

# 利用泵浦-探测方案重构 $H_2^+$ 振动态密度矩阵\*

底天歌 李婵 张靖宇 郝小雷†

(山西大学理论物理研究所, 光量子技术与器件全国重点实验室, 太原 030006)

分子在强激光场作用下的电离解离过程是阿秒物理的核心课题之一, 其中产生的离子-光电子复合系统的量子纠缠特性近年来备受关注。获取分子离子内态(如振动态)的约化密度矩阵是量化此类量子关联的关键。本文基于强场多体  $S$  矩阵理论, 详细推导了描述  $H_2$  分子在 XUV 泵浦-UV 探测激光序列作用下发生解离电离的跃迁振幅, 并演示了通过离子碎片动能谱 (KER) 随泵浦-探测延迟的演化来重构  $H_2^+$  振动态约化密度矩阵的方案。计算结果表明, 该方案能够较好地重构出密度矩阵低能部分的对角元, 但对非对角元的重构结果存在明显偏差。我们进一步系统研究激光参数对重构结果的影响发现: 减小泵浦 XUV 脉冲的波长、提高泵浦光强, 或缩短探测 UV 脉冲的波长, 能够显著提升密度矩阵重构的完整性与精度; 而探测光强的变化对重构结果影响甚微。本研究为实验上测量和调控分子超快动力学过程中量子态, 提供了切实可行的理论方案与参数优化指导。

**关键词:** 密度矩阵重构, 泵浦-探测技术,  $H_2^+$  振动态, 量子纠缠

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12274273) 资助的课题

† 通信作者. E-mail: [xlhao@sxu.edu.cn](mailto:xlhao@sxu.edu.cn)

## 1 引言

电离过程是超快强场物理学中最基本的物理过程, 对原子分子电离过程的深入理解为 21 世纪阿秒科学的发展奠定了基础<sup>[1,2]</sup>。基于高次谐波产生 (HHG) 过程发展的阿秒激光脉冲技术, 为在电子本征时间尺度上研究原子分子超快动力学创造了条件<sup>[3]</sup>。HHG 通常被理解为三步过程<sup>[4-6]</sup>: 在强激光场与原子分子相互作用时, 电子首先通过隧穿电离脱离母核束缚, 随后在激光场驱动下加速并获得动能, 最终与母核复合时, 将多余能量以高能光子形式辐射出来, 从而产生一系列阿秒脉冲。这些阿秒脉冲的波长覆盖从极紫外激光脉冲 (XUV) 到软 X 射线波

长的范围。由于光子能量足够高，其可以快速剥离原子分子中的价电子甚至内层电子，同时凭借亚飞秒量级的超短脉宽，能够实现对上述超快电离及后续动力学的实时探测。

与原子体系相比，分子因具有更多的自由度（如初始电子态的对称性、分子取向等），其电离过程往往更为复杂<sup>[7-15]</sup>。利用超短激光脉冲，人们已成功探测到多种激光诱导的超快动力学现象，如解离氢分子离子中的电子局域化<sup>[16]</sup>，阿秒脉冲电离小生物分子后的电荷迁移<sup>[17]</sup>，分子光电离过程中的维格纳时间延迟<sup>[18,19]</sup>，以及分子电离解离过程中的电子-核动量关联<sup>[20,21]</sup>、能量关联<sup>[22-24]</sup>等。

尤其是近些年来，粒子间的量子纠缠成为量子信息科学领域的研究热点<sup>[25,26]</sup>，正被逐步引入到超快原子分子物理领域<sup>[27-32]</sup>。分子的光致电离会产生一个由离子和光电子组成的复合量子系统，其中离子和光电子之间的量子纠缠特性备受关注。理论和实验上人们已经借助阿秒泵浦-探测方法实现了离子-光电子之间纠缠与相干性的调控<sup>[8,33,34]</sup>。然而，对于电离后形成的离子-光电子复合系统，实验上很难直接测量其纠缠度；要量化系统的相干性、纠缠度等量子特性<sup>[35-39]</sup>，需要获取离子或光电子的约化密度矩阵。目前，理论上虽已初步提出基于泵浦-探测方案的分子核振动约化密度提取方案<sup>[40]</sup>，但是该方案的可行性仍缺乏计算结果的验证与系统研究。

理论上，求解含时薛定谔方程（TDSE）是研究分子电离解离过程最准确的方法。然而，即使对于最简单的  $H_2$  分子，这一物理过程也至少涉及到两个电子以及核的运动，对其进行全维 TDSE 数值模拟所需计算量极大，目前仅有少数研究能够实现<sup>[41]</sup>。因此研究中人们通常只采用一维的简化模型<sup>[8,29,30]</sup>，这样虽然可以大幅降低计算难度，但难以准确反映真实体系的多维动力学特征。此外，也有研究将强场近似（SFA）与 TDSE 相结合，利用 SFA 处理电离过程，再采用 TDSE

模拟解离动力学，该方法在研究椭偏光场下的分子电离解离中已取得较好效果<sup>[42,43]</sup>。本研究采用近期发展的、基于强场多体 S 矩阵理论 (IMST) 的分子电离解离量子模型<sup>[44]</sup>。该模型在整个电离与解离过程中均采用统一的 S 矩阵理论框架，不仅显著降低了计算复杂度，还能够清晰提取并分析中间物理过程的关键信息。在这个工作中，我们采用这个量子模型演示了利用泵浦探测方案重构  $\text{H}_2$  单光子电离后振动波包约化密度矩阵的方案，并系统评估了激光参数对重构结果的影响，为实验上实现该方案提供了理论依据与参数优化指导。

## 2 理论模型

在泵浦-探测方案中，首先利用泵浦 XUV 脉冲的照射处于振动和电子基态的  $\text{H}_2$ ，将其单光子电离，从而产生处于电子基态 ( $1s\sigma_g$ ) 的  $\text{H}_2^+$  和光电子，之后利用延迟的 UV 探测脉冲将  $\text{H}_2^+$  激发到能量更高的状态并最终解离。在计算中我们忽略分子转动，并对光与物质的相互作用采用偶极近似。在偶极近似下，光与物质相互作用期间及之后，自旋状态保持不变，因此可以忽略自旋自由度。系统总哈密顿量在长度规范下的形式为：

$$H(t) = \frac{\hat{\mathbf{P}}_A^2}{2M_A} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_B^2}{2M_B} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2} + V_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + V_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) + V_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) - \frac{(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + e_A \mathbf{R}_A + e_B \mathbf{R}_B) \cdot \mathbf{E}(t) + V_{AB}(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|)}{1} \quad (1)$$

