条纹 开壳层分子中由 X 射线脉冲驱动的单电子电离

M. E. Mountney [1] T. C. Driver [2,3] A. Marinelli, [3] M. F. Kling, [2,3,4] J. P. Cryan, [2,3] 和 A. Emmanouilidou[1]1物理与天文学系，伦敦大学学院，高尔街，伦敦 *WC1E 6BT*，英国2斯坦福*PULSE*研究所，*SLAC*国家加速器实验室，门洛帕克，加利福尼亚州 *94025*，美国3*SLAC*国家加速器实验室，门洛帕克，加利福尼亚州*94025*，美国4应用物理系，斯坦福大学，斯坦福，加利福尼亚州 *94305*，美国

（收稿日期：2023年2月14日；接受日期：2023年6月9日；出版日期：2023年6月30日）

我们在哈特里-福克框架下获得了开壳层分子的连续态分子波函数，同时考虑分子离子的单重态或三重态总自旋对称性，也就是开壳层轨道与电子电离所在的初始轨道之间的自旋对称性。利用这些连续态波函数，我们求得芯电子在单光子吸收后电离时的偶极矩阵元，该吸收由线偏振 X 射线脉冲引发。X 射线脉冲使电子电离后，我们使用圆偏振红外脉冲控制或条纹化电子动力学。对于高强度红外脉冲，当 X 射线脉冲的光子能量接近 1σ 或 2σ 轨道的电离阈值时，通过改变 X 射线脉冲与红外脉冲之间的相位延迟，我们能够控制电离电子的逃逸角。对于低强度红外脉冲，我们获得圆偏振红外脉冲所在平面上的末态电子动量分布，并发现这些分布的许多特征与仅由 X 射线脉冲导致的电子逃逸角分布相对应。

数字对象标识符：10.1103/PhysRevA.107.063111

I. 引言

亚飞秒极紫外（XUV）和X射线脉冲的发展，彻底改变了我们在时域研究电子动力学的能力。例如，利用同步的阿秒极紫外和红外脉冲进行阿秒光谱学，可以采用称为阿秒条纹成像的技术，对原子 [1], 分子 [2], 和固态靶[3,4]中的光发射过程进行时间分辨 [5]。这类条纹实验通常在低红外强度极限下进行；也就是说，有质动力能低于电子的动能。然而，研究已表明，在较高红外强度下，红外场的性质会主导最终动量分布，并控制电子运动 [6]。近期，人们投入大量精力，将条纹化方法拓展至X射线自由电子激光（XFEL）光源，以利用其提供的高强度X射线脉冲来表征X射线脉冲的时间结构 [7–10]。这包括发展角向条纹测量，该方法采用圆偏振红外激光场[11–14]。与使用台式光源的研究类似，XFEL条纹化也已拓展至研究经历俄歇-迈特纳衰变过程的芯激发和芯电离系统的时间依赖发射模式 [14,15]，从而深入了解电子相干性和纠缠。在本工作中，我们展示了角向条纹技术 [11,14,16,17] 用于研究开壳层分子系统中随时间变化的光电子发射。有关自由电子激光器（FEL）脉冲诱发的单电子电离成像或调控的多数研究都涉及闭壳层分子 [18——21], 因为与开壳层分子相比，闭壳层分子更易于研究。事实上，电离后，闭壳层分子的最终分子离子处于双重态自旋态。对于开壳层分子，最终分子离子则处于单重态或三重态自旋态；也就是说，开壳层轨道与电子电离所源自的轨道的总自旋为零或一 [22]。本工作研究线偏振 X 射线脉冲驱动下，开壳层分子一氧化氮（NO）经单光子吸收发生的单电子电离。此外，我们使用圆偏振红外脉冲对电子动力学进行条纹化。以往研究考察了一氧化氮价轨道的电离条纹化 [23]，，而本文研究内层轨道发生单电子电离时的条纹化 1σ 以及 2σ。为此，首先在第II A 节中，我们求得电子在吸收 X 射线激光脉冲中的单个光子后发生电离的偶极矩阵元。为计算该偶极矩阵元，我们在第II C 节中说明如何在哈特里–福克（HF）框架下计算开壳层分子的连续态分子波函数，并充分考虑最终分子离子的单重态或三重态对称性。在第IIB节中，我们采用强场近似 [24,25]，以考虑红外激光脉冲对电子动力学的影响：在 X 射线脉冲作用下，电子从束缚分子态跃迁至连续态。运用我们在第II节中发展的技术，我们在第IIID节展示了如何利用高强度红外脉冲调控由 X 射线脉冲触发的电子电离。具体而言，我们表明，电子逃逸角与……之间存在一一对应关系

由美国物理学会依据知识共享署名 *4.0* 国际许可协议出版。进一步传播本作品时，必须注明作者、已发表文章的标题、期刊引文和数字对象标识符。

X 射线脉冲与红外脉冲之间的相位延迟。需要指出的是，高强度（低强度）红外脉冲是指其有质动力能大于（小于）仅由 X 射线脉冲电离后电子能量的红外脉冲。最后，在第IIIE节中，我们使用低强度红外脉冲对 X 射线脉冲引发的电子电离进行条纹化。为此，我们求得双重微分的末态电子动量分布。我们发现，这些分布的若干特征源于仅由 X 射线脉冲作用所产生的电子电离角分布。这类末态电子动量分布与时间延迟的计算有关 [26,27]。

II. 方法

A. 单光子吸收导致的电离电子的偶极矩阵元

在实验室坐标系中，由单光子吸收导致电离的电子的偶极矩阵元在长度规范下表示如下：

$$D_M(\vec{k}') = \sum_{l_1,m_1,m_2,m} e^{i\sigma_{l_1}}(-i)^{l_1}\mathcal{D}^{l_1}_{m_2,m_1}(\hat{R})\mathcal{D}^{1*}_{M,m}(\hat{R}) \times Y_{l_1,m_2}(\hat{k}')D_{l_1,m_1,m}, \tag{1}$$

其中

$$D_{l_1,m_1,m} = \int d\vec{r}\psi^*_{l_1,m_1}(\vec{r};k)\sqrt{\frac{4\pi}{3}}rY_{1,m}(\hat{r})\psi_i(\vec{r}). \tag{2}$$

偶极矩阵元的推导细节见参考文献 [6]。在公式 (1) 和 (2) 中，l_1 是角动量量子数，而 m_1 和 m_2 是磁量子数。光子在实验室坐标系和分子坐标系中的偏振分别记为 M 和 m。此外，矢量 $\vec{k}' = (k\ \theta,\phi)$ 表示由单光子吸收进入连续态的逸出电子在实验室坐标系中的动量；$\vec{r}$ 是该电子在分子坐标系中的位置。电离电子的能量记为 ϵ，其中 $\epsilon = k^2 = (k')^2$。基函数 $\psi_{l_1 m_1}(\vec{r};k)$ 是按能量归一化的分子的连续态分子能量本征态 ϵ。此外，$\psi_i(\vec{r})$ 是所研究分子中束缚轨道 i 的波函数。我们使用单中心展开（SCE）表示连续态和束缚态波函数 [18,28]

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm}\frac{P_{lm}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)}{r}, \tag{3}$$

其中Y_{lm} 是球谐函数，而P_{lm} 是波函数的径向部分。为了得到连续态波函数，我们求解一组 HF 方程 [6,18]。请注意，我们完整地考虑了库仑势。库仑相移$\sigma_{l_1}(k)$ 等于 $\arg\Gamma(l_1+1-iZ/k)$，其中 Z 是电子电离后形成的分子离子的净电荷。除非另有说明，本工作均采用原子单位。此外，在方程（1）和（2）中，矩阵 $\mathcal{D}$ 表示 Wigner$D$ 函数 [29,30]，，用于将函数从一个坐标系变换到另一个坐标系。这里，我们用 Wigner D函数将分子坐标系旋转到实验室坐标系。分子坐标系的z 轴沿分子的主轴方向。实验室坐标系的z 轴为与 X 射线脉冲的偏振方向相同。在方程（1）中，Wigner D 函数 $\mathcal{D}^{l_1}_{m_2,m_1}(\hat{R})$ 变换动量本征态的球谐函数，而 $\mathcal{D}^{1*}_{M,m}(\hat{R})$ 变换与偶极算符相关的球谐函数。欧拉角 $\hat{R} = (\alpha,\beta,\gamma)$ 定义了从分子坐标系到实验室坐标系的变换。欧拉角采用 Rose 所用的约定 [29]。也就是说，要从分子坐标系变换到实验室坐标系，先绕z 轴旋转 α角，再绕新的y 轴（第一次旋转后的y 轴）旋转 β 角，最后绕新的 z 轴（第二次旋转后的z 轴）旋转 γ 角。Wigner D 函数是旋转算符 $\mathcal{R} = e^{-i\alpha J_z}e^{-i\beta J_y}e^{-i\gamma J_z}$ 的矩阵元，即，

$$\begin{aligned}\mathcal{D}^{l}_{m',m}(\hat{R}) &= \mathcal{D}^{l}_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)\\ &= \langle lm'|\mathcal{R}(\alpha,\beta,\gamma)|lm\rangle\\ &= e^{-im'\alpha}d^{l}_{m',m}(\beta)e^{-im\gamma},\end{aligned} \tag{4}$$

其中

$$\begin{aligned}d^{l}_{m',m}(\beta) = &[(l+m')!(l-m')!(l+m)!(l-m)!]^{\frac{1}{2}}\\ &\times\sum_{s=\max(0,m-m')}^{\min(l+m,l-m')}\left[\frac{(-1)^{m'-m+s}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2s}}{(l+m-s)!s!}\right.\\ &\left.\times\frac{\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2s}}{(m'-m+s)!(l-m'-s)!}\right].\end{aligned} \tag{5}$$

