

CO 分子光电离时间延迟的核间距依赖性*

白光如¹⁾ 任仲雪¹⁾ 张斌¹⁾ 杨艳³⁾ 郎跃¹⁾刘金磊¹⁾ 赵晶¹⁾ 赵增秀^{1)2)†}

1) (国防科技大学理学院, 长沙 410073)

2) (国防科技大学, 湖南省极端条件物理及应用重点实验室, 长沙 410073)

3) (河南科技大学物理工程学院, 洛阳 471000)

(2025 年 9 月 9 日收到; 2025 年 10 月 13 日收到修改稿)

原子分子中的光电离时间延迟是阿秒物理学中的基本现象, 它编码了原子分子中的电子结构和动力学信息. 本文主要研究了 CO 分子最高占据轨道 $5\sigma \rightarrow k\sigma$ 通道光电离时间延迟的核间距依赖性. 采用基于李普曼-施温格方程的量子散射理论, 计算了不同核间距下的微分光电离截面和时间延迟. 结果表明, 在截面峰值和极小值能量附近, 光电离时间延迟出现明显极值, 且随核间距显著变化. 分波分析表明, $l=3$ 分波的形状共振是光电离截面与时间延迟出现峰值的原因, 其有效势场的核间距依赖性决定了光电离时间延迟的峰值能量位置和大小. 在截面极小值附近, 利用双中心干涉模型解释了沿 O 端和 C 端出射时的光电离时间延迟分别出现正、负峰值的现象, 并阐明了其随核间距变化的物理机制. 本文揭示了 CO 分子光电离时间延迟的核间距依赖规律, 有助于推动光电离时间延迟在分子结构及电子动力学探测中的应用.

关键词: 阿秒物理, 光电离时间延迟, 核间距依赖**DOI:** 10.7498/aps.75.20251234**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251234

1 引言

光电离是光与物质相互作用的基本过程, 同时也是一种重要的物质探测手段. 然而, 光电离并非瞬时过程而是存在一定的时间延迟, 这一效应称为光电离时间延迟, 亦称 Wigner 延迟^[1,2]. 该概念最早由 Wigner^[1] 在研究散射问题时提出, 用以刻画电子波包在光电离过程中不同能量下的相位积累差异, 为理解物质结构和电子超快动力学提供了重要信息. 随着激光技术的迅猛发展, 特别是调 Q、锁模和啁啾放大等关键技术^[3-5] 的突破, 实验上得以产生超快超强的飞秒激光脉冲. 该类激光脉冲可驱动高次谐波产生过程, 进一步实现阿秒光脉冲

的产生, 为深入研究光电离过程提供了强有力工具^[6-8]. 随后, 阿秒条纹相机^[9] 和基于双光子跃迁干涉的阿秒脉冲重建^[10] 等探测技术出现, 使得在阿秒时间尺度上测量光电离时间延迟成为可能, 为揭示光电离过程的微观机制提供了新视角. 自 2010 年 Schultze 等^[11] 利用阿秒条纹相机技术测量氦原子不同壳层间的光电离时间延迟差以来, 光电离时间延迟的研究已成为阿秒物理的研究热点^[12,13]. 借助先进的实验测量技术和理论计算方法, 研究人员探索了库珀极小值、巨共振及轨道-自旋耦合相关的原子光电离时间延迟^[13-16]. 此外, 光电离时间延迟表现出多种关联效应, 如光电离伴随激发 (shape-up) 过程中的光电离时间延迟^[17] 以及法诺共振能量附近的光电离时间延迟^[18,19] 等.

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 12234020)、国家自然科学基金 (批准号: 12474281, 12274461)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 12304306) 和国防科技大学研究生创新项目 (批准号: XJJC2024052) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaozengxiu@nudt.edu.cn

随着实验技术的进步,研究对象已从原子体系扩展到分子体系. 相对于原子,分子势场不具有球对称性,电子轨道的角动量不再是好量子数,电子的连续态具有多个轨道角动量的分波,这使得分子光电离时间延迟的研究变得更加复杂. 此外,跃迁通道依赖于分子轴与激光偏振的夹角,而这一因素在原子光电离中不考虑. 虽然分子结构的复杂性增加了理论描述的难度,但也使得光电离过程可以提供更丰富的信息. 2016年, Huppert 等^[20]首次测量了一氧化二氮 (N_2O) 和水 (H_2O) 分子中的光电离时间延迟,发现百阿秒量级的延迟源于形状共振效应. 2022年, 宫晓春等^[21]探究了在分子坐标系下一氧化氮 (NO) 分子的形状共振能量附近的光电离时间延迟,观测到电子沿氮氧两端出射的光电离时间延迟具有 150 as 的差异,并通过量子散射理论模拟复现了实验结果,他们将该延迟差异归因于共振电离和非共振电离通道之间的干涉. 相较于原子,分子还具有核间距这一额外自由度,而核间距的变化可能会对光电离时间延迟造成较大的影响. 2020年, Nandi 等^[22]测量到氮分子 (N_2) 价电子形状共振能量附近的光电离延迟,并发现不同振动态间的时间延迟差具有 200 阿秒,表明原子核的运动显著影响了光电离时间延迟. 2023年, 宫晓春等^[23]研究了甲烷 (CH_4) 和四氘代甲烷 (CD_4) 分子的非解离和解离通道间的时间延迟,结果表明在非共振的情况下,分子中氢原子核的运动不会对光电离时间延迟产生显著影响. 2024年, Desrier 等^[24]研究了核运动对二维不对称模型分子光电离时间延迟的影响,结果表明振动态分辨的光电子发射可以通过固定核模拟来解释. 然而,其中蕴含着丰富的分子结构和电子动力学信息,核运动对光电离时间延迟的影响仍有待深入的理解.

本文采用迭代施温格变分法数值求解李普曼-施温格方程计算光电离偶极跃迁矩阵元,从理论上研究了 CO 分子最高占据轨道 $5\sigma \rightarrow k\sigma$ 通道光电离时间延迟的核间距依赖,计算了不同核间距下 CO 分子的微分光电离截面和光电离时间延迟. 通过分波分析,揭示了在形状共振能区沿 O 端和 C 端出射电子的光电离时间延迟的核间距依赖. 此外,基于双中心干涉模型,对高能量区域中 O 端和 C 端的光电离时间延迟的差异进行了解释.

如无特殊说明,本文均采用原子单位制.

