3]	±1	+	$\frac{1}{\sqrt{2}}Y_{33} - \frac{1}{\sqrt{2}}Y_{3-3}$	-.1777 +.0905i ± .0036
	3	[3,-3]	±1	-	$\frac{1}{\sqrt{2}}Y_{33} - \frac{1}{\sqrt{2}}Y_{3-3}$	.1777 -.0905i ± .0036
	4	0	±1	$\mp$	Y_{40}	-.0060 + .1709i ± .0278
A_2'	3	[3,-3]	±1	+	$\frac{1}{\sqrt{2}}Y_{33} + \frac{1}{\sqrt{2}}Y_{3-3}$	-.1777 +.0905i ± .0036
	3	[3,-3]	±1	-	$\frac{1}{\sqrt{2}}Y_{33} + \frac{1}{\sqrt{2}}Y_{3-3}$	-.1777 +.0905i ± .0036
E'	1	±1	∓1	$\pm$	$Y_{1\pm1}$	.361 ±.0080
	2	2	±1	+	Y_{22}	-.5152 + .3095i ± .0212
	2	-2	±1	-	Y_{2-2}	-.5152 + .3095i ± .0212
	3	±1	∓1	$\pm$	$Y_{3\pm1}$	.0799 +.0260i ± .0045
E''	2	±1	0	$\pm$	$Y_{2\pm1}$	.3720 +1067i ± .0204
	3	±2	0	$\pm$	$Y_{3\pm2}$	-.1274 + .0649i ± .0027
	4	±1	0	$\pm$	$Y_{4\pm1}$	.1210 + .2481i ± .1111

表 2：对称性适配基 $X_{hl}^{\Gamma\mu}$ (θ_e, ϕ_e)中的光电离偶极矩阵元 $D^n_{\Gamma\mu hlq}$。这里只考虑偶极允许跃迁的表示。更多详情请参见正文。

最后，利用表 D^n_ζ 中的 2 在公式 4 中构造 C 矩阵，

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} 0.9605 \pm .0248 & -0.0935 \pm .0088 & -0.0573 \pm .0017 \\ 0 & -0.0633 \pm .0098 & -0.0190 \pm .0023 \\ 0 & -0.0143 \pm .0050 & -0.0526 \pm .0034 \end{pmatrix}. \tag{9}$$

这里，行对应图 1 中测得的三个时间依赖轨迹 $\beta_{00}(t)$、$\beta_{20}(t)$ 和 $\beta_{40}(t)$；列对应三个独立的 MADM $A^0_{00}(+,+;t) = A^0_{00}(-,-;t)$、$A^2_{00}(+,+;t) = A^2_{00}(-,-;t)$ 和 $A^2_{02}(+,-;t) = A^2_{0-2}(-,+;t)$。矩阵中的元素是相应 $C^{LM}_{KQS}(n,n';\epsilon)$ 的线性组合，使用公式 4，取 $\epsilon = 0.26$ eV，并采用表 2 中的 D^n_ζ 计算得到。我们设定 $C_{12} = 0$，因为我们从每个数据点中减去了测得的 $\beta_{20}(t)$ 的平均值。这会从 $\beta_{20}(t)$ 中去除直流分量，该分量对应于各态的布居数，从而使 $C_{12} = 0$，为反演算法提供一组简化的方程。最后，$\hat{C}$ 是非奇异的，因此 $\hat{C}^{-1} = \mathrm{adj}(\hat{C})/\det(\hat{C})$ 有定义，其中 adj($\hat{C}$) 和 det($\hat{C}$) 分别是 $\hat{C}$ 的伴随矩阵和行列式 [82]。将图 1 中的 $\beta_{LM}(t)$ 排列成列向量 $\vec{\beta}(t)$，再计算 $\vec{A}(t) = \hat{C}^{-1}\vec{\beta}(t)$，即可得到图 6 中的三个独立 MADM。

我们观察到 $A^0_{00}(+,+;t) = A^0_{00}(-,-;t)$ 缓慢衰减，反映了众所周知的通过内转换 [57, 69] 向 $\tilde{A}\,^1A_2''$ 态布居数的损失。$A^2_{00}(+,+;t) = A^2_{00}(-,-;t)$ 反映了各态中的分子排列，且其值大多为负，表明 z 轴优先垂直于泵浦脉冲的偏振方向（$\theta = \pi/2$）排列，这与垂直跃迁 [57, 83] 的预期一致。$A^2_{02}(+,-;t) = A^2_{0-2}(-,+;t)$ 反映了相干性。值得注意的是，相干性是动力学中贡献最大的部分，并且在整个实验过程中始终如此。这些 MAMD 用于构建主文图 2 所示的密度矩阵元。

B 分子坐标系附着密度的计算

B.1 单电子约化密度

分子系（MF）单电子约化密度，$p(r_1, \mathbf{\Omega}\ t)$，是通过对$N$电子分子系电子概率密度在除一个电子自由度之外的所有自由度上积分得到的