有关高效计算函数$d^{l}_{m',\ m}$ 的详细信息见参考文献 [31]，，本工作也采用了其中的方法。对于双原子分子，磁量子数是一个好量子数，可以证明，式（1）可简化如下：

$$D_M(\vec{k}') = \sum_{l_1,m_2,m} e^{i\sigma_{l_1}}(-i)^{l_1}\mathcal{D}^{l_1}_{m_2,m+m_i}(\hat{R})\mathcal{D}^{1*}_{M,m}(\hat{R}) \times Y_{l_1,m_2}(\hat{k}')D_{l_1,m+m_i,m}, \tag{6}$$

其中m_i 是束缚分子轨道i的磁量子数。欧拉角可用双原子分子对称轴的极角和方位角表示为$\hat{R} = (\phi_{\rm mol},\ \theta_{\rm mol},\ 0)$。双原子分子的总光电离截面为

$$\sigma_{i\to\epsilon} = \frac{4}{3}\alpha\pi^2\omega N_i\sum_{M=-1,0,1}\sum_{l_1}D_{l_1,M+m_i,M}D^*_{l_1,M+m_i,M}, \tag{7}$$

其中 α 是精细结构常数，N_i 是初始分子轨道i的占据数，而 ω 是光子能量。

B. 红外脉冲与 X 射线脉冲共同作用下电子从束缚态跃迁至连续态的振幅

X射线脉冲在$t_{\rm ion}$ 时刻使一个电子以动量$\vec{k}'$ 进入连续态。随后，忽略库仑势，电离电子在x–z 平面内偏振的圆偏振红外激光脉冲作用下加速。因此，电子在

红外激光场中的运动所对应的守恒正则动量为

$$\vec{k}'(t_{\rm ion}) - \vec{A}_{\rm IR}(t_{\rm ion}) = \vec{k}'(t) - \vec{A}_{\rm IR}(t) = \vec{p}_f, \tag{8}$$

其中，$\vec{p}_f$ 是红外激光场结束时的最终电子动量。红外脉冲的矢势 $\vec{A}_{\rm IR}$为

$$\vec{A}_{\rm IR}(t) = -\frac{E_0^{\rm IR}}{\omega_{\rm IR}} \exp\left[-2\log\left(\frac{t}{\tau_{\rm IR}}\right)^2\right] \times \{\sin[\omega_{\rm IR}t + \phi]\hat{x} + \cos[\omega_{\rm IR}t + \phi]\hat{z}\}, \tag{9}$$

其中，ϕ 是X射线脉冲与红外脉冲之间的相位延迟，$E_0^{\rm IR}$ 是红外脉冲电场的振幅，$\omega_{\rm IR}$ 是其频率，$\tau_{\rm IR}$ 是强度的半高全宽（FWHM）。电离单个电子的X射线脉冲电场包络为

$$\vec{E}_{\rm X}(t) = E_0^{\rm X} \exp\left[-2\log\left(\frac{t}{\tau_{\rm X}}\right)^2\right]\hat{z}, \tag{10}$$

其中，$E_0^{\rm X}$是X射线脉冲的振幅，$\tau_{\rm X}$ 是其强度的半高全宽。根据强场近似（SFA），[24,25], 电子从束缚态ψ_i 跃迁到动量为 $\vec{p}_f$ 的末态时，在X射线和红外激光场共同作用下的振幅为

$$a(\vec{p}_f) = \int_{t_i}^{t_f} dt_{\rm ion} E_{\rm X}(t_{\rm ion}) D_M(\vec{p}_f + \vec{A}_{\rm IR}(t_{\rm ion})) \times e^{-iS(t_{\rm ion}, t_f, \vec{p}_f)}. \tag{11}$$

时刻t_i 和t_f 分别表示红外激光场的起始和结束时间。在$t_{\rm ion}$ 至t_f 的时间间隔内累积的经典作用量S 为

$$\begin{aligned} S(t_{\rm ion}, t_f, \vec{p}_f) &= -I_p t_{\rm ion} + \int_{t_{\rm ion}}^{t_f} dt' \frac{[\vec{p}_f + \vec{A}_{\rm IR}(t')]^2}{2} \\ &= \frac{p_f^2}{2}(t_f - t_{\rm ion}) - I_p t_{\rm ion} \\ &\quad + \int_{t_{\rm ion}}^{t_f} dt \frac{\vec{A}_{\rm IR}(t)\cdot[\vec{A}_{\rm IR}(t) + 2\vec{p}_f]}{2}. \end{aligned} \tag{12}$$

关于$a(\vec{p}_f)$的计算细节，参见文献 [6]。我们利用针对D_M得到的量子表达式，以经典方式计算$a(\vec{p}_f)$。对于给定的最终电子动量 $\vec{p}_f$，将所有具有相同 $\vec{p}_f$的轨迹i 对应的振幅a_i 相干相加，即可得到总振幅 $\mathcal{A}(\vec{p}_f)$，如下所示：

$$|\mathcal{A}(\vec{p}_f)|^2 = \left|\sum_i a_i(\vec{p}_f)\right|^2. \tag{13}$$

为计算 $\mathcal{A}(\vec{p}_f)$，我们首先在实验室坐标系中创建一个二维网格，涵盖电子在 X射线脉冲作用下射出的角度，$\theta_{\rm X}$ 和 $\phi_{\rm X}$。极角 $\theta_{\rm X}$ 的范围为0° 至 180°，步长为 1°；方位角 $\phi_{\rm X}$的范围为 0° 至 360°，步长为 10°。对于每个 $\theta_{\rm X}$ 和 $\phi_{\rm X}$，我们在时间区间$[-2.5\tau_{\rm X}, 2.5\tau_{\rm X}]$内使用重要性抽样 [32] 生成 2×10^7 个电离时间$t_{\rm ion}$。重要性抽样所用的概率分布为 X射线脉冲在时刻 $t_{\rm ion}$的振幅，即 $E_0^X(t_{\rm ion})$。对于每条经典轨迹 i，我们在红外激光场中将电子从时刻 $t_{\rm ion}$ 传播至时刻 t_f。随后，我们创建两个最终网格。其中一个网格采用柱坐标，即 ($p_f r, p_f y \theta$)，用于第III D节中的计算。动量分量 p_{fy} 和 $p_f r$ 的范围分别为 −5 至 5 a.u. 和 0 至 5 a.u.，步长均为 0.01 a.u.；角度 θ 的范围为 0° 至 360°，步长为 1°。第二个网格采用笛卡尔坐标，即 ($p_f x, p_f y, p_f z$)，用于第三节E中的计算。该网格的三个分量范围均为 −5 至 5 a.u.，步长为 0.01 a.u.

C. 开壳层分子的连续态波函数

如上所述，我们通过求解HF 方程 [6,18,33] 所给出的一个 HF 方程组，得到连续态波函数：

$$\begin{aligned} &\underbrace{-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_\epsilon(\vec{r}_1)}_{\text{Kinetic energy}} \underbrace{-\sum_n^{\rm nuc}\frac{Z_n}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_n|}\psi_\epsilon(\vec{r}_1)}_{\text{Electron-nuclei}} \\ &\underbrace{+\sum_i^{\rm orb} a_i \int d\vec{r}_2 \frac{\psi_i^*(\vec{r}_2)\psi_i(\vec{r}_2)}{r_{12}}\psi_\epsilon(\vec{r}_1)}_{\text{Direct interaction}} \\ &\underbrace{-\sum_i^{\rm orb} b_i \int d\vec{r}_2 \frac{\psi_i^*(\vec{r}_2)\psi_\epsilon(\vec{r}_2)}{r_{12}}\psi_i(\vec{r}_1)}_{\text{Exchange interaction}} = \epsilon\psi_\epsilon(\vec{r}_1), \end{aligned} \tag{14}$$

其中，$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$，$\psi_\epsilon$ 是能量为 ϵ 、对应于通道l_1, m_1, 的连续态波函数，而 ψ_i 是轨道i的束缚态波函数。电子-电子相互作用包含式（14）中的直接相互作用项和交换相互作用项。将式（14）中的各项乘以$\psi_\epsilon^*(\vec{r}_1)$，并对 $\vec{r}_1$, 积分，可得狄拉克记号下的以下方程：

$$\sum_i^{\rm orb} a_i J_{i\epsilon} - \sum_i^{\rm orb} b_i K_{i\epsilon} = \epsilon^{ee}\langle\psi_\epsilon|\psi_\epsilon\rangle, \tag{15}$$

其中，ϵ^{ee} 是电子-电子相互作用项对总能量 ϵ 的贡献，而

$$\begin{aligned} J_{i\epsilon} &= \langle\psi_i\psi_\epsilon|\frac{1}{r_{12}}|\psi_i\psi_\epsilon\rangle, \\ K_{i\epsilon} &= \langle\psi_i\psi_\epsilon|\frac{1}{r_{12}}|\psi_\epsilon\psi_i\rangle, \end{aligned} \tag{16}$$

分别为直接项和交换项。应用变分原理 [33,34],我们得到

$$\sum_i^{\rm orb} a_i J_i|\psi_\epsilon\rangle - \sum_i^{\rm orb} b_i K_i|\psi_\epsilon\rangle = \epsilon^{ee}|\psi_\epsilon\rangle, \tag{17}$$

其中

$$\begin{aligned} J_i|\psi_\epsilon\rangle &= \langle\psi_i|\frac{1}{r_{12}}|\psi_i\rangle|\psi_\epsilon\rangle, \\ K_i|\psi_\epsilon\rangle &= \langle\psi_i|\frac{1}{r_{12}}|\psi_\epsilon\rangle|\psi_i\rangle. \end{aligned} \tag{18}$$