2 理论方法

本文的计算基于玻恩-奥本海默近似和冻核哈特里-福克 (Hartree-Fock, HF) 近似. 在此框架下,分子电子结构由 HF 方法获得,随后通过散射理论求解光电子波函数,并进一步得到光电离截面和时间延迟.

首先, CO 分子的基态 ($X^1\Sigma^+$) 采用 Molpro 程序包^[25-27], 在 aug-cc-pVQZ 基组下进行 HF 计算. 其电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$. 当极紫外光 (XUV) 的偏振方向沿分子轴时, CO 分子最高占据轨道 (5σ) 发生单光子电离,产生一个具有 σ 对称性的连续态电子:

$$\text{CO}(X^1\Sigma^+, 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2) + h\nu \rightarrow \text{CO}^+(X^2\Sigma^+, 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1) + k\sigma. \quad (1)$$

为了获得精确的光电子波函数,本文采用迭代施温格变分法求解李普曼-施温格方程^[28]:

$$\Psi_{f,k}^{(-)}(\mathbf{r}) = \Psi_k^{c(-)}(\mathbf{r}) + 2G^{c(-)}V(\mathbf{r})\Psi_{f,k}^{(-)}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

其中, $\Psi_{f,k}^{(-)}(\mathbf{r})$ 为末态动量为 k 的光电子波函数, $\Psi_k^{c(-)}(\mathbf{r})$ 为纯库仑入射散射波函数, $V(\mathbf{r})$ 为分子芯与电子的静态交换关联势的短程部分, $G^{c(-)}$ 为入射库仑格林函数. 数值计算依托 ePolyScat 程序包完成^[29,30]. 该程序已成功应用于双原子分子及多原子分子的光电离时间延迟研究^[20,21,31-33]. 在分子坐标系中,光电子波函数可通过分波展开表示为

$$\Psi_{f,k}^{(-)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{l=0}^{l_p} \sum_{m=-l}^l \Psi_{lmk}^{(-)}(\mathbf{r}) Y_{lm}^*(\Omega_{\hat{k}}), \quad (3)$$

其中, l 为角动量量子数, m 为磁量子数, k 为出射电子动量大小,在计算中取截断角动量量子数 $l_p = 60$ 以确保收敛. 在特定的 XUV 光偏振方向下特定出射电子动量下的偶极跃迁矩阵元可通过分波矩阵元表示为

$$\begin{aligned} I_{f,i} &= \sqrt{\frac{1}{k}} \langle \Psi_{f,k}^{(-)} | \mathbf{r} \cdot \hat{n} | \Psi_i \rangle \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{lm\mu} I_{lm\mu} Y_{lm}(\Omega_{\hat{k}}) Y_{1\mu}^*(\Omega_{\hat{n}}), \end{aligned} \quad (4)$$

其中, $I_{lm\mu} = \sqrt{1/k} \langle \Psi_{lmk}^{(-)} | r_{\mu} | \Psi_i \rangle$ 为分波跃迁偶极矩阵元, r_{μ} ($\mu = 0, \pm 1$) 为一阶不可约张量算符, $\Omega_{\hat{k}}$ 为光电子的出射方向, $\Omega_{\hat{n}}$ 为光场的偏振方向.

特定光电子出射方向与特定光场偏振方向下的微分光电离截面与偶极矩阵元的模方成正比:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_{\hat{k}}d\Omega_{\hat{n}}} = \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{c} |I_{f,i}|^2, \quad (5)$$

这里, E_{ph} 为 XUV 光子能量, c 为光速. 给定光电子出射方向与光场偏振方向下的微分光电离时间延迟可以表示为偶极跃迁矩阵元 $I_{f,i}$ 对光电子频率 ω 的导数:

$$\tau(\Omega_{\hat{k}}, \Omega_{\hat{n}}) = \frac{d}{d\omega} \arg[I_{f,i}]. \quad (6)$$

总光电离截面和分波截面的关系为

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{1}{4\pi} \iint \sigma(\Omega_{\hat{k}}, \Omega_{\hat{n}}) d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_{\hat{n}} = \sum_{lm\mu} \sigma_{lm\mu}, \quad (7)$$

其中, 分波截面 $\sigma_{lm\mu} = \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{3c} |I_{lm\mu}|^2$. 相应地, 这里定义分波时间延迟:

$$\tau_{lm\mu} = \frac{\sigma_{lm\mu}}{\sigma_{\text{total}}} \frac{d}{d\omega} \arg[I_{lm\mu}]. \quad (8)$$

它与总光电离时间延迟具有定量关系:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{total}} &= \frac{1}{\sigma_{\text{total}}} \frac{1}{4\pi} \iint \sigma(\Omega_{\hat{k}}, \Omega_{\hat{n}}) \tau(\Omega_{\hat{k}}, \Omega_{\hat{n}}) d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_{\hat{n}} \\ &= \sum_{lm\mu} \tau_{lm\mu}, \end{aligned} \quad (9)$$

这里的总光电离时间延迟反映了随机取向体系在非角度分辨测量条件下的平均电离动力学过程, 这一关系可为相应的实验测量提供一种定量分波分析的手段^[22], (9) 式的推导过程见附录. 由于本文所考虑的光场偏振方向沿分子轴, 光电子对称性为 σ , 分波中只具有 $\mu = 0$ 和 $m = 0$ 的成分. 在后续

讨论中将省略 μ 和 m 的标记.

3 结果与讨论

图 1(a) 展示了 CO 分子 5σ 轨道光电离示意图^[34,35], 其中 O 和 C 分别在 z 轴的正负方向上. 5σ 轨道的几率幅在 C 端较大, 而在 O 端相对较小. XUV 光场的偏振方向与分子轴平行, 光电子的发射方向与 z 轴的夹角为 θ . 图 1(b) 为平衡核间距 $R = 1.13 \text{ \AA}$ 下 CO 分子 $5\sigma \rightarrow k\sigma$ 光电离通道的微分光电离截面, 角向坐标为 θ , 径向坐标为光电子能量 E_e , 能量范围为 $1.5\text{--}60 \text{ eV}$, 颜色条反映了光电离截面的大小. 整体来看, 光电离截面随 θ 分布具有瓣状结构, 在分子轴方向 ($\theta = 0^\circ, 180^\circ$) 上具有较大的光电离截面, 且光电子出射方向在 C 端 ($\theta = 180^\circ$) 时相较于在 O 端 ($\theta = 0^\circ$) 时具有更大的光电离截面, 这与分子 5σ 轨道的几率分布相关. 由于 C 端波函数几率较大, 使得沿 C 端电离时的几率幅较大. 另外, 在特定的发射角范围 (如 $\theta = 30^\circ\text{--}90^\circ$) 还出现了次级峰值和极小值, 从分波的角度来看, 这源于 $l = 3$ 分波的形状共振 (将在后文详细讨论). 此外, 在约 35 eV 的光电子能量下, $\theta = 30^\circ$ 以及 $\theta = 90^\circ$ 的方向上出现了截面非常小的极小值点.

