



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
BABEŞ-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITÄT
TRADITIO ET EXCELLENTIA

Laser Induced Photoelectron Holography in Diatomic Molecules

*Holografia cu fotoelectroni indusă de laseri
pentru molecule diatomice*

REZUMATUL
Tezei de Doctorat

GELLÉRT ZSOLT KISS

CONDUCĂTOR ŞTIINŢIFIC
PROFESSOR DR. LADISLAU NAGY

UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI, FACULTATEA DE FIZICĂ
CLUJ-NAPOCA, ROMÂNIA
2019

GELLÉRT ZSOLT KISS

**Laser Induced Photoelectron Holography in
Diatomic Molecules**

*Holografia cu fotoelectroni indusă de laseri
pentru molecule diatomice*

REZUMATUL

Tezei de Doctorat

prezentat în cadrul Facultății de Fizică,
Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, România

2019

Abstract

Tehnologia și fizica laserelor a devenit în ultimii ani un domeniu cu dezvoltare intensă. Prin realizările remarcabile și de mare importanță în cadrul producerii impulsurilor laser ultracurte și de mare intensități, au fost deschise orizonturi noi oamenilor de știință în cadrul investigării fenomenelor fizicii ultrarapide ce au loc pe scara atomică, și în domeniul manipulării materiei pe scara submicroscopică. Paralel cu dezvoltările impresionante din laboratoarele de specialitate, procese noi apărute și nu complet înțelese ale fizicii cuantice trebuiau explicate prin elaborarea unor lucrări teoretice aprofundate. Această teză are ca obiectiv livrarea unor cunoștințe noi și utile pentru domeniul larg al interacțiunii dintre câmpuri laser și materie, prin investigarea fenomenelor ultrarapide induse în sisteme atomice de câmpuri de radiații XUV ultracurte, folosind calculări de tip *ab-initio*.

În prima parte a prezentei lucrări teoria legată de interacțiunea laser-materie este detaliată în cadrul aproximației un singur electron activ (*single active electron*), aceasta este urmată apoi de prezentările diferitelor metode teoretice comparând rezultatele obținute prin implementarea numerică ale acestora pentru atomul de hidrogen.

În partea principală a tezei este prezentată în prima etapă dezvoltarea și implementarea a unei metode numerice având la baza ei rezolvarea directă a ecuației lui Schrödinger dependentă de timp pentru molecule diatomice; apoi aplicația acesteia în cazul moleculei H_2^+ pentru investigarea dinamicii de electroni și holografia cu fotoelectroni (*photoelectron holography*) induse de impulsuri laser ultracurte și intense.

În final sunt prezentate rezultatele și concluziile referitoare la influența intensității câmpului extern și a valorii distanței internucleare - prin valoarea și profilul potențialului de legătură - asupra imaginii spectrului fotoelectronic (*photoelectron spectra*) și a caracteristicilor de interferență formate de pachete de unde electronice (*electron wave packets*) ce apar în imaginile holografice în sistemul molecular țintă.

Cuvinte cheie

Câmpuri laser intense și ultracurte

Molecule diatomice

Ecuția lui Schrödinger dependentă de timp

[Time-Dependent Schrödinger Equation (TDSE)]

Approximația SAE (singur electron activ)

Dinamica pachetelor de undă ale electronilor indusă de câmpuri laser

[Laser induced electron wave packet (EWP) dynamics]

Holografie Fotoelectronică

[Photoelectron Holography (PEH)]

Cuprinsul tezei

1	Introducere în tehnologia laserilor	6
2	Interacțiunea dintre laser și materie	11
2.1	Principiile fizice ale funcționării laserelor	11
2.2	Ecuatiile lui Maxwell pentru descrierea câmpurilor laser	16
2.3	Particulă încărcată electric în câmpuri laser	19
3	Procese induse laser în atomi și molecule	24
3.1	Procese de excitare și de ionizare	24
3.2	Generarea armonicilor înalte [<i>High Harmonic Generation</i> (HHG)]	30
4	Holografie cu fotoelectoni	33
5	Metode teoretice pentru investigarea dinamicii electroniilor induse laser	38
5.1	Abordări semi-clasice: metode de aproximații de câmp intens	38
5.1.1	Teorie și rezultate: metoda SFA+ pentru calculări HHG	40
5.2	Metode pentru rezolvarea ecuației lui Schrödinger dependentă de timp (TDSE)	44
5.2.1	Reprezentarea funcției de undă	44
5.2.2	Algoritme pentru propagarea temporală a funcției de undă	50
5.2.3	Rezolvarea directă a TDSE (în spațiul momentelor cinetice)	53
5.2.4	Rezolvarea iterativă a TDSE (în spațiul momentelor cinetice)	54
5.2.5	Compararea metodelor TDSE implementate	57
6	TDSE pentru molecule diatomice	61
6.1	Hamiltonianul	61
6.1.1	Hamiltonianul independent de timp	61
6.1.2	Interacțiunea cu câmpul laser	62
6.2	Sisteme de coordonate pentru interacțiunea laser-moleculă	63
6.3	TDSE în sistemul coordonatelor sferice prolate	64
6.4	TDSE pe rețele numerice FE-DVR	66
6.4.1	Aplicarea formalismului de matrice	68
6.4.2	Simetrizarea matricei Hamiltonian	70

6.5	Propagarea temporală a funcției de undă	74
6.6	Calcularea cantităților fizice	77
6.6.1	Norma funcției de undă	77
6.6.2	Probabilitatea de ocupare a stărilor de legătură electronice	78
6.6.3	Poziția așteptată a electronului ejectat	79
6.6.4	Calcularea spectrului fotoelectronic	80
6.7	O posibilă extensie a metodei: introducerea mișcării nucleare	83
7	Molecula H_2^+ în câmpuri XUV ultracurte	85
7.1	Numerical details	85
7.2	Stările și energiile de legătură electronice ale moleculei H_2^+	86
7.2.1	Identificarea simetriei a stărilor de legătură	87
7.2.2	Convergența energiilor și funcțiilor de undă ale stărilor de legătură	89
7.3	Dinamica electronică indusă de câmpuri XUV - Fotoexcitarea moleculei H_2^+	94
7.4	Cartografierea holografică (Holographic Mapping) a moleculei H_2^+	100
7.4.1	Obținerea spectrelor de fotoelectroni convergente	102
7.4.2	Efectul potențialului molecular asupra imaginii holografice	111
7.4.3	Spectrul de fotoelectroni în funcția de intensitatea câmpului laser	118
8	Concluzii și perspective	121
	Mulțumiri/Acknowledgements	125
	Lista de publicații	127
	Appendix I: unități atomice	130
	Appendix II: transformări de coordonate	131
	Bibliografie	139

Cuprins

1	Introducere	7
1.1	Holografie cu fotoelectroni	9
2	Teorie	13
2.1	Metode teoretice pentru investigarea dinamicii electronilor induse laser	13
2.2	Abordarea prezentă: TDSE pentru molecule diatomice	17
3	Rezultate și discuții	23
3.1	Funcții de undă și energii convergente ale stărilor legate ale moleculei H_2^+	23
3.2	Dinamica electronică indusă de câmpuri XUV: Fotoexcitarea moleculei H_2^+	24
3.3	Ionizarea moleculei H_2^+ : Obținerea spectrelor de fotoelectroni convergente	26
3.4	Efectul intensității câmpului laser asupra imaginii holografice de fotoelectroni	30
3.5	Efectul potențialului molecular asupra hologramei de fotoelectroni	32
4	Concluzii	37
	Lista de lucrări	40
	Lista de abrevieri	43
	Bibliografie selectivă	47

1. Introducere

În ultimele decenii știința a laserilor a devenit cel mai promițător instrument pentru investigarea detaliată a fenomenelor ultrarapide pe scară atomică, și pentru manipularea materiei prin concentrații mari de energii. Tehnica amplificării luminii prin emisia stimulată a radiației (de unde provine și termenul acronimul - laser [1]: **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation [2]) cu care se pot produce raze de lumină coerente și monocromatice, a fost implementată experimental prima dată în 1960 [3], iar începând de atunci laserul a devenit un instrument larg folosit într-o sumedenie de aplicații din viața de zi cu zi. Aceste aplicații includ utilizări industriale (ex. procesarea materiei); comerciale: în domeniul tehnologiilor de comunicare sau al informaticii (transfer de dată prin fibre optice, stocarea datelor pe discuri optice etc.); în dezvoltarea echipamentelor militare (ghidarea proiectilelor/rachetelor); ori utilizări în domeniul medicinei (ex. intervenții chirurgicale cu laseri[4–10]).

În urma progresului continuu în tehnologia laser au fost realizate raze de lumină coerente având puteri din ce în ce mai mari și duratele impulsurilor laser din ce în ce mai scurte. Acest progres a deschis perspective noi în domeniile științelor fundamentale [11, 12], unde fuziunea nucleară cu laser [13], sau sintetizarea asistată-laser a unor molecule noi farmaceutice [14] sunt dorite de a fi obținute cu o eficiență ridicată. Posibilitatea producerii fasciculelor laser de mari intensități a început în anul 1985, când metoda *chirped pulse amplification* (CPA) a fost inventată de Donna Strickland și Gérard Mourou¹, tehnica care este utilizată de atunci în laboratoarele de pe glob pentru amplificarea impulsurilor ultracurte ($< 10 \text{ fs} = 10^{-34} \text{ s}$) având intensități mai mari de 10^{15} W/cm^2 . Mai mult decât atât, prin implementarea instalației Extreme Light Infrastructure (ELI), bazată până în prezent pe trei piloni diferiți: ELI-Beamlines Prague (Republica Cehă), ELI Attosecond Light Pulse Source (ELI-ALPS) Szeged (Ungaria), și ELI Nuclear Physics (ELI-NP) Măgurele (România) [15], noi orizonturi ale științei fundamentale au devenit accesibile pentru comunitatea științifică, și unde ambiția de a exploata fenomene noi apărute în condiții extreme a început să devină o rutină zilnică. Prin dezvoltarea noilor tehnici prin care se pot realiza focusarea impulsurilor laser cu intensități mari pe sisteme atomice, și prin posibilitatea de a opera cu durate de timp la scară ultracurtă, fenomene noi și anterior nu complet înțelese pot fi induse și investigate sub scara nanoscopică. Cel mai bine cunoscut și înțeles fenomen care apare în urma interacțiunii dintre o undă electromagnetică (EM) incidentă și materie este efectul fotoelectric, când sistemul țintă este ionizat prin emiterea unui electron legat. Acest efect și observațiile premergătoare conform cărora independent de intensitatea câmpului un fascicol de lumină poate ejecta electroni și la intensități joase, au fost explicate de către Albert Einstein în 1905 [18], când acesta a propus ca lumina poate fi considerată ca fiind un ansamblu de fotoni, fiecare având

¹Donna Strickland și Gérard Mourou au obținut premiul Nobel în Fizică pe data de 2 octombrie 2018 pentru dezvoltarea metodei CPA

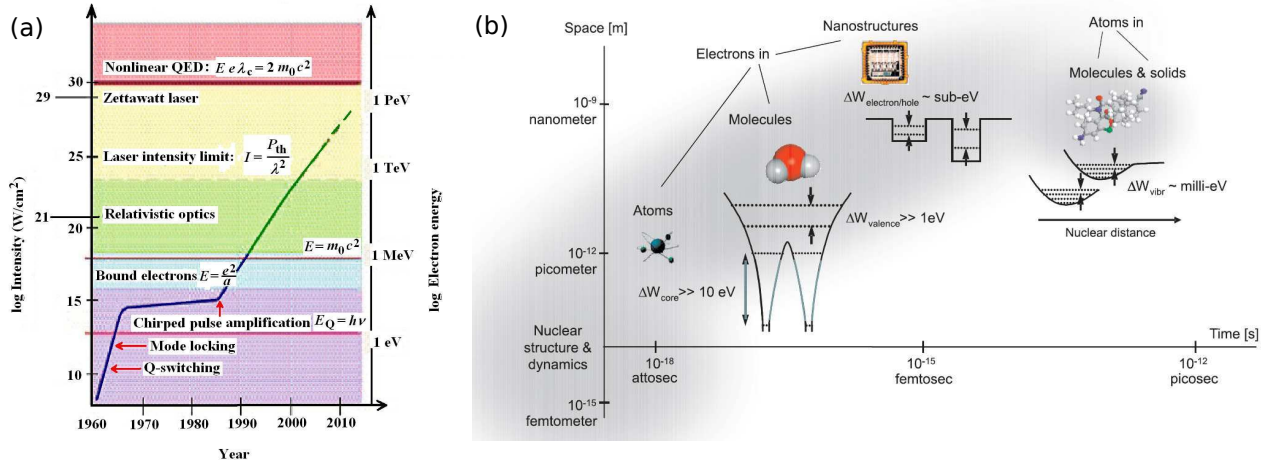


Fig. 1.1: (a) Progresul în tehnologia laserului: progresul intensităților obținute experimental. Curba continuă în crește în continuă are două pante semnificative: prima începând în anul 1960 (invenția laserului), iar a doua în (invenția tehnicii de *chirped pulse amplification*, CPA). Figura adaptată din Mourou and Yanovsky (2004) c 2004 OSA [16]. (b) Scale de timp și mărimi caracteristice în dinamica pe scară atomică și moleculară [17].

o energie $\varepsilon_\nu = h\nu$ bine definită (unde ν este frecvența, iar $h \simeq 6.626 \times 10^{-34}$ Js constanta lui Planck [19]). Conform imaginii cele mai simpliste în timpul procesului de fotoemisie un electron legat (având energia legată $\varepsilon_b < 0$) absoarbe un singur foton din câmpul EM și în urma acestui proces este emis cu energia cinetică $\varepsilon_k = h\nu - I_p$, unde $I_p = |\varepsilon_b|$ reprezintă potențialul de ionizare, iar k este impulsul final al electronului. În cazuri particulare, când energia fotonului absorbit este mai mică decât I_p , dar egală cu diferența de energie între două stări legate $h\nu = \varepsilon_{b'} - \varepsilon_b$, procesul numit *fotoexcitare* are loc, în parcursul căruia electronul este transportat de către energia de pompare de pe un nivel de energie joasă ($|\varphi_b\rangle$) pe o stare ($|\varphi_{b'}\rangle$) cu energia mai ridicată.

Mai mult decât atât, a fost ulterior observat faptul că pentru intensități mari de radiații ($> 10^{10}$ W/cm²) pe lângă procesul de ionizare cu un singur foton [*single photon ionization* (SI)] alte mecanisme pot apărea în funcție de parametri ai impulsului cum ar fi: ionizarea multifotonică [*multi-photon ionization* (MPI)], ionizare peste prag [*above-threshold ionization* (ATI)], ionizare prin tunelare [*tunneling ionization* (TI)], sau ionizare peste barieră [*over-the-barrier ionization* (OBI)] (Fig. 1.2). Pentru a identifica mecanismele dominante care apar în urma interacțiunii dintre un impuls laser și un sistem atomic, Keldysh a introdus parametrul $\gamma = \sqrt{I_p/2U_p} \sim E_0^{-1} \lambda^{-1} I_p^{1/2}$, unde $U_p = e^2 E_0^2 / \sqrt{4m_e \omega^2}$ reprezintă energia ponderomotivă a electronului. Când $\gamma \gg 1$, U_p are valori mici comparativ cu energia de ionizare (I_p), ceea ce înseamnă că potențialul de legătură coulombian nu devine deformată de câmpul EM. În acest caz, fotoemisie este rezultatul proceselor de absorbție a unui singur sau a mai multor fotoni (MPI, ATI). În limita cealaltă, $\gamma \ll 1$ amplitudinea câmpului E_0 sau lungimea de undă a radiației λ (\sim unde IR) au valori mai mari. În primul caz bariera de potențial se deformează: cum E_0 crește, implicit scade înălțimea barierei, ceea ce favorizează efectul de tunelare. În al doilea caz când λ devine mai lungă, perioada oscilației a câmpului $T = \lambda/c$ crește, însemnând că electronul va avea la dispoziție o durată de timp mai mare încât să favorizeze ionizarea

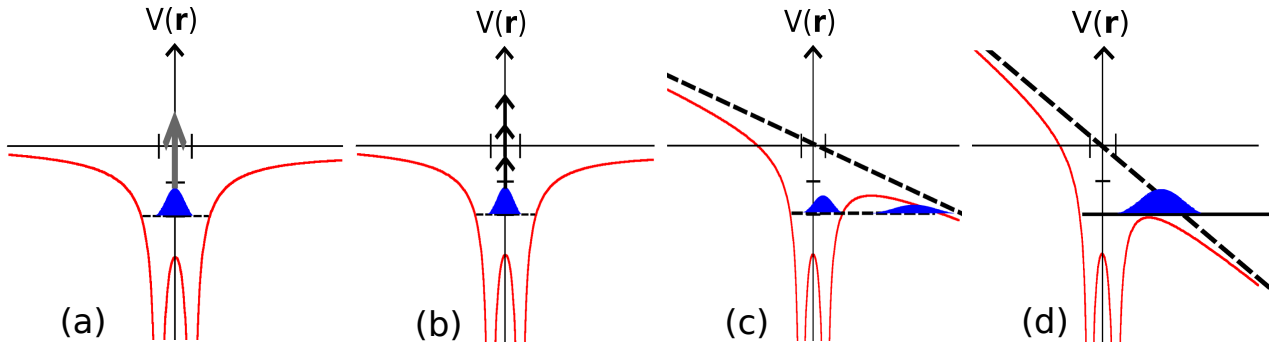


Fig. 1.2: Mecanisme de ionizare: (a) cu un singur foton; (b) cu mai mulți fotoni/ peste prag; (c) de tunelare; (d) deasupra barierei de potențial. Curba roșie ilustrează profilul 1D al potențialului coulombian al moleculei diatomice H_2^+ , acesta devine deformat [cazurile (c) și (d)] de energia de interacție $U_{\text{int}}(t) = \vec{r} \cdot \vec{E}(t)$ (linia discontinuă), unde \vec{r} este poziția electronului, iar $\vec{E}(t)$ componentul electric al impulsului laser.

prin tunelare sub bariera de potențial [20]. Tranziția ($\gamma \approx 1$) dintre cele două regime (regimul multifotonic și regimul adiabatic de tunelare) nu este una abruptă, ci descrescând valoarea γ spre 1, peakurile ATI detectabile în spectrele electronilor încep să dispară gradual, iar din cele din urmă - când parametrul Keldysh atinge valori sub 1 - acestea dispar în totalitate. În alte scenarii, electronul ejectat poate fi condus înapoi în vecinătatea ionului de către câmpul de radiație, unde poate fi reabsorbit de ion [procesul *High Harmonic Generation* (HHG)], sau unde poate să sufere o împrăștiere elastică sau inelastică. Primul scenariu se bucură de un mare interes în cadrul domeniului de atto-știință (attoscience), adică în producția impulsurilor XUV ultrascurte (as) și de energii mari [21].

1.1 Holografie cu fotoelectroni

În scenariile de împrăștiere, pachetul de undă electronică [*electron wave packet*, (EWP)] poate fi difractat de către ionul părinte [*laser-induced electron diffraction* (LIED)] [22], iar prin analiza imaginii de difracție care apare în spectrul de fotoelectroni [photoelectron spectra (PES)] se pot obține - folosind proceduri laborioase - informații structurale legate de sistemul țintă.