系数a_i 表示每个束缚轨道i的占据数，其中$a_i = 0,1,2$对应每个分子轨道。接下来，我们将介绍如何求得系数b_i。

对于处于基态的闭壳层分子，电子电离后，留下的分子离子处于双重态。在HF框架中，束缚电子和电离电子的波函数可表示为单个斯莱特行列式。然而，对于处于基态的开壳层分子，电子从束缚轨道i电离后，留下的分子离子在基态分子的开壳层轨道与轨道 i之间可能处于单重态或三重态自旋态。因此，在HF框架中，为了描述分子离子的不同自旋态，波函数必须写成斯莱特行列式的线性组合。这里，我们考虑电子组态为（$1\sigma^2$, $2\sigma^2$, $3\sigma^2$, $4\sigma^2$, $1\pi_x^2$ $1\pi_y^2$ $5\sigma^2$ $2\pi^1$ 2π , , , ）的一氧化氮开壳层分子。这个未填满的轨道使得电离后分子离子可处于单重态或三重态。对于分子离子在 i 和 2π 轨道之间处于单重态的情况，分子离子和连续态电子的波函数由以下斯莱特行列式的线性组合给出 [22]:

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N)=\frac{1}{\sqrt{2}}[|\{\psi_j\}_{j\neq i,2\pi}\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\downarrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}| - |\{\psi_j\}_{j\neq i,2\pi}\psi_i^{\downarrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}|], \tag{19}$$

其中，$\bar{}$r1、$\bar{}$r2、…、$\bar{}$r$_N$是电子的位置，$\{\psi_j\}$j≠i $_{2\pi}$是电子的 12 个自旋轨道波函数，不包括轨道 i 和 2π。自旋为 1 2 的轨道用向上箭头表示，自旋为 $-\frac{1}{2}$ 的轨道用$\bar{}$向下箭头表示。接下来，我们通过应用自旋投影算符 $\hat{}$S$_z$ 和总自旋算符 $\hat{}$S^2，验证式 (19) 中的波函数确实对应一个单重态。如参考文献 [35], 所示，将算符 $\hat{}$S$_z$ 作用于斯莱特行列式 Φ 后，得到

$$\hat{S}_z\Phi = M_S\Phi, \qquad M_S=\tfrac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta), \tag{20}$$

其中，n_α 和n^β 分别是自旋向上和自旋向下的列数。此外，如参考文献 [35], 所示，将算符 $\hat{}S^2$ 作用于 Φ 后，得到

$$\hat{S}^2\Phi=\left\{\sum_P \hat{P}_{\alpha\beta}+\frac{1}{4}[(n_\alpha-n_\beta)^2+2n_\alpha+2n_\beta]\right\}\Phi, \tag{21}$$

其中，$\hat{P}^{\alpha\beta}$ 是一个将 Φ中相反的 α 和 β 自旋互换的算符。利用行列式的性质可以证明，将这些自旋算符作用于态$\{\psi_j\}_{j\neq i}$ $_{2\pi}$所得结果为零，这意味着只需将算符作用于轨道i、 2π和 ϵ之间的三粒子系统。因此，$\hat{}S_z$ 在态 Ψ 上的本征值为

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{S}_z|\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\downarrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}| - \hat{S}_z|\psi_i^{\downarrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}|)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{2}(2-1)|\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\downarrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}| - \frac{1}{2}(2-1)|\psi_i^{\downarrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}|\right)\\ &= \frac{1}{2}\Psi.\end{aligned} \tag{22}$$

这与 2π 和i 轨道的自旋为零、连续态电子的自旋为 $+\frac{1}{2}$ 相一致。接下来，$\hat{}S^2$ 算符作用于 Ψ 单重态时的本征值为

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{S}^2|\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\downarrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}| - \hat{S}^2|\psi_i^{\downarrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}|)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[|\psi_i^{\downarrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}| + |\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_{\epsilon}^{\downarrow}| + \frac{1}{4}((2-1)^2+4+2)|\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\downarrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}|\Big]\\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[|\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\downarrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}| + |\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_{\epsilon}^{\downarrow}| + \frac{1}{4}((2-1)^2+4+2)|\psi_i^{\downarrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_{\epsilon}^{\uparrow}|\Big]\\ &= \frac{3}{4}\Psi.\end{aligned} \tag{23}$$

这与i 和 2π 轨道的自旋等于零，以及连续态电子的总自旋为 $+\frac{1}{2}$相一致。利用波函数 Ψ可以证明，求得b_i 系数，等价于从两个极限情形中求得b_i 系数。第一种情形涉及束缚轨道i 和 2π 中的电子以及连续态电子 ϵ，而另一种情形涉及闭合轨道 j 中的两个电子和连续态电子。对于第一种情形，我们考虑三电子波函数

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix}\psi_i^{\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_{2\pi}^{\downarrow}(\vec{r}_1) & \psi_{\epsilon}^{\uparrow}(\vec{r}_1)\\ \psi_i^{\uparrow}(\vec{r}_2) & \psi_{2\pi}^{\downarrow}(\vec{r}_2) & \psi_{\epsilon}^{\uparrow}(\vec{r}_2)\\ \psi_i^{\uparrow}(\vec{r}_3) & \psi_{2\pi}^{\downarrow}(\vec{r}_3) & \psi_{\epsilon}^{\uparrow}(\vec{r}_3)\end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix}\psi_i^{\downarrow}(\vec{r}_1) & \psi_{2\pi}^{\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_{\epsilon}^{\uparrow}(\vec{r}_1)\\ \psi_i^{\downarrow}(\vec{r}_2) & \psi_{2\pi}^{\uparrow}(\vec{r}_2) & \psi_{\epsilon}^{\uparrow}(\vec{r}_2)\\ \psi_i^{\downarrow}(\vec{r}_3) & \psi_{2\pi}^{\uparrow}(\vec{r}_3) & \psi_{\epsilon}^{\uparrow}(\vec{r}_3)\end{vmatrix}\right). \tag{24}$$

为获得方程（14）和（15）中的电子-电子相互作用项，我们计算

$$\langle\Psi|\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{13}}+\frac{1}{r_{23}}|\Psi\rangle, \tag{25}$$

我们发现其等于

$$\langle\Psi|\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{13}}+\frac{1}{r_{23}}|\Psi\rangle=\frac{1}{2}(2J_{i,2\pi}+2J_{i,\epsilon}+2J_{2\pi,\epsilon}-K_{i,\epsilon} - K_{2\pi,\epsilon}+2K_{i,2\pi}). \tag{26}$$

利用关于 ψ_ϵ 的变分原理，我们得到

$$\left(J_i-\tfrac{1}{2}K_i+J_{2\pi}-\tfrac{1}{2}K_{2\pi}\right)\psi_\epsilon=\epsilon^{ee}\psi_\epsilon. \tag{27}$$

将式（17）与式（27）比较，可得 $a_i = 1$, $a_{2\pi} = 1$, $b_i = \frac{1}{2}$，以及 $b_{2\pi} = \frac{1}{2}$。另一种极限情况涉及闭壳层 j 中的两个电子和一个连续态电子。在这种

表 I。一氧化氮的 1σ、2σ 和 4σ 轨道的电离能。

轨道	本工作（eV）	实验（eV）
$1\sigma\ ^1\Pi$	543.5	543.8 [4]
$1\sigma\ ^3\Pi$	543.1	543.3 [4]
$2\sigma\ ^1\Pi$	411.6	411.8 [4]
$2\sigma\ ^3\Pi$	410.2	410.3 [4]
$4\sigma\ ^1\Pi$	23.0	21.8 [40]
$4\sigma\ ^3\Pi$	21.2	21.7 [40]

情况下，三电子波函数为

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=\frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix}\psi_j^{\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_j^{\downarrow}(\vec{r}_1) & \psi_\epsilon^{\uparrow}(\vec{r}_1)\\ \psi_j^{\uparrow}(\vec{r}_2) & \psi_j^{\downarrow}(\vec{r}_2) & \psi_\epsilon^{\uparrow}(\vec{r}_2)\\ \psi_j^{\uparrow}(\vec{r}_3) & \psi_j^{\downarrow}(\vec{r}_3) & \psi_\epsilon^{\uparrow}(\vec{r}_3)\end{vmatrix}. \quad (28)$$

使用与上述相同的方法，我们得到 $a_j=2$ 和 $b_j=1$。最后可以证明，对于分子离子的三重态，若涉及轨道 i 和 2π，其波函数为

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{6}}[2|\{\psi_j\}_{j\neq i,2\pi}\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_\epsilon^{\downarrow}|-|\{\psi_j\}_{j\neq i,2\pi}\psi_i^{\downarrow}\psi_{2\pi}^{\uparrow}\psi_\epsilon^{\uparrow}| -|\{\psi_j\}_{j\neq i,2\pi}\psi_i^{\uparrow}\psi_{2\pi}^{\downarrow}\psi_\epsilon^{\uparrow}|]. \quad (29)$$

采用与上述相同的方法，我们得到 $a_i=1$、$b_i=-\frac{1}{2}$、$a_{2\pi}=-1$、$b_{2\pi}=-\frac{1}{2}$、$a_j=-2$和$b_j=1$。

