



1949

**Kétatomos molekulák vibrációs dinamikájának
szabályozása és monitorozása ultrarövid
lézerimpulzusokkal**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Biró László

Témavezető:

Dr. Csehi András

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskola Atom- és molekulafizika programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2024. augusztus 26.

.....
Biró László
doktorjelölt

Tanúsítom, hogy Biró László doktorjelölt 2020-2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola Atom- és molekulafizika programjának keretében irányítással végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2024. augusztus 26.

.....
Dr. Csehi András
témavezető

Kétatomos molekulák vibrációs dinamikájának szabályozása és monitorozása ultrarövid lézerimpulzusokkal

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a Fizika tudományágban

Írta: Biró László okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Atom- és molekulafizika programja keretében

Témavezető: Dr. Csehi András

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:

Dr.

tagok:

Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20..

Tartalomjegyzék

Rövidítésjegyzék	10
1. Bevezetés	12
2. Elméleti áttekintés	15
2.1. Kétatomos molekulák szerkezete	15
2.1.1. A Born-Oppenheimer közelítés	15
2.1.2. Nemadiabatikus csatolás	18
2.2. A maghullámfüggvény időpropagálása	20
2.2.1. Standard módszer	20
2.2.2. Multikonfigurációs időfüggő Hartree-módszer . . .	22
2.3. Módszertan és közelítések	26
2.3.1. Pumpa-próba spektroszkópia	26
2.3.2. Forgó-hullám közelítés	27
2.3.3. Adiabatikus elimináció	27
Eredmények	29
3. A nátrium-jodid molekula vibrációs dinamikájának nyomon követése az emittált fotofragmentumok spektrumán keresztül	29
3.1. A nátrium-jodid molekula	29
3.1.1. Hamilton-operátor	29
3.1.2. Hullámcsomag propagálás	32
3.2. A vibrációs dinamika nyomon követése	33
3.2.1. Kvázi-harmonikus hullámcsomag oszcilláció	34
3.2.2. Modell a maghullámcsomag interferenciajelenségek tanulmányozására	41
3.2.3. Dinamikus Stark-effektus indukálta hullámcsomag mozgás	45
3.3. Konklúziók	51

4. A D_2^+ és HeH^+ molekula ionok magrezgéseinek attosze-	
kundumos monitorozása	53
4.1. Módszertan	53
4.1.1. Hamilton-operátor	54
4.1.2. A TDSE numerikus megoldása	55
4.2. A vibrációs dinamika nyomon követése	56
4.2.1. A D_2^+ molekula	56
4.2.2. A HeH^+ molekula	63
4.3. Konklúziók	68
5. Heteronukleáris kétatomos molekulák vibrációs dinami-	
kájának koherens kontrollja	70
5.1. Molekuláris átmenetek	70
5.2. A Schrödinger-egyenlet inverz megoldása az elektromos	
tér alakjára	75
5.3. A visszafejtés által konstruált tér alkalmazása	78
5.3.1. Sima átmenetek kontrollja	78
5.3.2. Rabi-oszcillációk kontrollja	81
5.3.3. $ 0\rangle \rightarrow 2\rangle$ szabályzott átmenet és $\gamma(t)$ hatásának	
vizsgálata	84
5.3.4. Rabi-frekvencia és rezonanciafrekvencia érzékeny-	
ség vizsgálata	86
5.3.5. Magasan fekvő állapotok elérésének szabályozása	
lépcsőzetes gerjesztések által	87
5.4. Konklúziók	93
6. Összefoglalás	95
7. Summary	97
Irodalomjegyzék	101
Függelékek	110

A. Függelék a 4. fejezethez	110
A.1. Függelék	110
A.2. Függelék	111
A.3. Függelék	112
A.4. Függelék	113
A.5. Függelék	114
B. Függelék az 5. fejezethez	115
B.1. Függelék	115
B.2. Függelék	116
B.3. Függelék	117
B.4. Függelék	118

Rövidítésjegyzék

AC	- elkerült kereszteződés (avoided crossing)
AE	- adiabatikus elimináció (adiabatic elimination)
ATD	- küszöb feletti disszociáció (above-threshold dissociation)
B.O. közelítés	- Born-Oppenheimer közelítés
CAP	- komplex elnyelő potenciál (complex absorbing potential)
DOF	- szabadsági fok (degree of freedom)
FC	- Franck-Condon
fwhm	- félértékszélesség (full width at half maximum)
IR	- infravörös (infrared)
KER	- kinetikus energia eloszlás (kinetic energy release)
MCTDH	- multi-konfigurációs időfüggő Hartree (multi-configuration time-dependent Hartree)
MIR	- közép-infravörös (middle infrared)
NAC	- nemadiabatikus csatolás (nonadiabatic coupling)
NACT	- nemadiabatikus csatolási tag (nonadiabatic coupling term)
NaI	- nátrium-jodid
PDM	- permanens dipólmomentum (permanent dipole moment)
RWA	- forgóhullám-közelítés (rotating wave approximation)
SC	- egyszínű (single-color)
sMC	- egyidejű többszínű (simultaneous multicolor)
SPC	- stacionárius fázisfeltétel stationary phase condition
SPF	- egyrészezske függvény (single particle function)

- TDEC - időfüggő populációs együtthatók
propagálásán alapuló módszer
- TDM - átmeneti dipólmomentum
(transition dipole moment)
- TDSE - időfüggő Schrödinger-egyenlet
(time-dependent Schrödinger equation)
- TDWP - hullámcsomag közvetlen
propagálásán alapuló módszer
- TLA - kétállapot közelítés
(two-level approximation)
- TLS - kétállapotú rendszer
(two-level system)
- UV - ultraibolya (ultraviolet)
- VLC - vibrációs lépcsőzetes gerjesztés
(vibrational ladder climbing)
- XUV - extrém ultraibolya (extreme ultraviolet)

1. Bevezetés

Molekulák lézerrel történő vizsgálata a modern tudományos kutatás egyik sarokköve, mely a legalapvetőbb szinten betekintést nyújt a molekulák bonyolult tulajdonságaiba és viselkedésébe. A lézertechnológia fejlődése számos területet forradalmasított a kémiától, a fizikától, a biológián át az anyagtudományig. A lézerek használata lehetőséget biztosít a molekulák páratlan pontosságú és célzott vizsgálatához, megértéséhez és manipulálásához. A lézerimpulzusok hullámhossza, intenzitása és polarizációja finoman hangolható, ami lehetővé teszi, hogy szelektíven célozzanak meg bizonyos elektron-, illetve ro-vibrációs átmeneteket a molekulákon belül, amely utat nyit a molekulák szerkezetének, dinamikájának és reaktivitásának kiváló vizsgálatára.