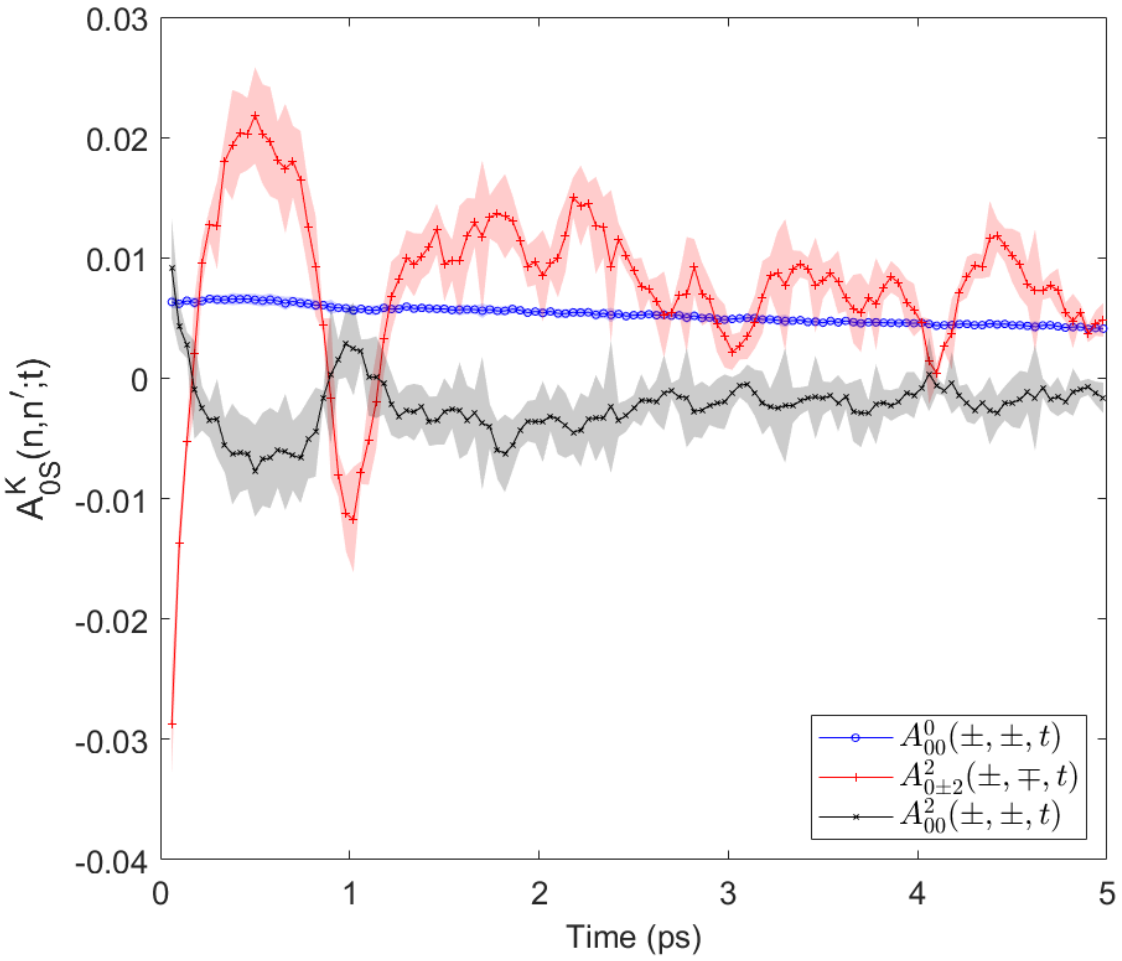

图6：由测得的 $|\pm\rangle$ NH 的激发态$_3$ 的实验测定分子角分布矩的时间演化，这些分子角分布矩从测得的 β_{LM} $(0.26\,\mathrm{eV}\ t)$ 数值中提取 [58]，使用由C eV 处的偶极矩阵元构造的 ˆ 矩阵 $\epsilon = 0.26$ [59]。详情请参阅正文。

$$P(\vec{r},\mathbf{\Omega},t) = \sum_{nn'} \rho_{nn'}(\mathbf{\Omega},t)\psi^*_n(\vec{r})\psi_{n'}(\vec{r}) \tag{10}$$

对除一个电子自由度之外的所有电子自由度进行积分，

$$p(r_1,\mathbf{\Omega},t) = \sum_{nn'} \rho_{nn'}(\mathbf{\Omega},t) \int dr_2 \cdots dr_N \psi^*_n(\vec{r})\psi_{n'}(\vec{r}). \tag{11}$$