III. 结果

A. 束缚轨道和连续态轨道的计算

首先，我们计算 1σ、2σ和 4σ 轨道的电离能。我们采用量子化学软件包 MOLPRO [37]中的完备活性空间自洽场（CASSCF）方法 [36] 进行计算。在 MOLPRO 中，我们使用增广 Dunning 相关一致四ζ价基组（aug-cc-pVQZ） [38]。我们得到 NO 基态的平衡距离为 1.1508 埃，与文献 [39]一致。在表 I 中，我们将所得电离能与实验结果[4,40]进行比较。表 I 显示，我们的结果与实验值非常吻合，尤其是对于 1σ 和 2σ 轨道。我们考察由 X射线脉冲引起的内层轨道 1σ 和 2σ的单光子吸收，它们分别局域于氧侧和氮侧。我们还获得了价轨道 4σ的单光子电离截面。计算4σ 轨道的光电离截面时，我们使用 NO 基态的束缚轨道。然而，对于从 1σ 和 2σ 轨道电离的情况，我们使用 NO 激发态$^+$ 的束缚轨道，该激发态在 1σ 或 2σ 轨道上有一个芯空穴。原因在于，从 1σ 或 2σ 轨道电离时，空穴态高度局域化。这会使剩余电子的电子密度调整以适应这一新势。对于从 4σ 轨道电离的情况，空穴是离域的，因此轨道弛豫的影响不太明显（见文献 [4,41,42]）。我们使用 HF 方法和 aug-cc-pVQZ 基组计算束缚态。此外，我们发现，在单中心展开中 [见方程（3）] 只需将对l 量子数的展开截断至 $l_{\max}=30$（对于束缚波函数）以及 $l_{\max}=19$（对于连续态波函数）即可。该截断可确保单光子电离截面的收敛性。此外，我们注意到，在计算方程（6）中针对 1σ、2σ 和 4σ 态的偶极矩阵元时，我们使用$m_i=0$。

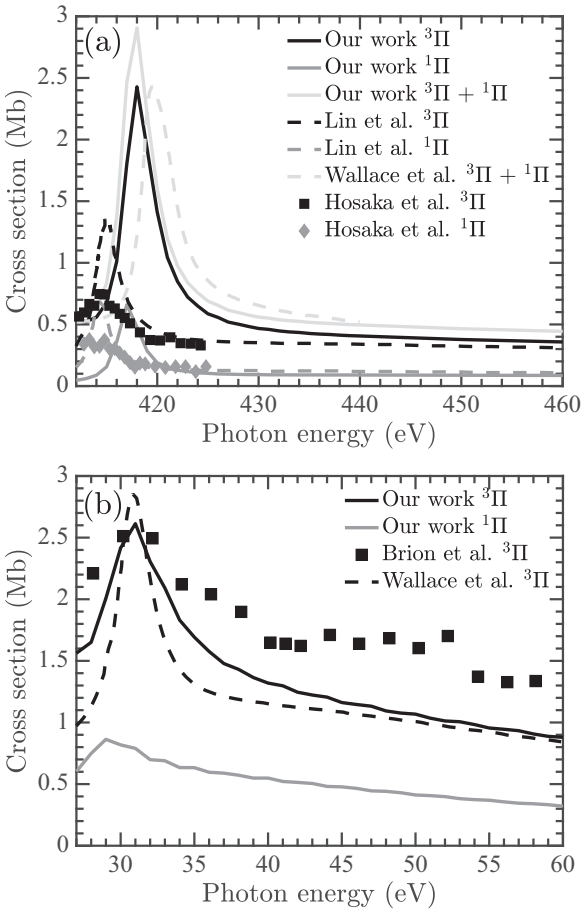


图 1。一氧化氮的光电离截面：(a) 来自 2σ 轨道；(b) 来自 4σ 轨道。在 (a) 中，我们将计算得到的一氧化氮$^+$ 单重态（深灰色实线）和三重态（黑色实线）结果，与 Lin 和 Lucchese 的一氧化氮单重态（深灰色虚线）和三重态（黑色虚线）$^+$理论结果，以及 Hosaka 等人 [43] 的实验结果（深灰色菱形和黑色方块）进行比较。我们得到的一氧化氮单重态与三重态的总截面（浅灰色实线），与 Wallace 等人 [45] 的理论结果（浅灰色虚线）进行比较。在 (b) 中，我们将计算得到的一氧化氮三重态（黑色实线）结果，与 Wallace 等人 [45] 的理论结果（黑色虚线）以及 Brion 和 Tan [44] 的实验结果（黑色方块）进行比较。图中还展示了我们计算得到的一氧化氮单重态（深灰色实线）的结果。

B. 光电离截面

在图 1中，我们将本工作中使用公式 (2σ 和 4σ) 得到的总光电离截面与文献 [43,44], 的实验结果以及文献 [41,45]的理论结果进行比较。对于电离

对于 2σ 轨道，我们得到的单重态和三重态截面 [图 1(a)] 在 [46]约 417 和 418 eV 处分别呈现形状共振，比 Lin 和 Lucchese 的理论工作 [41]所得共振能高出几 eV。我们发现，除了形状共振位置存在这一偏移外，单重态截面随光子能量变化的整体形状与 Lin 和 Lucchese 得到的截面非常吻合。然而，我们得到的三重态最大截面约为 Lin 和 Lucchese 所得结果的两倍。对于较高的光子能量，我们得到的单重态和三重态结果与 Lin 和 Lucchese [41] 以及实验结果 [43]一致。本工作得到的一氧化氮单重态与三重态的总截面$^+$ 与 Wallace 等人的理论结果[45]非常接近。需要指出的是，我们用于计算截面的理论技术比 Wallace 等人采用的方法更准确 [45]，但不如 Lin 和 Lucchese 使用的方法准确 [41]。具体而言，Wallace 等人的工作 [45] 采用多重散射法（MSM），其中单重态和三重态的截面仅相差自旋统计比 1:3。Lin 和 Lucchese[41]使用多通道 Schwinger 构型相互作用（MCSCI）方法，分别计算单重态和三重态的连续态波函数。在本工作中，我们在哈特里–福克框架下，使用单重态和三重态的不同系数 b_i 计算连续态波函数，详见第 II C 节。最后，我们将一氧化氮单重态和三重态的截面$^+$乘以自旋统计比 1:3。在图 1(b) 中，我们将本工作得到的一氧化氮三重态从 4σ 轨道电离的光电离截面$^+$ 与 Wallace 等人的理论结果 [45] 以及 Brion 和 Tan 的实验结果 [44]进行比较。我们发现，所有结果均在约 31 eV 处呈现形状共振，且在较高光子能量下数值相近。然而，与 Wallace 等人得到的截面 [45]相比，我们得到的一氧化氮三重态截面$^+$ 与实验 [44]更加吻合。

C. X 射线脉冲引发的光电离

下文中，我们将求得电子通过单光子吸收从 O侧电离出的微分截面，该过程仅由 X 射线激光场引起；电子可来自 1σ 轨道，也可来自 N侧 2σ 轨道。在图 2中，我们绘出了 $D_M(\vec{k}')$ 的绝对值平方，见式 (6)，它与微分截面成正比。由于我们考虑的是线偏振 X 射线脉冲，实验室坐标系中光子的偏振 M等于零。我们针对两种不同的光子能量进行计算：一种接近电离阈值，即 1σ 轨道对应 546 eV，2σ 轨道对应 413 eV；另一种则显著高于电离阈值，即 1σ 轨道对应 623 eV，2σ 轨道对应 490 eV。正如预期，在光子能量较高时，电子更有可能朝其原先电离出的那一侧电离。也就是说，对于从 1σ 轨道电离的情况，光子能量为 623 eV 时，电子主要向 O侧逸出。对于从 2σ 轨道电离的情况，光子能量为

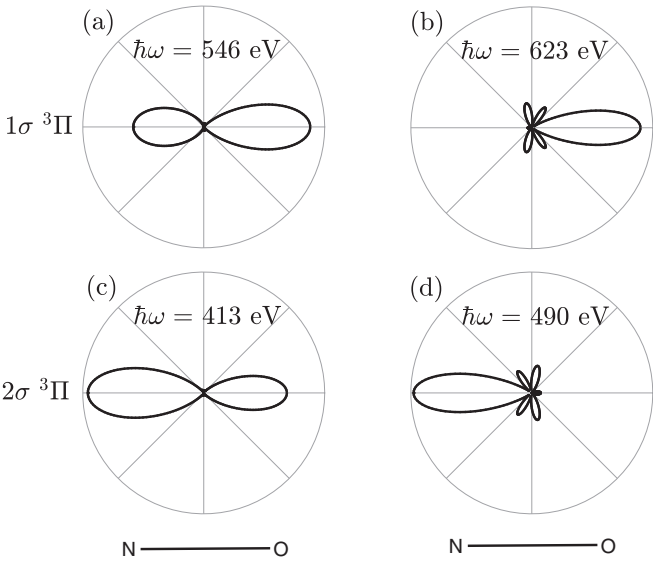


图2. 电子以某一角度 θ_X 从 [(a)、(b)] 轨道和 [(c)、(d)] 2σ 轨道电离的微分截面，其中 1σ 为一氧化氮$^+$三重态。

490 eV 时，电子主要沿 N侧电离。然而，在较低光子能量下，电子也有相当大的概率朝另一侧电离 [，见图2(a) 和 2(c)]。

D. X射线脉冲触发的电子电离控制

相干控制是量子光学和计量学中的重要工具，广泛应用于 [47–49], 阿秒计量学、 [50,51], 光电子学 [52], 以及激光冷却[53,54]。近期研究 [55–58] 通过控制由中红外 ω 脉冲及其二次谐波 2ω [55]产生的激发或电离路径的量子干涉，成功实现了对电子电流方向的操控。利用两束脉冲之间的相位延迟 [55]作为工具，实现了对双光子（ω）和单光子（2ω）路径之间干涉的控制，最终实现了对电子运动方向的控制。在这种光学技术中，电子电流产生区域的尺寸受到限制，大致为用于加速电子的红外光 [59], 的一个波长，即几微米。利用单光子和双光子过程的相干控制，将产生电流的区域尺寸缩小至纳米尺度，需要通过光学方式产生 ω 和 2ω 真空紫外（VUV）光束。然而，这目前并不切实际。下文将从理论上证明，在大约几纳米的尺度上控制所产生的电子电流是可能的。我们通过改变线偏振 X 射线脉冲与圆偏振红外脉冲之间的相位延迟来实现控制，同时保持一氧化氮分子的取向固定，并使其与 X 射线脉冲的线偏振方向平行。具体而言，对于高强度红外脉冲，我们发现电子逃逸的最终角度与 X 射线脉冲和红外脉冲之间的相位延迟之间存在一一对应关系。这一点已在文献 [6] 中关于 N_2的研究背景下得到展示。