Pe lângă acesta, studiile recente [23–25] au sugerat faptul că structurile radiale care se pot distinge foarte ușor în PES (însemnând o obținere relativ mai ușoară a informațiilor structurale decât în cazul LIED) apar în urma unui proces alternativ, în care două pachete de unde electronice diferite care parcurg drumuri diferite interferează: primul EWP care se împrăștie pe ion, iar celălalt care omite ionul părinte, adică acel EWP de referință care este asociat cu un impuls (transversal) relativ mare (Fig. 1.3). În mod similar cu holografia tradițională, unde două unde EM coerente sunt prezente, în acest nou scenariu de dinamica EWP indusă laser, o undă care se împrăștie interferează cu cealaltă undă directă, iar din acest motiv procesul în sine poate fi considerat ca fiind *holografia fotoelectronică* [*photoelectron holography* (PEH)] a sistemul țintă. Prezența acestor două unde diferite - care parcurg drumuri diferite - rezultă o diferență între fazele acumulate de acestea și care pot fi detectate în spectrele măsurate (în

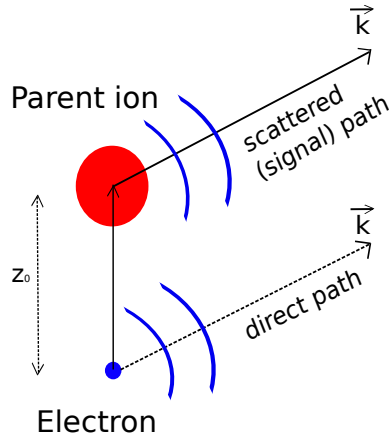


Fig. 1.3: Imaginea schematică a traiectoriilor de electroni: traiectoria de semnal (sus) și cea de referință (jos). Parametrul z_0 ilustrează distanța maximă la care electronul semnal a ajuns înainte de fi întors de câmpul laser.

distribuția impulsurilor ale electronilor ejectați), și care ne pot livra informații relevante despre structura internă a sistemelor atomice.

Investigațiile premergătoare [25] au demonstrat că *interferența spațială* a undelor de electroni detectabile în spectre sunt rezultatul superpoziției a două EWP ”născute” aproximativ în același timp (în timpul aceluiaș sfert ciclu optic), dar care sunt ulterior direcționate de către câmpul oscilatoriu pe traiectorii diferite. Diferența de fază acumulată de acestea, în urma superpoziției coerente duce la apariția a unor structuri radiale în PES [24, 26–32]. Aplicând simulări de tip Monte-Carlo al traiectoriilor clasice [30] presupunerea conform căreie aceste două traiectorii [24, 25] diferite sunt prezente în procesul de suprapunerea coerentă, a fost dovedită pentru atomul de hidrogen: unde a fost arătat faptul că electronii pot ajunge la o stare continuă având valoarea impulsului final bine definită \vec{k} de-a lungul unei traiectorii de împrăștiere puternică [electronul s-a apropiat la o distanță de ~ 1 unități atomice (au)] și de una slabă, sau de fără împrăștiere (electronul apropiându-se la o distanță minimă de 5 a.u.) [30].

Prin consultarea literaturii de specialitate legată de studii experimentale [24, 26] și teoretice [30–34] câteva aspecte noi legate de crearea hologramei fotoelectrice pot fi înțelese. În primul rând, a fost arătat că pentru un sistem țintă anume, densitatea franjelor de interferență este determinată de parametrul z_0 , adică de distanța maximă față de ion la care electronul semnal ajunge înainte de împrăștiere. Valoarea parametrului z_0 poate fi controlată de parametrii impulsului laser: prin creșterea lungimii de undă sau a intensității, parametrul z_0 crește și el la rândul lui. În al doilea rând, a fost demonstrat [31] faptul că pentru ținte atomice imaginea holografică este influențată de profilul potențialului de împrăștiere (adică de tipul atomului), iar cu ajutorul unor simulări *ab-initio* împreună cu metode folosind traiectorii clasice [31] faptul că faza acumulată de electronul semnal este puternic influențată de adâncimea potențialului de legătură de-a lungul traiectoriei de întoarcere.

Cu un optimism real, în viitorul apropiat, poate fi posibil pentru experimențiști să profite de această dependență puternică a imaginii PEH față de specia sistemului țintă, și

de a utiliza spectrul fotoelectric măsurat pentru a identifica potențiale locale în interiorul probelor iradiate.

Studii precedente pe holografia fotoelectronică a moleculelor mici (H_2^+)

Pe lângă ținte atomice au fost realizate și câteva studii pe holografia fotoelectronică moleculară [35–44], dintre care cele mai multe s-au focusat pe sisteme mai mici, cum ar fi molecula H_2^+ . Fizica în spatele formării imaginii holografice în sisteme moleculare și caracteristicile imaginii pot fi înțelese cel mai ușor în cazul sistemelor mai puțin complexe. Molecula H_2^+ - fiind cea mai simplă moleculă - ne dă posibilitatea să investigăm interferența datorită celor două centre de împrăștiere (*two-center interference*), și influența valorii distanței internucleare asupra PEH, obținute folosind proprietățile de unde ale aceluiași electron. Într-o mare parte dintre aceste lucrări [36, 37, 39, 44] a fost studiată influența orientării axei moleculare asupra PEH, și s-a găsit că holografia în direcția împrăștierii înainte (EWP-ul semnal și cel de referință apărând în același sfert ciclu optic) este ușor influențată de aceasta orientare. Acest mic efect a fost explicat prin faptul că pentru molecule mici secțiunea eficace de împrăștiere în direcția de împrăștiere înaintate este determinată în mare parte de partea îndepărtată (*long-range*) a potențialului coulombian [42, 45], și ca efectele de rază scurtă a potențialului devin reprimite de cel anterior. În orice caz, a fost demonstrat că influența orientării axei moleculare asupra PEH crește prin folosirea impulsurilor polarizate circular [38, 39], sau prin creșterea distanței intermoleculare [40, 43]. În cazul împrăștierii în direcția opusă (*backward scattering*), când EWP-ul semnal și cel de referință erau create în diferite sferturi de ciclu optic [35, 42], efectul părții apropiate a potențialului era mai puternică, și în consecință imaginea PEH era mai puternic afectată de orientarea moleculei [42].

Investigații referitoare la dependența distanței internucleare a împrăștierii în direcția înainte sunt relativ puține. În [42] au fost prezentate evidențe indirecte legate de dependența distanței internucleare asupra imaginii PEH. În [40] și [43], în cadrul unui model 2D în care pentru potențialul coulombian a fost folosit un potențial soft-core, efectul acesta a fost explicit studiat, însă dacă în primul articol acest efect a fost doar parțial investigat, în al doilea a fost studiat în detalii doar pentru distanțe internucleare mari.

Conținutul tezei

Datorită fenomenelor noi apărute în urma interacțiunii dintre materie și impulsuri laser ultracurte/intense, o bună înțelegere a acestora a devenit necesară. Această țintă poate fi atinsă prin studii teoretice extensive și elaborate (ex., [46–48]), care la rândul lor generează experimentalistilor noi direcții de cercetare și induce implicit noi dezvoltări tehnologice în domeniul științei laser. Această lucrare este una teoretică, și este menită să livreze cunoștințe adiționale și mai aprofundate - prin dezvoltarea și implementarea unor metode numerice eficiente - în domeniul dinamicii electronului indusă laser, îndeosebi în descifrarea caracteristicilor din imaginea de interferență a fotoelectronilor în cazul moleculelor diatomice (H_2^+). Lucrarea în sine este bazată în mare parte pe calcule de tip *ab-initio*.

În acest context, partea principală a tezei este dedicată în mare parte investigării dependenței distanței internucleare - a moleculei H_2^+ iradiată cu un impuls XUV ultracurt - în formarea imaginii holografice cu fotoelectroni în direcția de împrăștiere înainte, unde o atenție deosebită este acordată pentru fizica din spatele formării PEH cu modificarea distanței internucleare. Adică scopul principal era de a obține cunoștințe noi și valoroase în ceea ce privește influența geometriei moleculare asupra imaginii holografice, și de a identifica efectele a mai multor centre de împrăștiere ale potențialului de legătură asupra PEH.

2. Teorie

Lucrările teoretice din literatură de specialitate care sunt dedicate investigațiilor interacțiunii dintre materie și câmpuri laser pot fi grupate în două părți. În cazuri în care doar unele aspecte legate de procesele induse laser sunt dorite de a fi studiate, pot fi implementate metode semi-clasice. Acest grup de metode se focusează de multe ori pe o problemă bine definită: ex. metode *strong field approximation* (SFA) pentru calcularea spectrelor *high harmonic generation* (HHG) care rezultă din absorbția acelor fotoelectroni care sunt redirecționați în vecinătatea ionului părinte de către câmpul extern. Acest tip de metode, care în anumite condiții neglijează câteva procese fizice, de cele mai multe ori tratează electronul (parțial) semi-classic, și este folosit pentru a obține rezultate într-un timp de calcul relativ scurt.

În orice caz, pentru a nu pierde nicio informație relevantă legată de imaginea completă a proceselor induse laser, de cele mai multe ori sunt folosite metode *ab-initio*, dintre care cele mai corecte rezultate se pot obține care au la bază rezolvarea ecuației lui Schrödinger dependentă de timp [*time-dependent Schrödinger Equation* (TDSE)]; metode care în acelaș timp - chiar și în cazul celui mai simplu sistem (atomul de hidrogen într-un câmp laser cu polarizare lineară) - necesită timp de calcul relativ mare. În aceste metode TDSE 'exacte', funcția de undă se calculează în timp, prin propagarea acesteia folosind Hamiltonianul dependent de timp (cel care descrie complet sistemul studiat: sisteme atomice în câmpuri laser).

2.1 Metode teoretice: implementarea și testarea metodelor (atomul de hidrogen în câmpuri laser)

Metode semi-clasice: Strong Field Approximation methods

În acele cazuri în care, de exemplu spectrul fotonilor HHG trebuie calculate și investigate pentru diferite impulsuri laser (având parametrii diferiți), sunt implementate variații ale metodei *strong field approximation* (SFA) pentru a descrie mișcarea electronul ionizat și redirecționat în vecinătatea ionului părinte de către câmpul extern, unde în final este absorbit de acesta. Dinamica fotoelectronului absorbit, care își emite energia cinetică câștigată din câmpul de oscilație în forme de fotoni de frecvențe înalte (întregi multiplii ai frecvenței fundamentale), poate fi descrisă în cel mai simplu mod prin metoda *three-step* (TSM), conform căreia electronul reabsorbit în primul pas este ionizat prin procesul de tunelare; apoi accelerat în câmpul oscilatoriu, timp în care interacțiunea coulombiană dintre acesta și ion este neglijată; iar în faza finală acesta este direcționat înapoi de către câmpul laser și este absorbit de ionul părinte pe starea lui inițială (starea fundamentală). Mișcarea acestor electroni poate

fi descrisă prin calcularea momentului dipol dependent de timp [49, 50]:

$$\vec{d}(t) = -i \int_{t_0}^t dt' \int d\vec{k} d_{\text{rec},\vec{r}}^*(\vec{k} + \vec{A}(t)) \exp \left[-iS_0(\vec{k}, t, t') \right] d_{\text{ion},\vec{r}}(\vec{k} + \vec{A}(t'), t') + c.c.,$$

unde $c.c.$ este conjugata complexă a primei părți, $\vec{A}(t') = -\int_{-\infty}^{t'} \vec{E}(t'') dt''$ este potențialul vectorial al câmpului laser polarizat liniar în aproximația de dipol, $d_{\text{ion},z} = \langle \Psi_{\vec{k}} | \hat{U}_{\text{laser}}(t') | \varphi_0 \rangle = \langle \Psi_{\vec{k}} | zE(t') | \varphi_0 \rangle$ este amplitudinea probabilității a tranziției $|\varphi_0\rangle \rightarrow |\Psi_{\vec{k}}\rangle$ (unde $|\varphi_0\rangle$ este starea fundamentală, iar pentru starea continuă $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ se folosesc în general stări Volkov, sau unde plane), $S_0 = \int_{t'}^t dt'' [(\vec{k} + \vec{A}(t''))^2/2 + I_p]$ este acțiunea semi-clasică (un factor de fază pe care electronul obține în timpul parcursului în continuum datorită câmpului laser), $d_{\text{rec},z}^* = \langle \phi_0 | -z | \Psi_{\vec{k}} \rangle$ este amplitudinea probabilității (tranziției) ca electronul să se recombine cu ionul rezidual pe starea lui fundamentală. Una dintre extensiile acestei metode (metoda **SFA+**) poate să includă și efectul de *Stark-shift* al stării fundamentale în timpul evenimentului de ciocnire, și să calculeze accelerarea momentului de dipol în timp $a(t) = \langle \Psi(t) | \hat{a} | \Psi(t) \rangle$ [cu $\hat{a} = -(q/m_e)\partial V_c/\partial z$], a cărei transformată Fourier este proporțională cu puterea iradiată de electronul non-relativistic [$P(\omega) = (e^2)/(6\pi\epsilon_0 c^3)\mathcal{F}\{a(t)\}$, unde e este sarcina elementară], însemnând spectrul fotonilor emiși în timpul accelerării unei particule având sarcină electrică nenulă. Folosind formalismul propagatorilor Green ($G_0^+ = -ie^{-i(t-t_0)\mathcal{E}_0}$; $G^+(t, t') = -ie^{-i\int_{t'}^t \mathcal{E}_{\vec{k}}(t'') dt''}$), TDSE poate fi dat prin:

$$-i|\Psi(t)\rangle = G_0^+(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle + \int_{t_0}^t dt' G^+(t, t')U(t')G_0^+(t', t_0)|\Psi(t_0)\rangle,$$

unde $U(t') = \vec{A}(t') \cdot \vec{k} + \vec{A}^2(t')/2$ descrie interacțiunea dintre laser și electron. Prin introducerea operatorilor de proiecție pe stările legate $\hat{B} = \sum_{b=0}^{\infty} |\varphi_b\rangle\langle\varphi_b|$ și continue $\hat{C} = \int d\vec{k} |\vec{k}\rangle\langle\vec{k}|$, expresia pentru accelerația dipolului poate fi dedusă la relația:

$$a(t) \simeq \langle \Psi(t) | \hat{B}\hat{a}\hat{C} | \Psi(t) \rangle + c.c. \equiv - \int d\vec{k} [(k^2/2 - \mathcal{E}_0)/\Delta_s] a_b(\vec{k}, t) + c.c..$$

Accelerația $a_b(\vec{k}; t)$ a fost calculată prin rezolvarea următoarei ecuații diferențiale folosind metoda Runge-Kutta [51, 52]:

$$\frac{da_b(\vec{k}; t)}{dt} = i[\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}(\vec{k}; t)]a_b(\vec{k}; t) + iC_F \langle \varphi_0 | \hat{a} | \vec{k} \rangle U(\vec{k}; t) \langle \vec{k} | V_c | \varphi_0 \rangle,$$

unde în cazul atomului de hidrogen: $V_c = -1/r$; factorul Coulomb $C_F = [2Z^2/n^2E_0]$; $n = 1$, $Z = 1$; și $\mathcal{E}(\vec{k}, t) = k^2/2 + U(\vec{k}; t)$, iar $\Delta_s = \delta t_s^{-1} \int_{t-\delta t_s}^t U(\vec{k}; t') dt'$ este efectul *Stark* al stării fundamentale în timpul δt_s al coliziunii, ceea ce este aproximat ca fiind raportul dintre mărimea pachetului de undă $d_{\text{WP}} \simeq \tau_{\text{excursion}} \cdot v_{\text{initial}} \approx (3/4)2\pi/\omega_0 \cdot \sqrt{2|\mathcal{E}_0|}$ și viteza de

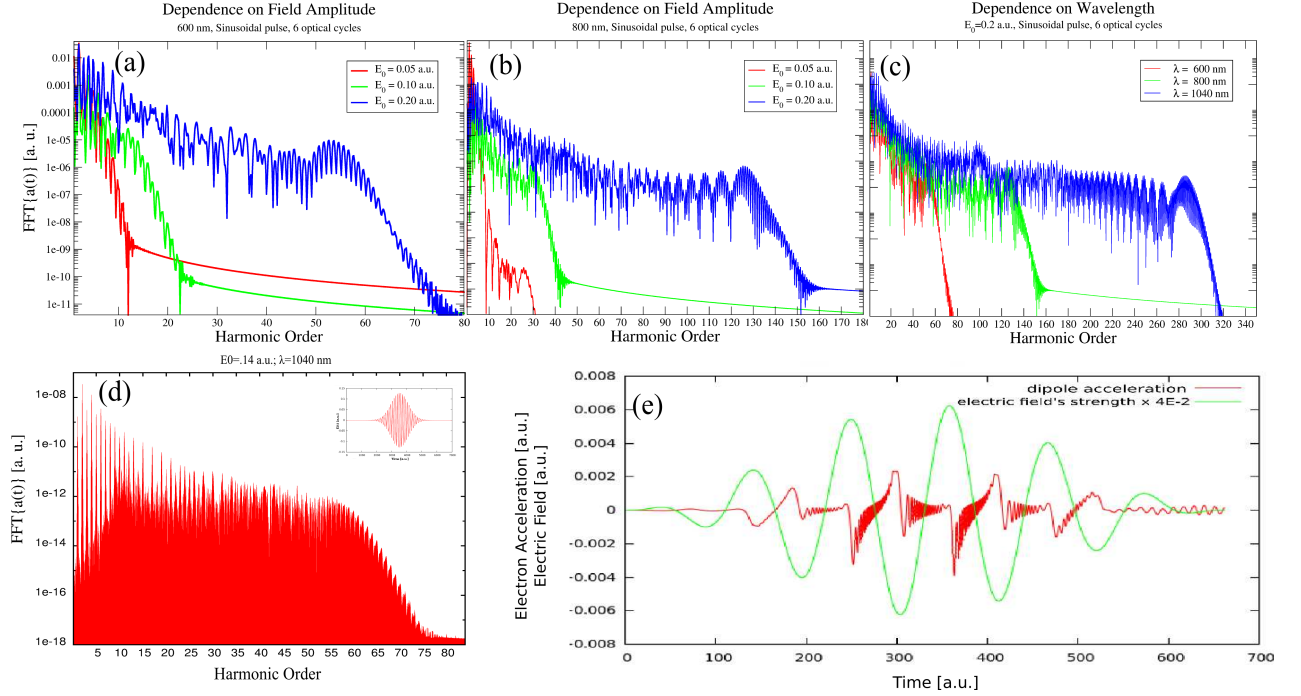


Fig. 2.1: Spectrul HHG al atomului de H calculat pentru un impuls IR sinusoidal având 6 cicluri optice (a)-(c); și pentru un impuls cu o anvelopă Gaussiană cu 64 cicluri optice (d). În (a) $\lambda=600$ nm și în (b) $\lambda=800$ se poate observa faptul că lungimea regiunii de *plateau* devine mai extinsă prin creșterea amplitudinii E_0 a câmpului. În (c) pentru o intensitate fixată dependența spectrului HHG în funcția λ este ilustrată. În (d) $E_0 = 0.14$ a.u.; $\lambda = 1040$ nm. (e) arată componenta electrică $E(t)$ al impulsului și accelerația de dipol calculată.

reciocrnire a electronului având cea mai mare energie: $v_{\text{recoil}} \approx \sqrt{2 \times 3.17U_p}$; $\delta t_s = d_{\text{WP}}/v_{\text{recoil}}$.