为清晰起见，在下文中我们将省略 r_1 的下标，并约定“r”表示单个（不可区分的）电子自由度。

引入单电子（分子轨道 [分子轨道]）基组 $\{\varphi_i(r)\}$ 以及与之关联的基本产生（湮灭）算符 $\hat{a}^\dagger_i$ $(\hat{a}_i)$，单电子约化密度可写为

$$p(r,\mathbf{\Omega},t)=\sum_{nn'}\rho_{nn'}(\mathbf{\Omega},t)\sum_{ij}D_{ij}^{(n,n')}\varphi_i^*(r)\varphi_j(r), \tag{12}$$

其中 o ne 电子约化（跃迁）密度矩阵 $\boldsymbol{D}^{(n,n)}$ ($\boldsymbol{D}^{(n,n')}n\neq n'$) 可表示为

$$D_{ij}^{(n,n')}=\langle\psi_n|\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j|\psi_{n'}\rangle. \tag{13}$$

B.2 可视化与附着密度

令 $\boldsymbol{D}(\mathbf{\Omega}\ t)$ 表示分子系单电子约化密度的分子轨道表示:

$$p(r,\mathbf{\Omega},t)=\sum_{ij}D_{ij}(\mathbf{\Omega},t)\varphi_i(r)\varphi_j(r), \tag{14}$$

with

$$D_{ij}(\mathbf{\Omega},t)=\sum_{nn'}\rho_{nn'}(\mathbf{\Omega},t)D_{ij}^{(n,n')}. \tag{15}$$

一般而言，分子系单电子约化密度随时间和角度的依赖性可能较为微妙，因此难以通过视觉辨别。为凸显这些差异，我们可以改为考察分子系单电子差分密度 $\Delta p(r,\ \mathbf{\Omega}\ t)$，该密度通过减去适当的常数参考密度$p_0$ (r) 得到；此处选取的参考密度为电子基态的密度,

$$\begin{aligned}\Delta p(r,\mathbf{\Omega},t)&=p(r,\mathbf{\Omega},t)-p_0(r)\\&=\sum_{ij}\left[D_{ij}(\mathbf{\Omega},t)-D_{ij}^{(0,0)}\right]\varphi_i(r)\varphi_j(r)\\&=\sum_{ij}\Delta D_{ij}(\mathbf{\Omega},t)\varphi_i(r)\varphi_j(r),\end{aligned} \tag{16}$$

其中 $\boldsymbol{D}^{(0,0)}$ 表示基态单电子约化密度矩阵,

$$D_{ij}^{(0,0)}=\langle\psi_0|\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j|\psi_0\rangle. \tag{17}$$

单电子差分密度 $\Delta p(r,\ \mathbf{\Omega}\ t)$ 可进一步分解为附着密度和脱附密度，分别记为 $p_A(r,\ \mathbf{\Omega}\ t)$ 和 $p_D(r,\ \mathbf{\Omega}\ t)$:

$$\Delta p(r,\mathbf{\Omega},t)=p_A(r,\mathbf{\Omega},t)+p_D(r,\mathbf{\Omega},t), \tag{18}$$

$$p_A(r,\mathbf{\Omega},t)=\sum_i\max(\lambda_i(\mathbf{\Omega},t),0)\left|\overline{\varphi}_i(r,\mathbf{\Omega},t)\right|^2, \tag{19}$$

$$p_D(r,\mathbf{\Omega},t)=\sum_i\min(\lambda_i(\mathbf{\Omega},t),0)\left|\overline{\varphi}_i(r,\mathbf{\Omega},t)\right|^2. \tag{20}$$

这里，MF 自然差分轨道 $\varphi_i(r,\ \mathbf{\Omega}\ t)$ 由下式给出

$$\overline{\boldsymbol{\varphi}}(r,\boldsymbol{\Omega},t)=\boldsymbol{U}(\boldsymbol{\Omega},t)\boldsymbol{\varphi}(r), \tag{21}$$

其中， $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{\Omega}\ t)$ 表示 $\Delta\boldsymbol{D}(\boldsymbol{\Omega}\ t)$ 的特征向量矩阵，其对应特征值为 $\lambda_i(\boldsymbol{\Omega}\ t)$。

附着（脱附）密度对应于相对于参考态电子密度的累积（耗减）区域。在此考虑的特定体系中，NH_3 被激发至其 $\tilde{B}\ ^1E''$态，脱附密度呈准静态，仅在大小上表现出微小的角度和时间依赖性。因此，我们选择重点可视化附着密度；结果发现，它承载了大部分动力学信息。

B.3 计算细节

单电子约化（跃迁）密度 $\boldsymbol{D}^{(n,n')}$ 采用密度泛函理论与多参考组态相互作用（DFT/MRCI）相结合的理论方法，并使用aug-cc-pVTZ基组进行计算。所需的分子轨道由PySCF程序包计算，DFT/MRCI计算则使用广义参考组态相互作用（GRaCI）代码完成