我们得到电子以某一角度逃逸到红外脉冲的x–z 平面连续态的概率

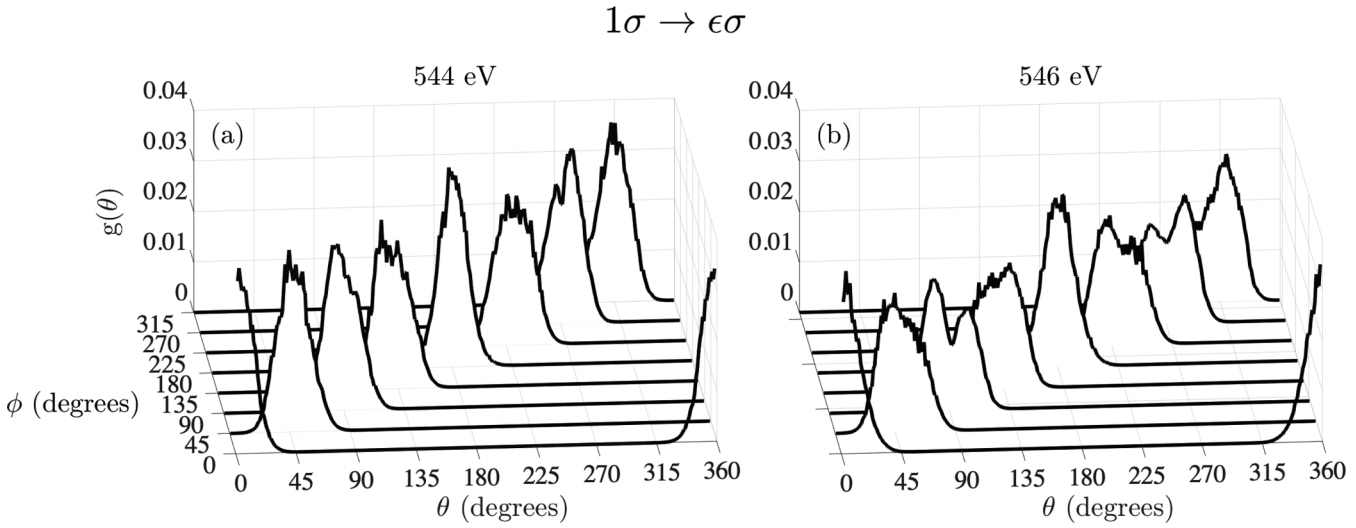


图3. 对于NO^+的三重态，我们绘制了概率$g(\theta)$随电子逃逸角度θ的瀑布图，展示不同相位延迟ϕ下X射线脉冲与红外脉冲的情况。电子从NO的1σ轨道电离，圆偏振红外脉冲的强度为5×10^{13} W/cm^2。X射线脉冲的光子能量为：(a) 544 eV 和 (b) 546 eV。

θ。该角度相对于实验室坐标系中的z 轴测量。在本节中，NO分子沿着z 轴。要获得电子以动量（x–z平面上的（$p_{fr}\theta$）电离的概率，我们对式（$|\mathcal{A}(\vec{p}_f)|^2$（13）在$p_{fy}$分量上积分，

$$|\mathcal{A}(p_{fr},\theta)|^2=\int dp_{fy}|\mathcal{A}(\vec{p}_f)|^2. \tag{30}$$

然后，将式（30）中的$|\mathcal{A}(p_{fr}\theta)|^2$对$p_{fr}$积分，可得g($\theta$)，即电子以$x$–$z$ 平面上的角度θ 电离的概率，如下所示：

$$g(\theta)=\int dp_{f_r}p_{f_r}|\mathcal{A}(p_{fr},\theta)|^2. \tag{31}$$

在图3 和4中，我们绘制了概率$g(\theta)$，此时圆偏振红外脉冲的强度较高，等于5×10^{13}W/cm^2。此处，一氧化氮分子的分子轴平行于X射线脉冲。我们考虑红外脉冲的光子能量 ω_{IR} 等于2300 nm，而半峰全宽为$\tau_{IR}=100$ fs。我们设定X射线脉冲电场的振幅和持续时间，使得X射线脉冲的强度为10^{13} W/cm^2，持续 $\tau_X=0.5$ fs。我们考虑一氧化氮$^+$三重态中来自 1σ （O侧）和 2σ （N侧）轨道的电离。在我们的结果中，我们充分考虑了X射线脉冲的能量范围。也就是说，由于半高全宽为0.5 fs，X射线脉冲的傅里叶变换覆盖的能量范围约为中心光子能量上下 ±4 eV。在图3(a)和图4(a)中，对于接近电离阈值的X射线脉冲光子能量，例如， 1σ 轨道对应的544 eV（超额能量为0.9 eV）和 2σ 轨道对应的411 eV（超额能量为0.8 eV），我们表明可以控制电子逃逸的最终角度。也就是说，当X射线脉冲产生的电子在红外脉冲的t_{ion} 时刻释放，且其动量$k'(t_{ion})=\sqrt{2(\hbar\omega-I_p)}$ 相较于

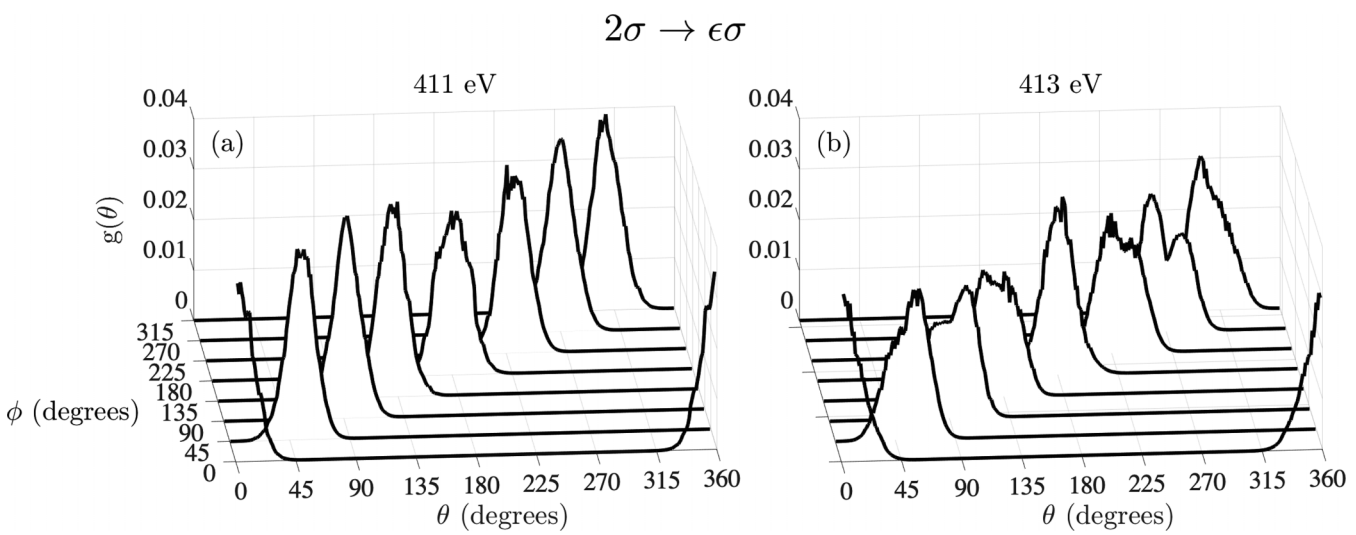


图4。与图3相同，但针对从一氧化氮的 2σ 轨道电离的电子。X射线光子能量为 (a) 411 eV 和 (b) 413 eV。

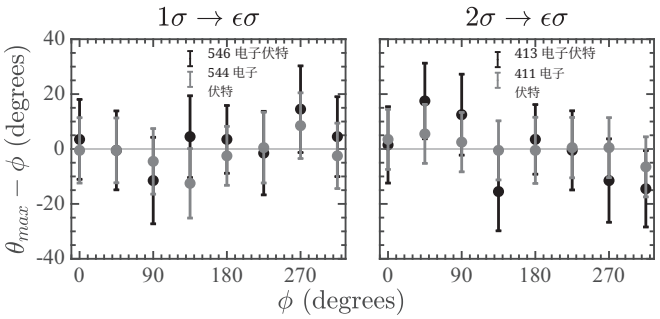


图5. 对于电子从 1σ 和 2σ 轨道电离的情况，最可能的喷射角 $\theta_{\max}$ （黑点）随X射线脉冲与红外脉冲之间的延迟 ϕ 变化。红外脉冲的强度为 5×10^{13} W/cm^2。竖直灰色条表示概率分布g(θ)的标准差。