A molekulákban lezajló kémiai reakciók ultrarövid lézerimpulzusokkal történő megfigyeléséhez és szabályozásához femto- és attoszekundumos időfelbontásra van szükség [1]. Az ultragyors impulzusokat alkalmazó lézertechnológiák gyors fejlődése lehetővé tette különböző időfelbontású technikák megjelenését a molekulák mozgásának megfigyelésére [2] és manipulálására [3].

Magdinamikai folyamatok valós idejű megfigyelésében, mind a disszociatív, mind a kötött potenciális energiafelületeken, a femtoszekundumos pumpa-próba spektroszkópia úttörő technikának bizonyult [4–8]. A technika alkalmazásának egyik legnagyobb sikerét az alkáli-halogenidekben, és ezek közül először a nátrium-jodidban (NaI) végbe menő kovalens-ionos átmenetek megfigyelése jelentette [5,6]. Az elmúlt évtizedekben számos, egyéb képalkotó technikát fejlesztettek ki, ilyenek például a Coulomb-robbanáson alapuló eljárások [9–11], a fotoelektron-holográfia [12,13], tranziens abszorpciós spektroszkópia [14–16], illetve a magas harmonikus keltésen alapuló spektroszkópia [17,18]. A hullámcsomag dinamikai rekonstrukciójának bemutatására általában egyszerű molekulákat, például a hélium-hidridet (HeH^+) és izotópjait vizsgálták a semleges rendszer ionizációját követően [19–24]. Mivel a

HeH^+ a legegyszerűbb poláris heteronukleáris rendszer, kiválóan alkalmas szabályozási és képalkotási eljárások tesztelésére [25–30]. További széles körben vizsgált rendszer a deutérium molekula ion (D_2^+), mely erős lézertérben történő disszociációját tanulmányozva megállapították, hogy a maghullámcsomagok kvantuminterferencia-hatásai jelentősen módosítják azok rekonstruált képét [31, 32].

Az elmúlt három évtizedben nagy érdeklődésre tett szert a molekuláris folyamatok koherens fényimpulzusok segítségével történő irányítása [33–39]. Ezen célból kidolgozott eljárások végső célja, hogy speciális lézerimpulzusok tervezésével a vizsgált rendszert a kívánt elektronikus, rezgési és forgási állapotba hozzák, és ezáltal manipulálják a kémiai reakciók eredményét. Az eljárások egy csoportját az úgynevezett visszafejtéses (reverse engineering) módszerek alkotják [40–45], mely során előre meghatározunk egy a szabályozott állapot betöltöttségének, más néven populációjának (és/vagy fázisának) időbeli fejlődését vezérlő célfüggvényt, majd inverz módon megoldjuk az időfüggő Schrödinger-egyenletet az elektromos térre. Az analitikus lézerimpulzusformák konstruálása érdekében a vizsgált molekula effektív modelljének megtervezése során általában különböző közelítéseket alkalmaznak, például a forgóhullám-közelítést (RWA) [46–50] vagy az adiabatikus eliminációt (AE) [51].

Doktori kutatómunkám során kétatomos molekulák rezgéseinek monitorozási és kontrollálási lehetőségeit tanulmányoztam ultragyors lézerimpulzusok segítségével. A maghullámfüggvény rekonstruálására vonatkozó monitorozási eljárás során az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldását a széles körben alkalmazott multi-konfigurációs időfüggő Hartree (MCTDH) [52–55] algoritmus segítségével valósítottam meg. Szimulációim folyamán az alkalmazott impulzus, impulzussorozatok paramétereinek (impulzushossz, intenzitás, központi frekvencia) optimalizálásával céltom a pontos rekonstrukció mellett, a dinamikát jellemző mennyiségek összehasonlítása, illetve a rekonstrukció korlátainak vizsgálata volt. A mag vibrációs dinamikájának kontrollálása esetén a

Schrödinger-egyenlet inverz megoldása alapján olyan impulzusalakok meghatározása volt a célom, mely előre definiált vibrációs átmenetet hoz létre kötött elektronállapoton belül.

Eredményeimet, a kutatómunkám alapjául szolgáló szakirodalmi háttérismeret bemutatása után, három fejezetben foglaltam össze.

Az említett három fejezet közül az elsőben bemutatok egy monitorozó eljárást, mely a disszociáló fragmentumok energiaeloszlásának segítségével a kötött elektronállapotban történő magdinamika rekonstruálását valósítja meg. Az eljárást sikerrel alkalmaztam a nátrium-jodid molekulán. Femtoszekundumos impulzusokat, illetve impulzusok sorozatát alkalmazva tanulmányoztam az eljárás alkalmazhatóságának határait, továbbá ezen határok feszegetése során fellépő interferenciajelenség értelmezését is bemutattam egy egyszerű modell segítségével [P1].

A második fejezetben az előzőekben említett képalkotó eljárás alkalmazását valósítom meg a deutérium és a hélium-hidrid molekula ionokon. A nátrium-jodid molekulához képest sokkal kisebb rendszerek dinamikájának megfigyeléséhez rövidebb, attoszekundumos impulzusokat alkalmaztam, mely lehetővé tette a maghullámfüggvényben megjelenő speciális mintázatok feltérképezését [P2].

A harmadik fejezetben a fentebb említett módon, a Schrödinger-egyenlet inverz megoldásán alapuló, analitikus impulzustervezési eljárást mutatok be, amely alkalmas a vibrációs állapotok közötti átmenetek szabályozására. Ebben az esetben is részletesen megvizsgáltam az eljárás alkalmazhatóságának korlátait, kiemelt tekintettel az alkalmazott közelítésekre, továbbá bemutattam hogyan lehet a vibrációs állapotok lépcsőzetes gerjesztését (VLC) [56–65] megvalósítani az eljárás segítségével. A visszafejtett impulzusok tesztelése érdekében a fent említett MCTDH módszer alkalmazásán kívül saját szimulációs programokat is készítettem, melyek a sajátállapotok időfüggő populációs együtthatóinak propagálását (TDEC) végezték. [P3].