上述结果揭示了 CO 分子在平衡核间距下的光电离角度分布特征, 接下来考察分子核间距变化对该过程的影响. 图 2(a)—(e) 展现了在 6 组核间距 $R(1.05, 1.08, 1.11, 1.13, 1.15, 1.18 \text{ \AA})$ 下 CO 分子 $5\sigma \rightarrow k\sigma$ 通道的微分光电离截面, 图 2(f)—(j) 给出

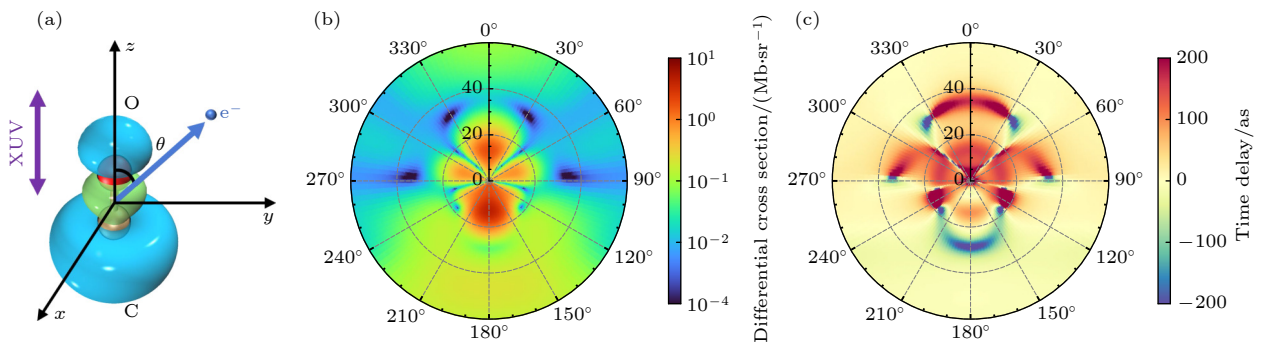


图 1 (a) CO 分子 5σ 轨道光电离示意图, 在偏振方向平行于分子轴的 XUV 光子作用下, 光电子 e^- 沿与分子轴 (z 轴) 夹角为 θ 的方向出射; 在平衡核间距 $R = 1.13 \text{ \AA}$ 下 $5\sigma \rightarrow k\sigma$ 通道的 (b) 微分光电离截面和 (c) 微分光电离时间延迟随 θ 和光电子能量的变化, 其中能量范围为 $1.5\text{--}60 \text{ eV}$

Fig. 1. (a) Schematic diagram of photoionization from the 5σ orbital of CO molecule; (b) differential photoionization cross section and corresponding (c) differential photoionization time delay for the $5\sigma \rightarrow k\sigma$ channel at the equilibrium internuclear distance $R = 1.13 \text{ \AA}$. The photoelectron energy ranges from 1.5 eV to 60 eV .

了相应的微分光电离时间延迟. 随着 R 的增加, 光电离截面的极小值点和极大值点对应的的光电子能量 E_e 向低能方向移动, 大部分极值点对应的发射角 θ 在不同的 R 下基本不变, 而对于 $E_e = 40$ eV, $\theta \approx 30^\circ$ 处的截面极小值点, 其随着 R 的增加向较小 θ 偏移. 由于光电离时间延迟的峰值与截面的极大值和极小值相联系, 其位置对 R 的依赖性与光电离截面相似. 在 $\theta \approx 40^\circ$, $E_e \approx 20$ eV 附近的截面极小值处, 光电离时间延迟在 $R = 1.05$ Å 变为 $R = 1.08$ Å 时由极大值变为了极小值, 这种现象与图 2(f)–(j) 中光电离时间延迟的极大值随 θ 增加变为极小值相似 (比如在 $\theta \approx 30^\circ$, $E_e \approx 35$ eV 以及 $\theta \approx 90^\circ$, $E_e \approx 35$ eV 附近), 此行为与偶极矩穿过零点的方式有关.

为了进一步分析不同核间距下特定发射方向上的光电离时间延迟行为, 图 3 展示了沿 O 端 ($\theta = 0^\circ$) 与 C 端 ($\theta = 180^\circ$) 方向上的光电离时间延迟随光电子能量的变化关系. 图 3(a) 和图 3(b) 分别呈现了 $R = 1.05$ – 1.18 Å 时沿 O 和 C 两端出射的光电离时间延迟在低能区域的能量依赖关系. 随着 E_e 的增加, O 端和 C 端的光电离时间延迟均迅速减小, 这归因于库仑势场的作用. 在低能区域, 库仑相移发生剧烈变化, 从而导致光电离时间延迟的快速变化. 此外, 光电离时间延迟的核间距依赖性在 O 端和 C 端呈现相反的趋势. 随着 R 的增加, O 端的光电离时间延迟增加, 而 C 端的光电离时间延迟则相应地减小. 这一现象可通过 CO 分子的

电荷分布进行解释. 由于 O 原子电负性较强, O 端的净电荷密度相对于 C 端较大, 从而短程排斥势较强, 使得 O 端的光电离时间延迟相较于 C 端更大. 而随着 R 的增加, 电子密度向 O 端偏移, 增强了 O 端的短程排斥势, 同时减弱了 C 端的短程排斥势, 从而使得 O 端光电离时间延迟增加, C 端的光电离时间延迟减小.

图 3(c) 和图 3(d) 分别展示了不同核间距下沿 O 端和 C 端出射的光电离时间延迟在形状共振区域的能量依赖关系. 随着 E_e 的增加, 光电离时间延迟在两端均出现峰值, 这种峰值的产生源于形状共振效应. 图 4(a) 展现了在平衡核间距 $R = 1.13$ Å 下的分波截面, 可以看出 $l = 3$ 时的截面较大且出现了峰值, 说明 $l = 3$ 分波出现了形状共振效应. $l = 3$ 的离心势场与分子势场叠加产生的有效势场具有势垒结构 (如图 5(c) 所示). 在该势垒结构中, 可形成准束缚态, 从而导致截面较大. 相应地, O 端和 C 端的截面也表现出峰值结构, 与之对应的光电离时间延迟同样呈现峰值, 如图 4(a) 和图 4(b) 所示. 这是因为准束缚态在势垒中具有较长的寿命, 使得光电离时间延迟显著增加. 随着核间距的增加, O 端和 C 端的峰值能量位置向低能移动, 且峰值处的光电离时间延迟增大.