在这里我们使用原子单位 ( $\hbar = m_e = e = 1$ )，其中  $\hat{\mathbf{p}}_j$  和  $\mathbf{r}_j$  ( $j=1,2$ ) 是电子  $j$  的动量算符和坐标， $\hat{\mathbf{P}}_J, \mathbf{R}_J, M_J$  和  $e_J$  分别是核  $J$  的动量算符、坐标、质量和电荷量， $\mathbf{E}(t)$  是随时间变化的激光电场。哈密顿量包含了电子和核的动能项、两个电子之间的库仑排斥、电子和核的库仑吸引以及两个核之间的库仑排斥作用项，以及电子与激光电场的相互作用项、核与激光电场的相互作用项。通过引入核质心坐标，哈密顿量可以重新表示为：

$$H(t) = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2} + V_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + V_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}) + V_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}) + V_{AB}(R) - (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + e_R \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (2)$$

其中,  $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$  为核约化质量,  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$  为核相对坐标 (核间距),  $e_R = (M_A e_B - M_B e_A) / (M_A + M_B)$  为核有效电荷量, 对于同核双原子分子  $e_R = 0$ 。

从初始时刻  $t_i$  (早于激光脉冲, 系统处于基态  $\Psi_i$ ) 到末态时刻  $t_f$  (晚于激光脉冲结束, 系统解离为离子碎片和光电子, 用  $\Psi_f$  表示) 的跃迁振幅定义为:

$$M_{fi} = \lim_{t_f \rightarrow \infty, t_i \rightarrow -\infty} \langle \Psi_f(t_f) | U(t_f, t_i) | \Psi_i(t_i) \rangle \quad (3)$$

其中,  $U(t_f, t_i)$  是对应于式 (2) 的总哈密顿量的全演化算符。

根据 IMST 框架<sup>[45]</sup>, 我们首先将哈密顿量划分为两部分:

$$H(t) = H_i(t) + V_i(t) \quad (4)$$

其中

$$H_i(t) = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2} + V_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + V_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}) + V_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}) + V_{AB}(R) \quad (5)$$

$$V_i(t) = -(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + e_R \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (6)$$

则总演化算符可以扩展为

$$U(t_f, t_i) = U_i(t_f, t_i) - i \int_{t_i}^{t_f} dt_1 U(t_f, t_1) V_i(t_1) U_i(t_1, t_i) \quad (7)$$

上述公式中的演化算符  $U_i(t_f, t_i)$  对应于无场哈密顿量  $H_i(t)$ 。

此外, 我们还可以用另一种形式划分总哈密顿量:

$$H(t) = H_0(t) + V_0(t) \quad (8)$$

其中

$$H_0(t) = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2} - \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{E}(t) + V_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}) + V_{AB}(R) \quad (9)$$

$$V_0(t) = V_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}) + V_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - (\mathbf{r}_2 + e_R \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (10)$$

上述哈密顿量  $H_0(t)$  描述了 Volkov 电子 (第一电子  $e_1$ ) 与只有一个活性电子 (第二电子  $e_2$ ) 的无场分子离子的直接乘积的复合体系。则式 (7) 右侧积分中的  $U(t_f, t_i)$  可以展开为

$$U(t_f, t_1) = U_0(t_f, t_1) - i \int_{t_1}^{t_f} dt_2 U(t_f, t_2) V_0(t_2) U_0(t_2, t_1) \quad (11)$$

其中  $U_0(t_f, t_1)$  对应于  $H_0(t)$ 。将其代入式 (7)，我们可以得到

$$\begin{aligned} U(t_f, t_i) &= U_i(t_f, t_i) - i \int_{t_i}^{t_f} dt_1 U_0(t_f, t_1) V_i(t_1) U_i(t_1, t_i) \\ &\quad - \int_{t_i}^{t_f} \int_{t_1}^{t_2} dt_2 dt_1 U(t_f, t_2) V_0(t_2) U_0(t_2, t_1) V_i(t_1) U_i(t_1, t_i) \end{aligned} \quad (12)$$

将式 (12) 代入式 (3) 中，跃迁振幅被重写为：

$$\begin{aligned} M_{fi} &= -i \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \langle \Psi_f(t_1) | V_i(t_1) | \Psi_i(t_1) \rangle \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{t_1}^{\infty} dt_2 dt_1 \langle \Psi_f(t_2) | V_0(t_2) | \Psi_0(t_2) \rangle \langle \Psi_0(t_1) | V_i(t_1) | \Psi_i(t_1) \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

在这里，我们考虑电离解离过程，末态为光电子和处于激发态的分子离子。上式一阶项描述的是激光场诱导的直接解离电离过程；二阶项描述了两步解离电离过程：中性分子先被激光场  $V_i$  电离，随后分子离子通过相互作用  $V_0$  激发至解离态。在本研究关注的参数条件下，二阶项主导了解离电离过程。将  $V_i$  和  $V_0$  的完整形式代入，二阶项变为：

$$\begin{aligned} M_{fi}^{(2)} &= - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{t_1}^{\infty} dt_2 dt_1 \langle \Psi_f(t_2) | V_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}) + V_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - (\mathbf{r}_2 + e_R \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t_2) | \Psi_0(t_2) \rangle \\ &\quad \times \langle \Psi_0(t_1) | -(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + e_R \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t_1) | \Psi_i(t_1) \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

对于此处考虑的泵浦-探测过程，在第一步演化 ( $t_1$  时刻，泵浦阶段)，仅考虑泵浦激光场的作用，即相互作用项为  $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{pump}}(t)$ 。在第二步演化 ( $t_2$  时刻，探测阶段) 中，第一项相互作用  $V_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{R})$  只与第一个电子有关，贡献很小可以忽略，因此仅需考虑再散射诱导项  $V_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  和激光诱导项  $-\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{E}(t)$  的贡献。在当前所考虑的探测光参数条件下 (400 nm,  $1.4 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>)，电离电子在探测激光场中振荡所获得的返回能量较低，再散射激发第二个电子的概率很小，其贡献可以忽略。因此本文主要关注激光诱导的解离电离，因此在第二步中仅需保留探测场作用项  $-\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{E}_{\text{probe}}(t)$ 。

应用直积态近似，总系统的波函数表示为电子波函数与核波函数的直积，跃迁振幅可以表示为：

$$M_{fi}^l(\mathbf{p}_1, \mathbf{P}_N) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{t_1}^{\infty} dt_2 dt_1 \langle \chi_{P_N}''(\mathbf{R}) \psi''(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}) | \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{E}_{\text{probe}}(t_2) | \chi'(\mathbf{R}) \psi'(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}) \rangle_{t_2} \quad (15)$$

$$\times \langle \chi'(\mathbf{R}) \psi'(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}) \phi_{p_1}(r_1) | \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{pump}}(t_1) | \chi(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}) \rangle_{t_1}$$