参考文献

[1] H K¨oppel、Wolfgang Domcke 和 Lorenz S Cederbaum。超越Born-Oppenheimer近似的多模分子动力学。*Advances in Chemical Physics*，第59–246页，1984年。[2] David J Tannor 和 Stuart A Rice。通过控制波包演化来控制化学反应的选择性。*The Journal of Chemical Physics*，83(10):5013–5018，1985年。[3] David R Yarkony。奇异的锥形交叉。*Reviews of Modern Physics*，68(4):985，1996年。[4] Wolfgang Domcke 和 Gerhard Stock。超快非绝热激发态过程及其实时光谱检测理论。*Advances in Chemical Physics*，100(1):15，1997年。[5] Ahmed H Zewail。飞秒化学：化学键的原子尺度动力学。*The Journal ofPhysical Chemistry A*，104(24):5660–5694，2000年。[6] Wolfgang Domcke、David Yarkony 和 Horst K¨oppel。锥形交叉：电子结构、动力学与光谱学，第15卷。World Scientific，2004年。[7] Gregory S Engel、Tessa R Calhoun、Elizabeth L Read、Tae-Kyu Ahn、Tom´aˇs Manˇcal、Yuan-Chung Cheng、Robert E Blankenship 和 Graham R Fleming。量子相干性介导光合系统中波状能量转移的证据。*Nature*，446(7137):782–786，2007年。[8] RW Schoenlein、LA Peteanu、RA Mathies 和 CV Shank。视觉的第一步：视紫红质的飞秒异构化。《科学》，254(5030):412–415，1991年。[9] Francesca Calegari、D Ayuso、Andrea Trabattoni、Louise Belshaw、Simone De Camillis、S Anumula、F Frassetto、L Poletto、A Palacios、P Decleva 等。由阿秒脉冲引发的苯丙氨酸超快电子动力学。《科学》，346(6207):336–339，2014年。[10] Adam D Smith、Emily M Warne、Darren Bellshaw、Daniel A Horke、Maria Tudorovskya、Emma Springate、Alfred JH Jones、Cephise Cacho、Richard T Chapman、Adam Kirrander 等。绘制复杂光化学反应的完整反应路径。《物理评论快报》，120(18):183003，2018年。[11] Oliver Gessner。界面能量转移与电荷转移动力学的超快X射线研究。载于*The Electrochemical Society Meeting Abstracts 236*，第41期，第1954–1954页。The Electrochemical Society, Inc.，2019年。

[12] Siqi Li、Taran Driver、Philipp Rosenberger、Elio G Champenois、Joseph Duris、Andre Al-Haddad、Vitali Averbukh、Jonathan CT Barnard、Nora Berrah、Christoph Bostedt 等。俄歇–迈特纳衰变中的阿秒相干电子运动。《科学》，375(6578):285–290，2022年。[13] Kristina F Chang、Maurizio Reduzzi、Han Wang、Sonia M Poullain、Yuki Kobayashi、Lou Barreau、David Prendergast、Daniel M Neumark 和 Stephen R Leone。利用超快XUV瞬态吸收光谱揭示烷基碘化物锥形交叉处的电子态切换。《自然·通讯》，11(1):1–7，2020年。[14] Kristina S Zinchenko、Fernando Ardana-Lamas、Issaka Seidu、Simon P Neville、Joscelyn van der Veen、Valentina Utrio Lanfaloni、Michael S Schuurman 和 Hans Jakob W¨orner。在碳K边探测亚7飞秒锥形交叉动力学。《科学》，371(6528):489–494，2021年。[15] M Ruberti。阿秒瞬态吸收光谱揭示的量子电子相干：从头算B样条RCS-ADC研究。《法拉第讨论》，228:286–311，2021年。[16] Martin Huppert、Inga Jordan、Denitsa Baykusheva、Aaron Von Conta 和 Hans Jakob W¨orner。分子光电离中的阿秒延迟。《物理评论快报》，117(9):093001，2016年。[17] Gopal Dixit、Oriol Vendrell 和 Robin Santra。利用光成像电子量子运动。美国国家科学院院刊，109(29):11636–11640，2012年。[18] Danylo T Matselyukh、Victor Despr´e、Nikolay V Golubev、Alexander I Kuleff 和 Hans Jakob W¨orner。非绝热动力学驱动的阿秒电荷迁移中的退相干与复现。《自然·物理》，18(10):1206–1213，2022年。[19] Val´erie Blanchet、Marek Z Zgierski、Tamar Seideman 和 Albert Stolow。利用时间分辨光电子能谱辨析振电分子动力学。*Nature*，401(6748):52–54，1999年。[20] Albert Stolow 和 Jonathan G Underwood。多原子分子非绝热动力学的时间分辨光电子能谱研究。*Advances in Chemical Physics*，139:497–584，2008年。[21] Markus Kowalewski、Kochise Bennett、Konstantin E Dorfman 和 Shaul Mukamel。捕捉正在发生的锥形交叉：利用阿秒受激X射线拉曼信号监测瞬态电子相干。《物理评论快报》，115(19):193003，2015年。[22] Caroline Arnold、Oriol Vendrell、Ralph Welsch 和 Robin Santra。通过锥形交叉与电子相干控制核动力学。《物理评论快报》，120(12):123001，2018年。[23] Simon P Neville、Albert Stolow 和 Michael S Schuurman。锥形交叉介导的动力学中电子相干的形成。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，55(4):044004，2022年。[24] F Remacle、RD Levine 和 MA Ratner。电荷导向反应性：一种展现位点选择性的简单电子模型，用于离子解离。《化学物理快报》，285(1-2):25–33，1998年。[25] Yuki Kobayashi、Kristina F Chang、Tao Zeng、Daniel M Neumark 和 Stephen R Leone。利用阿秒瞬态吸收光谱直接绘制IBr中的曲线交叉动力学。《科学》，365(6448):79–83，2019年。[26] Brian Kaufman、Tam´as Rozgonyi、Philipp Marquetand 和 Thomas Weinacht。强场分子电离中的内转换相干控制。《物理评论快报》，125(5):053202，2020年。[27] Martin Blavier、Ksenia Komarova、Cayo EM Gon̦calves、RD Levine 和 Fran̦coise Remacle。电子相干引导隧穿电离后甲烷阳离子超快Jahn–Teller结构重排中的强同位素效应。*The Journal of Physical Chemistry A*，125(43):9495–9507，2021年。