为进一步理解 O 端和 C 端时间延迟在形状共振区域核间距依赖的微观机制, 对 $l = 3$ 分波的光电离特性进行了深入分析. 图 5(a)–(c) 分别展示了不同核间距下 $l = 3$ 分波的光电离截面、光电离

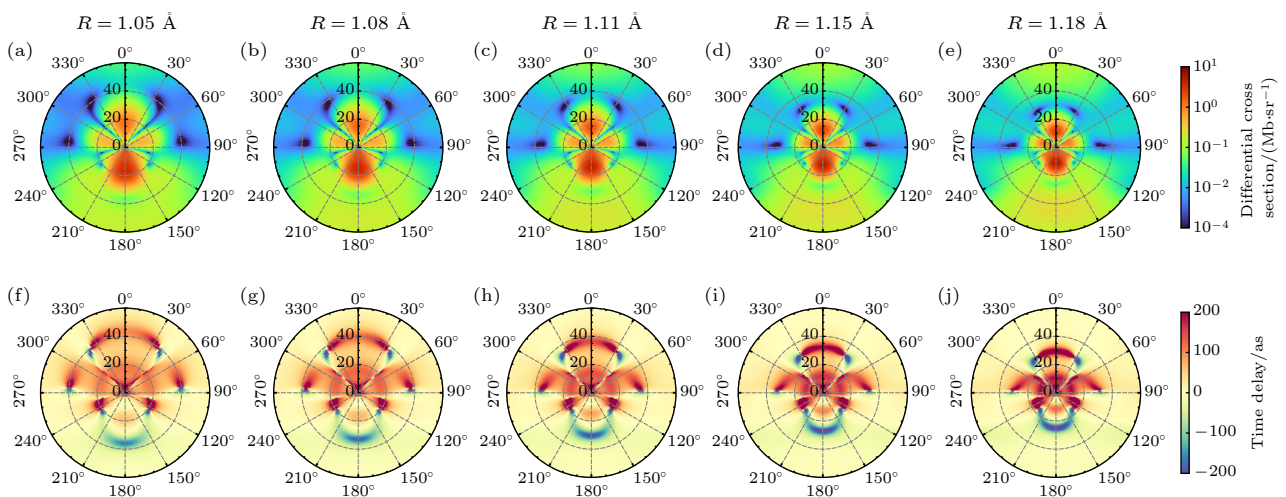


图 2 CO 分子 $5\sigma \rightarrow k\sigma$ 通道在不同核间距 R (1.05, 1.08, 1.11, 1.13, 1.15 和 1.18 Å) 下的微分光电离截面 (a)–(e) 与时间延迟 (f)–(j) 对发射角 θ 和光电子能量 E_e 的依赖

Fig. 2. Angle- and energy-resolved differential photoionization cross sections (a)–(e) and time-delay (f)–(j) maps of the $5\sigma \rightarrow k\sigma$ channel in CO at various internuclear distances $R = 1.05, 1.08, 1.11, 1.13, 1.15$, and 1.18 Å.

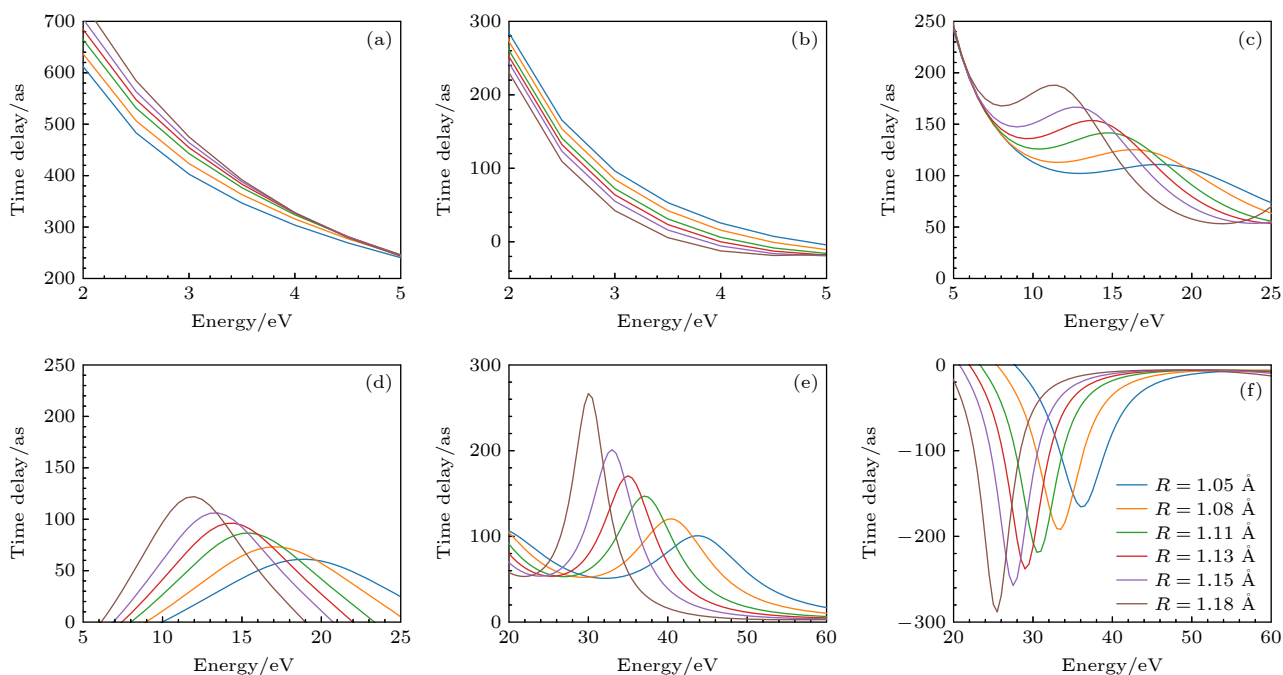


图3 在不同能量区间内, CO分子沿O端和C端出射方向的光电离时间延迟随光电子能量变化曲线,展示了多个核间距 ($R = 1.05\text{--}1.18\text{ Å}$)下的结果 (a), (c), (e) 分别对应低能区、形状共振能区、高能区,光电子沿O端出射的情况; (b), (d), (f) 相同能区,光电子沿C端出射的情况

Fig. 3. Photoionization time delays of the CO molecule for electron emission along the O and C ends in different energy intervals. Each subfigure shows the energy dependence of the time delay at various internuclear distances ($R = 1.05\text{--}1.18\text{ Å}$): (a), (c), (e) Correspond to low, shape resonance, and high energy ranges with emission along the O end; (b), (d), (f) for the same energy intervals with emission along the C end.