2. Elméleti áttekintés

A Born-Oppenheimer (B.O.) közelítés számos tanulmány kiindulópontja molekulák elméleti leírása esetén. Ebben az alfejezetben az elektron-és magmozgás szeparálásának említett közelítését tekintem át, illetve a maghullámfüggvény időpropagálásáról és a nemadiabatikus csatolásról lesz szó.

2.1. Kéttatomos molekulák szerkezete

2.1.1. A Born-Oppenheimer közelítés

Induljunk ki az N darab atommagot és n darab elektront tartalmazó molekula teljes stacionárius Schrödinger-egyenletéből [66–68]:

$$\hat{H}_{mol}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha), \quad (2.1)$$

ahol E a molekula sajátenergiája, $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ a hullámfüggvény, mely függ az elektronok \vec{r}_i ($i = 1, \dots, n$) és a magok \vec{R}_α ($\alpha = 1, \dots, N$) koordinátáitól. A rendszer Hamilton-operátorára nemrelativisztikus esetben felírható összeg formában:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_m + \hat{T}_e + \hat{V}_{m-m} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-m}, \quad (2.2)$$

ahol \hat{T}_e az elektronok \hat{T}_m pedig a magok kinetikus energia operátora, valamint \hat{V}_{m-m} a mag-mag, \hat{V}_{e-e} az elektron-elektron és \hat{V}_{e-m} az elektron-mag potenciális energia operátorok kölcsönhatási tagjai. Fejtsük ki az operátorokat:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{mol} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \\ & + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

ahol az i, j indexek az elektronokra, α, β indexek pedig a magokra vonatkoznak, illetve az indexen kívüli m és e jelöli sorrendben a tömeget,

valamint az elemi töltést. A kölcsönhatási Coulomb-tagokban atomi egységrendszerbe bevezetve a $(4\pi\epsilon_0)^{-1} = 1$ helyettesítést felhasználva látható a (2.3)-as összefüggés.

Az elektronok szemszögéből tekintve az atommagok jó közelítéssel nyugvónak tekinthetők, mivel a közöttük lévő tömegkülönbség 4 – 5 nagyságrenddel tipikusan. Ezek alapján a magok kinetikus energia járuléka elhanyagolható, valamint a mag-mag kölcsönhatást tartalmazó tagot konstansnak tekinthetjük. Ezek alapján a Hamilton-operátor alakja:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_e + \hat{V}_{m-m}, \quad (2.4)$$

ahol \hat{H}_e az elektronrendszer Hamilton-operátora:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.5)$$

Ezek alapján, a rögzített magok terében felírt (2.4)-es Hamilton-operátorra vonatkozó sajátértékprobléma:

$$(\hat{H}_e + \hat{V}_{m-m})\psi_e = V\psi_e, \quad (2.6)$$

ahol ψ_e az elektron-hullámfüggvény. Ezek után vonjuk ki a $\hat{V}_{m-m}\psi_e$ tagot mindkét oldalból:

$$\hat{H}_e\psi_e = (V - \hat{V}_{m-m})\psi_e \quad (2.7)$$

Legyen $E_e = V - \hat{V}_{m-m}$, ezek az elektron sajátenergiák, melyek paraméteresen függenek az \vec{R}_α magkoordinátától, tehát különböző elrendezésű magok mellett más és más energiákat és hullámfüggvényeket kapunk.

Ezek után keressük a Schrödinger-egyenlet megoldását a következő alakban:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r})\psi_m(\vec{R}), \quad (2.8)$$

tehát a mag- és elektronkoordinátákban szeparált formában. Ezt a megoldásfüggvényt helyettesítjük be a (2.1)-es Schrödinger-egyenletbe:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \psi_e \psi_m - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \psi_e \psi_m + (\hat{V}_{m-m} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-m}) \psi_e \psi_m = E \psi_e \psi_m. \quad (2.9)$$

Figyelembe kell vennünk, hogy a maghullámfüggvény nem függ az elektronkoordinátától ($\psi_m(\vec{R}_{\alpha})$), valamint az elektron-hullámfüggvény paraméteresen függ a magkoordinátától ($\psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_{\alpha})$). Ebben az esetben a (2.9)-es egyenletben szereplő deriválások eredménye [67, 68]:

$$\nabla_{\alpha}^2 \psi_e \psi_m = (\nabla_{\alpha}^2 \psi_e) \psi_m + 2(\nabla_{\alpha} \psi_e)(\nabla_{\alpha} \psi_m) + \psi_e (\nabla_{\alpha}^2 \psi_m), \quad (2.10)$$

$$\nabla_i^2 \psi_e \psi_m = \psi_m \nabla_i^2 \psi_e, \quad (2.11)$$

így a teljes Schrödinger-egyenlet alakja:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} (\nabla_{\alpha}^2 \psi_e) \psi_m - \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} \psi_e)(\nabla_{\alpha} \psi_m) \right] - \psi_e \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} (\nabla_{\alpha}^2 \psi_m) - \psi_m \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \psi_e + (\hat{V}_{m-m} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-m}) \psi_e \psi_m = E \psi_e \psi_m. \quad (2.12)$$

A szögletes zárójelben szereplő kifejezésben az elektron-hullámfüggvény magkoordináták szerinti deriváltjai szereplenek, melytől pillanatnyilag tekintsünk el, így az összefüggés alakja:

$$\psi_e \hat{T}_m \psi_m + \psi_m \hat{T}_e \psi_e + (\hat{V}_{m-m} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-m}) \psi_e \psi_m = E \psi_e \psi_m \quad (2.13)$$

$$\psi_e \hat{T}_m \psi_m + (\hat{H}_e + \hat{V}_{m-m}) \psi_e \psi_m = E \psi_e \psi_m \quad (2.14)$$

$$\psi_e \hat{T}_m \psi_m + \psi_e V \psi_m = E \psi_e \psi_m. \quad (2.15)$$

Végül osszuk el a (2.15)-ös összefüggés mindkét oldalát ψ_e elektron-hullámfüggvénnyel, így:

$$(\hat{T}_m + V) \psi_m = E \psi_m, \quad (2.16)$$

ahol V az elektronrendszer sajátenergiájának és a magok kölcsönhatásából származó járulékoknak az összege ($V = E_e + \hat{V}_{m-m}$). Ezek alapján szemléletesen a gyors elektronok által keltett potenciáltérben mozognak a lassú magok.