[28] Predrag Ranitovic, Craig W Hogle, Paula Rivi`ere, Alicia Palacios, Xiao-Ming Tong, Nobuyuki Toshima, Alberto Gonz´alez-Castrillo, Leigh Martin, Fernando Mart´ın, Margaret M Murnane 等。阿秒真空紫外相干控制分子动力学。《美国国家科学院院刊》，111(3):912–917，2014年。[29] Henri J Suominen 和 Adam Kirrander。如何直接观测相干电子动力学。《物理评论快报》，112(4):043002，2014年。[30] Robin Santra、Gopal Dixit 和 Jan Malte Slowik。对“如何直接观测相干电子动力学”的评论。《物理评论快报》，113(18):189301，2014年。[31] Victor Despr´e、Nikolay V. Golubev 和 Alexander I. Kuleff。丙炔酸中的电荷迁移：一项完整的量子动力学研究。《物理评论快报》，121:203002，2018年11月。[32] P´eter S´andor、Adonay Sissay、Fran¸cois Mauger、Paul M Abanador、Timothy T Gorman、Timothy D Scarborough、Mette B Gaarde、Kenneth Lopata、Kenneth J Schafer 和 Robert R Jones。硫化羰强场单电离和双电离的角度依赖性。物理评论A，98(4):043425，2018年。[33] Mats Simmermacher、Niels E Henriksen、Klaus B Møller、Andr´es Moreno Carrascosa 和 Adam Kirrander。分子波包超快X射线散射中的电子相干。《物理评论快报》，122(7):073003，2019年。[34] Gunter Hermann、Vincent Pohl、Gopal Dixit 和 Jean Christophe Tremblay。通过时间分辨X射线散射探测电子通量。《物理评论快报》，124(1):013002，2020年。[35] Andr´es Moreno Carrascosa、Mengqi Yang、Haiwang Yong、Lingyu Ma、Adam Kirrander、Peter M We- ber 和 Kenneth Lopata。利用X射线散射绘制静态芯空穴和环电流。《法拉第讨论》，228:60–81，2021年。[36] Aderonke S Folorunso、Adam Bruner、Fran¸cois Mauger、Kyle A Hamer、Samuel Hernandez、Robert R Jones、Louis F DiMauro、Mette B Gaarde、Kenneth J Schafer 和 Kenneth Lopata。阿秒电荷迁移的分子模式。《物理评论快报》，126(13):133002，2021年。[37] Diptesh Dey、Alexander I Kuleff 和 Graham A Worth。量子干涉为长寿命电子相干性铺平道路。《物理评论快报》，129(17):173203，2022年。[38] A Plunkett、MA Alarc´on、JK Wood、CH Greene 和 A Sandhu。自电离态之间的拉曼干涉：以高光谱分辨率探测超快波包动力学。《物理评论快报》，128(8):083001，2022年。[39] Ugo Fano。用密度矩阵和算符技术描述量子力学中的态。Reviews of Modern Physics，29(1):74，1957年。[40] G Mauro D’Ariano、Matteo GA Paris 和 Massimiliano F Sacchi。量子层析。成像与电子物理进展，128:206–309，2003年。[41] Marc JJ Vrakking。阿秒纠缠与相干性的控制。《物理评论快报》，126(11):113203，2021年。[42] Lisa-Marie Koll、Laura Maikowski、Lorenz Drescher、Tobias Witting 和 Marc JJ Vrakking。在阿秒泵浦-探测实验中实验控制量子力学纠缠。《物理评论快报》，128(4):043201，2022年。[43] Martin Blavier、Natalia Gelfand、RD Levine 和 F Remacle。电子与原子核的纠缠：分子波函数的一种最紧凑表述。《化学物理快报》，804:139885，2022年。