电子从红外脉冲获得的动量（0.6 a.u.）非常小时，我们可以实现这种控制。对于此处考虑的544 eV和411 eV光子能量，电离电子的超额动量分别为0.26 a.u.和0.24 a.u.。事实上，图3(a)和图4(a)表明，对于每个 ϕ，分布g(θ)都很窄，并以角度$\theta_{\max}$ 为中心；该角度为 θ，对应于g(θ)的最大值，即$\theta_{\max} = \phi$。这意味着相位延迟 ϕ 与最可能的电子逃逸角 $\theta_{\max}$之间存在一一对应关系。然而，随着X射线脉冲的光子能量增加，因而在红外脉冲的t_{ion} 时刻由X射线脉冲释放的电子的超额能量增加，图3(b)（超额能量为2.9 eV）和图4(b)（超额能量为2.8 eV）表明，g(θ)的分布变得更宽。因此，光子能量较高时，我们对电子逃逸最终角度的控制不如光子能量较低时有效。有趣的是，在光子能量较高时，g(θ)的分布保留了仅有X射线脉冲时电离角分布的特征。当 $\phi = 90°$、$270°$ 时，这一点尤为明显：X射线能量为543 eV时，从 1σ轨道发生跃迁的情况（图3(b) []），以及光子能量为413 eV时，从 2σ 轨道发生跃迁的情况（图4(b) []）。事实上，在图3(b)中，当$\phi = 90°$、$270°$时，我们发现g(θ)呈现双峰结构。对于 $\phi = 90°$，电离电子从红外脉冲获得的动量沿x轴 +方向；而对于$\phi = 270°$，动量则沿x轴 −方向。因此，仅有X射线脉冲时，电子沿O侧逸出的概率较高（见图2(a)[] ），这使得 $\phi = 90°$ 时 $\theta < 90°$处以及 $\phi = 270°$时 $\theta > 90°$ 处的峰值更高。对于图4(b)中从 2σ 轨道发生的跃迁，我们观察到g(θ)的高值峰呈现相反的模式。这是因为仅有X射线脉冲时，电子沿N侧逸出的概率较高（见图2(c) []）。此外，我们在图5中绘制$\theta_{\max} - \phi$ 随 ϕ的变化，以更清楚地展示$\theta_{\max}$ 与X射线脉冲和红外脉冲之间的相位延迟 ϕ 的一一对应关系。我们针对 1σ 和 2σ 轨道的跃迁进行分析，所用X射线脉冲的光子能量与图3和图4中的相同。对于光子能量较低的X射线脉冲，我们发现对每个 ϕ， $\theta_{\max} - \phi$ 的值都接近零；也就是说，它们接近图5中零值处的黑色水平线。此外，对于每个 ϕ，标准差为对于较低的光子能量，相对于概率分布$g(\theta)$的θ 较小。与较高光子能量对应的较长误差条（黑色条）相比，较低光子能量对应的误差条（灰色条）更短（角度范围更小），这一点印证了上述结论。对于从 2σ 轨道发生的跃迁，较低与较高光子能量之间的差异尤为明显，因为X射线脉冲的光子能量增加2 eV，对于阈值能量较低的 2σ 轨道而言，相对增幅更大。对于每个 ϕ，角度 θ 在 $\theta_{\max}$附近的分布范围很小，这意味着我们能够出色地控制电子运动。最后需要指出的是，在本工作所考虑的强场近似框架下，电子由X射线脉冲释放后，若其在红外脉冲中以零超额能量释放，则电子运动完全由红外脉冲决定。在这种情况下，电子的最终动量完全由电离时刻的矢势决定；矢势与z 轴的夹角为 ϕ，因此电子逸出的最终角度 θ等于 ϕ。本节表明，对于给定跃迁，只要X射线脉冲的光子能量高于阈值能量，我们就能在一定光子能量范围内利用红外脉冲控制电子运动。

E. 红外脉冲对电子电离的条纹化

下面，我们计算圆偏振红外脉冲低强度下的双重微分末态电子动量分布。我们将表明，这些双重微分电子分布的许多特征，对应于仅有X射线脉冲时电子电离的角分布。我们绘制了NO^+三重态中电子从 1σ 轨道和 2σ 轨道电离时，在红外脉冲x−z 平面上的末态电子动量分布，分别见图6和图7。为求得电子以末态动量分量p_{fx} 和p_{fz} 逃逸、而不考虑分量p_{fy}的概率，我们进行如下积分：

$$|\mathcal{A}(p_{fx}, p_{fz})|^2 = \int dp_{fy} |\mathcal{A}(\vec{p}_f)|^2. \tag{32}$$

图6和图7绘出了 $|\mathcal{A}(\mathrm{p}_f\mathrm{x}, \mathrm{p}_f\mathrm{z})|^2$，即圆偏振红外脉冲强度较低、等于$5 \times 10^{12}$ W/cm^{2}时，电子在x−z平面上电离并具有末态动量(p_fx, p_fz)的双重微分概率。红外脉冲的光子能量和半峰全宽分别为 ω_{IR} =2300 nm和 $\tau_{\mathrm{IR}} = 100$ fs。X射线脉冲电场的振幅和持续时间设定为使其强度等于10^{13} W/cm^2 ，持续时间为 $\tau_{\mathrm{X}} = 0.5$ fs。这里与第III D节不同，X射线脉冲和红外脉冲之间没有相位延迟；即 $\phi = 0$。当NO分子位于x−z平面上时，我们针对相对于z轴的不同取向θ_{mol} 计算这些动量分布。角度 θ_{mol} 对应于欧拉角表示法中的角度 β （见第II A节）。我们将角度θ_{mol} 从0变化到 π，步长为 $\frac{\pi}{4}$。

我们取X射线脉冲的光子能量为561 eV，对应 1σ 轨道（图6）；对 2σ轨道（图7）而言，光子能量为428 eV，约比各自的电离阈值高18 eV。因此，在时刻t_{ion}，电子受X射线脉冲作用而电离，其动量约为

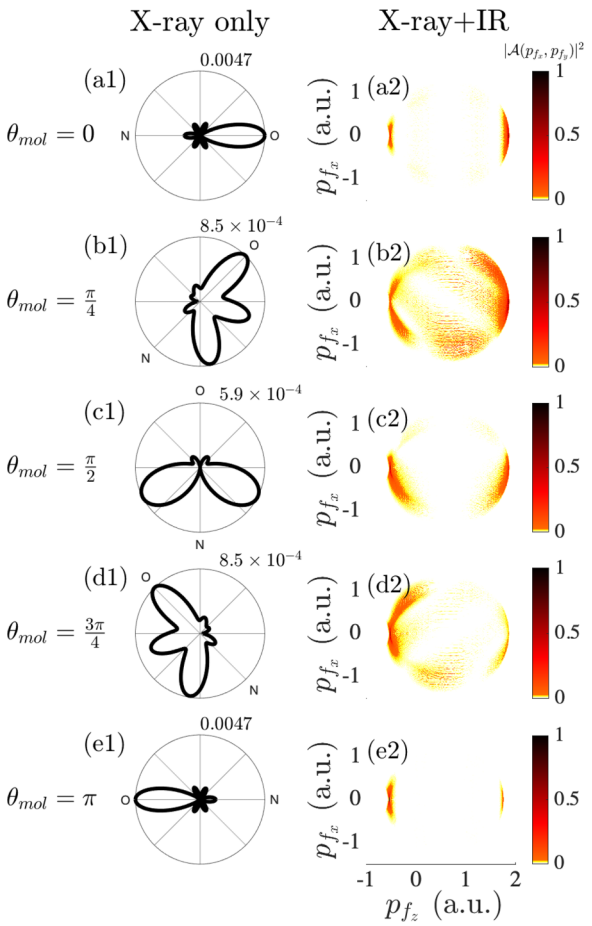


图6. 对于NO^+ 的三重态，从 1σ轨道电离，且X射线脉冲的光子能量为561 eV：左列为 $|D_0(\vec{k}')|^2$的极坐标图，并投影到x–z平面上，即对所有角度 ϕ_X积分。右列绘制了电子逸出到圆偏振红外脉冲所在平面（即x–z平面）的双重微分概率 $|\mathcal{A}(p_{fx}, p_{fz})|^2$。彩色图均除以各自的最大微分概率，以使所有彩色图具有相同的相对尺度。圆偏振红外脉冲的强度为5×10^{12} W/cm^2。X射线脉冲与红外脉冲之间的相位延迟ϕ等于 0°。右列和左列的图对应于NO分子位于x–z平面内的情况，角度 θ_{mol}相对于z轴测量，从0到 π，步长为 $\frac{\pi}{4}$。

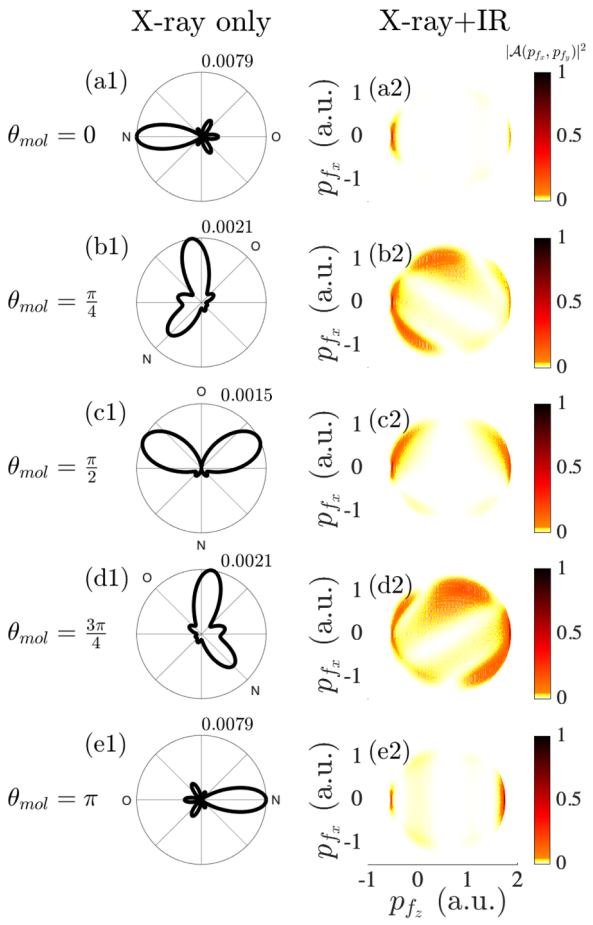


图 7. 与图6相同，但对应于从 2σ 轨道电离，X射线脉冲的光子能量为428 eV。

1.15 a.u.。由于X射线脉冲持续时间很短，我们采样到的电离时刻都接近红外脉冲的中心。因此，根据方程（9），红外脉冲赋予电离电子的动量增益为$-A_{\mathrm{IR}}(t_{\mathrm{ion}}) = -A_{\mathrm{IR}}(\approx 0) = E^{\mathrm{IR}}_{0\,\omega_{\mathrm{IR}}} = 0.60$ a.u.。由方程（8）可得，电子末态动量的最大值和最小值分别为1.75和 −0.55 a.u.。事实上，在图6 和7 右侧各列中，对于$p_{f_x} \approx 0$，可以看到动量的这两个极值。