A részecsketípusok közötti nagyságrendbeli tömegkülönbségből adódó mag- és elektronmozgások szeparálása a molekulafizikában közismert Born-Oppenheimer közelítés. Jelölje a (2.12)-es egyenlet szögletes zárójelében szereplő elhanyagolt tagot $\hat{\Lambda}$:

$$\hat{\Lambda} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} (\nabla_{\alpha}^2 \psi_e) \psi_m - \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} \psi_e) (\nabla_{\alpha} \psi_m). \quad (2.17)$$

Az esetek döntő többségében az elektronállapotok nem degeneráltak, ekkor a $\hat{\Lambda}$ kifejezés elhanyagolható, mely egyenértékű a Born-Oppenheimer közelítéssel. Bizonyos esetekben a közelítés alkalmatlanná válik a leírásra, mivel a molekulában a magok és az elektronok mozgása csatolódik, melyet a szakirodalomban nemadiabatikus csatolásnak nevezünk.

2.1.2. Nemadiabatikus csatolás

Bizonyos molekulákban a mag- és elektron mozgás erősen csatolódik, mely elfajuláshoz vezet. Az elfajulás egyik formája az elektronállapotok közötti elkerült kereszteződés (AC) formájában nyilvánul meg.

Nemadiabatikus csatolással rendelkező molekulák esetén szeretnénk, ha a többi elektronállapot is megjelenne, ezért az előző fejezettel ellentétben tekintsük a teljes időfüggő hullámfüggvény Born-Huang alakját [69, 70]:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_s \psi_m^{(s)}(\vec{R}, t) \psi_e^{(s)}(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.18)$$

ahol $\psi_m^{(s)}(\vec{R}, t)$ a maghullámfüggvényt, míg $\psi_e^{(s)}(\vec{r}; \vec{R})$ az elektronhullámfüggvényt jelöli az s elektronállapotra vonatkozóan. A (2.18)-es

kifejezést állapotvektor formájában felírva:

$$|\Psi(\vec{R}, t)\rangle = \sum_s \psi_m^{(s)}(\vec{R}, t) |\psi_e^{(s)}; \vec{R}\rangle, \quad (2.19)$$

ahol az elektronkoordinátáktól való függés csak impliciten van jelen. A \hat{H}_e elektronrendszer Hamilton-operátora a továbbiakban nem csak egy E_e elektron-sajátenergiával rendelkezik. A molekula teljes Hamilton-operátora nemadiabatikus esetben:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_m + \hat{H}_e + \hat{V}_{m-m}, \quad (2.20)$$

ahol a csatolás miatt a magok kinetikus energia járuléka nem elhanyagolható, hiszen az elektron-hullámfüggvények is függenek a magkoordinátától. A következő lépésben tekintsük a (2.20)-as Hamilton-operátor (2.19)-es állapotvektorra felírt Schrödinger-egyenletét:

$$\hat{H}_{mol} |\Psi(\vec{R}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{R}, t)\rangle. \quad (2.21)$$

Ezek után, projektálva az s elektronállapotra ((2.19)-et felhasználva) az alábbi formában írhatjuk fel a Schrödinger-egyenletet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + V_s(\vec{R}) \right] \psi_m^{(s)}(\vec{R}, t) + \sum_p \hat{\Lambda}_{sp}(\vec{R}) \psi_m^{(s)}(\vec{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_m^{(s)}, \quad (2.22)$$

ahol s és p az elektronállapotokat jelölik, valamint a szögletes zárójelben lévő kifejezés maga a B.O. közelítés ($\hat{H}_s^{B.O.}$) Hamilton-operátora. A $\hat{\Lambda}_{sp}(\vec{R})$ kifejezés:

$$\hat{\Lambda}_{sp}(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{m_\alpha} \left\langle \psi_e^{(s)} \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \psi_e^{(p)} \right\rangle \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \left\langle \psi_e^{(s)} \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right| \psi_e^{(p)} \right\rangle \quad (2.23)$$

mely kifejezés megfelel a Born-Oppenheimer közelítés során elhanyagolt tagoknak.

Ezek alapján két (1 és 2) elektronállapot esetén általánosan felírható a megoldandó időfüggő Schrödinger-mátrixegyenlet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \psi_m^{(1)}(\vec{R}, t) \\ \psi_m^{(2)}(\vec{R}, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{H}_1^{B.O.} & 0 \\ 0 & \hat{H}_2^{B.O.} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_m^{(1)}(\vec{R}, t) \\ \psi_m^{(2)}(\vec{R}, t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{\Lambda}_{11} & \hat{\Lambda}_{12} \\ \hat{\Lambda}_{21} & \hat{\Lambda}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_m^{(1)}(\vec{R}, t) \\ \psi_m^{(2)}(\vec{R}, t) \end{bmatrix}, \quad (2.24)$$

mely egyenlet megoldásához szükségünk van a maghullámfüggvény időpropagálására. Tetszőleges s állapot időfüggő populációját a következő összefüggés határozza meg:

$$p^{(s)}(t) = \int_{\{R\}} |\psi_m^{(s)}(\vec{R}, t)|^2 d\vec{R}. \quad (2.25)$$

2.2. A maghullámfüggvény időpropagálása

2.2.1. Standard módszer

A standard módszer [71] az időfüggő Schrödinger-egyenlet (TDSE) megoldásának egyik legközvetlenebb módja, melyben feltesszük, hogy az időfüggő maghullámfüggvény ($\psi_m(q_1, q_2, \dots, t)$) időfüggetlen bázisfüggvények szorzataként áll elő:

$$\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1 \dots j_f} C_{j_1 \dots j_f}(t) \chi_{j_1}^{(1)}(q_1) \dots \chi_{j_f}^{(f)}(q_f), \quad (2.26)$$

ahol q_i jelöli a rendszer szabadsági fokait, f a szabadsági fokok száma, továbbá χ_j ortonormált bázisfüggvények, melyek lehetnek például harmonikus oszcillátor függvények, Legendre-függvények vagy akár síkhullámok.