其中  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 、 $\psi'(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  和  $\psi''(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  分别为中性分子电子基态、分子离子电子基态和激发态波函数， $\chi(\mathbf{R})$ 、 $\chi'(\mathbf{R})$  和  $\chi''(\mathbf{R})$  为对应的核波函数。上式中核振动波包在离子电子基态  $\text{H}_2^+(1s\sigma_g)$  势能曲线上随时间的演化可以写为：

$$|\chi'_v(\mathbf{R})\rangle_{t_2} \langle \chi'(\mathbf{R}) | \chi(\mathbf{R}) \rangle_{t_1} = \sum_v c_v e^{-i\omega_v(t_2-t_1)} |\chi'_v(\mathbf{R})\rangle \quad (16)$$

上式中  $|\chi'_v(\mathbf{R})\rangle$  为  $\text{H}_2^+(1s\sigma_g)$  的振动本征态， $\omega_v$  为对应的特征值， $c_v = \langle \chi'_v(\mathbf{R}) | \chi(\mathbf{R}) \rangle$ 。解离连续态  $\chi_{P_N}''(\mathbf{R}, t)$  的空间部分近似为  $\chi_{P_N}''(\mathbf{R}, t) \approx \delta(R - R''(E_N)) \exp\left(-i \frac{P_N^2}{2\mu} t\right)$ ，其中  $R''(E_N)$  为离子激发态  $\text{H}_2^+(2p\sigma_u)$  势能曲线的反函数，建立起核间距与动能释放（KER）的映射关系。

假设泵浦 XUV 脉冲宽度为  $T_{\text{pump}}$ ，探测 UV 宽度为  $T_{\text{probe}}$ ，两个脉冲的延迟为  $\tau$

（以泵浦脉冲中心为时间零点），跃迁振幅最终简化为：

$$M_{fi}^l(\tau, \mathbf{p}_1, \mathbf{P}_N) = \int_{-T_{\text{pump}}/2}^{T_{\text{pump}}/2} \int_{\tau-T_{\text{probe}}/2}^{\tau+T_{\text{probe}}/2} dt_2 dt_1 \mathbf{E}_{\text{pump}}(t_1) \mathbf{E}_{\text{probe}}(t_2 - \tau) \quad (17)$$

$$\times V_{pg}(\mathbf{p}_1) V_{eg}(R'') \Phi(R'', t_2) \exp(iS)$$

其中，电子的偶极矩阵元为：

$$V_{eg}(R'') = \int \psi''^*(\mathbf{r}_2, R'') x \psi'(\mathbf{r}_2, R'') d^3\mathbf{r}_2 \quad (18)$$

$$V_{pg}(\mathbf{p}_1) = V_{gg} \int \phi_{p_1}^*(r_1) x \psi(r_1, R_0) d^3\mathbf{r}_1 \quad (19)$$

$V_{gg}$  为中性基态与离子态的重叠积分：

$$V_{gg} = \int \psi''^*(\mathbf{r}_2, R_0) \psi(\mathbf{r}_2, R_0) d^3\mathbf{r}_2 \quad (20)$$

$S$  为半经典作用量：

$$S = \left( \frac{P_N^2}{2\mu} + E_{e2} \right) t_2 + \int_{-\infty}^{t_1} \frac{[\mathbf{p}_1 + \mathbf{A}(t)]^2}{2} dt - \left( U_0 + \frac{1}{2} \omega \right) t_1 \quad (21)$$

其中， $E_{e2}$  为  $\text{H}_2^+$  内束缚态电子  $e_2$  的能量。对式 (17) 中的电子动量积分后就可以得到特定延迟  $\tau$  下的 KER：

$$I(\tau; \omega^u) = \int |M_{\tilde{f}_i}^l(\mathbf{p}_1, \mathbf{P}_N)|^2 d^3 \mathbf{p}_1 \quad (22)$$

另一方面，为了通过 KER 反演出核波包的密度矩阵，需要建立两者之间的定量关系。由于泵浦脉冲极短，可以近似认为式 (16) 中核波包演化的起始时刻固定在泵浦脉冲中心，即  $t_1 = 0$ ，则核波包可以写为

$$\Phi(\mathbf{R}, t_2) = \sum_{\nu} c_{\nu} e^{-i\omega_{\nu} t_2} |\chi'_{\nu}(\mathbf{R})\rangle \quad (23)$$

这样式 (17) 中关于  $t_1$  和  $t_2$  的积分就可以分离计算：

$$M_{\tilde{f}_i}^l(\tau, \mathbf{p}_1, \mathbf{P}_N) = M_1^l(\mathbf{p}_1) M_2^l(\tau, \mathbf{P}_N) \quad (24)$$

其中

$$M_1^l(\mathbf{p}_1) = \int_{-T_{\text{pump}}/2}^{T_{\text{pump}}/2} \mathbf{E}_{\text{pump}}(t_1) V_{pg}(\mathbf{p}_1) \exp\left\{i\left[\int_{-\infty}^{t_1} \frac{[\mathbf{p}_1 + \mathbf{A}(t)]^2}{2} dt - \left(U_0 + \frac{1}{2}\omega\right)t_1\right]\right\} dt_1 \quad (25)$$

$$M_2^l(\tau, \mathbf{P}_N) = \int_{\tau - T_{\text{probe}}/2}^{\tau + T_{\text{probe}}/2} \mathbf{E}_{\text{probe}}(t_2) V_{eg}(R'') \sum_{\nu} c_{\nu} e^{-i\omega_{\nu} t_2} \chi'_{\nu}(R'') \exp(i\omega^u t_2) dt_2 \quad (26)$$

式中  $\omega^u = \left(\frac{P_N^2}{2\mu} + E_{e2}\right)$ 。对  $M_2^l(\tau, \mathbf{P}_N)$  做积分变量代换  $t_2 = t'_2 + \tau$ ，并将积分上下限

拓展到无穷，则其变为如下形式：

$$M_2^l(\tau, \mathbf{P}_N) = \sum_{\nu} c_{\nu} e^{i(\omega^u - \omega_{\nu})\tau} V_{eg}(R'') \chi'_{\nu}(R'') \tilde{\mathbf{E}}_{\text{probe}}(\omega^u - \omega_{\nu}) \quad (27)$$