Metode TDSE: propagarea temporală a funcției de undă

O imagine mult mai amplă despre dinamica electronului poate fi obținută prin rezolvarea -numerică- a ecuației lui Schrödinger dependente de timp pentru electron [*electronic time-dependent Schrödinger equation* (TDSE)]. În general funcția de undă a electronului este dată într-o bază formată de funcții (ex. funcțiile Bessel, polinoame de ordin n , sau funcțiile proprii ale Hamiltonianului independent de timp etc.):

$$\Psi(\vec{r}; t) = \int d\vec{k} c(\vec{k}; t) \Psi_V(\vec{k}, \vec{r}; t),$$

unde, în cazul prezent, funcțiile Volkov erau utilizate (reprezintă soluțiile TDSE pentru o particulă încărcată cu sarcină electrică aflată într-un câmp de radiație) împreună cu coeficienții de dezvoltare $c(\vec{k}; t)$ (\vec{k} fiind impulsul electronului ejectat), apoi această funcție de undă este inserată în expresia TDSE:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}; t) = \left[\hat{P}^2/2 + \hat{U}_{\text{int}}(t) + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}; t).$$

Folosind aproximația de dipol și scriind termenul de interacțiune $\hat{U}_{\text{int}}(t) = \vec{r} \cdot \vec{E}(t)$ folosind

etalonul lungime (*length gauge*), iar forma analitică a funcțiilor Volkov $\Psi_V(\vec{k}, \vec{r}; t) = \exp\{-\frac{i}{2} \int_0^t [\vec{k} + \vec{A}(t')]^2 dt' + i[\vec{k} + \vec{A}(t)] \cdot \vec{r}\}$, o expresie finală pentru coeficienții de dezvoltare se pot obține [un sistem de ecuații diferențiale cuplate (*coupled-differential equations*), identic cu **TDSE**]:

$$\frac{\partial c(\vec{k}; t)}{\partial t} = \frac{\exp\{\frac{i}{2}[k^2 t + 2\vec{k}\vec{F}(t)]\}}{i(2\pi)^3} \int d\vec{k}' c(\vec{k}'; t) \exp\left\{\frac{-i}{2}[k'^2 t + 2\vec{k}'\vec{F}(t)]\right\} \int d\vec{r} V(\vec{r}) e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}},$$

unde $\vec{F}(t) = \int_0^t dt' \vec{A}(t')$, și ultima expresie reprezintă transformata Fourier a potențialului coulombian [în cazul atomului de hidrogen ($V = -1/r$) aceasta este egală cu $\mathcal{F}(\vec{k}', \vec{k}) = -4\pi/(\vec{k}' - \vec{k})^2$]. Coeficienții de dezvoltare (funcția de undă) pot fi obținute prin rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale în mod direct (**modelul TDSE**) [53] prin folosirea unei metode de rezolvare a ecuațiilor diferențiale (ex. metode Runge-Kutta) sau în mod iterativ (**modelul iTDSE**) [54]:

$$c^{(n)}(\vec{k}; t) = c^{(n)}(\vec{k}; t_s) + \int_{t_s}^t dt' \frac{\exp\{\frac{i}{2}[k^2 t' + 2\vec{k}\vec{F}(t')]\}}{i(2\pi)^3} \int d\vec{k}' c^{(n-1)}(\vec{k}'; t') e^{\frac{-i}{2}[k'^2 t' + 2\vec{k}'\vec{F}(t')]} \mathcal{F}(\vec{k}, \vec{k}'),$$

unde n reprezintă ordinul iterării (în cazul metodei *the momentum-space strong field approximation*, **modelul MSSFA**, $n = 1$), și unde a fost considerat că $c^{(n-1)}(\vec{k}'; t) \simeq c^{(n-1)}(\vec{k}'; t_s)$ este independent de timp în intervalul de $t' \in [t_s, t]$. Aceste metode au fost comparate în cazul ato-

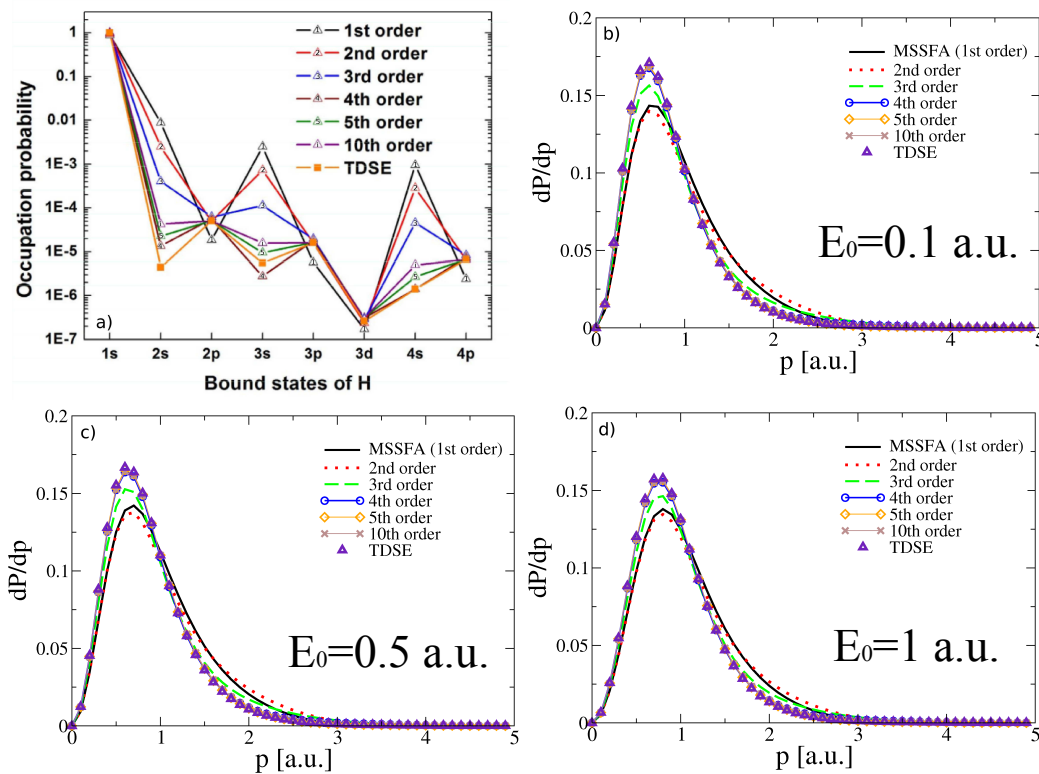


Fig. 2.2: (a) Probabilitatea de ocupare a unor stări de legătură calculate în momentul final $t = \tau$; spectrul electronilor ejectați în funcție de impulsul acestora ($\vec{k} \equiv \vec{p}$) pentru diferite amplitudini de câmpuri electrice: (b) $E_0 = 0.1$ a.u.; (c) $E_0 = 0.5$ a.u.; (d) $E_0 = 1$ a.u..

mului de hidrogen iradiat cu un câmp laser de tip "half-cycle" [$E(t) = E_0 \sin(\omega t + \varphi_0) \sin^2(\frac{\pi t}{\tau})$]; unde $\tau = 5$ a.u. este durata impulsului, $\omega = 0.05$ a.u., $\phi_0 = -\omega\tau/2 - \pi/2$], prin compararea spectrelor fotoelectronilor (Fig. 2.2) calculate cu ecuația

$$\frac{dP}{d\vec{k}}(\vec{k}) = |\langle \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}; t) \rangle|^2,$$

unde pentru stările continue $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, în prima instanță au fost folosite undele plane (modelul *TDSE-O*), dar numai după ce stările legate erau îndepărtate din TDWF (folosind algoritmul ortogonalizării Gram-Schmidt); iar apoi, stările exacte continue coulombiene (modelul *TDSE-C*). Se poate observa faptul că rezultatele obținute cu metoda iterativă se apropie de cele "exacte" (rezolvarea directă a ecuației lui Schrödinger) pentru $n > 5$, din care se poate concluziona că metoda iterativă poate fi folosită ca o alternativă pentru a investiga dinamica electronului în sisteme atomice mici iradiate cu câmpuri laser.

2.2 Abordarea prezentă: TDSE pentru molecule diatomice

În prezenta lucrare evoluția temporară a sistemelor moleculare iradiate cu impulsuri laser sunt studiate în cadrul aproximației nucleelor fixate (*fixed core approximation*). Această aproximație poate fi considerată sigură deoarece în cadrul acestei lucrări sunt folosite impulsuri laseri XUV cu intensități mari ($\geq 10^{16}$ Wcm⁻²) și având numărul de cicluri optice puține, iar ceea ce va rezulta în durate de timp ultrascurte (câteva zeci de attosecunde) de interacțiune, valori semnificativ mai mici decât scala de timp a dinamicii/mişcării nucleare (vibrații, rotații). În timpul acestor intervale de timp de durată ultrascurtă mișcarea nucleelor masive poate fi neglijată pe lângă deplasarea ultrarapidă a electronilor (dinamica nucleară devine importantă atunci când impulsuri cu lungimi de undă mai mari sunt utilizate, ex. radiații IR). Considerând faptul că, scopul final era studierea efectelor de interferență în spectrele de fotoelectroni, și înțelegerea proceselor din spatele formării imaginii holografice a sistemului țintă, am limitat numărul de cicluri optice al impulsului XUV la două cicluri optice. Considerând acești parametri ai impulsului aproximația nucleelor fixe poate fi considerată bine întemeiată.

Pornind de la aproximația Born-Oppenheimer, funcția de undă moleculară poate fi dată ca produsul a unei părți electronice (Ψ) și a unei nucleare (χ):

$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_{\{\vec{R}\}}(\vec{r}; t) \chi(\vec{R}; t),$$

unde \vec{r} este poziția electronului activ, iar \vec{R} reprezintă coordonatele nucleare (distanța internucleară în cazul prezent). Considerând aceste aproximații, TDSE pentru electronul activ se scrie:

$$i\hbar\partial_t\Psi(\vec{r}; t) = \hat{H}(t)\Psi(\vec{r}; t) = [\hat{H}_0 + \hat{U}_{\text{int}}(t)]\Psi(\vec{r}; t), \quad (2.1)$$

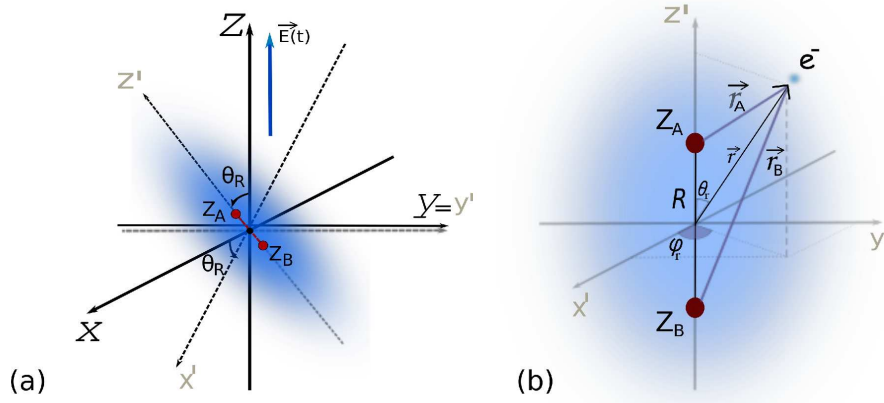


Fig. 2.3: Orientarea moleculară raportată la direcția de polarizare a impulsului laser (a) și sistemul de referință molecular (b).

unde $\hat{H}(t)$ este Hamiltonianul electronului, iar $\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{V}$ este partea independentă de timp, care poate fi scrisă ca suma energiei cinetice și a potențialului coulombian. $\hat{U}_{\text{int}}(t) = \vec{r} \cdot \vec{E}(t)$ descrie interacțiunea dintre laser și electron. Aici a fost folosită abrevierea $\partial_t = \partial/\partial t$. Cu ajutorul coordonatelor sferoidale prolate

$$\xi = (r_A + r_B)/R; \quad \eta = (r_A - r_B)/R; \quad \varphi \text{ (unghiul azimutal)}, \quad (2.2)$$

și cu forma analitică a contribuțiilor Hamiltonianului:

$$\hat{T} = -(\nabla^2/2m_e) = \frac{2}{m_e R^2} \left[\frac{\hat{T}_\xi + \hat{T}_\eta}{J(\xi, \eta)} - \frac{\partial_\varphi^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \right], \text{ unde}$$

$$\hat{T}_\xi = -(d/d\xi)(\xi^2 - 1)(d/d\xi); \quad \hat{T}_\eta = -(d/d\eta)(1 - \eta^2)(d/d\eta); \quad J(\xi, \eta) = \xi^2 - \eta^2;$$

$$\hat{V} = -(2/R)[Z_A(\xi - \eta) + Z_B(\xi + \eta)]J^{-1}(\xi, \eta);$$

$$\hat{U}_{\text{int}}(t) = \vec{r} \cdot \vec{E}(t) = E(t)z = (R/2)E(t) [\xi\eta \cos \theta_R + \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \theta_R],$$

pe lângă expresia (*ansatz*) funcției de undă

$$\Psi(\vec{r}; t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \Psi^{(m)}(\xi, \eta; t) e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi}, \quad (m \in \mathbb{Z}),$$

ecuația lui Schrödinger (**TDSE**) în coordonatele sferoidale prolate are expresia

$$i\partial_t \Psi^{(m)}(\xi, \eta; t) = [\hat{T}^{(m)} + \hat{V}] \Psi^{(m)}(\xi, \eta; t) + (R/2)E(t)\xi\eta \cos \theta_R \Psi^{(m)}(\xi, \eta; t) + \\ + (R/2)E(t)\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \theta_R [\Psi^{(m-1)}(\xi, \eta; t) + \Psi^{(m+1)}(\xi, \eta; t)]/2.$$

Pentru a calcula expresia $\hat{T}^{(m)}$ a fost folosită proprietatea $\partial_\varphi^2 \Psi = -m^2 \Psi$, iar θ_R reprezintă unghiul dintre axa nucleară ($0z'$) și componenta electrică a câmpului polarizat linear. $r_{A,B}$ sunt distanțele electronului față de cele două nuclee, care au sarcini electrice $Z_{A,B}$ măsurate în unități atomice.

Discretizarea numerică: metoda "Finite Element Discrete Variable Representation grid"

Pentru discretizarea funcției $\Psi^{(m)}(\xi, \eta)$ a fost folosită metoda de elemente finite: *finite element discrete variable representation* (FE-DVR) în cazul ambelor coordonate. În cadrul metodei FE-DVR spațiul de configurație ($\xi \in [1, \xi_{\max}]$; $\eta \in [-1, 1]$) a fost împărțit în mai multe sub-domenii (elemente finite), iar funcția de undă dezvoltată în baza funcțiilor DVR locale pentru fiecare FE. În fiecare FE un număr de N_{fun} erau folosite funcții de bază:

$$f_p^{(\alpha)}(x) = \begin{cases} [L_1^{(\alpha)}(x) + L_{N_{\text{fun}}}^{(\alpha-1)}(x)] (w_1^{(\alpha)} + w_{N_{\text{fun}}}^{(\alpha-1)})^{-1/2}, & p = 1; \\ L_p^{(\alpha)}(x) (w_p^{(\alpha)})^{-1/2}, & p = 2, \dots, N_{\text{fun}} - 1; \\ [L_{N_{\text{fun}}}^{(\alpha)}(x) + L_1^{(\alpha+1)}(x)] (w_{N_{\text{fun}}}^{(\alpha)} + w_1^{(\alpha+1)})^{-1/2}, & p = N_{\text{fun}}, \quad \text{unde} \end{cases} \quad (2.3)$$

$$L_p^{(\alpha)}(x) = \mathcal{P}_p^{(\alpha)}(x)\theta(x - x_1^{(\alpha)})\theta(x_{N_{\text{fun}}}^{(\alpha)} - x); \quad \text{iar} \quad \mathcal{P}_p(x) = \prod_{k \neq p}^{N_{\text{fun}}} \frac{x - x_k}{x_p - x_k}.$$

Deoarece Hamiltonianul conține derivate maxim de ordin II, a fost suficient de a asigura continuitatea la marginile elementelor finite, ceea ce a fost realizată prin introducerea funcțiilor de tip "bridge" (funcțiile de bază când $p = 1, N_{\text{fun}}$). $\mathcal{P}_p(x)$ sunt funcțiile Lagrangeene de interpolare având proprietatea de $\mathcal{P}_p(x_q) = \delta_{pq}$, unde $\theta(x)$ este funcția Heaviside: $\theta(x - x_0) = 1$ dacă $x \geq x_0$; iar egală cu 0 dacă $x < x_0$. În interiorul fiecărui FE polinoame de interpolare Lagrangeene erau definite pe puncte locale - puncte de cuadraturi de tip Gauss-Lobatto - $w_p^{(\alpha)}$ fiind ponderea atribuite acestor puncte. Folosind indexarea globală $i \equiv (\alpha^{\{\xi\}}, p^{\{\xi\}})$ și $j \equiv (\alpha^{\{\eta\}}, p^{\{\eta\}})$ pentru punctele locale, și denotând cu $f_i(\xi)$ și $g_j(\eta)$ funcțiile de bază, funcția de undă a fost dezvoltată în felul următor:

$$\Psi^{(m)}(\xi, \eta; t) = \sum_{i'=1}^{N_\xi} \sum_{j'=1}^{N_\eta} \psi_{i'j'}^{(m)}(t) f_{i'}(\xi) g_{j'}(\eta) / \sqrt{(R^3/8)J(\xi_{i'}, \eta_{j'})}; \quad (2.4)$$

iar forma finală a ecuației lui Schrödinger pe rețea FE-DVR folosind coordonatele sferoidale prolate este următoarea:

$$\begin{aligned} i\partial_t \psi_{ij}^{(m)}(t) &= \sum_{i',j'} \left\{ (2/m_e R^2) J_{ij}^{-1/2} J_{i'j'}^{-1/2} [\delta_{jj'} \langle f_i | \hat{T}_\xi | f_{i'} \rangle + \delta_{ii'} \langle g_j | \hat{T}_\eta | g_{j'} \rangle] \right. \\ &+ \delta_{ii'} \delta_{jj'} [(2m^2 / (m_e R^2 (\xi_i^2 - 1)(1 - \eta_j^2)) + V_{ij} + E(t) z'_{ij} \cos \theta_R] \left. \psi_{i'j'}^{(m)}(t) + \right. \\ &+ \sum_{i',j'} \left\{ \delta_{ii'} \delta_{jj'} E(t) x'_{ij\{\varphi=0\}} \sin \theta_R \right\} (\psi_{i'j'}^{(m-1)}(t) + \psi_{i'j'}^{(m+1)}(t)) / 2, \\ \text{unde } z'_{ij} &= (R/2) \xi_j \eta_j \quad ; \quad x'_{ij\{\varphi=0\}} = (R/2) (\xi_i^2 - 1)^{1/2} (1 - \eta_j^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