Ezek után célunk, hogy az időfüggő $C(t)$ koefficiensekre vonatkozó mozgásegyenleteket levezessük. Következő lépésként tekintsük a jól

ismert Dirac-Frenkel variációs elvet [71]:

$$\langle \delta\psi_m | \hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} | \psi_m \rangle = 0, \quad (2.27)$$

ahol ψ_m jelöli a maghullámfüggvényt, $\delta\psi_m$ a maghullámfüggvény variációja, \hat{H} pedig a Hamilton-operátor. A variációs elv alkalmazásával $\delta\psi_m$ -re a következő parciális derivált írható fel:

$$\delta\psi_m = \sum_{l_1 \dots l_f} \frac{\partial \Psi}{\partial C_{l_1 \dots l_f}} \delta C_{l_1 \dots l_f} = \sum_{l_1 \dots l_f} \chi_{l_1}^{(1)}(q_1) \dots \chi_{l_f}^{(f)}(q_f) \delta C_{l_1 \dots l_f}, \quad (2.28)$$

és

$$\dot{\psi}_m = \sum_{j_1 \dots j_f} \dot{C}_{j_1 \dots j_f} \chi_{j_1}^{(1)} \dots \chi_{j_f}^{(f)}. \quad (2.29)$$

Mivel a variációk egymástól függetlenek:

$$\delta C_{l_1 \dots l_f} = \begin{cases} 1 & l_1 \dots l_f = l_1^{(0)} \dots l_f^{(0)} \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases} \quad (2.30)$$

A (2.27)-es variációs elvből, kicserélve $l_\kappa^{(0)}$ -t l_κ -ra kapjuk a következő egyenletet:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{l_1} \dots \chi_{l_f} | \sum_{j_1 \dots j_f} C_{j_1 \dots j_f} H \chi_{j_1} \dots \chi_{j_f} \rangle = \\ i \langle \chi_{l_1} \dots \chi_{l_f} | \sum_{j_1 \dots j_f} \dot{C}_{j_1 \dots j_f} \chi_{j_1} \dots \chi_{j_f} \rangle, \end{aligned} \quad (2.31)$$

vagy rövidebben:

$$\sum_{j_1 \dots j_f} \langle \chi_{l_1} \dots \chi_{l_f} | H | \chi_{j_1} \dots \chi_{j_f} \rangle C_{j_1 \dots j_f} = i \dot{C}_{l_1 \dots l_f}. \quad (2.32)$$

További egyszerűsítésként bevezetjük a $J = (j_1, \dots, j_f)$ kompozit inde-

xeket és a $\chi_J = \prod_{\kappa=1}^f \chi_{j_\kappa}$ konfigurációkat, így a (2.32)-es összefüggés:

$$i\dot{C}_L = \sum_J \langle \chi_L | H | \chi_J \rangle C_J. \quad (2.33)$$

A kapott (2.33)-as egyszerű konstans együtthatós elsőrendű differenciálegyenlet formális megoldása (időfüggő Hamilton-operátorokkal):

$$\mathbf{C}(t) = e^{-i\mathbf{H}t} \mathbf{C}(0), \quad (2.34)$$

ahol a vastaggal jelölt betűk a koefficiensek vektorait, illetve a Hamilton-operátor mátrixát jelölik. A differenciálegyenlet megoldása nem egyszerű, mivel nagy számú csatolt egyenletről van szó, melyek magasabb dimenziójúak. Az említett korlátok mellett megjegyzendő, hogy a szabadsági fokok növelésével romlik a standard módszer hatékonysága. Ezek miatt részben ezt, részben pedig egy másik, bizonyos esetekben (nagy számú f) effektívebb módszert is használtam, melyet a következő alfejezetben mutatok be.

2.2.2. Multikonfigurációs időfüggő Hartree-módszer

Az MCTDH algoritmus a maghullámfüggvény időpropagálásának az egyik leghatékonyabb módszere, mely szintén a (2.27)-es Dirac-Frenkel variációs elven alapszik [71]. Az algoritmus kiindulópontjaként tételezzük fel, hogy a ψ_m teljes időfüggő maghullámfüggvény alakja a következő [71]:

$$\psi_m(q_1, \dots, q_f, t) = \sum_{j_1}^{n_1} \dots \sum_{j_f}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(q_\kappa, t), \quad (2.35)$$

ahol a korábbiaknak megfelelően q_i ($i = 1, \dots, f$) jelöli a rendszer szabadsági fokait, f a szabadsági fokok száma, $\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}$ jelöli az egyrészecske függvényeket n_κ a κ -adik szabadsági fokon elhelyezkedő egyrészecske függvények száma, $A_{j_1 \dots j_f}$ pedig az időfüggő koefficienseket tartalmazó vektort jelöli. Az egyrészecske függvények további időfüggetlen primi-

tív bázisfüggvényekből épülnek fel. Tehát a teljes időfüggő maghullám-függvény az egyrészesecske függvényekkel képzett konfigurációk lineáris kombinációjaként áll elő.