[44] Dominique Akoury、K Kreidi、T Jahnke、Th Weber、A Staudte、M Sch¨offler、N Neumann、J Titze、L Ph H Schmidt、A Czasch 等。最简单的双缝：氢分子双光电离中的干涉与纠缠。《科学》，318(5852):949–952，2007年。[45] Christer Z Bisgaard、Owen J Clarkin、Guorong Wu、Anthony MD Lee、Oliver Geßner、Carl C Hayden 和 Albert Stolow。固定空间中的时间分辨分子坐标系动力学：CS_2 分子。《科学》，323(5920):1464–1468，2009年。[46] L Ph H Schmidt、T Jahnke、A Czasch、M Sch¨offler、H Schmidt-B¨ocking 和 R D¨orner。在量子极限下对氢$_2^+$ 振动波函数进行空间成像。《物理评论快报》，108(7):073202，2012年。[47] Jonathan G Underwood、I Procino、L Christiansen、J Maurer 和 H Stapelfeldt。采用非均匀探测的速度映射成像：通过库仑爆炸成像定量测量分子轴排列。《科学仪器评论》，86(7):073101，2015年。[48] JM Glownia、A Natan、JP Cryan、R Hartsock、M Kozina、MP Minitti、S Nelson、J Robinson、T Sato、T Van Driel 等。自参照相干衍射X射线电影：记录埃尺度和飞秒尺度的 °原子运动。《物理评论快报》，117(15):153003，2016年。[49] Gopal Dixit 和 Robin Santra。来自非相干电子混合态的时间分辨超快X射线散射。物理评论A，96(5):053413，2017年。[50] Yanwei Xiong、Kyle J Wilkin、Sajib Kumar Saha、Sri Bhavya Muvva、Haoran Zhao 和 Martin Centurion。根据原子对角分布反演分子取向分布。物理评论A，106(3):033109，2022年。[51] TJ Dunn、IA Walmsley 和 S Mukamel。利用荧光层析成像实验测定分子振动模式的量子力学态。《物理评论快报》，74(6):884，1995年。[52] Esben Skovsen、Henrik Stapelfeldt、Søren Juhl 和 Klaus Mølmer。解离分子的量子态层析。《物理评论快报》，91(9):090406，2003年。[53] Anders S Mouritzen 和 Klaus Mølmer。分子转动的量子态层析。The Journal of Chemical Physics，124(24):244311，2006年。[54] Hirokazu Hasegawa 和 Yasuhiro Ohshima。对非共振强飞秒激光场产生的转动态波包进行量子态重建。《物理评论快报》，101(5):053002，2008年。[55] Ming Zhang、Shuqiao Zhang、Yanwei Xiong、Hankai Zhang、Anatoly A Ischenko、Oriol Vendrell、Xiao- long Dong、Xiangxu Mu、Martin Centurion、Haitan Xu 等。利用超快衍射对分子进行量子态层析。《自然·通讯》，12(1):1–7，2021年。[56] Margaret Gregory、Simon Neville、Michael Schuurman 和 Varun Makhija。用于超快量子分子动力学的实验室坐标系密度矩阵。The Journal of Chemical Physics，157(16):164301，2022年。[57] J M Allen、MNR Ashfold、RJ Stickland 和 CM Western。NH B^1E'' 的$_3$态：红外-光学双共振揭示 Jahn-Teller效应。Molecular Physics，74(1):49–60，1991年。[58]Varun Makhija、Kevin Veyrinas、Andrey E Boguslavskiy、Ruaridh Forbes、Iain Wilkinson、Rune Lausten、Simon P Neville、Stephen T Pratt、Michael S Schuurman 和 Albert Stolow。从实验室坐标系散射各向异性获得超快分子坐标系电子相干。《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》，53(11):114001，2020年。[59] Paul Hockett、Michael Staniforth、Katharine L Reid 和 Dave Townsend。非线性多原子分子的转动分辨光电子角分布。《物理评论快报》，102(25):253002，2009年。