TDSE în formă de matrice simetrică

Pentru a obține rezultate fizice corecte, operatorul $\hat{H}(t)$ trebuie să fie reprezentat de o matrice Hermitică. Considerând faptul că în dezvoltarea funcției de undă $\Psi^{(m)}(\xi, \eta; t)$ funcțiile de

bază $f_i(\xi)$ și $g_j(\eta)$ sunt reale, Hamiltonianul trebuie să fie reprezentat de o matrice simetrică. Pe când elementele de matrice ale operatorilor \hat{V} și \hat{U}_{int} sunt simetrice (matrice diagonale), matricea impulsului cinetic trebuie simetrizată. Simetrizarea a fost obținută folosind integrarea prin părți a elementelor de matrice $(\hat{T}_\eta)_{jj'}$, $(\hat{T}_\xi)_{ii'}$:

$$\langle g_j | \hat{T}_\eta | g_{j'} \rangle = - \int_{-1}^1 d\eta g_j(\eta) \frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} g_{j'}(\eta) \right] = - \left[(1 - \eta^2) g_j g_{j'}' \right] \Big|_{-1}^{+1} + \int_{-1}^1 d\eta (1 - \eta^2) g_j' g_{j'}'$$

$$\langle f_i | \hat{T}_\xi | f_{i'} \rangle = - \int_1^\infty d\xi f_i(\xi) \frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} f_{i'}(\xi) \right] = - \left[(\xi^2 - 1) f_i f_{i'}' \right] \Big|_1^\infty + \int_1^\infty d\xi (\xi^2 - 1) f_i' f_{i'}'$$

În ecuațiile de mai sus numai ultimele expresii (simetrice) rămân, deoarece când $\eta = \pm 1$ expresia $1 - \eta^2$ dispare, iar pentru $\xi = 1$ expresia $\xi^2 - 1$ este nulă și egalitatea $\lim_{\xi \rightarrow \infty} f_i^{(\text{Last FE})}(\xi) = 0$ poate fi considerată a fi validă, deoarece valoarea de infinit se află în afara ultimului element finit pe gridul FE-DVR trunchiat în direcția $\xi < \infty$. Folosind aceste proprietăți o matrice simetrică a Hamiltonianului a fost obținută prin evaluarea integralelor rămase aplicând cuadraturile Gaussiene:

$$(\hat{T}_\eta)_{jj'} \simeq \sum_l \tilde{w}_l (1 - \eta_l^2) g_j'(\eta_l) g_{j'}'(\eta_l); \quad (\hat{T}_\xi)_{ii'} \simeq \sum_k w_k (\xi_k^2 - 1) f_i'(\xi_k) f_{i'}'(\xi_k), \quad (2.6)$$

unde în ambele expresii derivatele de ordin I ale polinoamelor de interpolare au fost calculate: $\partial_x L_p^{(\alpha)}(x) = \partial_x \mathcal{P}_p^{(\alpha)}(x) \theta(x - x_1^{(\alpha)}) \theta(x_{N_{\text{fun}}}^{(\alpha)} - x) + D_{\text{diff}}(x)$, și unde a apărut o contribuție de difuzie $D_{\text{diff}}(x) = \mathcal{P}_p^{(\alpha)}(x) [\theta(x_{N_{\text{fun}}}^{(\alpha)} - x) \delta(x - x_1^{(\alpha)}) - \theta(x - x_1^{(\alpha)}) \delta(x_{N_{\text{fun}}}^{(\alpha)} - x)]$ pe lângă funcția lui Dirac $\delta(x - x_0)$. Folosind formalismul de matrice pentru funcția de undă indexat cu numărul cuantic m , TWDF poate fi scrisă în forma unei matrice coloană:

$$|\psi^{(m)}(\xi, \eta)\rangle \rightarrow \left[\psi^{(m)}(\eta_1, \xi_1), \psi^{(m)}(\eta_2, \xi_1), \dots, \psi^{(m)}(\eta_{N_\eta}, \xi_1), \psi^{(m)}(\eta_1, \xi_2), \dots, \psi^{(m)}(\eta_{N_\eta}, \xi_{N_\xi}) \right]^T ;$$

iar matricele (\hat{T}_ξ) , (\hat{T}_η) ale Hamiltonianului [care avea în total $(N_\xi \times N_\eta)^2$ număr de elemente, unde N_ξ și N_η reprezintă numărul total de puncte considerate pe ambele axe de coordonate], aveau multe valori non-diagonale nule:

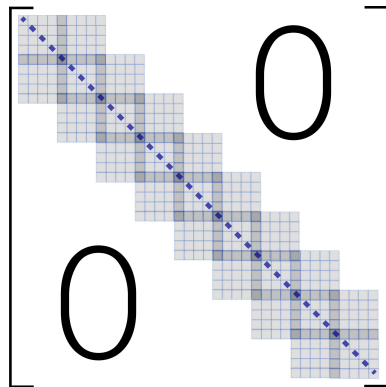


Fig. 2.4: Forma matricei a operatorilor \hat{T}_ξ , \hat{T}_η din partea cinetică a Hamiltonianului.

Implementarea numerică și integrarea ecuației lui Schrödinger dependente de timp (TDSE)

Considerând faptul că majoritatea elementelor non-diagonale din matricea Hamiltonianului are valori nule, multiplicările de tip vector-matrice au rămas relativ convenabile din punct de vedere al timpului de calcul numeric. Timpul de rulare al simulării a fost redus prin paralelizarea codului (folosind OpenMPI) de-a lungul axei de coordonate ξ (unde același număr de FE erau distribuite pe fiecare CPU). În cadrul acestor investigații orientarea moleculară a fost fixată paralel cu direcția de polarizare a câmpului ($\theta_R = 0$). Astfel complexitatea codului numeric folosit pentru studierea sistemului țintă putea fi redusă semnificativ: luând în considerare simetria cilindrică în jurul axei moleculare, cuplarea dintre diferite canale indexate cu numărul cuantic m dispare; iar considerând că starea inițială era starea de $1s\sigma_g$ (starea fundamentală obținută prin diagonalizarea directă a Hamiltonianului independent de timp folosind pachetul numeric SLEPc [55]) dimensionalitatea de 3D a problemei a fost redusă la 2D.

În faza următoare funcția de undă a stării inițiale a fost propagată în timp aplicând algoritmul *short-iterative Lanczos* (SIL) [56], în cadrul căruia un subspațiu - *Krylov-subspace* [57] - al spațiului Hilbert a fost construit în fiecare pas de timp. Acest subspațiu având dimensionalitatea de $N_K = n + 1$ a fost construit prin acțiunea repetată a Hamiltonianului asupra funcției de undă $|\Psi_0\rangle = |\Psi(\vec{r}; t)\rangle$:

$$K_n(t) = \left\{ |\Psi_0\rangle, \hat{\mathbf{H}}|\Psi_0\rangle, \hat{\mathbf{H}}^2|\Psi_0\rangle, \dots, \hat{\mathbf{H}}^n|\Psi_0\rangle \right\}; \quad (2.7)$$

iar apoi acești noi vectori erau transformați într-un set de $|q_i\rangle$ vectori ortonormali ($\langle q_i | q_j \rangle = \delta_{ij}$) utilizând procedura Gram-Schmidt. În final funcția de undă a fost calculată în felul următor

$$|\Psi(\vec{r}; t + \delta t)\rangle = \hat{U}(t + \delta t, t)|\Psi(\vec{r}; t)\rangle = \sum_{k=0}^n \sum_{j=1}^{n+1} \Phi_{k+1}(j) e^{-i\epsilon_j \delta t} \Phi_1(j) |q_k\rangle, \quad (2.8)$$

unde aproximația $\hat{U} \simeq \hat{U}^Q = \exp\{-i\hat{\mathbf{H}}^Q(t)\delta t\} = \mathbf{Q} \exp\{-i\hat{\mathbf{h}}\delta t\}\mathbf{Q}^\dagger$ a operatorului de evoluție a fost folosită, și $\{\Phi_k, \epsilon_k\}$ erau vectorii și valorile proprii ale matricii Hamiltonianului (\hat{h}), ale cărei elemente erau calculate conform expresiei $\mathbf{h}_{ij} = \langle q_i | \hat{\mathbf{H}} | q_j \rangle$. Convergența propagării în timp a fost atinsă prin fixarea pasului de timp $\Delta t \rightarrow \delta t$ la o valoare mică ($\sim 10^{-3}$) și prin creșterea repetată a dimensiunii subspațiului Krylov (a numărului N_K) în fiecare pas de timp.

Calcularea cantităților fizice: Spectrul de fotoelectroni

Prin implementarea schemei SIL pentru propagare temporală a funcției de undă a fost calculată $\Psi(\vec{r}; t) \rightarrow \Psi(\xi, \eta; t)$ (unde norma funcției de undă a fost păstrată la valoarea de $\sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 1$), cu ajutorul căreia observabile fizice puteau să fie calculate: de exemplu poziția așteptată a electronului ejectat $\bar{r}(t) = \langle \Psi_{\text{free}} | r | \Psi_{\text{free}} \rangle / \langle \Psi_{\text{free}} | \Psi_{\text{free}} \rangle$; iar apoi, în etapa finală

densitatea probabilității de ionizare [photoelectron spectrum (PES)]:

$$\frac{dP}{d\vec{k}}(k; \theta_k; t) = |\langle \Psi_{\vec{k}} | \Psi_{\text{free}}(t) \rangle|^2, \quad (2.9)$$

unde în locul stărilor continue $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ exacte (care pentru molecule nu au expresii analitice și care pot fi obținute doar prin proceduri numerice mai complicate) au fost folosite stările aproximative coulombiene de un singur centru (*one-center Coulomb wave functions*), iar partea liberă/continuă $|\Psi_{\text{free}}(t)\rangle$ a funcției de undă a fost obținută după ce stările legate $|\varphi_b\rangle$ erau îndepărtate din TDWF: $|\Psi_{\text{free}}\rangle = |\Psi\rangle - \langle \varphi_b | \Psi \rangle |\varphi_b\rangle$; deoarece stările de legătură nu erau ortogonale pe stările continue folosite.

Pentru a elimina alte posibile erori pe care stările aproximative coulombiene ar introduce în imaginea spectrelor electronilor, funcția de undă a fost propagată în timp și după ce câmpul laser a fost oprit ($t > \tau$) - până în acel moment când și electronii care aveau în momentul inițial ($t = \tau$) impulsuri de valori mici au avut timp suficient la dispoziție să se deplaseze din vecinătatea nucleelor în regiuni mai îndepărtate unde diferența dintre stările aproximative folosite și cele exacte devine neglijabilă.

3. Rezultate și discuții

3.1 Funcții de undă și energii convergente ale stărilor legate ale moleculei H_2^+

În prima etapă a investigațiilor erau efectuate teste de convergență pentru a obține parametrii de discretizare spațiale optimi (ξ_{\max} , $\Delta\xi$, $\Delta\eta$), și funcții de undă și energii corecte ale stărilor legate [*bound states* (BS)] în cazul moleculei H_2^+ [58]. Aceste funcții și energii au fost calculate prin diagonalizarea Hamiltonianului $H(0)$ independent de timp folosind software-ul numeric Scalable Library for Eigenvalue Problem Computations (SLEPc) [55]. Proprietatea de simetrie a fiecărei stări legate a fost identificată numeric prin numărarea planurilor nodale ale funcțiilor în ambele direcții de coordonate (ξ și η). Mai mult decât atât, funcțiile de undă $\varphi_j^{\{R\}}$ au fost calculate pentru un număr mare de valori ale distanței internucleare R , iar adăugând energia repulsivă dintre proton-proton energiilor proprii $\varepsilon_j(R)$ obținute prin procedura de diagonalizare am obținut curba de energie potențială [*potential energy curve* (PEC): $\varepsilon_j(R) + 1/R$]. Aceasta a fost reprezentată grafic pe lângă datele obținute din literatura de

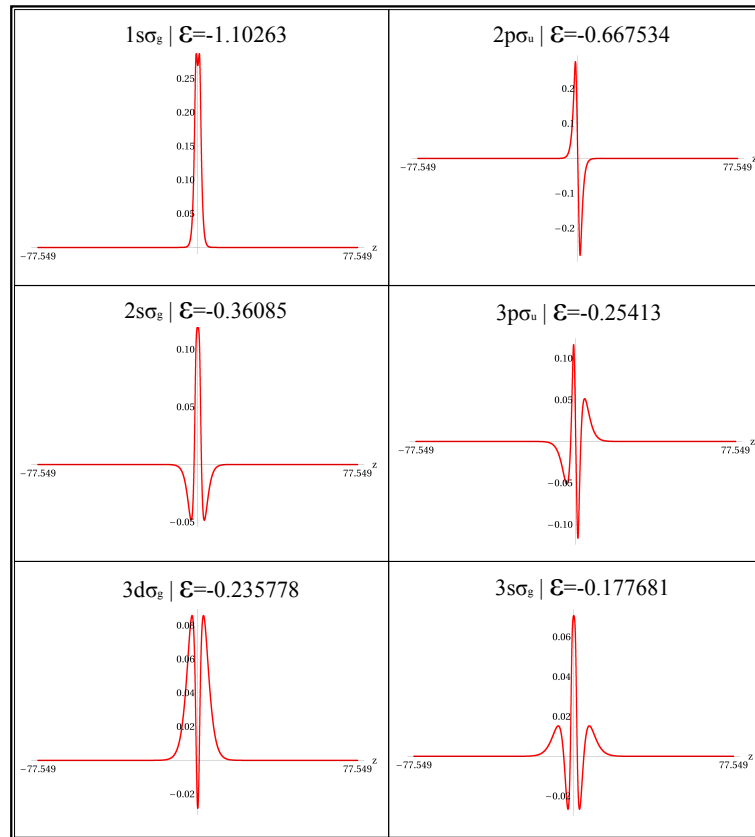


Fig. 3.1: Primele 6 stări electronice după energii ale moleculei H_2^+ . Funcțiile de undă $\varphi_i(\vec{r})$ [în aceste imagini fiind rotite în planul real] au fost obținute prin diagonalizarea Hamiltonianului independent de timp pentru distanța internucleară de echilibru $R = 2$ a.u..

specialitate [59] și o asemănare foarte bună a fost găsită cu acestea:

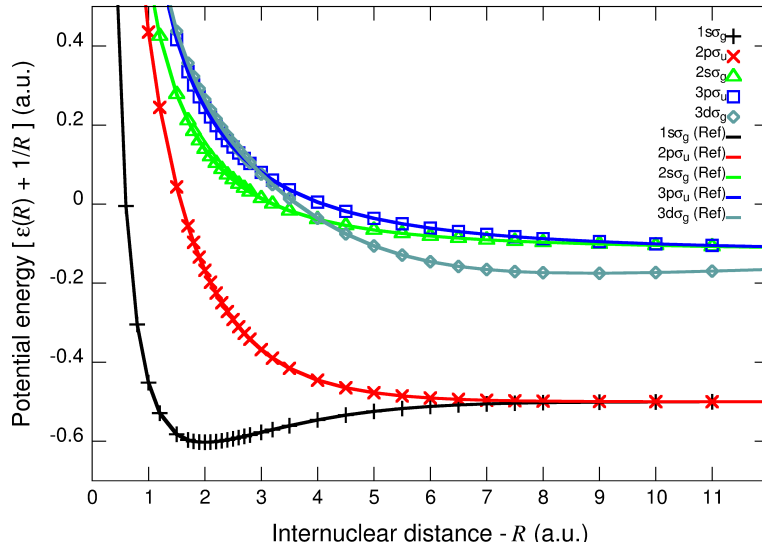


Fig. 3.2: Curba de energie potențială calculată pentru diferite stări legate pe lângă valorile de referință (liniile continue) [59]. Distanța internucleară de echilibru este situată pe starea fundamentală de $1\sigma_g$ la valoarea de $R_0 = 2$ a.u.; celelalte stări fiind disociative.

3.2 Dinamica electronică indusă de câmpuri XUV: Fo- toexcitarea moleculei H_2^+

În cazul prezent, când scopul major era investigarea fenomenelor fizice din spatele formării imaginii holografice a moleculei H_2^+ , a fost mai convenabilă folosirea impulsurilor laser ultracurte având puține cicluri optice și frecvențe mari (radiații XUV). Această considerare poate fi justificată în felul următor. În cazul în care perioada oscilațiilor este mai mare, mai multe pachete de undă electronice sunt emise în momentele diferite ale aceluiași sfert de ciclu optic al pulsului laser, care va rezulta într-o dinamică a traiectoriilor EWP mai complexă (mai greu de a fi descifrată) ca în cazul impulsurilor de lungimi de undă mai scurte (XUV). În concordanță cu aceasta, un impuls laser cu două cicluri optice a fost considerat având frecvența de $\omega_{XUV} = 0.4445$ a.u. [$\nu = 2.92$ PHz = 2.92×10^{15} s $^{-1}$ și $\lambda \approx 100$ nm], unde durata impulsului era fixată la valoarea de $\tau = 28.26$ a.u., iar faza dintre purtătoare și anvelopă [carrier-envelope phase (CEP)] avea valoarea de $\varphi_{CEP} = -(\omega\tau + \pi)/2$; o valoare prin care a fost obținut un impuls cu o formă simetrică în timp.

Pentru a obține informații relevante referitoare la influența valorii distanței internucleare R asupra imaginii PEH, trei configurații diferite erau investigate: $R \in \{1, 2, 4\}$ a.u.; iar sistemele moleculare iradiate cu câmpuri având intensități diferite: $E_0 \in \{0.25, 0.5, 0.75, 1\}$ a.u.. Acești parametri fizici au fost aleși în așa fel încât valoarea parametrului Keldysh a fost păstrată în jurul valorii 1 (nu departe de zona de tranziție dintre zona de tunelare și cea de ionizare ATI). Pentru toate valorile lui R considerate o comportare similară a dinamicii probabilităților de ocupare [occupation probabilities (OP)] a BS [60] a fost găsită: (i) o dinamică importantă și semnificativă (golirea stării fundamentale - inițiale - pe lângă popularea rapidă a stării

$2p\sigma_u$) era prezentă începând încă din zona primei maxime ($t = \tau/4 \simeq 7$ a.u.); (ii) dinamica s-a accentuat mai mult în maxima centrală a impulsului așa cum era și de așteptat ($t = \tau/2 \simeq 14$ a.u.), unde starea fundamentală a fost golită aproape în totalitate de către câmpul extern, iar în mare parte la rândul lor și stările excitate; (iii) după a treia maximă principală a câmpului, dinamica s-a încetinit până la terminarea impulsului ($t = \tau$), însă așa cum se poate observa în imagini contribuții mici ale stărilor de excitație au mai rămas în TDWF. Dinamica de OP a fost găsită de a fi corespunzătoare regulilor de selecție ale tranzițiilor optice, unde s-a observat că tranziția de $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$ (care necesită un număr impar de fotoni, minim 1) a fost una mai pronunțată în cazul intensităților mai joase ($t < \tau/5$), decât tranziția de excitație $1s\sigma_g \rightarrow 2s\sigma_g$ (excitație cu un număr par de fotoni, minim 2).