Felhasználjuk a korábban bevezetett kompozit indexeket:

$$J \equiv (j_1, \dots, j_f), \quad (2.36)$$

$$A_J \equiv A_{j_1 \dots j_f}, \quad (2.37)$$

valamint a következő Hartree-szorzatot:

$$\Phi_J \equiv \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}, \quad (2.38)$$

melyekkel a (2.35)-ös teljes időfüggő maghullám-függvény:

$$\begin{aligned} \psi_m(q_1, \dots, q_f, t) &= \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \varphi_{j_1}^{(1)}(q_1, t) \dots \varphi_{j_f}^{(f)}(q_f, t) = \\ &= \sum_J A_J \Phi_J. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Vezessük be az úgynevezett egyrészesecske lyuk-függvényt (szakirodalomban single-hole function), mely az első szabadsági fokra ($\kappa = 1$) a következőképpen definiálható:

$$\Psi_l^{(1)} = \langle \varphi_l^{(1)} | \psi_m \rangle = \sum_{j_2=1}^{n_2} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_2 \dots j_f} \varphi_{j_2}^{(2)} \dots \varphi_{j_f}^{(f)}, \quad (2.40)$$

mely általánosan a következő alakban írható fel:

$$\Psi_l^{(\kappa)} = \sum_{J^\kappa} A_{J_l^\kappa} \Phi_{J^\kappa}. \quad (2.41)$$

A (2.41)-es összefüggésben szereplő jelölések:

- $J^\kappa \equiv (j_1, \dots, j_{\kappa-1}, j_{\kappa+1}, \dots, j_f)$
- $J_l^\kappa \equiv (j_1, \dots, j_{\kappa-1}, l, j_{\kappa+1}, \dots, j_f)$

$$\bullet \Phi_{J^\kappa} \equiv \prod_{\nu=1, \nu \neq \kappa}^f \varphi_{j_\nu}^{(\nu)}$$

A lyuk-függvény alkalmazásával vezessük be a $\langle \hat{H} \rangle_{jl}^{(\kappa)}$ átlagtér operátort:

$$\langle \hat{H} \rangle_{jl}^{(\kappa)} = \langle \Psi_j^{(\kappa)} | \hat{H} | \Psi_l^{(\kappa)} \rangle. \quad (2.42)$$

A (2.41)-es összefüggésben definiált lyuk-függvényt felhasználva a (2.35)-ös maghullámfüggvény leegyszerűsíthető a következő alakra:

$$\begin{aligned} \psi_m(q_1, \dots, q_f, t) &= \sum_{j_1}^{n_1} \dots \sum_{j_f}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \varphi_{j_1}^{(1)}(q_1, t) \dots \varphi_{j_f}^{(f)}(q_f, t) = \\ &= \sum_{j=1}^{n_\kappa} \varphi_j^{(\kappa)} \Psi_j^{(\kappa)}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Tekintsük a teljes időfüggő maghullámfüggvény variációját az A_J koefficiens és $\varphi_j^{(\kappa)}$ egyrészecske függvények szerint:

$$\frac{\delta \psi_m}{\delta A_J} = \Phi_J, \quad (2.44)$$

$$\frac{\delta \psi_m}{\delta \varphi_j^{(\kappa)}} = \Psi_j^{(\kappa)}. \quad (2.45)$$

A teljes időfüggő hullámfüggvény idő szerinti deriváltja ezek alapján:

$$\dot{\psi}_m = \sum_J \dot{A}_J \Phi_J + \sum_{\kappa=1}^f \sum_{j=1}^{n_\kappa} \dot{\varphi}_j^{(\kappa)} \Psi_j^{(\kappa)}. \quad (2.46)$$

A (2.27)-es variációs elv alapján szükségünk van a variált maghullámfüggvény és a Hamilton-operátor $\langle \delta \psi_m | \hat{H} | \psi_m \rangle$ kifejezésére, melynek δA_J koefficiensekre vonatkozó része (részletes levezetésért lásd [71]):

$$\langle \delta \psi_m | \hat{H} | \psi_m \rangle = i \dot{A}_J + i \sum_{\kappa} \sum_l (-i g_{j_\kappa l}^{(\kappa)}) A_{J_l^\kappa}, \quad (2.47)$$

ahol $g_{j\kappa l}^{(\kappa)}$:

$$g_{j\kappa l}^{(\kappa)} \equiv i\langle\varphi_j^{(\kappa)}|\dot{\varphi}_l^{(\kappa)}\rangle, \quad (2.48)$$

valamint:

$$A_{J_l^\kappa} = \langle\Phi_{J^\kappa}|\Psi_l^{(\kappa)}\rangle = \sum_{L^\kappa} \langle\Phi_{J^\kappa}|A_{L_l^\kappa}\Phi_{L^\kappa}\rangle. \quad (2.49)$$

A (2.47)-es egyenletből kifejezve a \dot{A}_J koefficiens:

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle\Phi_J|\hat{H}|\Phi_L\rangle A_L - \sum_{\kappa=1}^f \sum_{l=1}^{n_\kappa} g_{j\kappa l}^{(\kappa)} A_{J_l^\kappa}. \quad (2.50)$$

Ezek után a $\langle\delta\psi_m|\hat{H}|\psi_m\rangle$ kifejezés $\delta\varphi_j^{(\kappa)}$ egyrészecske függvényekre vonatkozó részét határozzuk meg (részletes levezetésért lásd [71]):

$$\langle\delta\psi_m|\hat{H}|\psi_m\rangle = i \sum_L \langle\Psi_j^{(\kappa)}|\Phi_L\rangle \dot{A}_L + i \sum_L \langle\Psi_j^{(\kappa)}|\sum_{\nu=1}^f \sum_{l=1}^{n_\nu} \dot{\varphi}_l^{(\nu)} \Psi_l^{(\nu)}\rangle. \quad (2.51)$$

A (2.51)-es összefüggésből a $\dot{\varphi}_j^{(\kappa)}$ egyrészecske függvény kifejezhető (részletes levezetésért lásd [71]):

$$i\dot{\varphi}_j^{(\kappa)} = \sum_{k,l} (\boldsymbol{\rho}^{(\kappa)^{-1}})_{jl} (1 - P^{(\kappa)}) \langle\hat{H}\rangle_{lk}^{(\kappa)} \varphi_k^\kappa, \quad (2.52)$$

ahol $P^{(\kappa)}$ az MCTDH projektor:

$$P^{(\kappa)} = \sum_{j=1}^{n_\kappa} |\varphi_j^{(\kappa)}\rangle \langle\varphi_j^{(\kappa)}|, \quad (2.53)$$

valamint $\boldsymbol{\rho}_{jl}^{(\kappa)}$ a sűrűségmátrix:

$$\boldsymbol{\rho}_{jl}^{(\kappa)} = \langle\Psi_j^{(\kappa)}|\Psi_l^{(\kappa)}\rangle = \sum_{J^\kappa} A_{J_j^\kappa}^* A_{J_l^\kappa}. \quad (2.54)$$

Ezek alapján az időfüggő A_J koefficiens és $\varphi_j^{(\kappa)}$ egyrészecske függvény

idő szerinti deriváltjaira kapott összefüggések ($g_{j\kappa l}^{(\kappa)} = 0$ esetén):

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_L \rangle A_L, \quad (2.55)$$

$$i\dot{\varphi}_j^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)}) \sum_{k,l=1}^{n_\kappa} (\rho^{(\kappa)})^{-1}_{jl} \langle \hat{H} \rangle_{lk}^{(\kappa)} \varphi_k^{(\kappa)}, \quad (2.56)$$

melyek időpropagálásával meghatározható a maghullámfüggvény időbeli változása.