[60] Domenico d'Alessandro。《量子控制与动力学导论》。Chapman and Hall/CRC，2021年。[61] James KG Watson。对称陀螺分子和球形陀螺分子的转动能级中的Jahn-Teller效应与l解耦效应。《分子光谱学杂志》，103(1):125–146，1984年。[62] Richard N Zare。《角动量》，第33卷。Wiley，纽约，1988年。[63] Paul Hockett、Adrian K King、Ivan Powis和Katharine L Reid。多原子分子光电离动力学的完备确定。I. $\tilde{A}^1A_u$ 乙炔的实验光电子角分布。《The Journal of Chemical Physics》，127(15):154307，2007年。[64] Paul Hockett和Katharine L Reid。多原子分子光电离动力学的完备确定。II. 根据 $\tilde{A}^1A_u$ 乙炔实验光电子角分布确定径向偶极矩阵元和相位。《The Journal of Chemical Physics》，127(15):154308，2007年。[65] Toshinori Suzuki。飞秒时间分辨光电子成像。《Annual Review of Physical Chemistry》，57:555–592，2006年。[66] Katharine L. Reid。光电子角分布：在孤立分子系统应用中的发展。《分子物理学》，110(3):131–147，2012年。[67] Paul Hockett。《利用光电子进行量子计量学》，第1卷：基础。IOP Publishing，2018年。[68] Paul Hockett。《利用光电子进行量子计量学》，第2卷：应用与进展。IOP Publishing，2018年。[69] M N R Ashfold、R N Dixon、N Little、R J Stickland和C M Western。氨的 $\tilde{B}^1e'$ 态：真空紫外能量下的亚多普勒光谱学。《The Journal of Chemical Physics》，89(4):1754–1761，1988年8月。[70] A E Douglas。氨的电子激发态。《远东学会讨论会》，35:158–174，1963年。[71] S T Pratt。氨的 $\tilde{B}^1e''$ 态光电离动力学。《The Journal of Chemical Physics》，117(3):1055–1067，2002年7月。[72] Georg Reiser、Wieland Habenicht和Klaus M¨uller-Dethlefs。通过从中性基态进行非共振双光子电离，对氨开展零动能（ZEKE）光电子光谱学。《The Journal of Chemical Physics》，98(11):8462–8468，1993年6月。[73] H Dickinson、D Rolland和T P Softley。通过多通道量子亏损理论（MQDT）分析氨的（$2 + 1'$）质量分析阈值电离（MATI）光谱。《The Journal of Physical Chemistry A》，105(23):5590–5600，2001年6月。$_3$ Margaret Gregory、Paul Hockett、Albert Stolow和Varun Makhija。从实验室坐标系中的相干转动波包演化，走向多原子分子的分子坐标系光电子角分布。《Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics》，54(14):145601，2021年。[74] Katharine L Reid、David J Leahy和Richard N Zare。通过转动分辨光电子角分布的圆二色性完整描述分子光电离。《Physical Review Letters》，68(24):3527，1992年。[75] S Motoki、J Adachi、K Ito、K Ishii、K Soejima、A Yagishita、SK Semenov和NA Cherepkov。n2分子[76] g 2σu形状共振区域内的完备光电离实验。《Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics》，35(18):3801，2002年。

[77] M Lebech、JC Houver、A Lafosse、D Dowek、C Alcaraz、L Nahon和Robert R Lucchese。利用单一圆偏振光通过矢量关联实现线性分子光电离的完整描述。《The Journal of Chemical Physics》，118(21):9653–9663，2003年。[78] Nikolai A Cherepkov。原子和分子光电离中的完备实验。《Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena》，144:1197–1201，2005年。[79] T Teramoto、J Adachi、K Hosaka、M Yamazaki、K Yamanouchi、NA Cherepkov、M Stener、P Decleva和A Yagishita。完备实验的新方法：CO_2 分子的C1s光电离。《Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics》，40(16):F241，2007年。[80] Philip R Bunker和Per Jensen。《分子对称性与光谱学》，第46853卷。NRC Research Press，2006年。[81] Mark S Child和Herbert L Strauss。氨3 p（e”）里德伯态中l型倍频的成因。《The Journal of Chemical Physics》，42(7):2283–2292，1965年。[82] William Ford。《应用数值线性代数：使用MATLAB》。Academic Press，2014年。[83] Stephen R Langford、Andrew J Orr-Ewing、Ross A Morgan、Colin M Western、Michael N R Ashfold、Arjan Rijkenberg、Connie R Scheper、Wybren Jan Buma和Cornelis A de Lange。氨高里德伯态的光谱学。《The Journal of Chemical Physics》，108(16):6667–6680，1998年。[84] Serguei Patchkovskii。电子流与玻恩-奥本海默分子动力学。《The Journal of Chemical Physics》，137(8):084109，2012年。[85] M.N.R. Ashfold、R.N. Dixon、R.J. Stickland和C.M. Western。 $2+1$ NH_3 和ND_3的MPI光谱学：起始带的转动分析。《Chemical Physics Letters》，138(2-3):201–208，1987年7月。[86] Hiroki Nakamura。分子动力学过程中电子跃迁的基本机制是什么？《International Reviews in Physical Chemistry》，10(2):123–188，1991年。[87] M Mayer和LS Cederbaum。振电耦合系统中的分子转动。《The Journal of Chemical Physics》，105(12):4938–4963，1996年。[88] Luigi Amico、Rosario Fazio、Andreas Osterloh和Vlatko Vedral。多体系统中的纠缠。《Reviews of Modern Physics》，80(2):517，2008年。[89] Karl Blum。《密度矩阵理论及其应用》，第64卷。Springer Science & Business Media，2012年。[90] Malte C Tichy、Florian Mintert和Andreas Buchleitner。原子与分子物理学中的基本纠缠。《Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics》，44(19):192001，2011年。[91] John Goold、Marcus Huber、Arnau Riera、L´ıdia Del Rio和Paul Skrzypczyk。量子信息在热力学中的作用——专题综述。《Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical》，49(14):143001，2016年。[92] Javier Rivera-Dean、Philipp Stammer、Andrew S Maxwell、Th Lamprou、Paraskevas Tzallas、Maciej Lewenstein和Marcelo F Ciappina。原子发生阈上电离过程后的光-物质纠缠。《Physical Review A》，106(6):063705，2022年。[93] Nicole Yunger Halpern和David T Limmer。热力学资源理论对光异构化的基本限制。《Physical Review A》，101(4):042116，2020年。[94] Benjamin J Sussman、Dave Townsend、Misha Yu Ivanov和Albert Stolow。光化学过程的动态斯塔克控制。《Science》，314(5797):278–281，2006年。