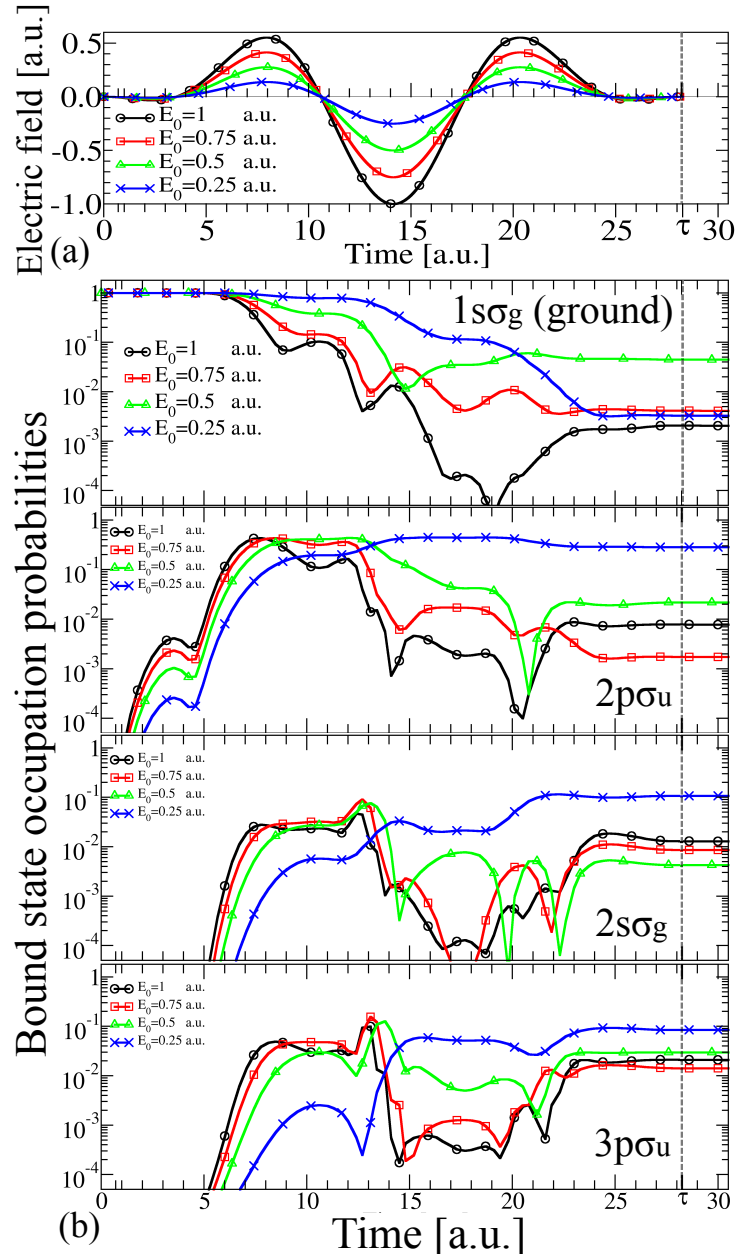


Fig. 3.3: (a) Forma temporală a câmpului electric $E(t)$ pentru diferite amplitudini a câmpului. (b) OP-urile ale primelor 4 stări legate în cazul $R = R_0 = 2$ a.u..

3.3 Ionizarea moleculei H_2^+ : Obținerea spectrelor de fotoelectroni convergente

Așa cum a fost menționat înainte, stările continue folosite erau aproximative, deci spectrul de fotoelectroni obținut a cuprins și o oarecare eroare. Totuși aceste erori pot fi reduse (aproape eliminate în totalitate) prin propagarea în timp a funcției de undă și după terminarea impulsului ($t \geq \tau$), și în același timp prin îndepărtarea stărilor legate care mai aveau contribuții (OP-uri nenule) în TDWF-ul final. Pentru a arăta că aceste erori pot fi reduse la minim, au fost efectuate teste de convergență elaborate. În prima etapă am investigat cum influențează numărul de BS îndepărtate, iar apoi timpul de propagare după terminarea câmpului imaginile PES. Teste de convergență au fost efectuate pentru toate valorile R considerate, și au fost găsite rezultate foarte similare pentru fiecare caz. Aici urmează a fi prezentate în scurt doar rezultatele obținute pentru cazul distanței internucleare $R = 4$ a.u.

Convergență în funcție de numărul stărilor BS îndepărtate

În momentul $t = 5\tau$, au fost calculate spectre pentru cazuri în care un număr diferit de stări legate (N_{BS}) erau îndepărtate din TDWF. În Fig. 3.4 spectre obținute pentru $R = 4$ a.u. sunt afișate pentru diferite valori N_{BS} .

Cercurile concentrice observabile în cazul Fig. 3.4(a) reprezintă consecința directă a non-ortogonalității a stărilor legate pe stările continue aproximative: proiecțiile părții legate ale TDWF pe funcțiile coulombiene unicentrice nu dispar, ci sunt adăugate în mod coerent când sunt calculate spectrele de fotoelectroni. Prin îndepărtarea graduală a acestor stări (BS), prezența cercurilor concentrice a fost eliminată gradual. În cazul $N_{BS} = 5$ acestea sunt deja eliminate în mod semnificativ [Fig. 3.4(b)], iar pentru $N_{BS} \geq 20$ sunt foarte greu de a fi observate. Acest comportament a fost vizibil și atunci când PES-ul era prezentat de-a lungul unghiului de emisie (măsurat de la direcția polarizării a câmpului electric). Pentru valoarea impulsului $k = \sqrt{k_x^2 + k_z^2} = 0.5$ a.u. [unde k_z este componenta paralelă, iar k_x cea perpendiculară pe vectorul de polarizare al câmpului $\vec{E}(t)$] o schimbare semnificativă în PES putea fi observată atunci când N_{BS} a fost crescut de la 0 la valoarea de 5, apoi la 20, iar pentru spectrele calculate pentru valori $N_{BS} \geq 20$ diferențele dintre imaginile PES au devenit nesemnificative. Prin scanarea zonelor cu valori de impulsuri mici și mari nu s-au

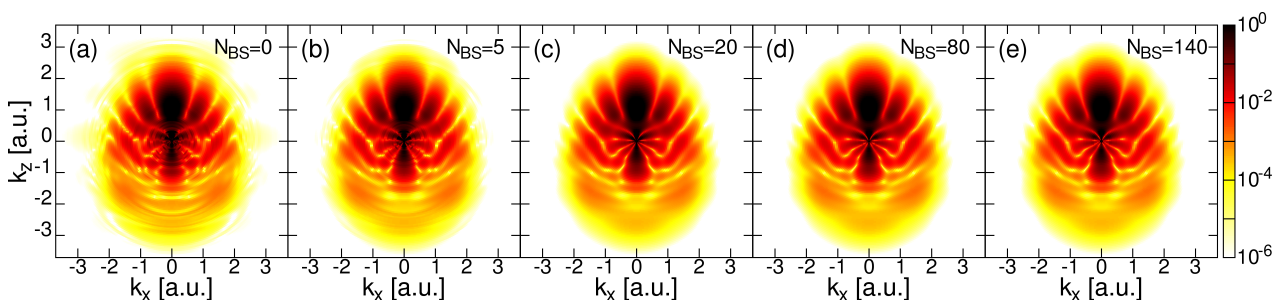


Fig. 3.4: Spectrul de fotoelectroni calculat pentru diferite valori de BS eliminate din TDWF ($R = 4$; $t = 5\tau$) (a) $N_{BS} = 0$; (b) $N_{BS} = 5$; (c) $N_{BS} = 20$; (d) $N_{BS} = 80$; (e) $N_{BS} = 140$.

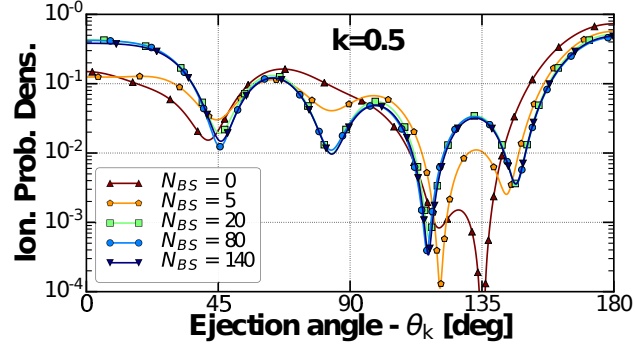


Fig. 3.5: Densitatea probabilității de ionizare pentru un număr diferit de stări legate îndepărtate ($t = 5\tau$; $k = 0.5$ a.u.; $R = 4$ a.u.).

găsit diferențe semnificative între spectrele calculate pentru valori de $N_{BS} \geq 20$. Testele de convergență (similare) efectuate și pentru celelalte valori ale distanței internucleare R au arătat acelaș comportament, cu observația că pentru valori de R mai mici (valori de I_p mai mari) numărul total al stărilor legate îndepărtate trebuia mărit pentru ca cercurile concentrice să fie eliminate complet (din cauza faptului că pentru valori mai mari de I_p o parte mai mare dintre BS rămân ocupate). Deci pentru a elimina toate erorile posibile din spectrele calculate care provin din prezența stărilor BS, a fost considerat un număr de subtracție $N_{BS} = 120$.

Convergență în funcția timpului de propagare

Au fost studiate imaginile PES pentru diferite momente de timp după terminarea impulsului. În Figura 3.6 sunt afișate spectrele calculate pentru distanța internucleară $R = 4$ a.u. în momentele $t = \tau$, 3τ , și 5τ . O schimbare notabilă în spectre putea fi observată pentru valori mici ale impulsului: $k \leq 1$ a.u.. În contrast, pentru valori mai mari ale impulsurilor, $k \geq 1$ a.u., sunt foarte puțin observabile diferențele dintre imaginile PES calculate în aceste momente diferite. Această comportare a convergenței în funcția timpului de propagare poate fi explicată în felul următor. Diferențele dintre funcțiile coulombiene unicentrice și cele exacte ale moleculei H_2^+ sunt cele mai mari în apropierea nucleelor. Deci în calcularea spectrelor cele mai mari erori erau introduse de stările aproximative în cazul acelor EWP care încă se aflau în vecinătatea sistemului țintă. Prin mărirea timpului de propagare, aceste erori erau substanțial

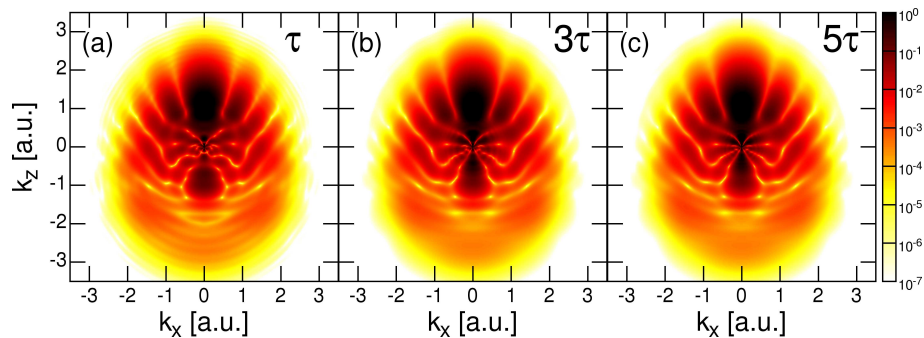


Fig. 3.6: Densitatea probabilității de ionizare în funcție de componentul perpendicular (k_x) și paralel (k_z) al impulsului fotoelectronului cu câmpul electric extern calculate în momente diferite de timp: (a) τ ; (b) 3τ ; (c) 5τ .

reduse, deoarece între timp și acei electroni care aveau viteze mai mici în momentul $t = \tau$, și care se aflau încă în apropierea nucleelor au avut timp să se îndepărteze de lângă acestea, ajungând în regiuni de distanțe mari față de ionul părinte, acolo unde diferența dintre cele două stări continue s-a micșorat. Luând în considerare Figura 3.6, se vede clar cum partea de valori mici ale impulsului este afectată în mod semnificativ mai mult de folosirea acestei aproximații decât partea de valori mai mari ale \vec{k} . Aceste argumente sunt evidențiate și prin faptul că diferențele dintre spectrele calculate în momentele $t = 1\tau$ și $t = 3\tau$ sunt mai mari decât cele dintre $t = 3\tau$ și $t = 5\tau$.

Alte teste de convergență - și mai riguroase - erau efectuate prin investigarea spectrelor de-a lungul unor valori fixate ale amplitudinii impulsurilor $k = |\vec{k}|$ și ale unghiului de ejecție θ_k . În fiecare caz s-a găsit o convergență semnificativ mai rapidă pentru valorile mari ale impulsului $|\vec{k}|$.

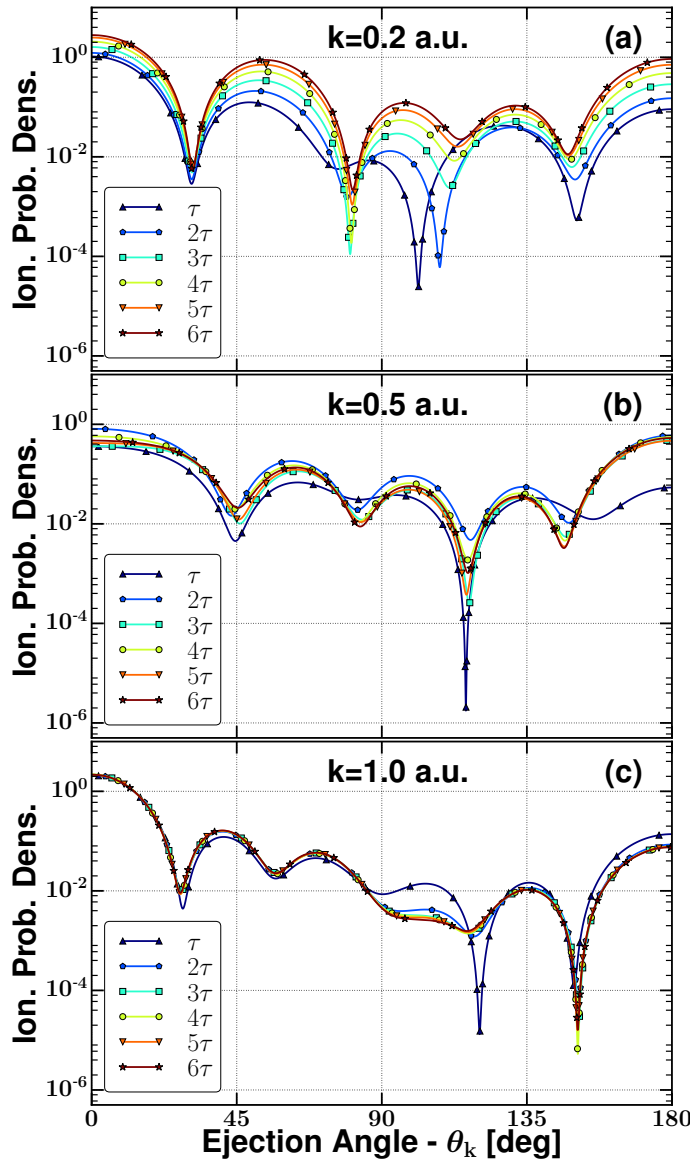


Fig. 3.7: Distribuția unghiulară a fotoelectronilor în funcție de timpul de propagare după terminarea impulsului laser. Rezultatele sunt afișate pentru trei valori diferite ale impulsului: (a) $k=0.2$ a.u.; (b) $k=0.5$ a.u.; (c) $k=1$ a.u..

Parametrul de convergență atribuit PES

O convergență “totală” (implicit pentru valorile mici ale $|\vec{k}|$) poate fi atinsă prin propagarea în continuare în timp a funcției de undă. Pentru acesta însă spațiul de simulare (rețea de FE-DVR a coordonatei ξ) trebuie extins - pentru a preveni reflexiile de pe marginea rețelei de simulare -, care atrage implicit o mărire a timpului de rulare al codului numeric.

Pentru a descrie în mod cantitativ convergența PES, a fost definită mărimea

$$\mathcal{E}(t) = \frac{\int \int dk_x dk_z |P(k_x, k_z; t) - P(k_x, k_z; \tau)|}{\int \int dk_x dk_z P(k_x, k_z; \tau)} \quad (\text{pentru } t > \tau) \quad (3.1)$$

care măsoară diferența relativă dintre spectrele calculate la un moment $t > \tau$ și spectrul obținut la finalul pulsului ($t = \tau$). S-a observat că pentru fiecare distanță internucleară, $\mathcal{E}^R(t)$ se apropie într-un mod exponențial către o valoare asimptotică \mathcal{E}_∞^R , care a fost calculată prin fitarea punctelor de date folosind funcția $\mathcal{E}_{\text{fit}}^R(t) = \mathcal{E}_\infty^R - \beta e^{-\alpha t}$ ($\alpha, \beta \in \mathbb{R}^+$), iar la final eroarea relativă a fost estimată prin expresia:

$$\delta_{\text{conv}}^R(t) = \mathcal{E}_\infty^R - \mathcal{E}^R(t). \quad (3.2)$$

În Fig. 3.8 a fost reprezentată grafic pentru fiecare R această eroare de estimare în funcția timpului de propagare pe lângă funcția de fitare ($\beta e^{-\alpha t}$). În cazul fiecărei R curba parametrului $\delta_{\text{conv}}^R(t)$ calculat era situată pe curba funcției de fitare de descreștere exponențială, ceea ce ne confirmă faptul că eroarea de proiecție are o scădere exponențială. Cum se vede în Fig.3.8, pentru timpul de propagare 5τ această eroare scade sub pragul de 0.5% în cazul fiecărei R . Considerând că erorile rămase afectează doar partea de valori mici ale impulsului, și caracteristicile imaginii PEH sunt mai evidente în partea de valori mai mari ale k , în cazul rezultatelor prezentate mai departe propagarea în timp a fost oprită la $t = 5\tau$.

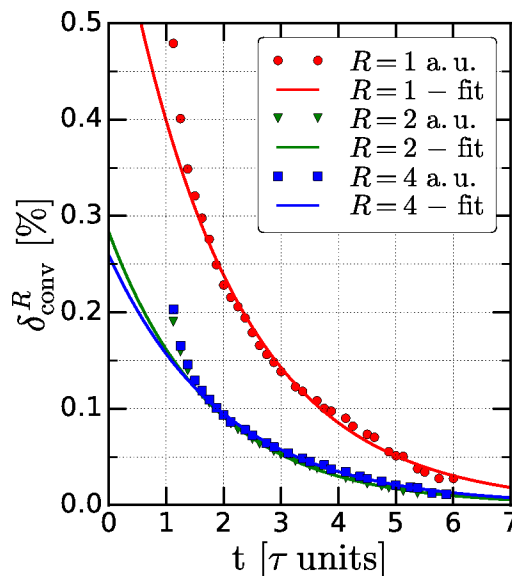


Fig. 3.8: Eroare de estimare δ_{conv}^R în funcție de timpul de propagare pe lângă funcțiile de fitare exponențiale $\beta e^{-\alpha t}$ pentru valorile lui R .