2.3. Módszertan és közelítések

2.3.1. Pumpa-próba spektroszkópia

Ahogy bevezetőmben is említettem, a pumpa-próba spektroszkópia forradalmi technikának bizonyult az ultragyors kémiai reakciók vizsgálatában. Kifejlesztése Ahmed Zewail Nobel-díjas kémikus nevéhez fűződik. A Zewail és kollégái által elért úttörő kutatási eredmények bemutatták, hogyan lehet gyakorlatilag pillanatfelvételeket készíteni a molekulákról kémiai reakcióik közepette, ezáltal betekintést nyújtva a molekuláris folyamatok dinamikájába [3–8].

A kétimpulzusos technika, az eljárás nevének megfelelően, egy pumpa- és egy próbaimpulzusból tevődik össze. A pumpaimpulzus indítja be a molekuladinamikát, kibillentve azt egyensúlyi helyzetéből, míg a második, időben késleltetett próba- vagy más néven szondaimpulzus monitorozza a pumpaimpulzus által indukált változásokat. A módszer kifejlesztésekor végzett kísérleti vizsgálatok során jellemzően femtoszekundumos impulzusokat alkalmaztak, míg manapság a lézertechnológiák ugrásszerű fejlődésének köszönhetően elektrondinamikai vizsgálatokhoz az attoszekundumos impulzusok használata is egyre gyakoribb.

Vizsgálataim során számítógéppel szimulált pumpa-próba kísérleteket végeztem, melyek során különböző molekulák disszociatív folyamatait tanulmányoztam.

2.3.2. Forgó-hullám közelítés

Az atom-, molekula-, és optikai fizika egyik jól ismert közelítése a forgóhullám közelítés [46–50], mely a fény-anyag kölcsönhatás analitikus leírásának egyszerűsítésére szolgál. Az RWA lényege, hogy az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldása során az adott rendszer és a külső tér kölcsönhatásában megjelenő gyorsan oszcilláló tagokat elhanyagolja. Ilyen például az $e^{\pm i(\omega_0 + \omega_L)t}$ tag, ahol $\hbar\omega_L$ a külső elektromos tér energiája, míg $\hbar\omega_0$ a rendszer két tetszőleges állapotának energiakülönbsége. A TDSE megoldása során megjelenő nagy frekvenciájú $\int e^{\pm i(\omega_0 + \omega_L)t} dt$ komponens időben kiátlagolódik, ellentétben az $\int e^{\pm i(\omega_0 - \omega_L)t} dt$ taggal, mely továbbra is megmarad. Az RWA érvényességét számos tényező befolyásolja, mint például az elhangoltság mértéke ($\omega_0 - \omega_L$), az alkalmazott impulzus intenzitása, illetve az állapotok közötti dipólcsatolások nagysága [50].

2.3.3. Adiabatus elimináció

Az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldása során alkalmazott másik fontos közelítés az adiabatus elimináció. Tekintsük az időfüggő hullámfüggvényt stacionárius sajátállapotok lineáris kombinációjaként [51]:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=g,e,i} c_n(t) e^{-i\omega_n t} |\psi_n\rangle, \quad (2.57)$$

ahol $c_n(t)$ az n -edik sajátállapot időfüggő komplex együtthatója, továbbá az n darab állapot közül g jelöli az alapállapotot, e a gerjesztett állapotot, míg i jelöli az összes többi köztes állapotot. Ekkor a TDSE általános megoldása a $c_n(t)$ komplex együtthatókra [51]:

$$i\dot{c}_m = \sum_{n=g,e,i} c_n(t) e^{-i\omega_{mn}t} \langle \psi_m | H_{int} | \psi_n \rangle, \quad (2.58)$$

ahol $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$ és H_{int} a kölcsönhatási Hamilton-operátor. Az AE lényege, hogy az együtthatókra kapott csatolt differenciálegyenlet-rendszerben a köztes i állapotok járulékait effektív módon veszi figyelembe többfotonos csatolások és dinamikus Stark-eltolódások formájában.

Eredmények

3. A nátrium-jodid molekula vibrációs dinamikájának nyomon követése az emittált fotofragmentumok spektrumán keresztül

A molekulákban lezajló kémiai folyamatok megértése szempontjából kiemelt jelentőségű a magssűrűségek változásának nyomon követése a különböző elektronállapotokban. Fontosságát alátámasztandó, a szakirodalomban számos módszerrel találkozhatunk, viszont ezen eljárások célzottan a magssűrűség gerjesztett elektronállapotú dinamikájára koncentrálnak [72]. Ezzel ellentétben az alap elektronállapoton történő képződéshez kifejlesztett módszerek száma limitált, mivel itt a kiinduló vibrációs hullámcsomagok létrehozása egy nehezebb feladat. Ilyen szempontból, maghullámcsomagok előállításához, irányításához kulcsfontosságú eljárásnak bizonyult a potenciális energia felületek erős lézerpulzusok által kiváltott dinamikus Stark-kontrollja [73–79].

Ebben a fejezetben egy eljárást mutatok be maghullámcsomagok dinamikájának megfigyelésére a kötött elektronállapotban. Ezen eljárás alkalmazását a széles körben vizsgált NaI molekula [80–87] példáján keresztül fogom bemutatni, mely alap és első gerjesztett elektronállapota között egy nemadiabatikus elkerült kereszteződéssel rendelkezik. A fejezetben bemutatott eredményeket a [P1] publikációban tettük közzé.