其中  $\tilde{\mathbf{E}}_{\text{probe}}(\omega^u)$  表示探测激光场的傅里叶变换。这样式 (22) 的 KER 谱就可以写为：

$$I(\tau; \omega^u) = I_1 \sum_{\nu, \nu'=0}^{\nu_{\text{max}}} (\rho_{\text{vib}})_{\nu\nu'} e^{-i\omega_{\nu\nu'}\tau} |V_{eg}(R'')|^2 \chi'_{\nu}(R'') \chi_{\nu'}^*(R'') \times \tilde{\mathbf{E}}_{\text{probe}}(\omega^u - \omega_{\nu}) \tilde{\mathbf{E}}_{\text{probe}}^*(\omega^u - \omega_{\nu'}) \quad (28)$$

在这里， $I_1$  为光电子部分的积分，核波包的密度矩阵元为  $(\rho_{\text{vib}})_{\nu\nu'} = c_{\nu} c_{\nu'}^*$ ，振动能级差记为  $\omega_{\nu\nu'} = \omega_{\nu} - \omega_{\nu'}$ 。

为了进一步获取核波包的约化密度矩阵  $\rho_{\text{vib}}$ ，我们采用文献[40]提出的确定重构约化密度矩阵的方案：对式 (28) 关于延迟  $\tau$  作傅里叶变换，可得频率  $\Omega$ -KER

分布谱:

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\Omega; \omega^u) &= \sum_{v=0}^{v_{max}} (\rho_{vib})_{vv} \left| V_{eg}(R'') \chi'_v(R'') \tilde{E}_{probe}(\omega^u - \omega_v) \right|^2 \delta(\Omega) \\ &+ \sum_{v,v'=0}^{v_{max}} \left\{ \tilde{I}_{vv'}(\Omega; \omega^u) + \tilde{I}_{vv'}(-\Omega; \omega^u) \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

其中交叉项  $\tilde{I}_{vv'}(\Omega; \omega^u)$  具体形式为:

$$\begin{aligned} \tilde{I}_{vv'}(\Omega; \omega^u) &= (\rho_{vib})_{vv'} \left| V_{eg}(R_-) \right|^2 \chi'_v(R_-) \chi_{v'}^*(R_-) \\ &\times \tilde{E}_{probe}(\omega^u - \omega_v) \tilde{E}_{probe}^*(\omega^u - \omega_{v'}) \delta(\Omega - \omega_v + \omega_{v'}) \end{aligned} \quad (30)$$

这里  $R''$  通过激发态势能曲线与  $\omega^u$  一一对应,  $\Omega$  为延迟时间傅里叶变换对应的频率。由于  $V_{eg}(R'')$ 、 $\chi'_v(R'')$  和  $\tilde{E}_{probe}(\omega^u - \omega_v)$  可以通过计算预先得到, 结合测量得到的延迟-KER 傅里叶变换谱, 就可以反解出核波包密度矩阵  $\rho_{vib}$ 。

### 3 结果分析及讨论

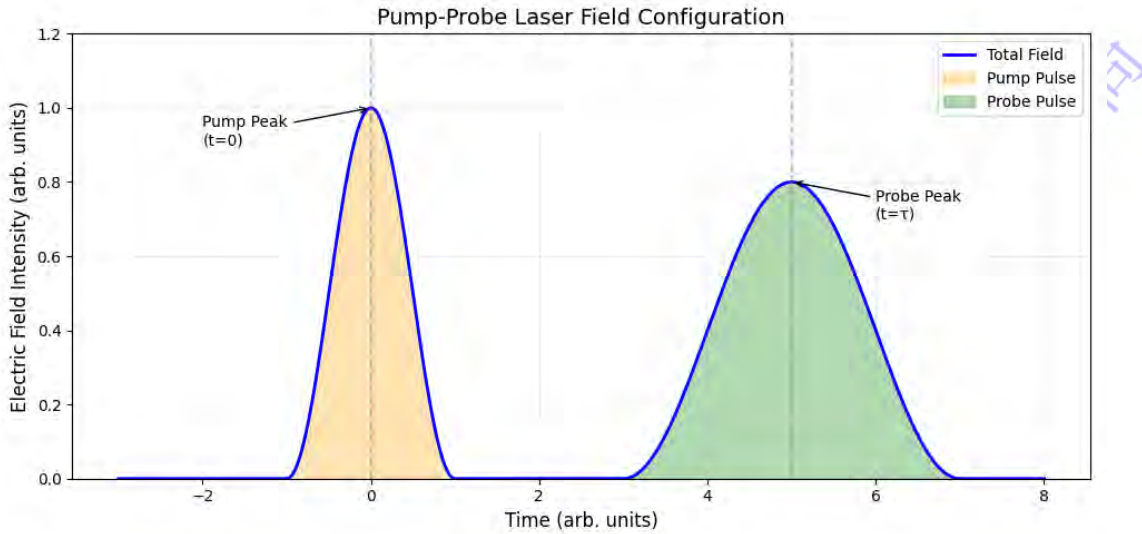


图 1 泵浦-探测实验激光脉冲示意图

Fig. 1. Pump-probe laser pulse scheme.

如图 1 所示是本研究中使用的泵浦-探测实验激光脉冲示意图。图中设定泵浦与探测脉冲的峰值时间间隔为  $\tau$ , 激光电场的表达式为

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos^2\left(\frac{1.14}{\tau_p} t\right) \cos(\omega t), \quad \tau_p \text{ 是激光脉冲的半高全宽 (FWHM)。计算中使}$$

用波长  $\lambda_1 = 57 \text{ nm}$ ，光强  $I_1 = 1.05 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  的 XUV 激光脉冲作为泵浦源，波长  $\lambda_2 = 400 \text{ nm}$ ，光强  $I_2 = 1.40 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  的 UV 激光脉冲作为探测源，二者 FWHM 分别为  $0.69 \text{ fs}$  和  $2.4 \text{ fs}$ 。

首先，我们计算了激光诱导  $\text{H}_2$  解离电离后的碎片与光电子的能量关联分布。图 2 中展示了延迟时间为  $\tau = 28 \text{ fs}$  的结果。可以观察到，光电子能量集中于  $0.1$  到  $0.2 \text{ a.u.}$  区间，对应泵浦 XUV 脉冲单光子电离的电子能量峰位；其分布展宽源于泵浦光脉冲持续时间短，导致频谱宽度较大，进而引起光电子能量分布的固有展宽。离子碎片 KER 取值主要集中在  $0.08 \text{ a.u.}$  附近的低能区域，表明优势跃迁通道集中于低振动能级的激发。