3.4 Efectul intensității câmpului laser asupra imaginii holografice de fotoelectroni

După fixarea frecvenței a radiației la $\omega = 0.4445$ a.u. și durata impulsului laser la $\tau = 28.26$ a.u., modificând intensitatea câmpului (prin modificarea valorii amplitudinii E_0) a fost investigată ionizarea moleculei H_2^+ . Aici rezultatele obținute în cazul configurației de echilibru ($R = 2$ a.u.) vor fi rezumate. Figura 3.9 arată densitatea probabilității de ionizare [*ionization probability density* (IPD)] în funcția componentelor ale impulsului \vec{k} [perpendicular (k_x) și paralel (k_z) cu vectorul de polarizare al câmpului extern] pentru diferite valori de intensități: $E_0 \in \{0.25, 0.5, 0.75, 1\}$ a.u..

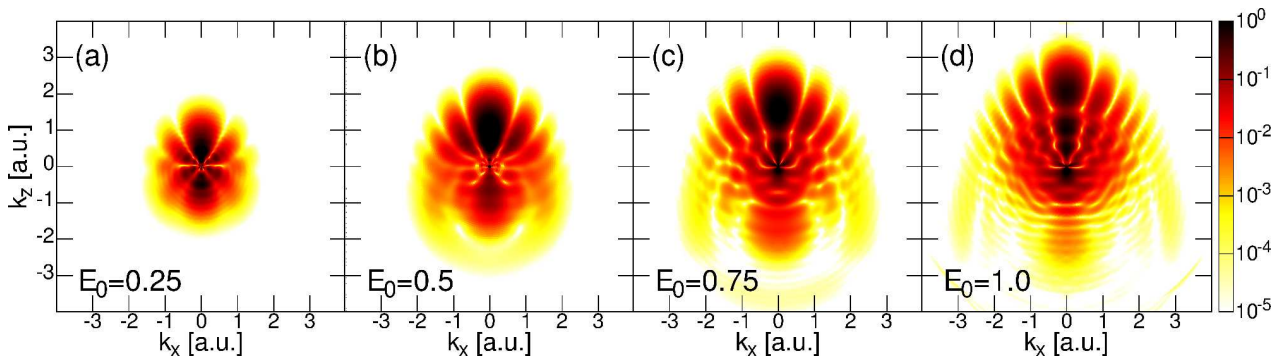


Fig. 3.9: Spectre de fotoelectroni în funcția amplitudinii a câmpului electric extern: [(a) $E_0 = 0.25$ a.u., (b) $E_0 = 0.5$ a.u., (c) $E_0 = 0.75$ a.u., (d) $E_0 = 1$ a.u.] calculate pentru distanța de echilibru $R = 2$ a.u. după terminarea impulsului laser ($t > \tau$).

La prima vedere pot fi făcute două observații simple. Conform primei observații - un comportament evident și de așteptat - cu creșterea intensității câmpului probabilitatea de ionizare a electronului este distribuită la o scară mai largă de valori ale impulsului: o radiație cu intensități mai mari înseamnă o valoare de energie maximă mai mare (măsurabilă în PES). Atâta timp cât pentru cea mai mică intensitate ($E_0 = 0.25$ a.u.) valoarea maximă a IPD este situată în jurul valorii de $k_z = 0.5$ a.u. [ceea ce înseamnă o valoare de energie: $\mathcal{E}_{\text{kin}} = (k_x + k_z)^2/2 = 0.125$ a.u.], prin creșterea valorii E_0 (≥ 0.5 a.u.) valoarea maximei se deplasează spre valori mai mari ale $|k|$, mai precis la $k_z = 2$ a.u. ($\mathcal{E}_{\text{kin}} = 2$ a.u. energie de electron) în cazul câmpului foarte puternic de $E_0 = 1$ a.u.. Scalarea valorii energiei maxime a IPD cu valoarea amplitudinii a câmpului extern poate fi dată prin relația $\mathcal{E}_{\text{kin,max}}^{(2)}/\mathcal{E}_{\text{kin,max}}^{(1)} = (E_0^{(2)}/E_0^{(1)})^2$, care în cazurile prezentate în urma creșterii amplitudinii a câmpului de la valoarea de $E_0 = 0.25$ a.u. la $E_0 = 1$ a.u. va rezulta o amplificare de ordinul 16 a valorii maxime de energie fotoelectronică. Proportionalitatea liniară dintre k_{max} și E_0 este evidentă dacă uitându-ne la imaginile PES calculate pentru valorile diferite de intensități.

A doua observație este că imaginile PES devin mai complexe crescând valoarea lui E_0 . Așa cum se poate observa în cazul câmpului având cea mai mică intensitate foarte puține trăsături specifice apar în spectru, în timp ce pentru intensități mari caracteristica PES devine oarecum complicată și greu de a fi descifrată. Acest aspect al creșterii complexității a imaginii PES prin creșterea intensității a câmpului laser poate fi explicat prin faptul că radiațiile având

intensități mai mari induc o dinamică mai diversificată a electronilor ejectați.

Totodată se pot observa în fiecare caz, franje/structuri minime radiale bine conturate, care sunt de fapt interferențe minime ale EWP-urilor de semnal și cel de referință. A fost demonstrată în literatura de specialitate că localizarea acestora în PES este direct dependentă de valoarea lui z_0 , adică de distanța maximă la care electronul semnal s-a îndepărtat înainte de a fi redirectionat de câmpul oscilatoriu (valoarea parametrului putea fi controlată modificând intensitatea câmpului folosit: prin creșterea lui E_0 crește și valoarea lui z_0).

Pe lângă aceste două observații, se mai putea observa și faptul că prin creșterea valorii lui E_0 a crescut și numărul minimelor de interferență în direcția de emisie înainte ($k_z > 0$). Luând în considerare doar partea pozitivă ($k_x > 0$; $k_z > 0$) a spectrului, în cazul lui $E_0 = 0.25$ a.u. două minime pot fi numărate, pe când pentru câmpuri mai intense acest număr începe să ia valori din ce în ce mai mari: 3 ($E_0 = 0.5$ a.u.), 4 ($E_0 = 0.75$ a.u.) și 5 ($E_0 = 1.0$ a.u.). Numărul franjelor de interferență detectabile în spectre este rezultatul direct al intensității câmpului de radiație: pentru valori mai mari de z_0 - obținute prin creșterea lui E_0 - crește și densitatea minimelor de interferență.

O altă trăsătură interesantă este că prin creșterea valorii lui E_0 (peste valoarea de 0.5 a.u.) în zona valorilor mici ale $|\vec{k}|$ apare un tipar (*pattern*) de interferență secundar. Pentru $E_0 = 0.75$ a.u. aceste structuri secundare pot fi localizate în zonele sub valoare de $k_z \leq 1$, iar pentru câmpul $E_0 = 1$ a.u. acestea sunt prezente în zona de $k_z \leq 1.5$ a.u.. Aceste regiuni diferite de interferență - obținute în cazul câmpurilor mai puternice - sunt rezultatul a două mecanisme de interferență EWP distincte. În cazul în care pentru intensități mai joase ($E_0 \in \{0.25, 0.5\}$) numai mecanismul cel dominant este prezent - efecte de interferență dintre pachete de unde electronice emise în același sfert de ciclu optic -, pentru câmpuri mai puternice acest mecanism secundar apare din cauza interferării a două noi EWP de semnal și de referință, care erau ionizate într-o altă parte a impulsului laser (într-un alt sfert de ciclu optic). Iar aceste caracteristici secundare, care au modificat partea de energii joase din spectre (ultimele două subfiguri din Fig. 3.9), pot fi atribuite a valorii diferite ale potențialului vectorial $\vec{A}(t)$ în aceste două sferturi optice distincte: adică în momentele diferite ale câmpului laser când aceste două perechi de EWP - semnal și referință - au fost emise în continuum.

3.5 Efectul potențialului molecular asupra hologramei de fotoelectroni

Scopul principal al tezei era investigarea caracteristicii ale imaginilor holografice de fotoelectroni obținute pentru sisteme moleculare; mai precis cum influențează geometria sistemului țintă această imagine. Spectrul de fotoelectroni (PES) al moleculei H_2^+ a fost calculat pentru mai multe valori ale distanței internucleare în urma interacțiunii cu un câmp laser XUV având parametrii: $\omega = 0.4445$ a.u. (frecvența unghiulară), $\tau = 28.26$ a.u. (durata impulsului); $E_0 = 0.5$ a.u. (amplitudinea câmpului electric extern).

Efectul profilului al potențialului de legătură

Bazându-ne pe studii precedente [30, 31, 33, 34], este bine cunoscut faptul că forma hologramei obținute este influențată în mod predominant de doi factori. Primul este drumul spațial pe care parcurge electronul semnal [30, 33, 34] caracterizat prin parametrul z_0 (adică distanța maximă la care electronul ajunge față de ionul părinte înainte ca să fie redirecționat de câmp). Al doilea factor este valoarea potențialului coulombian experimentat de electron de-a lungul traiectoriei de semnal [31]. Pentru a identifica influența potențialului de legătură asupra imaginii holografice, paralel cu calcule pe sistemul molecular, s-au efectuat și simulări pe un sistem model, construit cu un potențial având simetrie sferică - fără singularități pe pozițiile nucleare -, care avea forma asimptotică a potențialului și valoarea energiei de ionizare I_p identică cu cea a moleculei. Așadar, în urma interacțiunii cu același impuls laser [având puține (două) cicluri optice], era asigurat ca în cele două cazuri valoarea parametrului z_0 să fie aceeași iar traiectoria electronului semnal similară. Dacă aceste condiții erau asigurate atunci diferențele ce vor apărea în imaginile holografice pentru cele două sisteme, pot fi direct atribuite diferențelor dintre profilul potențialelor [31]; mai ales în vecinătatea pozițiilor nucleelor ale moleculei. Potențialul acestui sistem model a fost construit prin calcularea mediei în jurul axei moleculare H_2^+ a potențialului coulombian, și care a rezultat următoarea formă:

$$V_{\text{mod}}(r) = \begin{cases} -2/r & , \text{ if } r \geq R/2; \\ -4/R & , \text{ if } r < R/2, \end{cases} \quad (3.3)$$

unde R este distanța internucleară a moleculei. Deoarece, acest mod de construire a potențialului pentru sistemul model a rezultat o energie de ionizare mai mică ca în cazul moleculei (gropile de potențial în pozițiile nucleare au dispărut în cazul sistemului model), valoarea parametrului R pentru model trebuia ușor ajustată/modificată ($R \rightarrow R_{\text{equiv}}$) de a obține I_p -uri identice:

Tabel 3.1: Valorile în unități atomice ale parametrului model R_{equiv} corespunzătoare distanței internucleare moleculare R .

R [a.u.]	R_{equiv} [a.u.]
1.0	0.92
2.0	1.72
4.0	3.01

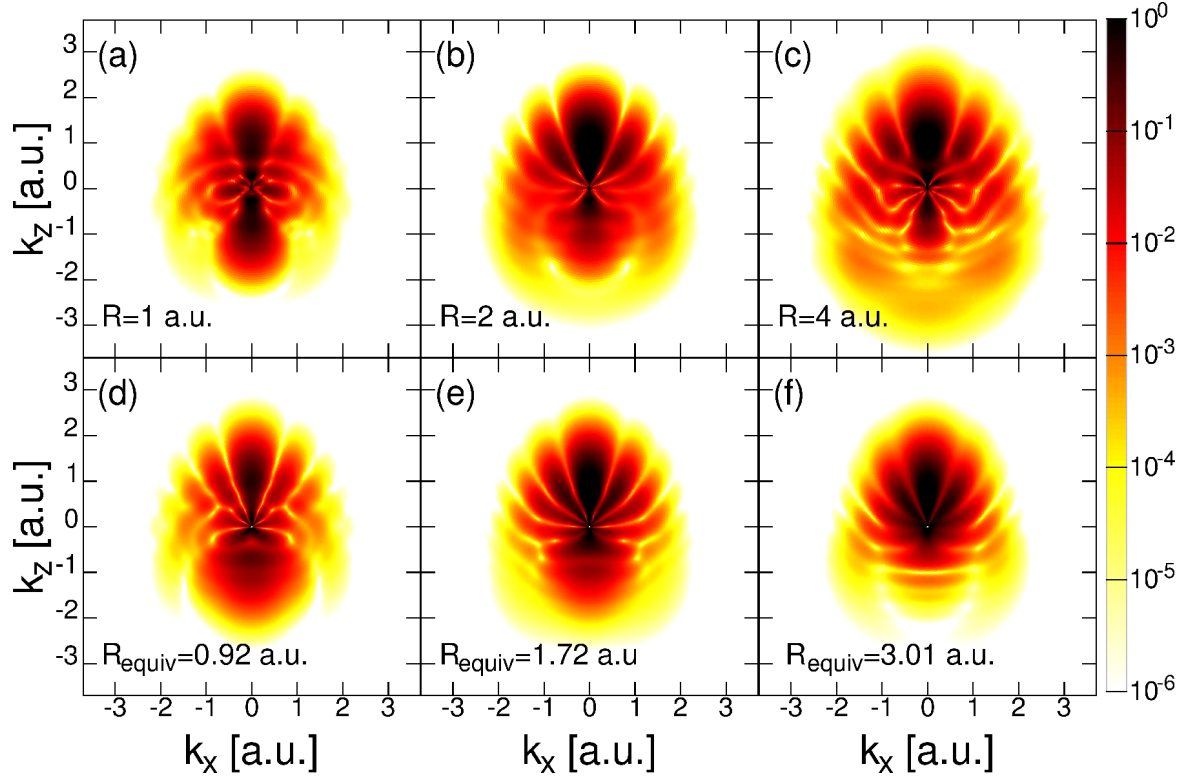


Fig. 3.10: Spectre de fotoelectroni convergente obținute pentru sistemul H_2^+ (rândul 1) pentru diferite valori ale distanței internucleare: (a) $R = 1$ a.u., (b) $R = 2$ a.u., (c) $R = 4$ a.u.. Rezultatele obținute pentru $H_{2\text{mod}}^+$ (rândul 2). Energiile de ionizare I_p în interiorul fiecărei coloane fiind identice: $I_p^{(a)} = I_p^{(d)}$; $I_p^{(b)} = I_p^{(e)}$; $I_p^{(c)} \equiv I_p^{(f)}$.

Comparând spectrele PES calculate pentru molecula (H_2^+ : rândul 1/Fig. 3.10) și pentru sistemul model ($H_{2\text{mod}}^+$: rândul 2/Fig. 3.10) la prima vedere similarități se pot observa pentru sisteme corespunzătoare R - R_{equiv} grupate pe coloanele Figurii 3.10 [(a) \Leftrightarrow (d); (b) \Leftrightarrow (e); (c) \Leftrightarrow (f)]. Aceste asemănări între imaginile holografice ale modelului și moleculei țintă pot fi considerate nesurprinzătoare, deoarece sistemul model a fost construit în așa fel încât energiile de ionizare a celor două sisteme erau identice. Deci, sub influența aceluiași câmp electric traiectoriile directe și cele de semnal, împreună cu fazele acumulate de electroni de-a lungul acestor traiectorii, erau foarte similare. Așadar diferențele pot fi direct atribuite

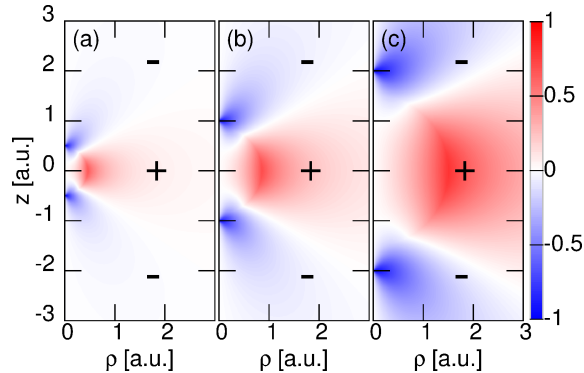


Fig. 3.11: Diferența dintre cele două potențiale. Valoarea $\rho [V(\rho, z) - V_{\text{mod}}(\rho, z)]$ este ilustrată pentru sistemele corespunzătoare: (a) $R(H_2^+) = 1$ a.u., $R_{\text{equiv}}(H_{2\text{mod}}^+) = 0.92$ a.u.; (b) $R(H_2^+) = 2$ a.u., $R_{\text{equiv}}(H_{2\text{mod}}^+) = 1.72$ a.u.; (c) $R(H_2^+) = 4$ a.u., $R_{\text{equiv}}(H_{2\text{mod}}^+) = 3.01$ a.u..

faptului că în vecinătatea apropiată a țintelor profilul de potențial era ușor diferit. Această diferență este ilustrată în Figura 3.11, unde valoarea expresiei $\rho [V(\rho, z) - V_{\text{mod}}(\rho, z)]$ este afișată în planul ρOz , cu $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ fiind coordonata cilindrică.

Deosebirile dintre hologramele obținute pentru molecula și modelul acesteia au fost studiate mai departe intrând în mai multe detalii legate de caracteristicile imaginii de interferență din PES. Comparând distribuția unghiulară a fotoelectronilor la o valoare fixată a impulsului $k = 1.5$ a.u. pentru diferite valori de R (Fig. 3.12), s-a constatat că în direcția înainte de emisie ($\theta_k \leq 90^\circ$) în cazul ambelor sisteme puteau fi clar identificate minime de interferențe spațiale. Pozițiile acestor minime erau foarte apropiate pentru cele două sisteme, însă poziționare minimelor în cazul sistemului model, (pentru fiecare pereche de $R-R_{\text{equiv}}$), erau sistematic deplasate ușor spre valori mai mici ale unghiul de emisie, care înseamnă implicit imagini holografice mai dense (separări mai mici între minime) pentru sistemul model ($H_{2\text{mod}}^+$). Densitatea mai mare a imaginii holografice obținute în cazul sistemului model poate fi explicată prin faptul că electronul reîntors în cazul $H_{2\text{mod}}^+$ întâlnește un potențial mai adânc pe o secțiune

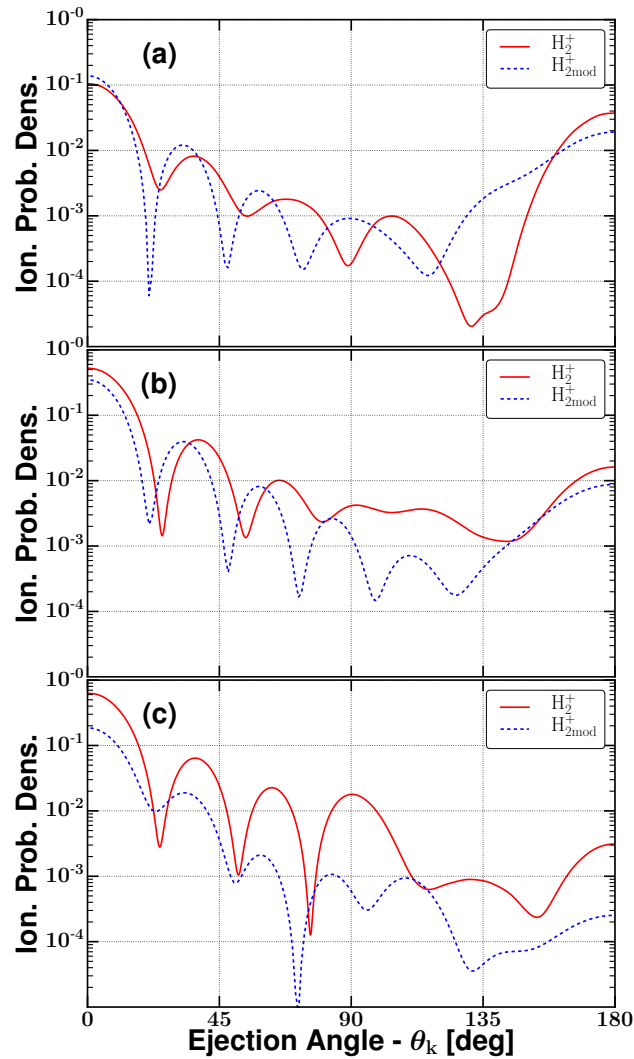


Fig. 3.12: Distribuția unghiulară a fotoelectronilor la valoarea fixată a impulsului $k = 1.5$ a.u. pentru cele două sisteme studiate: (a) $R(H_2^+) = 1$ a.u., $R_{\text{equiv}}(H_{2\text{mod}}^+) = 0.92$ a.u.; (b) $R(H_2^+) = 2$ a.u., $R_{\text{equiv}}(H_{2\text{mod}}^+) = 1.72$ a.u.; (c) $R(H_2^+) = 4$ a.u., $R_{\text{equiv}}(H_{2\text{mod}}^+) = 3.01$ a.u..

mai lungă de-a lungul parcursului de întoarcere [31] decât în cazul moleculei. Această ipoteză putea fi verificată și confirmată pe Figura 3.11, unde se putea observa că exceptând o porțiune notabilă în vecinătatea imediată a nucleelor moleculei, diferența dintre valoare potențialului molecular și cel al sistemului model era pozitivă, adică $\rho [V(\rho, z) - V_{\text{mod}}(\rho, z)] \geq 0$. Bazându-ne pe aceste argumente putem concluziona, că diferențele ce apar în imaginile holografice ale sistemului real și cel model pot fi atribuite în mod direct diferențelor dintre potențialul de legătură moleculară (*two-center binding potential*) și potențialul central al sistemului model.