接下来，我们说明，图6 和7 右侧各列中由X射线 + 红外脉冲获得的动量分布，呈现出与仅由X射线脉冲导致的电离角分布相符的特征。为此，我们将每个 $|\mathcal{A}(p_{fx}, p_{fz})|^2$（右侧

图6和图7左列中的极坐标图$|D_0(\vec{k}')|^2$，与图6和图7左列中的彩色图相对应。我们注意到，在极坐标图中，绘制的是 $|D_0(\vec{k}')|^2$ 在x–z平面上的投影，即对角度ϕ_X积分，以便更好地与 $|\mathcal{A}(p_fx, p_fz)|^2$的彩色图进行比较。从分子取向$\theta_{\mathrm{mol}} = 0$开始，我们观察到，图6(b1)中朝向O侧的高概率瓣对应于图6(a1)中的高概率瓣。图6(a1)中位于不同于0° 和 180°角度处的较小瓣，相较于图6(b1)发生了偏移，这是由于红外脉冲沿z轴产生的动量增益。对于图6和图7中考虑的所有角度θ_{mol}，情况都是如此。对于分子取向$\theta_{\mathrm{mol}} = 0$、$\frac{\pi}{4}$、$\frac{3\pi}{4}$、$\pi$，我们看到，图6和图7的彩色图中的显著概率，对应于电子沿O侧电离的高概率（从 1σ 轨道电离时），以及沿N侧电离的高概率（从 2σ轨道电离时；见极坐标图中相应的大瓣）。然而，$\theta_{\mathrm{mol}} = \frac{\pi}{2}$ 时并非如此。在图6(b3)和图7(b3)中可以看到，当分子垂直于X射线脉冲时，电子不会沿分子轴逃逸。在后一种情况下，从 1σ （2σ）轨道电离时，电子相对于O侧（N侧）以大约120° 的角度逃逸的概率更高。这些概率较低的瓣在所有角度θ_{mol}下都存在。

总体而言，将$|\mathcal{A}(p_{fx}, p_{fz})|^2$与$|D_0(\bar{k}')|^2$的极坐标图进行比较后，我们发现，对于较低强度的红外脉冲，前者图中的大多数特征都对应于仅有X射线脉冲时电离的角分布。这就是为何使用电子的双重微分图来提取光电离时间延迟，其中电子具有动量(p_{fx}, p_{fz})。[26]。

最后，我们再次指出，NO分子与X射线脉冲相互作用时，已充分考虑库仑势。我们仅在电子释放时刻t_{ion}之后其在红外脉冲中的传播过程中忽略库仑势。我们预计，这一近似不会影响我们关于电子运动控制和条纹化的发现。在所有阶段都充分考虑库仑势，很可能会使高强度红外情形下的分布$g(\theta)$变宽，而在低强度红外情形下则会使双重微分概率$|\mathcal{A}(p_{fx}, p_{fz})|^2$变宽。

IV. 结论

总之，我们展示了如何在哈特里–福克框架下获得开壳层分子的连续态分子波函数。当开壳层轨道与电子电离所来自的轨道具有单重态或三重态总自旋对称性时，我们获得了相应的连续态波函数。利用这些连续态波函数，我们计算了线偏振 X 射线脉冲引发电子电离的偶极矩阵元。

X 射线脉冲引发电离后，我们研究了使用圆偏振红外脉冲进行条纹化对电子最终逃逸的影响。这些影响取决于条纹化红外脉冲的强度。对于高强度脉冲，我们展示了如何控制逃逸至连续态的电子的角度。这种控制通过改变电离 X 射线脉冲与红外脉冲之间的相位延迟来实现。当 X 射线脉冲的光子能量非常接近电离阈值时，相位延迟与电子逃逸的最终角度之间可建立一一对应关系。对于低强度脉冲，我们展示了红外脉冲平面上的动量分布大致呈现了 X 射线脉冲所产生的电子角分布。由这些动量分布获得的信息可用于计算光电离时间延迟。

致谢

作者A.E.和M.E.M.感谢在完成本工作过程中使用UCL Myriad高通量计算设施（Myriad@UCL）及其相关支持服务。A.E.感谢Leverhulme Trust提供的研究项目资助（编号：2017-376）。M.E.M.感谢EPSRC项目（编号：2419551）提供的资助。本工作受到LCLS的实验能力启发；在SLAC方面，本工作得到了美国能源部、科学办公室、基础能源科学办公室（BES）加速器与探测器研究计划以及能源部基础能源科学办公室化学科学、地球科学与生物科学部（CSGB）的支持。

[1] M. Drescher、M. Hentschel、R. Kienberger、M. Uiberacker、V. Yakovlev、A. Scrinzi、Th. Westerwalbesloh、U. Kleineberg、U. Heinzmann 和 F. Krausz，《原子内壳层时间分辨光谱学》，《自然》（伦敦）**419**，803（2002）。[2] S. Biswas、B. Förg、L. Ortmann、J. Schötz、W. Schweinberger、T. Zimmermann、L. Pi、D. Baykusheva、H. A. Masood.、I. Liontos、A. M. Kamal、N. G. Kling、A. F. Alharbi、M. Alharbi、A. M. Azzeer、G. Hartmann、H. J. Wörner、A. S. Landsman 和 M. F. Kling，《通过光电子发射延迟探测分子环境》，《自然·物理》**16**，778（2020）。[3]A. L. Cavalieri、N. Müller、Th. Uphues、V. S. Yakovlev、A. Baltuška、B. Horvath、B. Schmidt、L. Blümel、R. Holzwarth、S. Hendel、M. Drescher、U. Kleineberg、P. M. Echenique、R. Kienberger、F. Krausz 和 U. Heinzmann，《凝聚态物质中的阿秒光谱学》，《自然》（伦敦）**449**，1029（2007）。[4] W. B. Li、R. Montuoro、J. C. Houver、L. Journel、A. Haouas、M. Simon、R. R. Lucchese 和 D. Dowek，《软X射线椭圆偏振光诱导的分子坐标系下一氧化氮光电子发射，能量高于$N(1s)^{-1}$和$O(1s)^{-1}$电离阈值》，Phys.Rev.A **75**，052718（2007）。[5]R. Pazourek、S. Nagele 和 J. Burgdörfer，《光电子发射的阿秒计时术》，Rev. Mod.Phys. **87**，765（2015）。[6]M. Mountney、G. P. Katsoulis、S. H. Møller、K. Jana、P. B. Corkum 和 A. Emmanouilidou，《绘制电子电离方向与真空紫外和红外激光脉冲之间的相位延迟，Phys. Rev. A **106**，043106(2022)。[7]W. Helml，I. Grguraš，P. N. Jurani´c，S. Düsterer，T. Mazza，A. R. Maier，N. Hartmann，M. Ilchen，G. Hartmann，L. Patthey，C. Callegari，J. T. Costello，M. Meyer，R. N. Coffee，A. L. Cavalieri，和 R. Kienberger，超短自由电子激光X射线脉冲，Appl. Sci. **7**，915 (2017)。[8]W. Helml，A. R. Maier，W. Schweinberger，I. Grguraš，P.Radcliffe，G. Doumy，C.Roedig，J. Gagnon，M.Messerschmidt，S. Schorb，C.Bostedt，F. Grüner，L.F. DiMauro，D. Cubaynes，J.D. Bozek，Th. Tschentscher，J.T. Costello，M. Meyer，R.Coffee，S. Düsterer 等，直接在时域测量数飞秒自由电子激光X射线脉冲的时间结构，《自然·光子学》**8**，950 (2014)。[9] I. Grguraš，A. R. Maier，C. Behrens，T. Mazza，T. J. Kelly，P. Radcliffe，S. Düsterer，A. K. Kazansky，N. M. Kabachnik，Th. Tschentscher，J. T. Costello，M. Meyer，M. C. Hoffmann，H. Schlarb，和 A. L. Cavalieri，自由电子激光的超快X射线脉冲表征，《自然·光子学》**6**，852 (2012)。[10] P. M. Maroju，M. Di Fraia，O. Plekan，M. Bonanomi，B. Merzuk、D. Busto、I. Makos、M. Schmoll、R. Shah、P. R. Ribi´c、L. Giannessi、G. De Ninno、C. Spezzani、G. Penco、A. Demidovich、M. Danailov、M. Coreno、M. Zangrando、A. Simoncig、M.Manfredda 等，《利用一种