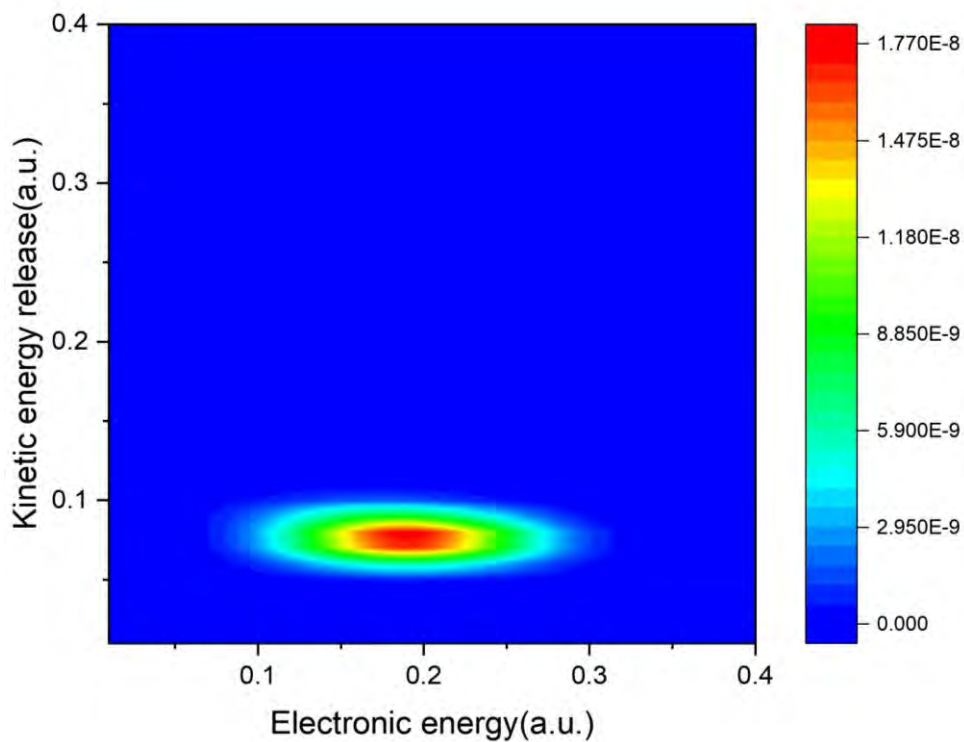


图 2 核-电子能量关联分布

Fig.2. Nuclear-electronic energy correlation spectrum.

接着，我们计算了不同延迟  $\tau$  下的 KER 谱，如图 3a 所示。分布主要集中在  $\text{KER} = 0.05 \sim 0.1 \text{ a.u.}$  的低能区域，分布的强度随延迟时间呈现强烈的周期性调制，周期大约为  $23 \text{ fs}$ ，此结果与已有的 XUV 泵浦-IR 探测实验（参见文献[46]）

观测一致——该实验同样观测到 KER 信号随延迟时间发生清晰的周期性振荡，振荡周期约为 27 fs。这种持续的周期性振荡，是核波包相干演化的直接体现，也反映了振动态相干性在电离-解离过程中得以较好地保持。核波包相干性的保持依赖于一个重要的实验条件：探测脉冲需具有足够短的脉宽。短脉冲的作用相当于在特定延迟时刻开启一个窄的“时间窗口”诱导解离，从而尽可能小地干扰核波包在探测前的自由演化，保持其量子相干性。文献[46]中的实验已证实，当探测脉冲过长时，KER 随延迟的周期性振荡结构会消失，说明相干性被破坏。因此，本文提出的重构方案同样要求使用较短的探测脉冲，以确保波包相干演化不被破坏，从而有效提取振动态的密度矩阵。

将延迟-KER 谱傅里叶变换就可以得到  $\Omega$ -KER 谱，如图 3b 所示。观察可以发现，处于频率  $\Omega=0$  附近的分布强度明显高于其他频段，结合信号表达式  $\tilde{I}(\Omega; \omega^u)$  中可知， $\Omega=0$  对应的是约化密度矩阵  $\rho_{vib}$  的对角线部分(布居)，而  $\Omega \neq 0$  对应的是  $\rho_{vib}$  的非对角线部分(相干)，即核振动态的布居强度要明显高于振动态之间的相干性。

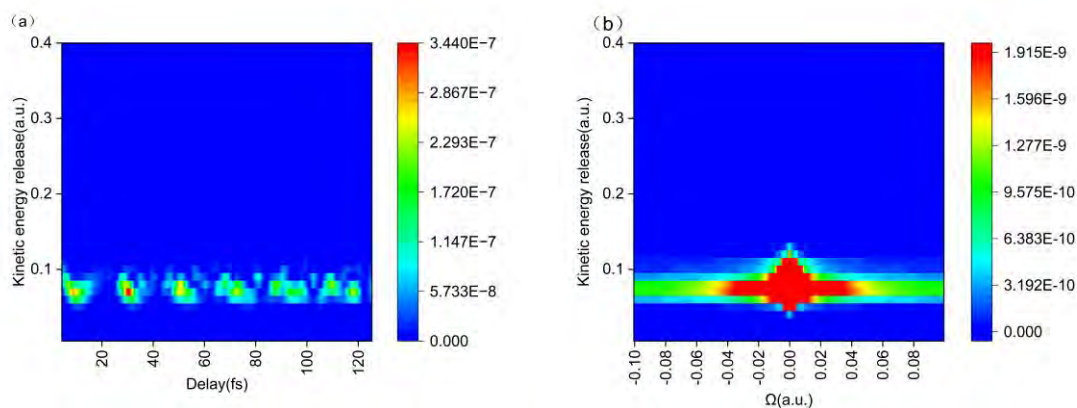


图 3 (a) 延迟-KER 谱; (b) 频率-KER 谱

Fig.3. (a)Delay-KER spectrum; (b)Frequency-KER spectrum.

图 4a 展示了计算中采用的核波函数对应的密度矩阵，代表希望重构得到的理想结果，用于评估重构结果的准确性。图中横轴与纵轴均代表振动量子数  $v$ ，颜色深浅表示矩阵元模的大小。分布呈现沿对角线分布的带状分布，这表明密度

矩阵主要分布在对角元，即布居，同时靠近对角线的非对角元（相干性）也存在分布，表明紧邻或次紧邻能级间存在相干性。整个密度矩阵随振动量子数增大是连续变化的，先增加后减小，在( $v=2\sim 4$ )处达到极大值。图 4b-f 展示了通过式 (29) 反演得到的不同激光参数下核振动态的约化密度矩阵。整体来看，重构结果同样主要分布在对角线上，分布的极大值出现在  $v=2\sim 4$  区间，这些特征与图 4a 中的准确结果一致。但是重构结果与理想结果还是存在明显差异，主要表现为，重构结果未形成理想的斜带结构，在  $v<10$  区域只有对角元有值，在更高的能级非对角元才开始有分布。同时重构结果的对角元并不连续，某些对角元有缺失。这表明重构算法的精度仍有待进一步优化。