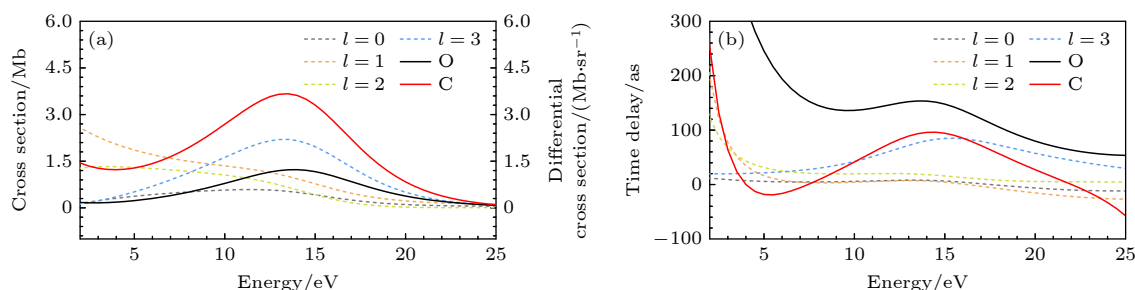


图4 在平衡核间距 $R = 1.13\text{ Å}$ 下, CO分子不同分波 ($l = 0\text{--}3$) 的 (a) 光电离截面和 (b) 光电离时间延迟随光电子能量的变化. 图 (a) 中红线和黑线分别表示为光电子沿C端和O端出射时的微分光电离截面; 图 (b) 中的红线和黑线分别表示光电子沿C端和O端出射时的光电离时间延迟

Fig. 4. Partial-wave (a) photoionization cross sections and (b) photoionization time delays for the CO molecule at the equilibrium internuclear distance ($R = 1.13\text{ Å}$), with orbital angular momentum quantum numbers $l = 0\text{--}3$, as functions of photoelectron energy. In panel (a), the red and black curves correspond to the differential cross sections for photoelectrons emitted along the C and O ends, respectively; in panel (b), the red and black curves correspond to the photoionization time delays for emission along the C and O ends, respectively.

时间延迟及静态交换关联模型势与离心势叠加形成的有效势^[30,36]. 随着 R 的增加, $l = 3$ 分波的截面峰值强度增强并向低能移动, 同时半高宽减小, 这定性反映了准束缚态寿命的增加. 相应的分波光电离时间延迟也表现出与截面类似的变化趋势, 这可通过图 5(c) 中势场随核间距的变化定性理解.

随着 R 的增加, 势场变宽, 准束缚态的能级向低能方向移动, 使得能量共振位置处的势垒宽度增加. 这导致准束缚态在势阱范围内的几率幅增大, 从而增大了 5σ 态与准束缚态的偶极跃迁矩阵元. 此外, 势垒宽度的增加延长了准束缚态的寿命, 进而导致光电离时间延迟的增加.

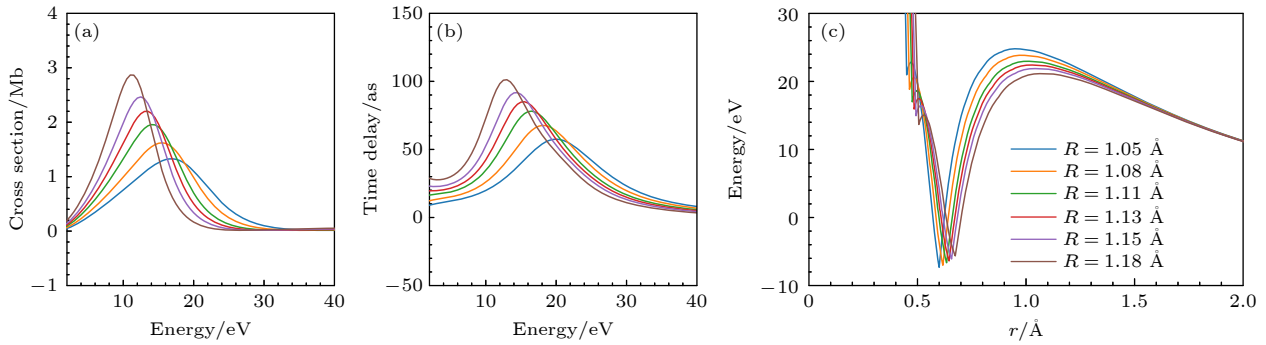


图5 不同核间距下 $l=3$ 分波的 (a) 光电离截面及 (b) 光电离时间延迟随光电子能量的变化; (c) 不同核间距下 $l=3$ 分波的静态交换关联模型势与离心势叠加形成的有效势随径向坐标 r 的变化

Fig. 5. (a) Photoionization cross section and (b) photoionization time delay of the $l=3$ partial wave as functions of photoelectron energy at different internuclear distances; (c) effective potentials composed of the static exchange-correlation model potential and the centrifugal potential for the $l=3$ partial wave, as functions of the radial coordinate r at different internuclear distances.

图 3(e) 和图 3(f) 展示了在不同核间距下, 沿 O 端和 C 端出射的光电离时间延迟在高能量区域的能量依赖关系。O 端的光电离时间延迟出现正峰值, 而 C 端则出现负峰值, 这些峰值的能量位置都出现在截面极小值能量处。随着 R 的增加, O 端的峰值增大且对应的能量位置下移; 而 C 端的峰值变小且能量位置同样下移。这一现象可以通过双中心干涉模型^[37–39]定性解释。O 端的偶极跃迁矩阵元可近似表示为

$$\tilde{d}_O \propto (1 + b_O e^{ikR}), \quad (10)$$

其中, $b_O = c_C/c_O$, c_C 和 c_O 分别是 C 和 O 两中心点源的振幅系数。相应的偶极矩对能量的依赖可在复平面上表示, 如图 6(a) 的绿色圆环所示。当偶极矩位于零点附近时, 偶极矩振幅的微小改变都会使其辐角发生剧烈变化, 在复平面上, 辐角随能量的变化率即为光电离时间延迟。由于 5σ 态在 C 端具有较大的几率振幅, 相应的系数 $b_O > 1$, 这导致了零点位于偶极矩圆环内, 因此辐角随能量的变化率将出现极大值, 进而使 O 端的光电离时间延迟为正峰值。对于 C 端的偶极跃迁矩阵元也可近似表示为

$$\tilde{d}_C \propto (1 + b_C e^{ikR}), \quad (11)$$

这里 $b_C = c_C/c_O < 1$, 使得零点在偶极矩圆环外部, 辐角随能量的变化将出现极小值, 使得 C 端的光电离时间延迟出现负峰值, 如图 6(b) 所示。随着 R 的增加, C 端的几率幅减小, 而 O 端的几率幅增大, 这使得 O 端和 C 端的偶极矩更接近零点, 从而导致了 O 和 C 两端正负峰值均增大。此外, 由于核间距的增加, 干涉极小值的能量位置下移, 从而给出了光电离时间延迟峰值能量下移的原因。