新型计时工具实现种子自由电子激光器双色光电离中电子波包的阿秒相干控制》，《自然·光子学》17，200（2023）。[11] N. Hartmann、G. Hartmann、R. Heider、M. S. Wagner、M. Ilchen、J. Buck、A. O. Lindahl、C. Benko、J. Grünert、J. Krzywinski、J. Liu、A. A. Lutman、A. Marinelli、T. Maxwell、A. A. Miahnahri、S. P. Moeller、M. Planas、J. Robinson、A. K. Kazansky、N. M. Kabachnik 等，《X射线自由电子激光脉冲的阿秒时能结构》，《自然·光子学》12，215（2018）。[12] S. Li、Z. Guo、R. N. Coffee、K. Hegazy、Z. Huang、A. Natan、T. Osipov、D. Ray、A. Marinelli 和 J. P. Cryan，《利用角向条纹测量表征孤立阿秒脉冲》，《光学快报》26，4531（2018）。[13] J. Duris、S. Li、T. Driver、E. G. Champenois、J. P. MacArthur、A. A. Lutman、Z. Zhang、P. Rosenberger、J. W. Aldrich、R. Coffee、G. Coslovich、F.-J. Decker、J. M. Glownia、G. Hartmann、W. Helml、A. Kamalov、J. Knurr、J. Krzywinski、M.-F. Lin、J. P. Marangos 等，《自由电子激光产生的吉瓦峰值功率可调谐孤立阿秒X射线脉冲》，《自然·光子学》14，30（2020）。[14] S. Li、T. Driver、P. Rosenberger、E. G. Champenois、J. Duris、A. Al-Haddad、V. Averbukh、J. C. T. Barnard、N. Berrah、C. Bostedt、P. H. Bucksbaum、R. N. Coffee、L. F. DiMauro、L. Fang、D. Garratt、A. Gatton、Z. Guo、G. Hartmann、D. Haxton、W. Helml 等，《俄歇-迈特纳衰变中的阿秒相干电子运动》，《科学》375，285（2022）。[15]D. C. Haynes、M. Wurzer、A. Schletter、A. Al-Haddad、C. Blaga、C. Bostedt、J. Bozek、H. Bromberger、M. Bucher、A. Camper、S. Carron、R. Coffee、J. T. Costello、L. F. DiMauro、Y. Ding、K. Ferguson、I. Grguraš、W. Helml、M. C. Hoffmann、M. Ilchen 等，《俄歇电子计时》，《自然·物理》17，512（2021）。[16] P. Eckle、M. Smolarski、P. Schlup、J. Biegert、A. Staudte、M. Schöffler、H. G. Muller、R. Dörner 和 U. Keller，《阿秒角向条纹测量》，《自然·物理》4，565（2008）。[17] J. Itatani、F. Quéré、G. L. Yudin、M. Y. Ivanov、F. Krausz 和 P. B. Corkum，《阿秒条纹相机》，《物理评论快报》88，173903（2002）。[18]H. I. B. Banks、D. A. Little、J. Tennyson 和 A. Emmanouilidou，《氮分子与自由电子激光辐射的相互作用》，《物理化学化学物理》19，19794（2017）。[19]S. K. Semenov、N. A. Cherepkov、G. H. Fecher 和 G. Schönhense，《原子随机相位近似方法在双原子分子中的推广：N_2 光电离截面计算》，《物理评论A》61，032704（2000）。[20] J. W. Davenport，《N_2 和CO的紫外光电离截面》，《物理评论快报》36，945（1976）。[21]G. R. Wight、C. E. Brion 和 M. J. Van Der Wiel，《2.5 keV电子在N_2和CO中的K壳层能量损失谱》，《电子能谱与相关现象》1，457（1972）。[22] M. E. Smith、V. McKoy 和 R. R. Lucchese，《一氧化氮光电离中的多重态特异性形状共振特征》，《化学物理学杂志》82，4147（1985）。[23] F. Holzmeier、J. Joseph、J. C. Houver、M. Lebech、D. Dowek 和 R. R. Lucchese，《形状共振对分子光电离延迟角度依赖性的影响》，《自然·通讯》12，7343（2021）。

[24]M. Y. Ivanov and O. Smirnova, 强低频场中的电离：从量子S矩阵到经典图像，讲义，CORINF Network（未发表）。[25] A.-T. Le, H. Wei, C. Jin, and C. D. Lin，强场近似及其扩展在中红外激光高次谐波产生中的应用，《物理学杂志 B：原子、分子与光学物理》49, 053001 (2016)。[26] M. Schultze, M. Fieß, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, Th. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis 等，光电子发射延迟，《科学》328, 1658 (2010)。[27]L. Gallmann, I. Jordan, H. J. Wörner, L. Castiglioni, M. Hengsberger, J. Osterwalder, C. A. Arrell, M. Chergui, E. Liberatore, U. Rothlisberger, and U. Keller，光电子发射与光电离的时间延迟和速率，Struct. Dyn. 4, 061502 (2017)。[28]P. V. Demekhin, A. Ehresmann, and V. L. Sukhorukov，单中心方法：用于分子电离和电子激发研究的计算工具，《化学物理学杂志》134, 024113 (2011)。[29] M. E. Rose，《角动量基础理论》（Wiley，纽约，1957）。[30] J. Pagaran, S. Fritzsche, and G. Gaigalas，角动量耦合的 Maple 程序。IX. Wigner D函数与旋转矩阵，Comput. Phys. Commun. 174, 616 (2006)。[31]H. Dachsel，快速多极子方法中 Wigner旋转矩阵的快速准确计算，《化学物理学杂志》124, 144115 (2006)。[32] R. Y. Rubinstein and D. P. Froese，《模拟与蒙特卡罗方法》，第2版（Wiley，纽约，2007）。[33]B. H. Bransden and C. J. Joachain，《原子与分子物理学》（Pearson Education India，2003）。[34] H. Goldstein，《经典力学》（Addison-Wesley，Reading，MA，1980）。[35] F. L. Pilar，《基础量子化学》（Courier Corporation，2001）。[36] H.-J. Werner and P. J. Knowles，具有最佳收敛性的二阶多组态 SCF 程序，《化学物理学杂志》82, 5053 (1985)。[37] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, and M. Schütz，MOLPRO：通用量子化学程序包，WIRE: Comput. Mol. Sci. 2, 242 (2012)。[38] T. H. Dunning，用于相关分子计算的高斯基组。I. 从硼到氖的原子及氢，《化学物理学杂志》90, 1007 (1989)。[39] R. P. Orenha and S. E. Galembeck，一氧化氮、一氧化氮$^+$ 和一氧化氮$^-$的分子轨道：一次计算量子化学实验，J. Chem. Educ. 91, 1064 (2014)。[40]R. E. Stratmann, R. W. Zurales, and R. R. Lucchese，一氧化氮光电离中的多重态专属多通道电子关联效应，《化学物理学杂志》104, 8989 (1996)。[41] P. Lin and R. R. Lucchese，分子系统中芯层激发与电离的理论研究，J. Synchrotron Radiat. 8, 150 (2001)。[42] J. Breidbach and L. S. Cederbaum，电子移除的普适阿秒响应，《物理评论快报》94, 033901 (2005)。

[43] K. Hosaka, J. Adachi, M. Takahashi, and A. Yagishita, 形状共振区一氧化氮分子的 N 1s 光电离截面, 《物理学杂志 B：原子、分子与光学物理》36, 4617 (2003)。[44]C. E. Brion and K. H. Tan, 一氧化氮光电离（20–60 eV）的光电子分支比和部分振子强度, 《电子能谱与相关现象》23, 1 (1981)。[45] S. Wallace, D. Dill, and J. L Dehmer, 一氧化氮光电离谱中的形状共振特征, 《化学物理学杂志》76, 1217 (1982)。[46] M. N. Piancastelli, 形状共振的永恒话题, 《电子能谱与相关现象》100, 167 (1999)。[47] J. J. García-Ripoll, P. Zoller, and J. I. Cirac, 用于离子阱量子计算的激光相干控制技术实现速度优化的双量子比特门, 《物理评论快报》91, 157901 (2003)。[48]B. Scharfenberger, W. J. Munro, and K. Nemoto, 用一个相邻$^{-}$ C控制 NV ^{13}中心, 《新物理学杂志》16, 093043 (2014)。[49] J. I.-J. Wang, D. Rodan-Legrain, L. Bretheau, D. L. Campbell, B. Kannan, D. Kim, M. Kjaergaard, P. Krantz, G. O. Samach, F. Yan, J. L. Yoder, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. P. Orlando, S. Gustavsson, P. Jarillo-Herrero, and W. D. Oliver, 用石墨烯基范德华异质结构制成的混合超导电路的相干控制, 《自然·纳米技术》14, 120 (2019)。[50] P. B. Corkum and F. Krausz, 阿秒科学, 《自然·物理》3, 381 (2007)。[51]W. Boutu, S. Haessler, H. Merdji, P. Breger, G. Waters., M. Stankiewicz, L. J. Frasinski, R. Taieb, J. Caillat, A. Maquet, P. Monchicourt, B. Carre 和 P. Salieres, 定向分子的阿秒辐射相干控制, 《自然·物理》4, 545（2008）。[52] A. Hache, J. E. Sipe 和 H. M. van Driel, 气体中电流的量子干涉控制, 《IEEE量子电子学杂志》34, 1144（1998）。[53]M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat 和 P. Pillet, 分子的光抽运与振动冷却, 《科学》321, 232（2008）。[54] C.-Y. Lien, C. M. Seck, Y.-W. Lin, J.H. V. Nguyen, D. A. Tabor 和 B. C. Odom, 将分子转子从室温光学冷却至基态, 《自然·通讯》5, 4783（2014）。[55]E. Dupont, P. B. Corkum, H. C. Liu, M. Buchanan 和 Z. R. Wasilewski, 半导体中的相位控制电流, 《物理评论快报》74, 3596（1995）。[56]S. Sederberg, F. Kong, F. Hufnagel, C. Zhang, E. Karimi 和 P. B. Corkum, 半导体中的矢量化光电子控制与计量学, 《自然·光子学》14, 680（2020）。[57]K. Jana, K. R. Herperger, F. Kong, Y. Mi, C. Zhang, P. B. Corkum 和 S. Sederberg, 通过结构光控制磁场的可重构电子电路, 《自然·光子学》15, 622（2021）。[58] S. Sederberg, F. Kong 和 P. B. Corkum, 特斯拉量级太赫兹磁脉冲, 《物理评论 X》10, 011063（2020）。[59] K. Jana, E. Okocha, S. H. Møller, Y. Mi, S. Sederberg 和 P. B. Corkum, 由波长尺度结构光相干控制的可重构太赫兹超表面, 《纳米光子学》11, 787（2022）。