Efecte de interferență provenite din prezența a două centre de împrăștiere

La prima vedere urme evidente ale interferențelor de două centre, rezultând din prezența celor două centre (nuclee) de împrăștiere (*two-center interference*) [61–63] în imaginea holografică a moleculei H_2^+ nu putea fi observate pentru impulsul laser folosit. Acest lucru poate fi justificat prin faptul că cele două pachete de unde electronice (semnal și referință) ionizate în același sfert de ciclu optic [30,31], nu erau create instantaneu ci într-un anumit interval de timp relativ mare. Așadar ambele EWP-uri pot fi descompuse în pachete mai mici, care "s-au născut" într-un interval de timp relativ scurt, timp pentru care potențialul vectorial poate fi considerat cu valoare constantă, și în cazul cărora efecte de interferență de două centre ar putea fi detectabile. Totuși lipsa prezenței evidente a acestui efect, poate fi justificat prin faptul că în momentul când aceste EWP-uri sunt adăugate în mod coerent, cel mai probabil imaginea devine estompată luând în considerare că în momentele ionizării aceste unde mici sunt deplasate în concordanță cu valorile potențialului vector în momentele diferite de ionizare.

Urme de interferență totuși puteau fi detectate ca o modulație în adâncimea minimei de interferență spațială. Fig. 3.13 arată adâncime PES de-a lungul primei minime ($\sim \theta_k = \pi/8$) pentru molecula și sistemul model. În zona impulsurilor $|\vec{k}|$ mari pentru cazul moleculei s-a găsit un minim bine identificabil (neprezent în cazul modelului) în apropierea locului prezis de modelul lui Nagy *et al.* [64], conform căruia acest efect este proporțional cu $\sim \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{R}/2)$. Deplasarea acestei poziții a minimei de interferență de două centre față de poziția prezisă

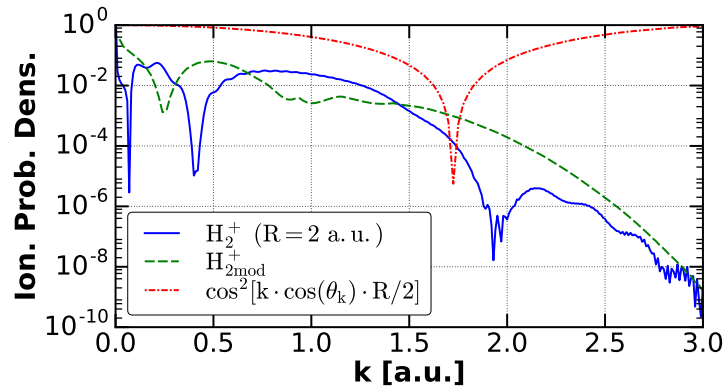


Fig. 3.13: Valoriile PES de-a lungul primei minime a interferenței spațiale de EWP calculate pentru H_2^+ și $\text{H}_{2\text{mod}}^+$ pe lângă valoarea de $\cos^2(\vec{k} \cdot \vec{R}/2) \equiv \cos^2[k \cdot \cos(\theta_k) \cdot R/2]$ [64].

de model spre valori mai mari de k poate fi explicat prin valoarea nenulă a potențialului vectorial în momentele creării ale acestor două unde de continuum.

Influența valorii distanței internucleare

Dependența valorii distanței internucleare asupra imaginii hologramei fotoelectric putea fi investigată pe Fig. 3.10/(rândul 1) și Fig. 3.14, unde putea fi observat faptul că prin creșterea distanței internucleare de la 1 a.u. la 4 a.u. densitatea hologramei a crescut. Această creștere putea fi evidențiată pe Fig. 3.14, unde distribuția unghiulară a fotoelectronilor emiși cu impuls asimptotic de $k = 2$ a.u a fost reprezentat pentru diferitele valori ale R . S-a observat că numărul minimelor de interferență spațiale în direcția de emisie înainte ($\theta_k < 90^\circ$) a crescut de la 3 (în cazul $R = 1$) la 4 în cazurilor distanțelor internucleare de $R = 2$ a.u. și $R = 4$ a.u.. Mai mult de atât poziția celor 4 minime în cazul $R = 4$ a.u. s-a aflat la unghiuri mai mici decât în cazul lui $R = 2$ a.u., ceea ce ne confirmă faptul că densitatea caracteristicilor de interferență a crescut prin creșterea distanței R .

Această creștere a densității hologramei prin creșterea distanței internucleare poate fi direct atribuită faptului că valorile energiei de ionizare IP scad. Această descreștere a energiei de ionizare a moleculei prin creșterea lui R atrage implicit valori mai mari inițiale ale vitezei electronilor ejectați, deci interacționând cu acelaș câmp laser vor avea traiectorii mai lungi înainte de evenimentul de reîmprăștiere. Așadar prin creșterea lungimii de traiectorii de semnal (creșterea valorii parametrului z_0) crește implicit și densitatea hologramei din PES. Totuși luând în considerare schimbarea/scăderea destul de semnificativă/relativ mare a energiilor de ionizare ($I_p(R = 1) \simeq 1.4517$ a.u.; $I_p(R = 2) \simeq 1.1026$ a.u.; $I_p(R = 4) \simeq 0.796$ a.u.) prin creșterea lui R o schimbare drastică în creșterea densității PEH nu putea fi observată. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că prin creșterea valorii R efectul de creștere a densității imaginii holografice era temperat de un efect opus: cu creșterea lui R profilul de potențial experimentat de electronul semnal de-a lungul traiectoriei de întoarcere avea adâncimi mai mici.

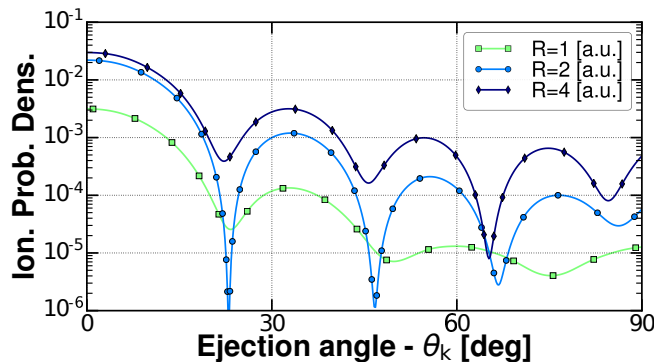


Fig. 3.14: Distribuția unghiulară a spectrelor de fotoelectroni pentru valoarea impulsului $k = 2$ a.u. în funcția unghiului de ejectii înainte ($\theta_k < 90^\circ$) obținută pentru molecula H_2^+ având distanțe internucleare R diferite.

4. Concluzii

În prima parte a acestei teze am prezentat două abordări diferite de investigări teoretice, care au fost implementate pentru a studia dinamica electronilor indusă laser în sisteme atomice de dimensiuni mici. Prima abordare a fost una semi-clasică care era bazată pe aproximația câmpului puternic (*strong-field approximation*), unde modelul simplu de trei-pași (*three-step model*) al aproximației SFA a fost folosit pentru a calcula accelerația electronului ionizat în atomul de hidrogen prin efectul de tunelare în prezența unor câmpuri laser. În urma procesului de recombinare cu ionul părinte [proces responsabil pentru generarea impulsurilor de armonici înalte, (*high harmonic generation*, HHG)] a fost inclus în plus față de modelul simplu SFA și efectul Stark al stării fundamentale, de recombinare, în prezența câmpului oscilatoriu, și au fost investigate caracteristicile spectrelor HHG calculate pentru diferite valori ale parametrilor laser. Implementând numeric metoda s-a găsit comportarea așteptată a regiunii de *plateau*, unde generarea ultimei armonice (superpoziția coerentă a fotonilor HHG având cele mai mari energii) a fost rezultatul reabsorbției electronilor de energii înalte ($3.17U_p + I_p$): valoarea energiei ponderomotivă U_p s-a crescut prin creșterea lungimii de undă fundamentală și/sau amplitudinea câmpului electric extern ($U_p \sim \lambda^2 E_0^2$). Deoarece acest model este o extensie a modelului simplu SFA (producând rezultate mai apropiate de cele obținute de metode exacte: TDSE), și care ne-a oferit pentru caracteristicile spectrelor HHG rezultatele așteptate, ne dă noi posibilități pentru a introduce această metodă de calcul (scris în cadrul unei simulări de rulare paralelă) în coduri numerice mai complexe, prin care, de exemplu, efectele macroscopice ale propagării fascicolului laser în medii diferite sunt dorite de a fi investigate.

Pe lângă această metodă semi-clasică - care era implementată pentru investigarea mișcării electroniilor reabsorbite de ionul părinte - și alte două metode (mai complete) erau prezentate, care erau bazate pe rezolvarea ecuației lui Schrödinger dependentă de timp [*time-dependent Schrödinger equation* (TDSE)], și care pot fi folosite pentru a extrage informații fizice complete despre dinamica electronilor în prezența câmpurilor laser. Pentru rezolvarea ecuației lui Schrödinger două abordări diferite erau considerate și implementate; o soluție *iterativă* (modelul iTDSE) și una *directă* (metoda TDSE *directă*), care erau comparate între ele prin calcularea spectrelor de electroni, care erau ionizate din atomul de hidrogen.

În partea principală a tezei, holografia fotoelectronică a țintelor diatomice a fost studiată folosind aproximația un singur electron activ (*single active electron*). Pentru acest scop, în prima etapă a fost dezvoltată și implementată o metodă care avea la bază rezolvarea ecuației lui Schrödinger dependentă de timp pentru sistemul molecular iradiat. Sistemul țintă investigat a fost molecula H_2^+ aflată în câmpuri XUV având puține cicluri optice. În cazul acestei metode funcția de undă a electronului și a Hamiltonianul sistemului erau reprezentate în sistemul coordonatelor sferoidale prolate (*prolate spheroidal coordinates*) și discretizate numeric folosind rețele de tip elemente finite [*finite-element discrete variable representation*].

(FE-DVR)], unde în interiorul fiecărui element finit funcția de undă era dezvoltată local într-o bază formată de funcțiile polinomiale de interpolare Lagrange. În primul pas acuratețea reprezentării a fost verificată, iar prin obținerea valorilor optime ale parametrilor de discretizare, au fost calculate funcțiile de undă și energiile ale stărilor de legate ale moleculei H_2^+ . Aceste valori convergente erau obținute prin diagonalizarea Hamiltonianului independent de timp. Folosind stările de legătură calculate cu mare precizie curba energiei de potențial (*potential energy curve*) și momentele de dipol ale tranzițiilor (*transition dipole moments*) au fost obținute, valori care puteau fi incluse în simulări în care și dinamica nucleară era implicată.

După ce au fost obținute stările de legătură, funcția de undă a stării inițiale (fundamentale) a fost propagată în timp (folosind algoritmul *short-iterative Lanczos*) pentru investigarea dinamicii a undelor electronice în prezența câmpului laser. În codul numeric de propagare a fost inclus și un potențial de absorbție complex [*complex absorbing potential* (CAP)] pe marginea rețelei de discretizare pentru a reduce cât mai mult posibil reflexiile nefizice care pot apărea pe marginea acestei rețele (*numerical grid*). Totodată pentru a nu pierde informații relevante despre dinamica electronilor ionizate, rețeaua de simulare a fost extinsă suficient de mult încât absorbțiile în zonele unde acționează CAP să fie minimale.

Prin implementarea algoritmului de propagare temporală am investigat dinamica electronilor indusă de câmpuri laser având intensități diferite. Calculând probabilitatea de ocupare în funcție de timp a stărilor de legătură am reușit să identific dinamicile relevante și pozițiile temporale ale acestora în interiorul impulsului laser. A fost arătat faptul că după terminarea impulsului un număr considerabil de stări legate încă mai aveau contribuții nenule în TDWF. Aceste contribuții trebuiau îndepărtate din funcția de undă pentru a elimina erorile introduse de acestea în calcularea spectrelor de fotoelectroni [deoarece stările legate ale moleculei nu erau ortogonale pe stările aproximative (funcții de unde coulombiene unice) folosite pentru a descrie stările din continuum]. Folosind instrumentul teoretic prezentat, în continuare a fost studiată influența valorii distanței internucleare asupra imaginii spectrului de fotoelectroni [*photoelectron spectra* (PES)]. Spectrele corecte și imaginile holografice exacte [create prin interferența pachetelor de unde electronice] din PES au fost obținute după efectuarea unor teste de convergență riguroase, implicând convergența spectrelor în funcția numărului de stări legate îndepărtate din TDWF și în funcția timpului de propagare după terminarea câmpului extern. Pentru a identifica influența profilului spațial al potențialului de legătură molecular asupra imaginii PEH, pe lângă molecula H_2^+ a fost investigat prin iradierea cu același impuls XUV și un sistem model ($H_{2\text{mod}}^+$) descris cu un singur centru, care a fost construit în așa fel încât energia de ionizare și partea îndepărtată a potențialului erau același cu valorile în cazul moleculei.

Aplicând același impuls laser în cazul ambelor sisteme și considerând condițiile menționate mai sus ca fiind îndeplinite - când potențialul sistemului model a fost construit-, s-a asigurat că traiectoriile de semnal și cea de referință să fie similare pentru ambele sisteme. Așa cum era de așteptat spectre aproximativ similare au fost obținute, iar a fost arătat că diferențele dintre cele două imagini holografice pot fi direct atribuite diferențelor mici dintre profilurile spațiale

ale celor două sisteme ținte de-a lungul traiectoriei de reîntoarcere a electronului semnal: o densitate mai mare a minimelor de interferență a fost găsită pentru sistemul model, unde electronul de împrăștiere pe o porțiune mai mare a drumului de reîntoarcere a întâlnit un profil mai adânc al potențialului de legătură.

În continuare a fost demonstrat că pozițiile minimelor de interferență din PES s-a modificat prin modificarea valorii distanței internucleare R . Crescând valoarea lui R o hologramă cu densitate mai mare a fost obținută, care era rezultatul a două efecte opuse. În primul rând, crescând valoarea lui R - energia de ionizare a scăzut - deci electronii ejectați aveau viteze inițiale mai mari. În consecință distanța maximă (parametrul z_0) la care electronii semnal au ajuns față de ionul părinte înaintea momentului de reîntoarcere a crescut, ceea ce în final a rezultat o imagine holografică cu o densitate mai mare. Pe de altă parte crescând valoarea lui R profilul potențialului de-a lungul drumului de întoarcere era mai puțin adânc (cauzând descreșterea densității imaginii holografice) ceea ce a temperat creșterea densității PEH cauzată de primul efect. Această observație și ponderea celor două efecte în deplasarea poziției minimelor de interferență poate fi studiată în cadrul unor studii de viitor, prin care informații structurale relevante ar putea fi extrase din spectrele electronilor (de exemplu: valoarea lui R în momentele de emisie ale undelor EWP de semnal și de referință.)

Urme evidente ale efectelor de interferență de două centre nu au fost găsite în spectrul fotoelectronilor (linii de minime orizontale paralele cu axa $0k_x$). Această observație putea fi explicată prin faptul că EWP-urile principale responsabile pentru crearea acestor minime - ionizate în a doua și în a treia jumătate de ciclu optic conform dinamicii de EWP calculat - puteau fi descompuse în EWP-uri mai mici, care erau defazate în spațiul impulsurilor în concordanță cu diferita valoare a potențialului vector în momentul "nașterii" ale acestor pachete, și cel mai probabil în procesul de suprapunere coerentă aceste efecte evidente de două centre au fost stinse. Totuși analizând cu mare atenție detaliile PES pentru molecula H_2^+ s-au găsit urme ale efectului de interferență de două centre pe fundul primei minime de interferență spațială (în vecinătatea poziției prezisă de modele teoretice simple).

Paralel cu studierea efectului de potențial asupra imaginii holografice, a fost investigată și influența intensității câmpului laser asupra PEH, și a fost găsit că prin creșterea amplitudinii a câmpului electric extern densitatea și complexitatea hologramei au crescut (pentru valori de intensități ridicate au apărut efecte de interferență spațiale secundare în zona impulsurilor de valori mici din PES).

Metoda dezvoltată deschide noi posibilități în calcularea spectrelor pentru mai multe valori ale distanței internucleare (cu condiția de a avea la dispoziție un timp de calcul CPU suficient de mare), pentru a identifica valoarea densității a imaginii holografice în funcție de R , sau de a efectua și alte investigații, care ar include implicit și dinamica nucleară.

Lista de lucrări

- articole ISI indexate în baza de date Web of Science (Knowledge):

G.Zs. Kiss, S. Borbély, A. Tóth, and L. Nagy, *Photoelectron holography of the H_2^+ molecule* [sent for publication] .

G.Zs. Kiss, S. Borbély, and L. Nagy, *Efficient numerical method for investigating diatomic molecules with single active electron subjected to intense and ultrashort laser fields* AIP Conf. Proc. **1916**, 020010 (2017).

A. Tóth, S. Borbély, G.Zs. Kiss, G.J. Halász, and Á. Vibók, *Towards the Full Quantum Dynamical Description of PhotonInduced Processes in D_2^+* J. Phys. Chem. A **120**, 9411 (2016).

G.Zs. Kiss, S. Borbély, and L. Nagy, *An efficient numerical discretization method for the study of the H_2^+ in intense laser fields*, AIP Conf. Proc. **1694**, 200171 (2015).

G.Zs. Kiss, S. Borbély, and L. Nagy, *Momentum Space Iterative Solution of the Time-Dependent Schrödinger Equation*, AIP Conf. Proc. **1564**, 78 (2013).