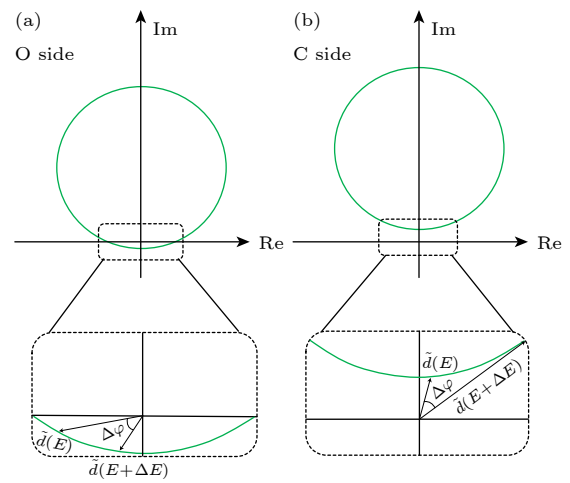


图6 双中心干涉模型下, 跃迁偶极矩在复平面上随能量变化的示意图 (a) O 端; (b) C 端

Fig. 6. Schematic diagrams of the evolution of the transition dipole moment in the complex plane as a function of energy in the two-center interference model: (a) O end; (b) C end.

4 总结与展望

本文研究了不同核间距下 CO 分子 $5\sigma \rightarrow k\sigma$ 通道的微分光电离截面和光电离时间延迟的能量和角度依赖。重点分析了沿 O 端和 C 端出射的光电离时间延迟的核间距依赖性。在低能区域, 本文从电荷分布的角度解释了光电离时间延迟的核间距依赖性。在形状共振能区, 基于分波分析的方法, 发现 $l=3$ 分波的形状共振效应是 O 端和 C 端的光电离延迟出现峰值的原因, 进一步分析表明分波势场的核间距依赖性决定了 O 端和 C 端光电离时间延迟峰值的变化。在高能量区域, 基于双中心干涉模型, 定性解释了 O 端的正峰值及 C 端的负峰

值的起源. 随核间距的变化, O 和 C 两点源的改变导致了 O 端和 C 端光电离延迟峰值大小和能量位置的核间距依赖性. 本研究为理解 CO 分子的光电离动力学提供了深入的物理图像, 并可为更复杂分子体系的光电子动力学研究提供参考.

感谢劳伦斯伯克利国家实验室 Robert Lucchese 教授提供的帮助.

附录

下面给出总电离时间延迟与分波电离时间延迟的关系即 (9) 式的具体推导过程. 首先, 对 (9) 式中第一个等号后面的分子进行化简:

$$\mathcal{N} \triangleq \frac{1}{4\pi} \iint \sigma(\Omega_{\hat{k}}, \Omega_{\hat{n}}) \tau(\Omega_{\hat{k}}, \Omega_{\hat{n}}) d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_{\hat{n}}. \quad (\text{A1})$$

将微分电离截面公式 (5) 以及微分电离时间延迟公式 (6) 代入 (A1) 式得:

$$\mathcal{N} = \frac{1}{4\pi} \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{c} \iint |I_{f,i}|^2 \frac{d}{d\omega} \arg[I_{f,i}] d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_{\hat{n}}. \quad (\text{A2})$$

由于 $\arg[I_{f,i}] = \text{Im}[\ln I_{f,i}]$, 可得:

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \frac{1}{4\pi} \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{c} \iint |I_{f,i}|^2 \frac{d}{d\omega} \text{Im}[\ln I_{f,i}] d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_{\hat{n}} \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{c} \iint \text{Im} \left[|I_{f,i}|^2 \frac{1}{I_{f,i}} \frac{dI_{f,i}}{d\omega} \right] d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_{\hat{n}} \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{c} \iint \text{Im} \left[I_{f,i}^* \frac{dI_{f,i}}{d\omega} \right] d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_{\hat{n}}. \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

将 (4) 式代入 (A3) 式, 并利用球谐函数的正交归一性消去不同分波间的干涉项, 可进一步简化:

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \frac{1}{4\pi} \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{c} \frac{4\pi}{3} \sum_{lm\mu l'\mu'} \int \int \text{Im} \left[I_{lm\mu}^* Y_{lm}(\Omega_{\hat{k}}) Y_{1\mu}(\Omega_{\hat{n}}) \right. \\ &\quad \times \left. \frac{dI_{l'\mu'}}{d\omega} Y_{l'\mu'}(\Omega_{\hat{k}}) Y_{1\mu'}^*(\Omega_{\hat{n}}) \right] d\Omega_{\hat{k}} d\Omega_{\hat{n}} \\ &= \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{3c} \sum_{lm\mu l'\mu'} \text{Im} \left[I_{lm\mu}^* \frac{dI_{l'\mu'}}{d\omega} \int Y_{lm}^*(\Omega_{\hat{k}}) Y_{l'\mu'}(\Omega_{\hat{k}}) d\Omega_{\hat{k}} \right. \\ &\quad \times \left. \int Y_{1\mu}(\Omega_{\hat{n}}) Y_{1\mu'}^*(\Omega_{\hat{n}}) d\Omega_{\hat{n}} \right] \\ &= \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{3c} \sum_{lm\mu l'\mu'} \text{Im} \left[I_{lm\mu}^* \frac{dI_{l'\mu'}}{d\omega} \int Y_{lm}^*(\Omega_{\hat{k}}) Y_{l'\mu'}(\Omega_{\hat{k}}) d\Omega_{\hat{k}} \right. \\ &\quad \times \left. \int Y_{1\mu}(\Omega_{\hat{n}}) Y_{1\mu'}^*(\Omega_{\hat{n}}) d\Omega_{\hat{n}} \right] \\ &= \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{3c} \sum_{lm\mu l'\mu'} \text{Im} \left[I_{lm\mu}^* \frac{dI_{l'\mu'}}{d\omega} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \delta_{\mu,\mu'} \right] \\ &= \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{3c} \sum_{lm\mu} \text{Im} \left[I_{lm\mu}^* \frac{dI_{lm\mu}}{d\omega} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