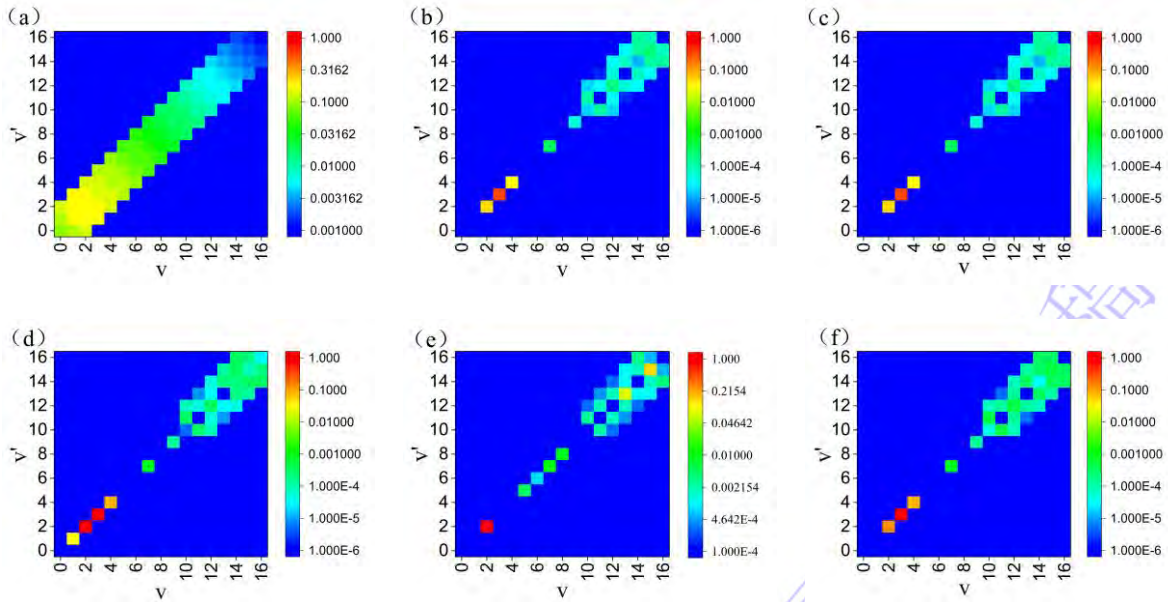


图 4 不同参数下反演得到的约化密度矩阵  $\rho_{vib}$ ：(a)核波函数对应的密度矩阵；(b)激光参数为  $\lambda_1=57$  nm,  $I_1=1.05\times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>,  $\lambda_2=400$  nm,  $I_2=1.40\times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>；(c)-(f)为仅改变激光脉冲某一参数，其他参数保持不变；(c)将 UV 脉冲光强变为  $2.11\times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>；(d)将 XUV 脉冲波长变为 20 nm；(e)将 UV 脉冲波长变为 266 nm；(f)将 XUV 光强变为  $1.76\times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>

Fig.4. Retrieved reduced density matrices  $\rho_{vib}$  for different parameters: (a)Density matrix corresponding to the nuclear wave function; (b)Laser parameters  $\lambda_1=57$  nm,  $I_1=1.05\times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>,  $\lambda_2=400$  nm,  $I_2=1.40\times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>; (c)-(f) only one laser parameter is varied, others fixed; (c)UV pulse intensity is set to  $2.11\times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>; (d) XUV pulse wavelength is set to 20 nm; (e) UV pulse wavelength is set to 266 nm; (f) XUV pulse intensity is set to  $1.76\times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>.

另外，我们发现激光参数对重构结果也有影响。我们以图 4b 中的反演结果为参照，分别改变泵浦与探测激光脉冲的参数，以分析重构精度对激光参数的依赖关系。图 4c 将探测光强从  $1.40 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  增大到  $2.11 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ，重构结果与图 b 无明显差异，说明探测光强不是影响重构精度的关键因素。图 4d 将泵浦波长从 57 nm 缩短到 20 nm（更短），对角元更加完整，重构结果更接近图 4a 中的理想结果，这表明减小泵浦 XUV 脉冲的波长，可提升重构的完整性与准确性。图 4e 将探测波长从 400 nm 缩短到 266 nm（更短），重构结果呈现“部分残缺但中间更完整”的特征；在低能级 ( $v < 5$ ) 区域和高能级区域 ( $v < 10$ ) 的矩阵元模值降低并出现缺失；而中间能级 ( $v = 5 \sim 10$ ) 的对角元更加完整。图 4f 将泵浦光强从  $1.05 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  增大到  $1.76 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ （更强），重构结果中较高能级部分的矩阵元更完整，更接近图 4a 中的高能级特征。综上所述，数值计算表明：减小泵浦 XUV 脉冲的波长、增大其光强，均有助于在此理论模型中获得更完整、更准确的振动态约化密度矩阵反演结果，使其更逼近理想结果（图 4a）；改变探测 UV 脉冲的波长对特定区域的密度矩阵精度提升有帮助，而探测脉冲的光强则对重构结果影响不大。

当前重构结果虽可通过优化激光参数得到改善，但其精度仍有较大提升空间。根据我们的分析，误差主要来源于以下两个方面：

一方面来自于重构算法的固有误差。在我们的理论模型中（公式（15）），电离事件（即核波包演化的起点）在时间上是分布在整个泵浦脉冲持续时间内的。然而，为了从实验可观测的 KER 谱中解析出密度矩阵，我们在重构算法中引入了一个近似：将核波包演化的起始时刻统一固定在泵浦脉冲的中心时刻，这使得光电子部分和核动力学部分在公式（24）中得以分离，进而可以利用 KER 谱重构密度矩阵。然而实际物理过程是，在泵浦脉冲的不同时刻（ $t_1$ ）发生电离所产

生的核波包，其后续演化时间各不相同。最终的 KER 信号是所有可能  $t_1$  贡献的相干叠加。我们的“固定时刻”近似忽略了这种时间分布的宽度，这会导致重构出的密度矩阵出现失真。

另一方面来源于重构算法的数值处理过程。重构公式 (30) 在理想情况下要求对延迟时间  $\tau$  做傅里叶变换得到的频率  $\Omega$  精确等于各振动能级间的能量差  $\omega_v - \omega_{v'}$ 。然而，在实际数值计算中对有限长、离散的延迟-KER 谱进行傅里叶变换，得到的  $\Omega$  频谱是等间隔的，而分子的真实振动能级差 ( $\omega_v - \omega_{v'}$ ) 是非等间隔的，并随着振动量子数增加而变密。这种不匹配会导致在通过联立方程求解密度矩阵元  $\rho_{vv'}$  时，系数矩阵的条件数变差，使得求解过程对数值噪声极为敏感，最终引入并放大非对角元的计算误差。