S. Borbély, G.Zs. Kiss, and L. Nagy, *The Excitation and Ionization of the Hydrogen Atom In Strong Laser Fields*, Central European Journal of Physics **8**, 249 (2010).

- alte publicații (ne indexate ISI):

Kiss Gellért Zsolt et al., (in Hungarian) "*Numerikus módszerek intenzív lézertér és atomok közötti kölcsönhatás elméleti tanulmányozására*", Conf. proc.: "A fizika, matematika és művészet találkozása az oktatásban, kutatásban" / ISBN 978-963-284-346-9, pp.207-212, ELTE TTK (2013) ,

Prezentări orale la conferințe internaționale

G.Zs. Kiss, S. Borbély, and L. Nagy, *Photon Induced Electron Dynamics in Diatomic Molecules by XUV Laser Pulses*, Joint ISCP-INDLAS Conference organized by National Institute for Laser Plasma & Radiation Physics (INFLPR), 03-07 September 2018, Alba-Iulia, Romania

G.Zs. Kiss, S. Borbély, and L. Nagy, *Efficient Numerical Method for Investigating Diatomic Molecules in Intense and Ultrashort laser Fields*, TIM17 Physics Conference, organized by the West University of Timișoara, 25-27 May 2017, Timișoara, Romania

G.Zs. Kiss, S. Borbély, and L. Nagy, *The Numerical Solution of The Time-Dependent Schrödinger Equation for Atoms in Intense Laser Fields*, PHYSICS CONFERENCE TIM-12 organized by the West University of Timișoara, 27-30 November 2012, Timișoara, Romania

Prezentări poster la conferințe internaționale

"Laser-atom interaction beyond the strong field approximation model" [Processes in Isotops and Molecules (PIM) 11th International Conf., Cluj, RO, 27-29/09/2017]

"Efficient numerical method for investigating diatomic molecules with single active electron subjected to intense and ultrashort XUV laser fields." [14th International Conference on Multiphoton Processes, Budapest, HU, 24-27/09/2017]

"Theoretical Investigation Beyond the Strong Field Approximation Model" [TIM17 Physics Conference, Timișoara, Romania, 25-27/05/2017]

"Theoretical Study of the Dihydrogen Cation Irradiated with Intense XUV Laser Fields" [TIM17 Physics Conference]

"Numerical Method to Investigate Diatomic Molecules with Single Active Electron Subjected to Intense Laser Fields" [4th XLIC General Meeting, Prague, Czechia, 14-16/03/2017]

"Numerical investigations beyond the SFA model." (G.Zs. Kiss, K.Kovács, V. Toşa) [MEDEA: Ultrafast Dynamics with Intense Radiation Sources, Crete, Greece, 18-22/10/2016]

"Investigation of the Electronic Wave Packet Dynamics of the H_2^+ Molecule Subjected to External Laser Field" [XUV/X-ray light and fast ions for ultrashort chemistry (XLIC) 3rd General Meeting, Debrecen, HU, 2-4/09/2015]

"Investigation of the H_2^+ molecule by strong, ultrashort laser pulses" [Workshop 2015: "Photon and fast Ion induced Processes in Atoms, Molecules and Nanostructures" (PIPAMON), Debrecen, 24-26/03/2015]

"Photionization of Atoms and Molecules (H_2^+) Irradiated with Ultrashort and Strong Laser Pulses" (G.Zs.Kiss et al.) [Work shop: Autumn School on Laser Dynamics, Bolyai Institute, University of Szeged, 24-28/09/2014, Szeged, HU]

"Ionization of The H_2^+ Molecule by Ultrashort EUV/XUV Laser Pulses" (G.Zs.Kiss, et al) [COST CM1204 Madrid, 11-13/09/2013]

"Numerical Method for The Investigation of H_2^+ Molecule In External XUV Laser Field" ["PHYSICS CONFERENCE TIM-14" organised by the West University of Timișoara, 27-30/09/2012, RO]

Solving the TDSE by Using Levin's Integration Method (G.Zs. Kiss, S.Borbély, L.Nagy) [4th anual meeting of the COST Action CUSPFEL, 21-23/03/2012, Cluj, Romania]

Contribuții poster

"Dissociative ionization of D_2^+ in strong laser fields." (**A. Tóth**, S. Borbély, G.Zs. Kiss, G. Halász, and **Á. Vibók**) [MEDEA: Ultrafast Dynamics with Intense Radiation Sources, Crete, Greece, 18-22/10/2016]

Iterative Solution of The Time-Dependent Schrödinger Equation (**S. Borbély**, G.Zs. Kiss, L.Nagy) [44th CONF. ON THE EUROPEAN GROUP ON ATOMIC SYSTEMS, 9-13/07/2012, Göthenburg]

Lista de abrevieri

ATI	above-threshold ionization
BS	bound state
CAP	complex absorbing potential
CEP	carrier-envelope phase
CN	Crank-Nicolson method
CPA	chirped pulse amplification
CPU	central processing unit (i.e., computer processor)
CTMC	classical trajectory Monte-Carlo method
EWP	electron wave packet
FD	finite difference method
FE-DVR	finite-element discrete variable representation
WF	wave function
HHG	high harmonic generation
HM	holographic mapping
IP (or I_p)	ionization potential
iTDSE	iterative time-dependent Schrödinger equation method
LASER	light amplification by stimulated emission of radiation
LIED	light induced electron diffraction
MPI	multi-photon ionization
MSSFA	momentum-space strong field approximation
OBI	over-the-barrier ionization
ODE	ordinary differential equation
OpenMPI	Open Message Passing Interface
OP	occupation probability
PEC	potential energy curve
PEH	photoelectron hologram
PES	photoelectron spectrum
PSC	prolate spheroidal coordinates
SAE	single active electron approximation
SFA	strong field approximation
SI	single photon ionization
SLEPc	Scalable Library for Eigenvalue Problem Computations
TDCC	time-dependent close coupling methods
TDSE	time-dependent Schrödinger equation
TDWF	time-dependent wave function
TI	tunnelling ionization
XUV	extreme ultraviolet

Bibliografie selectivă

- [1] A. L. Schawlow and C. H. Townes. Infrared and optical masers. *Phys. Rev.*, 112:1940–1949, Dec 1958.
- [2] A. Einstein. The quantum theory of radiation. *Physikalische Zeitschrift*, 18:121, 1917.
- [3] T. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature (London)*, 187:493, 1960.
- [4] B. Baier, A. Kern, L. Kaderali, B. Bis, D. Koschel, and A. Rolle. Retrospective survival analysis of 237 consecutive patients with multiple pulmonary metastases from advanced renal cell carcinoma exclusively resected by a 1318-nm laser. *Interact Cardiovasc Thorac Surg.*, 21:211–217, 2015.
- [5] G. Bertino, G. Degiorgi, C. Tinelli, and et al. Co2 laser cordectomy for t1-t2 glottic cancer: Oncological and functional long-term results. *Eur Arch Otorhinolaryngol*, 272:2389–2395, 2015.
- [6] D.S. Fink, H. Sibley, M. Kunduk, and et al. Subjective and objective voice outcomes after transoral laser microsurgery for early glottic cancer. *Laryngoscope*, 126:405–407, 2016.
- [7] T. Sakimoto, M.I. Rosenblatt, and D.T. Azar. Laser eye surgery for refractive errors. *The Lancet*, 367:1432–1447, 2006.
- [8] D. Ortega-Concepcin, J.A. Cano-Durn, J.-F. Pea-Cardelles, V.-M. Paredes-Rodrguez, J. Gonzlez-Serrano, and J. Lpez-Quiles. The application of diode laser in the treatment of oral soft tissues lesions. a literature review. *J Clin Exp Dent.*, 9:925–928, 2017.
- [9] E. Azma and N. Safavi. Diode laser application in soft tissue oral surgery. *J Lasers Med Sci.*, 4:206, 2013.
- [10] B.M. Toregard. Laser applications in cosmetic surgery. *Ann Chir Gynaecol*, 79:208, 1990.
- [11] N.E. Henriksen. Laser control of chemical reactions. *Chem. Soc. Rev.*, 31:37–42, 2002.
- [12] A.H. Zewail. Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem*, 104:5660–5694, 2000.
- [13] W. Yu, M.Y. Yu, H. Xu, and Y.W. Tian. Intense local plasma heating by stopping of ultrashort ultraintense laser pulse in dense plasma. *Laser and Particle Beams*, 25:661–638, 2007.
- [14] K. Ikeda et al. Selective crystallization of the metastable phase of indomethacin at the interface of liquid/air bubble induced by femtosecond laser irradiation. *Applied Physics Express*, 8:045501, 2015.
- [15] V. Lazar. World premiere: The laser in magurele has reached peak power 10 petawatts, 13.03.2019.
- [16] G.A. Mourou and V. Yanovsky. Relativistic optics: A gateway to attosecond physics. *Optics and Photonics News*, 15:40–45, 2004.
- [17] F. Krausz and M. Ivanov. Attosecond physics. *Rev. Mod. Phys.*, 81, 2009.
- [18] A. Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtet betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17:132–148, 1905.
- [19] M. Planck. Über eine verbesserung der wien'schen spectralgleichung. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 2:202–204, 1900.
- [20] P.B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, 71:1994, 1993.

- [21] A. L'Huillier, Ph. Balcou, S. Candel, K.J. Schafer, and K.C. Kulander. Calculations of high-order harmonic-generation processes in xenon at 1064 nm. *Phys. Rev. A*, 46:2778–2790, Sep 1992.
- [22] M. Peters, T.-T. Nguyen-Dang, E. Charron, A. Keller, and O. Atabek. Laser-induced electron diffraction: A tool for molecular orbital imaging. *Phys. Rev. A*, 85, 2012.
- [23] Y. Huismans, A. Rouzée, A. Gijsbertsen, J.H. Jungmann, A.S. Smolkowska, P.S.W.M. Logman, F. Lépine, S. Zamith C. Cauchy, T. Marchenko, J.M. Bakker, G. Berden, B. Redlich, A.F.G. van der Meer, H.G. Muller, W. Vermin, K.J. Schafer, M. Spanner, M.Yu. Ivanov, O. Smirnova, D. Bauer, S.V. Popruzhenko, and M.J.J. Vrakking. Time-resolved holography with photoelectrons. *Science*, 331:61 – 64, 2011.
- [24] T. Marchenko, Y. Huismans, K. J. Schafer, and M. J. J. Vrakking. Criteria for the observation of strong-field photoelectron holography. *Phys. Rev. A*, 84:053427, Nov 2011.
- [25] X.-B. Bian, Y. Huismans, O. Smirnova, K.-J. Yuan, M.J.J. Vrakking, and A.D. Bandrauk. Subcycle interference dynamics of time-resolved photoelectron holography with midinfrared laser pulses. *Phys. Rev. A*, 84:043420, Oct 2011.
- [26] G. Porat, G. Alon, S. Rozen, O. Pedatzur, M. Krüger, D. Azoury, A. Natan, G. Orenstein, B. D. Bruner, M.J.J. Vrakking, and N. Dudovich. Attosecond time-resolved photoelectron holography. *Nature Communications*, 9, 2018.
- [27] D.G. Arbó, E. Persson, and J. Burgdörfer. Time double-slit interferences in strong-field tunneling ionization. *Phys. Rev. A*, 74:063407, Dec 2006.
- [28] Y. Huismans, A. Gijsbertsen, A.S. Smolkowska, J.H. Jungmann, A. Rouzée, P.S.W.M. Logman, F. Lépine, C. Cauchy, S. Zamith, T. Marchenko, J.M. Bakker, G. Berden, B. Redlich, A.F.G. van der Meer, M. Yu. Ivanov, T.-M. Yan, D. Bauer, O. Smirnova, and M.J.J. Vrakking. Scaling laws for photoelectron holography in the midinfrared wavelength regime. *Phys. Rev. Lett.*, 109:013002, Jul 2012.
- [29] D.D. Hickstein, P. Ranitovic, S. Witte, X.-M. Tong, Y. Huismans, P. Arpin, X. Zhou, K.E. Keister, C.W. Hogle, B. Zhang, C. Ding, P. Johnsson, N. Toshima, M.J.J. Vrakking, M.M. Murnane, and H.C. Kapteyn. Direct visualization of laser-driven electron multiple scattering and tunneling distance in strong-field ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 109:073004, Aug 2012.
- [30] S. Borbély, A. Tóth, K. Tőkési, and L. Nagy. Spatial and temporal interference during the ionization of h by few-cycle xuv laser pulses. *Phys. Rev. A*, 87:013405, Jan 2013.
- [31] S. Borbély, A. Tóth, D. G. Arbó, K. Tőkési, and L. Nagy. Photoelectron holography of atomic targets. *Phys. Rev. A*, 99:013413, Jan 2019.
- [32] S. López and D. Arbo. Holographic interferences in photoelectron spectra: different approaches. *The European Physical Journal D*, 73:28, Feb 2019.
- [33] S. Borbély, A. Tóth, K. Tőkési, and L. Nagy. Laser-induced electron diffraction in a pumpprobe setup using half-cycle electric pulses. *Physica Scripta*, 2013(T156):014066, 2013.
- [34] A. Tóth, S. Borbély, K. Tőkési, and L. Nagy. Ionization of atoms by few-cycle euv laser pulses: carrier-envelope phase dependence of the intra-pulse interference effects. *The European Physical Journal D*, 68(11):339, 2014.
- [35] X.-B. Bian and A.D. Bandrauk. Attosecond time-resolved imaging of molecular structure by photoelectron holography. *Phys. Rev. Lett.*, 108:263003, Jun 2012.
- [36] M. Meckel, A. Staudte, S. Patchkovskii, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, R. Doerner, and M. Spanner. *NATURE PHYSICS*, 10(8):594–600, 2014.

- [37] X.-B. Bian and A.D. Bandrauk. Orientation-dependent forward-backward photoelectron holography from asymmetric molecules. *Phys. Rev. A*, 89:033423, Mar 2014.
- [38] K.-J. Yuan, X.-B. Bian, and A.D. Bandrauk. Two-center interference in molecular photoelectron energy spectra with intense attosecond circularly polarized xuv laser pulses. *Phys. Rev. A*, 90:023407, Aug 2014.
- [39] W. Yang, Z. Sheng, X. Feng, M. Wu, Z. Chen, and X. Song. Molecular photoelectron holography with circularly polarized laser pulses. *Opt. Express*, 22(3):2519–2527, Feb 2014.
- [40] L. Chen, C. Huang, X. Zhu, P. Lan, and P. Lu. Molecular photoelectron holography by an attosecond xuv pulse in a strong infrared laser field. *Opt. Express*, 22(17):20421–20431, Aug 2014.
- [41] M. Li, X. Sun, X. Xie, Y. Shao, Y. Deng, C. Wu, Q. Gong, and Y. Liu. Revealing backward rescattering photoelectron interference of molecules in strong infrared laser fields. *Scientific Reports*, 5:8519.
- [42] H. Marko, X.-B. Bian, M. Spanner, A. Staudte, and P.B. Corkum. Probing molecular dynamics by laser-induced backscattering holography. *Phys. Rev. Lett.*, 116:133001, Apr 2016.
- [43] Y. Li, Y. Zhou, M. He, M. Li, P. Lan, and P. Lu. Time-resolved internal-electron-scattering effect of H_2^+ in enhanced ionization regions. *Phys. Rev. A*, 94:013422, Jul 2016.
- [44] M. He, Y. Zhou, Y. Li, M. Li, and P. Lu. Revealing the target structure information encoded in strong-field photoelectron hologram. *Optical and Quantum Electronics*, 49(6):232, May 2017.
- [45] H. Miyagi, T. Morishita, and S. Watanabe. Electron scattering and photoionization of one-electron diatomic molecules. *Phys. Rev. A*, 85:022708, Feb 2012.
- [46] M. Nisoli, P. Decleva, F. Calegari, A. Palacios, and F. Martín. Attosecond electron dynamics in molecules. *Chem. Rev.*, 16, 2017.
- [47] A. Palacios, A. González-Castrillo, and F. Martín. Molecular interferometer to decode attosecond electronuclear dynamics. *PNAS*, 111, 2014.
- [48] D. Jelovina, J. Feist, F. Martín, and A. Palacios. A pump-probe scheme with a single chirped pulse to image electron and nuclear dynamics in molecules. *New Journal of Physics*, 20, 2018.
- [49] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, Anne L’Huillier, and P. B. Corkum. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A*, 49:2117–2132, Mar 1994.
- [50] P. Antoine, A. L’Huillier, M. Lewenstein, P. Salières, and B. Carré. Theory of high-order harmonic generation by an elliptically polarized laser field. *Phys. Rev. A*, 53:1725–1745, Mar 1996.
- [51] C.D.T. Runge. Über die numerische auflösung von differentialgleichungen. *Mathematische Annalen*, 46:162–178, 1895.
- [52] W. Kutta. Beitrag zur näherungsweise integration totaler differentialgleichungen. *Z Math Phys*, 46:435–453, 1901.
- [53] S. Borbély, G. Zs. Kiss, and L. Nagy. The excitation and ionization of the hydrogen atom in strong laser fields. *Central European Journal of Physics*, 8:249, 2010.
- [54] G.Zs. Kiss, S. Borbély, and L. Nagy. Momentum space iterative solution of the time-dependent schrödinger equation. *AIP. Conf. Proc.*, 1564:78, Nov 2013.
- [55] V. Hernández, J.E. Roman, and V. Vidal. Slepcc: A scalable and flexible toolkit for the solution of eigenvalue problems. *ACM Trans. Math. Software*, 31(3):351–362, 2005.
- [56] C. Lanczos. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 45(4):255–282, 1950.

-
- [57] A.N. Krylov. Translated from russian into english: On the numerical solution of equation by which are determined in technical problems the frequencies of small vibrations of material systems. *Izvestija AN SSSR (News of Academy of Sciences of the USSR)*, 7:491–539, 1931.
- [58] A. Tóth, S. Borbély, G.Zs. Kiss, G. J. Halász, and Á. Vibók. Towards the full quantum dynamical description of photoninduced processes in D_2^+ . *J. Phys. Chem. A*, 120:9411, 2016.
- [59] C.Amovilli and N.H.March. Characterization of potential energy curves for H_2^+ and H_2 by local values of electron density. *Chemical Physics*, 146:207–210, Sep 1990.
- [60] G.Zs. Kiss, S. Borbély, and L. Nagy. Efficient numerical method for investigating diatomic molecules with single active electron subjected to intense and ultrashort laser fields. *AIP Conf. Proc.*, 1916:20010, 2017.
- [61] K.-J. Yuan, H. Lu, and A.D. Bandrauk. Linear- and circular-polarization photoionization angular distributions in H_2 and H_2^+ by attosecond xuv laser pulses. *Phys. Rev. A*, 83:043418, Apr 2011.
- [62] K.-J. Yuan, H. Lu, and A.D. Bandrauk. Molecular photoelectron interference effects by intense circularly polarized attosecond x-ray pulses. *A.D. Struct Chem*, 28:12971309, Oct 2017.
- [63] L. Czipa and L. Nagy. Two-center interference in the ionization of H_2 by ion impact: Comparison of different models. *Phys. Rev. A*, 95:062709, Jun 2017.
- [64] L. Nagy, S. Borbély, and K. Póra. Interference effects in the photoionization of molecular hydrogen. *Phys. Lett. A*, 327:481–489, 2004.