进一步推导可得:

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{3c} \sum_{lm\mu} \text{Im} \left[|I_{lm\mu}|^2 \frac{1}{I_{lm\mu}} \frac{dI_{lm\mu}}{d\omega} \right] \\ &= \sum_{lm\mu} \frac{4\pi^2 E_{\text{ph}}}{3c} |I_{lm\mu}|^2 \frac{d}{d\omega} \arg[I_{lm\mu}] \\ &= \sum_{lm\mu} \sigma_{lm\mu} \frac{d}{d\omega} \arg[I_{lm\mu}]. \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

将 (A5) 式代入 (9) 式中, 即可得到总电离时间延迟为分波延迟之和:

$$\tau_{\text{total}} = \sum_{lm\mu} \frac{\sigma_{lm\mu}}{\sigma_{\text{total}}} \frac{d}{d\omega} \arg[I_{lm\mu}] = \sum_{lm\mu} \tau_{lm\mu}. \quad (\text{A6})$$

参考文献

- [1] Wigner E P 1955 *Phys. Rev.* **98** 145
- [2] Smith F T 1960 *Phys. Rev.* **119** 2098
- [3] Hargrove L E, Fork R L, Pollack M A 1964 *Appl. Phys. Lett.* **5** 4
- [4] Fork R, Greene B, Shank C 1981 *Conference on Lasers and Electro-Optics* (Washington, D.C.: Optica Publishing Group) pWL1
- [5] Strickland D, Mourou G 1985 *Opt. Commun.* **56** 219
- [6] Paul P M, Toma E S, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou P, Muller H G, Agostini P 2001 *Science* **292** 1689
- [7] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, Reider G A, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, Heinzmann U, Drescher M, Krausz F 2001 *Nature* **414** 509
- [8] Wang X W, Xiao F, Wang J C, Wang L, Zhang B, Liu J L, Zhao J, Zhao Z X 2024 *Ultrafast Sci.* **4** 0080
- [9] Itatani J, Quéré F, Yudin G L, Ivanov M Y, Krausz F, Corkum P B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 173903
- [10] Muller H G 2002 *Appl. Phys. B* **74** s17
- [11] Schultze M, Fieß M, Karpowicz N, Gagnon J, Korbman M, Hofstetter M, Neppl S, Cavalieri A L, Komminos Y, Mercouris T, Nicolaides C A, Pazourek R, Nagele S, Feist J, Burgdörfer J, Azzeer A M, Ernstorfer R, Kienberger R, Kleineberg U, Goulielmakis E, Krausz F, Yakovlev V S 2010 *Science* **328** 1658
- [12] Pazourek R, Nagele S, Burgdörfer J 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 765
- [13] Kheifets A S 2023 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **56** 022001
- [14] Magrakvelidze M, Madjet M E A, Chakraborty H S 2016 *Phys. Rev. A* **94** 013429
- [15] Alexandridi C, Platzer D, Barreau L, Busto D, Zhong S Y, Turconi M, Neoričić L, Laurell H, Arnold C L, Borot A, Hergott J F, Tcherbakoff O, Lejman M, Gisselbrecht M, Lindroth E, L' Huillier A, Dahlström J M, Salières P 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** L012012
- [16] Zhong S Y, Vinbladh J, Busto D, Squibb R J, Isinger M, Neoričić L, Laurell H, Weissenbilder R, Arnold C L, Feifel R, Dahlström J M, Wendin G, Gisselbrecht M, Lindroth E, L' Huillier A 2020 *Nat. Commun.* **11** 5042
- [17] Ossianer M, Siegrist F, Shirvanyan V, Pazourek R, Sommer A, Latka T, Guggenmos A, Nagele S, Feist J, Burgdörfer J, Kienberger R, Schultze M 2017 *Nat. Phys.* **13** 280
- [18] Cirelli C, Marante C, Heuser S, Petersson C L M, Galán ff J, Argenti L, Zhong S Y, Busto D, Isinger M, Nandi S, Maclot S, Rading L, Johnsson P, Gisselbrecht M, Lucchini M, Gallmann L, Dahlström J M, Lindroth E, L' Huillier A,