在后续工作中，我们将针对上述误差来源进一步改进重构方案，以提升重构精度。针对固有误差，最直接的方法是缩短泵浦 XUV 脉冲的脉宽，使得不同电离时刻产生的波包演化差异可被忽略，此时“固定时刻”近似将趋于精确，但这相应提高了对实验技术的要求。另一种方法是将脉冲包络函数纳入重构积分方程，从而在算法层面修正这一近似，尽管这可能会显著增加重构算法的复杂度。针对数值误差，可采用非均匀傅里叶变换或插值-重采样技术，使频率格点更好地适配非均匀的能级结构，减少网格失配误差。同时，可引入最小二乘拟合或正则化反演算法求解方程组，提升数值稳定性与对噪声的鲁棒性。

另外，需要注意的是，在本文的理论推导中，我们将总系统的波函数表示为电子波函数与核波函数的直积，并未包含电子与核的纠缠。这一简化使我们能够建立泵浦-探测信号与振动态密度矩阵之间清晰的理论映射，从而提出可行的重构方案。对于本文所研究的单光子电离过程，对应不同振动态的光电子，其动能差异很小。这使得末态电子与核振动能级之间的能量关联较弱，从而电子-纠缠

程度有限。因此，直积态近似在此情况下是一个合理的出发点。支持这一点的证据是，与本文方案原理类似的泵浦-探测实验<sup>[46]</sup>同样观测到 **KER** 信号随延迟时间呈现清晰的周期性振荡。这种相干振荡的稳定存在，本身即是核运动相干性得以保持的直观证明，也间接表明直积态近似在定性描述主要物理图像上是有效的。

尽管直积态近似在当前参数下依然有效，但它确实忽略了电子-核纠缠的动力学细节。这种忽略可能导致重构出的密度矩阵非对角元（表征振动态间相干性）的幅度可能存在一定偏差。在特定条件下，如果考虑更复杂的电离通道以及干涉效应，电子-核纠缠效应可能会增强，此时直积态近似的误差将变得显著。后续我们研究工作的主要方向之一就是发展超越直积态近似的理论方法来更加准确描述分子的电离解离动力学。

## 4 结 论

本文构建了利用泵浦-探测激光场诱导下  $\text{H}_2$  分子解离电离过程来重构  $\text{H}_2^+$  振动态约化密度矩阵的方案。基于 **IMST**，我们详细推导了 XUV 泵浦-UV 探测激光序列作用下的跃迁振幅，探究了从离子碎片动能谱 (**KER**) 随延迟演化中反演振动态约化密度矩阵的可行性。计算结果表明，该方案能够有效重构出密度矩阵低能级部分的对角元（对应振动态布居），但非对角元（对应态间相干性）的重构结果存在明显偏差，主要表现为非对角元分布不完整、强度与理论预期偏离较大。进一步系统揭示了激光参数（波长、光强）对重构精度的影响规律，为实验中选择激光参数提供了定量依据。本研究证实了泵浦-探测技术重构分子离子量子态的可行性，为超快动力学过程中量子纠缠与相干性的测量与调控提供了理论方案和实验指导。未来我们将进一步发展高精度反演算法以提升量子态重构精度，并拓展至更复杂分子体系，推动超快量子态表征技术的发展。

## 参考文献

- [1] Corkum P B, Krausz F 2007 *Nat. Phys.* **3** 381
- [2] Lindroth E, Calegari F, Young L, Harmand M, Dudovich N, Berrah N, Smirnova O 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 107
- [3] Krausz F, Ivanov M 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 163
- [4] Schafer K J, Yang B, DiMauro L F, Kulander K C 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1599
- [5] Corkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [6] Lewenstein M, Balcou P, Ivanov M Y, L'Huillier A 1994 *Phys. Rev. A* **49** 2117
- [7] Guo C, Li M, Nibarger J P, Gibson G N 1998 *Phys. Rev. A* **58** R4271
- [8] Eckart S, Trabert D, Rist J, Geyer A, Schmidt L P H, Fehre K, Kunitski M 2023 *Sci. Adv.* **9** eabq8227
- [9] Wang J Z, Dong F L, Liu J 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 248201 (in Chinese) [王景哲, 董福龙, 刘杰 2024 物理学报 **73** 248201]
- [10] Jia Y Z, Meng S 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 084204 (in Chinese) [贾韞哲, 孟胜 2024 物理学报 **73** 084204]
- [11] Yuen C H, Lin C D 2024 *Phys. Rev. A* **109** 033108
- [12] Ma J P, Hu X Q, Wu Y, Wang J G 2025 *Chin. Phys. B* **34** 103301
- [13] Hamer K A, Mauger F, Lopata K, Schafer K J, Gaarde M B 2025 *Phys. Rev. A* **111** L011101
- [14] Liu J, Zhang Y K, Hao X L 2025 *Chin. Phys. B* **34** 053201
- [15] Liu J, Hao X L 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 093202 (in Chinese) [刘洁, 郝小雷 2025 物理学报 **74** 093202]
- [16] Sansone G, Kelkensberg F, Pérez-Torres J F, Morales F, Kling M F, Siu W, Ghafur O, Johnsson P, Swoboda M, Benedetti E, Ferrari F, Lépine F, Sanz-Vicario J L, Zherebtsov S, Znakovskaya I, L'Huillier A, Ivanov M Y, Nisoli M, Martín F, Vrakking