[95] Christian Ott、Andreas Kaldun、Philipp Raith、Kristina Meyer、Martin Laux、J¨org Evers、Christoph H Keitel、Chris H Greene 和 Thomas Pfeifer。洛伦兹与法诺在谱线线形中的相遇：一种普适相位及其激光控制。《科学》，340(6133):716–720，2013年。[96]Maciej Lewenstein、Marcelo F Ciappina、Emilio Pisanty、Javier Rivera-Dean、Philipp Stammer、Th Lamprou 和 Paraskevas Tzallas。在强激光-物质相互作用中产生光学薛定谔猫态。《自然·物理》，17(10):1104–1108，2021年。[97] Samuel Beaulieu、Antoine Comby、Dominique Descamps、Baptiste Fabre、GA Garcia、Romain G´eneaux、AG Harvey、Francois L´egar´e、Z Maˇs´ın、Laurent Nahon 等。手性分子中的光激发圆二色性。《自然·物理》，14(5):484–489，2018年。[98] Olga Smirnova、Serguei Patchkovskii、Yann Mairesse、Nirit Dudovich、David Villeneuve、Paul Corkum 和 Misha Yu Ivanov。多原子分子的阿秒圆二色光谱。《物理评论快报》，102(6):063601，2009年。[99] Claude Marceau、Varun Makhija、Dominique Platzer、A Yu Naumov、PB Corkum、Albert Stolow、DM Villeneuve 和 Paul Hockett。利用时域光电离干涉测量进行分子坐标系重构。《物理评论快报》，119(8):083401，2017年。[100] G. Laurent、W. Cao、H. Li、Z. Wang、I. Ben-Itzhak 和 C. L. Cocke。阿秒脉冲列中轨道宇称混合干涉的阿秒控制及偶次与奇次谐波的相对相位。《物理评论快报》，109(8):083001，2012年8月。[101] Paul Hockett。角分辨 RABBITT：理论与数值计算。*Journal of Physics B:* 原子、分子与光学物理，50(15):154002，2017年8月。[102] S Li、F Cropp、K Kabra、TJ Lane、G Wetzstein、P Musumeci 和 D Ratner。电子鬼成像。《物理评论快报》，121(11):114801，2018年。[103] Robert R. Lucchese、Kazuo Takatsuka 和 Vincent McKoy。施温格变分原理在电子-分子碰撞和分子光电离中的应用。《物理学报告》，131(3):147–221，1986年1月。[104] Danielle Dowek 和 Robert R Lucchese。光电离动力学：线偏振光和椭圆偏振光电离小分子时分子坐标系中的光发射。载于《原子与分子物理学中的动力学过程》。Bentham Science，2012年。[105]Andrew C. Brown、Gregory S. J. Armstrong、Jakub Benda、Daniel D. A. Clarke、Jack Wragg、Kathryn R. Hamilton、Zdenˇek Maˇs´ın、Jimena D. Gorfinkiel 和 Hugo W. van der Hart。RMT：具有时间依赖性的R矩阵方法。求解强超短任意偏振激光脉冲作用下通用多电子原子和分子的半相对论含时薛定谔方程。*Computer Physics Communications*，250:107062，2020年5月。[106] Danielle Dowek 和 Piero Decleva。角分辨分子光电子能谱的发展趋势。《物理化学化学物理》，2022年。[107] David M Jonas。二维飞秒光谱。《物理化学年度评论》，54(1):425–463，2003年。[108] Adi Natan、Aviad Schori、Grace Owolabi、James P Cryan、James M Glownia 和 Philip H Bucks-baum。利用高阶各向异性超快X射线散射解析多光子过程。《法拉第讨论》，228:123–138，2021年。[109] Kareem Hegazy、Varun Makhija、Phil Bucksbaum、Jeff Corbett、James Cryan、Nick Hartmann、Markus Ilchen、Keith Jobe、Renkai Li、Igor Makasyuk 等。利用贝叶斯推断和确定性各向异性，从气相衍射实验中反演分子几何结构 $|\psi|^2$ 。*arXiv*预印本 *arXiv:2207.09600*，2022年。