- Martín F, Keller U 2018 *Nat. Commun.* **9** 955
- [19] Holzmeier F, Joseph J, Houver J C, Lebech M, Döwek D, Lucchese R R 2021 *Nat. Commun.* **12** 7343
- [20] Huppert M, Jordan I, Baykusheva D, Von Conta A, Wörner H J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 093001
- [21] Gong X C, Jiang W Y, Tong J H, Qiang J J, Lu P F, Ni H C, Lucchese R, Ueda K, Wu J 2022 *Phys. Rev. X* **12** 011002
- [22] Nandi S, Plésiat É, Zhong S Y, et al. 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba7762
- [23] Gong X C, Plésiat É, Palacios A, Heck S, Martín F, Wörner H J 2023 *Nat. Commun.* **14** 4402
- [24] Desrier A, Berkane M, Lévêque C, Taïeb R, Caillat J 2024 *Phys. Rev. A* **109** 053106
- [25] Werner H, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M 2012 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2** 242
- [26] Werner H J, Knowles P J, Manby F R, Black J A, Doll K, Heßelmann A, Kats D, Köhn A, Korona T, Kreplin D A, Ma Q L, Miller T F, Mitrushchenkov A, Peterson K A, Polyak I, Rauhut G, Sibaev M 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 144107
- [27] Werner H J, Knowles P J, Celani P, Györfly W, Hesselmann A, Kats D, Knizia G, Köhn A, Korona T, Kreplin D, Lindh R, Ma Q L, Manby F R, Mitrushenkov A, Rauhut G, Schütz M, Shamasundar K R, Adler T B, Amos R D, Bennie S J, Bernhardsson A, Berning A, Black J A, Bygrave P J, Cimiraglia R, Cooper D L, Coughtrie D, Deegan M J O, Dobbyn A J, Doll K, Dornbach M, Eckert F, Erfort S, Goll E, Hampel C, Hetzer G, Hill J G, Hodges M, Hrenar T, Jansen G, Köppl C, Kollmar C, Lee S J R, Liu Y, Lloyd A W, Mata R A, May A J, Mussard B, McNicholas S J, Meyer W, Miller III T F, Mura M E, Nicklass A, O'Neill D P, Palmieri P, Peng D, Peterson K A, Pflüger K, Pitzer R, Polyak I, Reiher M, Richardson J O, Robinson J B, Schröder B, Schwilk M, Shiozaki T, Sibaev M, Stoll H, Stone A J, Tarroni R, Thorsteinsson T, Toulouse J, Wang M, Welborn M, Ziegler B, see 2021 <https://www.molpro.net>
- [28] Lucchese R R, Takatsuka K, McKoy V 1986 *Phys. Rep.* **131** 147
- [29] Gianturco F A, Lucchese R R, Sanna N 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 6464
- [30] Natalense A P P, Lucchese R R 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 5344
- [31] Baykusheva D, Wörner H J 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 124306
- [32] Gong X C, Heck S, Jelovina D, Perry C, Zinchenko K, Lucchese R, Wörner H J 2022 *Nature* **609** 507
- [33] Biswas S, Förg B, Ortmann L, Schötz J, Schweinberger W, Zimmermann T, Pi L W, Baykusheva D, Masood H A, Lontos I, Kamal A M, Kling N G, Alharbi A F, Alharbi M, Azzeer A M, Hartmann G, Wörner H J, Landsman A S, Kling M F 2020 *Nat. Phys.* **16** 778
- [34] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [35] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graph.* **14** 33
- [36] Lucchese R R, Gianturco F 1996 *Int. Rev. Phys. Chem.* **15** 429
- [37] Cohen H D, Fano U 1966 *Phys. Rev.* **150** 30
- [38] Ueda K, Liu X J, Prümper G, Lischke T, Tanaka T, Hoshino M, Tanaka H, Minkov I, Kimberg V, Gel' mukhanov F 2006 *Chem. Phys.* **329** 329
- [39] Liao Y J, Zhou Y M, Pi L W, Ke Q H, Liang J T, Zhao Y, Li M, Lu P X 2021 *Phys. Rev. A* **104** 013110

Internuclear-distance dependence of photoionization time delay in CO molecules^{*}

BAI Guangru¹⁾ REN Zhongxue¹⁾ ZHANG Bin¹⁾ YANG Yan³⁾ LANG Yue¹⁾
LIU Jinlei¹⁾ ZHAO Jing¹⁾ ZHAO Zengxiu^{1)2)†}

¹⁾ (*College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

²⁾ (*Hunan Key Laboratory of Extreme Matter and Applications, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

³⁾ (*School of Physics and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China*)

(Received 9 September 2025; revised manuscript received 13 October 2025)

Abstract

Photoionization time delay in atoms and molecules is a fundamental phenomenon in attosecond physics, encoding essential information about electronic structure and dynamics. Compared with atoms, molecules exhibit anisotropic potentials and additional nuclear degrees of freedom, which renders the explanation of molecular photoionization time delays more complicated but also more informative. In this work, we investigate the dependence of the photoionization time delay on the internuclear distance in the $5\sigma \rightarrow k\sigma$ ionization channel of carbon monoxide (CO) molecules. The molecular ground state is obtained using the Hartree-Fock method, and the photoionization process is treated within quantum scattering theory based on the iterative Schwinger variational principle of the Lippmann-Schwinger equation. Numerical calculations are performed with the ePolyScat program to obtain molecular-frame differential photoionization cross sections and time delays at various internuclear distances. Our results show that the extrema of the photoionization time delay occur near the peaks and dips of the differential cross section and shift toward lower energies as the internuclear distance R increases. At low energies, the time delay at the O end increases with R , while it decreases at the C end. This behavior is attributed to the asymmetric charge distribution and the resulting short-range potential difference between the two atomic sites. Around the shape-resonance energy region, both cross section and time delay display pronounced peaks associated with an $l = 3$ quasi-bound state. As R increases, the effective potential barrier broadens, the quasi-bound state energy moves toward lower values, and its lifetime becomes longer, leading to enhanced resonance amplitude and increased time delay. In the high-energy region, opposite-sign peaks of time delay are found along the O and C directions, corresponding to minima in the cross section. These features are well explained by a two-center interference model, where increasing R shifts the interference minima and the associated time-delay peaks toward lower energies. This study provides deeper insights into the photoionization dynamics of CO molecules, explains the role of nuclear motion, and provides valuable references for studying the photoelectron dynamics of more complex molecular systems.

Keywords: attosecond physics, photoionization time delay, internuclear-distance dependence

DOI: [10.7498/aps.75.20251234](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251234)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251234](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251234)

^{*} Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12234020), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474281, 12274461), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12304306), and the Graduate Innovation Program of the National University of Defense Technology (Grant No. XJJC2024052).

[†] Corresponding author. E-mail: zhaozengxiu@nudt.edu.cn



CO分子光电离时间延迟的核间距依赖性

白光如 任仲雪 张斌 杨艳 郎跃 刘金磊 赵晶 赵增秀

Internuclear-distance dependence of photoionization time delay in CO molecules

BAI Guangru REN Zhongxue ZHANG Bin YANG Yan LANG Yue LIU Jinlei ZHAO Jing ZHAO Zengxiu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010303 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251234

CSTR: 32037.14.aps.75.20251234

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251234>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

强场多光子跃迁干涉方法探测原子分子电离时间延迟

Detection of ionization time-delay in atoms and molecules by strong-field multiphoton transition interferometry

物理学报. 2025, 74(15): 153301 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250647>

阿秒符合干涉仪与原子分子及团簇体系阿秒光电子电离延迟测量

Attosecond coincidence interferometer and measurement of attosecond photoelectron ionization time delay in atomic, molecular and cluster systems

物理学报. 2025, 74(24): 243202 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251166>

时间延迟双色飞秒激光中的解离动力学研究

Dissociation dynamic study of in time-delayed two-color femtosecond lasers

物理学报. 2024, 73(24): 248201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241283>

时间延迟对细胞周期动力学的影响

Influence of time delay on dynamics of cell cycle

物理学报. 2021, 70(20): 208701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210323>

拉伸到大核间距的分子离子谐波辐射谱上复杂干涉结构的物理起源

Physical origins of complex interference structures in harmonic emission from molecular ions stretched to large internuclear distances

物理学报. 2023, 72(8): 083101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222410>

半经典响应时间理论在强场分子电离中的应用

Applications of semiclassical response time theory in strong-field molecular ionization

物理学报. 2025, 74(15): 153303 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250459>