M J J 2010 *Nature* **465** 763

- [17] Calegari F, Ayuso D, Trabattoni A, Belshaw L, De Camillis S, Anumula S, Frassetto F, Poletto L, Palacios A, Decleva P, Greenwood J B, Martín F, Nisoli M 2014 *Science* **346** 336
- [18] Quan W, Serov V V, Wei M Z, Zhao M, Zhou Y, Wang Y L, Lai X Y, Kheifets A S, Liu X J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 223204
- [19] Fetić B, Becker W, Milošević D B 2024 *Ann. Phys.* **465** 169666
- [20] Domcke W, Cederbaum L S 1978 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **13** 161
- [21] He P L, Hatsagortsyan K Z, Keitel C H 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 013201
- [22] Madsen C B, Anis F, Madsen L B, Esry B D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 163003
- [23] Wu J, Kunitski M, Pitzer M, Trinter F, Schmidt L P H, Jahnke T, Magrakvelidze M, Madsen C B, Madsen L B, Thumm U, Dörner R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 023002
- [24] Lu P F, Wang J P, Li H, Lin K, Gong X C, Song Q Y, Ji Q Y, Zhang W B, Ma J Y, Li H X, Zeng H P, He F, Wu J 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **115** 2049
- [25] Bäuml S, Das S, Wilde M M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 250504
- [26] Horodecki M, Horodecki P, Horodecki R 1996 *Phys. Lett. A* **223** 1
- [27] Wang J P, He F 2018 *Phys. Rev. A* **97** 043411
- [28] Lewenstein M, Ciappina M F, Pisanty E, Rivera-Dean J, Stammer P, Lamprou T, Tzallas P 2021 *Nat. Phys.* **17** 1104
- [29] Jiang W C, Zhong M C, Fang Y K, Donsa S, Březinová I, Peng L Y, Burgdörfer J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 163201
- [30] Nandi S, Stenquist A, Papoulia A, Olofsson E, Badano L, Bertolino M, Busto D, Callegari C, Carlström S, Danailov M B, Demekhin P V, Di Fraia M, Eng-Johnsson P, Feifel R, Gallician G, Giannessi L, Gisselbrecht M, Manfreda M, Meyer M, Miron C, Peschel J, Plekan O, Prince K C, Squibb R J, Zangrando M, Zapata F, Zhong S, Dahlström J M 2024 *Sci. Adv.* **10** eado0668

- [31] Zhang J Y, Cao Z F, Hao X L, Li W D, Chen J 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 110301
- [32] Laurell H, Luo S, Weissenbilder R, Ammitzböll M, Ahmed S, Söderberg H, Petersson C L M, Poulain V, Guo C, Dittel C, Finkelstein-Shapiro D, Squibb R J, Feifel R, Gisselbrecht M, Arnold C L, Buchleitner A, Lindroth E, Kockum A F, L’Huillier A, Busto D 2025 *Nat. Photonics.* **19** 352
- [33] Vrakking M J J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 113203
- [34] Koll L M, Maikowski L, Drescher L, Witting T, Vrakking M J J 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 043201
- [35] Tichy M C, Mintert F, Buchleitner A 2011 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44** 192001
- [36] Vedral V, Plenio M B 1998 *Phys. Rev. A* **57** 1619
- [37] Vidal G 2000 *J. Mod. Opt.* **47** 355
- [38] Jaeger G 2007 *Quantum Information* (New York: Springer) pp 91—115
- [39] Bennett C H, Bernstein H J, Popescu S, Schumacher B 1996 *Phys. Rev. A* **53** 2046
- [40] Nishi T, Lötstedt E, Yamanouchi K 2019 *Phys. Rev. A* **100** 013421
- [41] Arteaga K, Feist J, Jelovina D, Martín F, Palacios A 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 123201
- [42] Shao Y, He P L, Liu M M, Sun X F, Li M, Deng Y K, Wu C Y, He F, Gong Q H, Liu Y Q 2017 *Phys. Rev. A* **95** 031404
- [43] Gong X C, He P L, Ma J Y, Zhang W B, Sun F H, Ji Q Y, Lin K, Li H X, Qiang J J, Lu P F, Li H, Zeng H P, Wu J, He F 2019 *Phys. Rev. A* **99** 063407
- [44] Hao X L, Wang J P, Zhang Z H, Qin J R, Shu Z, Li C, Zhang J Y, Li W D, He F, Chen J 2024 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **67** 124205
- [45] Becker A, Faisal F H M 2005 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** R1
- [46] Kelkensberg F, Lefebvre C, Siu W, Ghafur O, Nguyen-Dang T T, Atabek O, Keller A, Serov V, Johnsson P, Swoboda M, Remetter T, L’Huillier A, Zherebtsov S,

Sansone G, Benedetti E, Ferrari F, Nisoli M, Lépine F, Kling M F, Vrakking M J J

2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 123005

录用稿件，非最终出版稿

# Reconstruction of the $\text{H}_2^+$ vibrational state density matrix using the pump-probe scheme\*

DI Tiange LI Chan ZHANG Jingyu HAO Xiaolei<sup>†</sup>

*(Institute of Theoretical Physics, State Key Laboratory of Quantum Optics Technologies and  
Devices, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)*

## Abstract

The ionization and dissociation of molecules in intense laser fields represent a central topic in attosecond physics. In particular, the quantum entanglement between the emitted photoelectron and the residual molecular ion has garnered significant attention for its potential in ultrafast quantum control. Quantifying this correlation requires the experimental retrieval of the reduced density matrix of the molecular ion's internal degrees of freedom, specifically its vibrational states. However, the complexity of coupled electron-nuclear dynamics makes such measurements challenging.

In this work, we present a theoretical framework for reconstructing the vibrational reduced density matrix of  $\text{H}_2^+$  using a two-color extreme ultraviolet (XUV)-ultraviolet (UV) pump-probe scheme. Based on the Intense-Field Many-body S-matrix Theory (IMST), we derive the transition amplitude for dissociative ionization, where an XUV pump pulse single-photon ionizes  $\text{H}_2$  into  $\text{H}_2^+(1s\sigma_g)$ , followed by a time-delayed UV probe pulse that excites the ion to a repulsive state, leading to fragmentation. We demonstrate that the Kinetic Energy Release (KER)

spectrum of the ionic fragments, as a function of the pump-probe delay, contains sufficient information to retrieve the vibrational density matrix.

Numerical simulations reveal that the scheme successfully reconstructs the diagonal elements (populations) of the low-energy vibrational states. However, significant deviations are observed in the off-diagonal elements (coherences). Systematic analysis identifies two primary sources of error: (1) An *inherent algorithmic approximation* where the nuclear wave packet evolution is fixed at the pump pulse center, ignoring the temporal distribution of ionization events across the pulse duration; and (2) *Numerical grid mismatch*, where the uniform frequency grid from Fourier transforming discrete delay times fails to match the non-uniform spacing of molecular vibrational levels, leading to ill-conditioned matrices and amplified noise in off-diagonal terms.

Furthermore, we investigate the dependence of reconstruction fidelity on laser parameters. Reducing the XUV pump wavelength, increasing its intensity, or shortening the UV probe wavelength significantly improves the completeness and accuracy of the retrieved matrix. Conversely, variations in the probe intensity have negligible effects.

This study validates the feasibility of characterizing molecular quantum states via pump-probe spectroscopy and provides practical guidelines for experimental parameter optimization in ultrafast quantum dynamics and quantum information science.

**Keywords:** density matrix reconstruction, pump-probe technique,  $\text{H}_2^+$  vibrational state,  
quantum entanglement

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 12274273)

† Corresponding author. E-mail: [xlhao@sxu.edu.cn](mailto:xlhao@sxu.edu.cn)

录用稿件，非最终出版稿