3.1. A nátrium-jodid molekula

3.1.1. Hamilton-operátor

Kiindulásként tekintsük a forgó-rezgő NaI molekulát, amely kölcsönhatásba lép egy infravörös (IR) pumpaimpulzussal és különböző foton-energiájú, időben késleltetett ultraibolya (UV) próbaimpulzusok sorozatával. A NaI molekula Hamilton-operátorának alakja az $X^1\Sigma^+$

és AO^+ [5] elektronállapotok terében, dipólközelítésben és adiabatikus reprezentációban:

$$H(t) = \left(-\frac{1}{2M_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J^2}{2M_r R^2} \right) \mathbf{I} + \begin{pmatrix} V_1 & K \\ -K & V_2 \end{pmatrix} - \mathcal{E}(t) \cos(\theta) \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

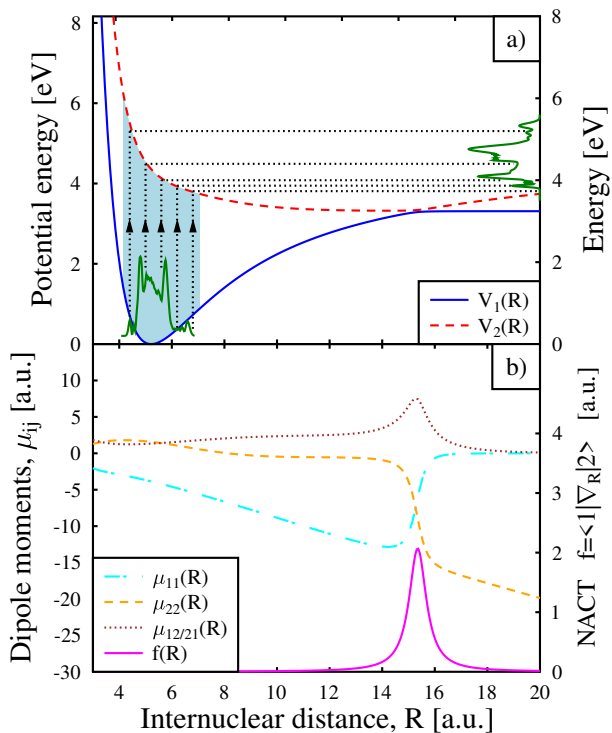
ahol \mathbf{I} a 2×2 egységmátrix, M_r a molekula redukált tömege, R a magkoordináta, J az impulzusmomentum operátor, továbbá $K(R) = \frac{1}{2M_r} [2f(R)\nabla_R + \nabla_R f(R)]$ a nemadiabatikus csatolási operátor, $f(R) = \langle 1|\nabla_R|2\rangle$ pedig a nemadiabatikus csatolási tag (NACT). V_1 és V_2 a potenciális energia görbék, $\mu_{ij} = \langle i|\sum_k r_k|j\rangle$ ($i, j = 1, 2$) az átmenti és permanens dipólmomentumok (1. ábra), továbbá θ a molekulatengely és lézertér által bezárt forgásszög. A dipólmomentumok a molekulatengely irányába mutatnak. A J teljes impulzusmomentum operátor függ a φ szögtől ($J(\theta, \varphi)$), viszont a kezdeti hullámfüggvény nem függ ettől a változótól ($J = 0$ és így $m = 0$), a rendszer időbeli fejlődése megőrzi hengerszimmetriáját lineárisan poláros tér esetén, vagyis figyelmen kívül hagyhatjuk a φ szögtől való függést [31, 88]. A potenciális energia görbék, illetve a dipólmomentumok függvényei rendelkezésemre álltak egy korábbi munkának [85] köszönhetően. Munkám során végig atomi egységrendszerben dolgoztam.

A (3.1)-es operátorban a fény-anyag kölcsönhatást szemi-klasszikus módon írom le, a külső elektromos mezőt mint egy IR pumpaimpulzus és egy időben (Δt) késleltetett UV próbaimpulzus összegeként tekintem:

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{\frac{-t^2}{2\tau_0^2}} \cos(\omega_0 t) + \mathcal{E}_p e^{\frac{-(t-\Delta t)^2}{2\tau_p^2}} \cos(\omega_p(t - \Delta t)), \quad (3.2)$$

ahol a τ impulzushossz kapcsolata a félértékszélességgel $fwhm = 2\tau\sqrt{\ln 2}$,

míg \mathcal{E} az elektromos térerősség értéke, melyből az impulzus intenzitás $I = \mathcal{E}^2/8\pi\alpha$ összefüggéssel kapható meg (α a finomszerkezeti állandó).



1. ábra. a) A NaI molekula alap (V_1) és első gerjesztett (V_2) elektronállapotainak potenciális energia görbéi. Az FC pont körüli (kékekkel színezett) terület jelöli az alapállapoton történő hullámcsomag mozgás vizsgált tartományát, ahol az elektronállapotokat rezonánsan csatolja az alkalmazott UV próbaimpulzus sorozat. A disszociáló fragmentumok energiaeloszlása látható a jobb oldali tengelyen, mely a megsűrűség alakjának rekonstruálására szolgál. b) A NaI molekula permanens és átmeneti dipólmomentumai. Az $f = \langle 1|\nabla_R|2\rangle$ NACT (lila színű folytonos vonal) látható a jobb oldali tengelyen, melynek maximuma az elkerült kereszteződés pontjában van $R_{AC} \approx 15.3$ a.u.-nál.

A pumpaimpulzus paramétereinek ténylegesen alkalmazott értékei $\omega_0 = 241$ cm^{-1} , $I_0 = 1 \times 10^{12}$ W/cm^2 és $\tau_0 = 712$ fs , tehát az alap elektronállapoton jelentős Stark-eltolódását hozok létre, és ennek megfelelő

en rovibrációsan előgerjesztett hullámcsomagot kapok. A próbaimpulzusok központi frekvenciáját úgy választottam meg, hogy az alap- és gerjesztett állapotokat rezonánsan csatolják a maghullámcsomag mozgásának tartományán ($\omega_p = 3 - 4.6 \text{ eV}$).

A próbaimpulzusok intenzitását rögzítettem $I_p = 3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ értékre a legtöbb esetben, valamint az impulzushosszt változtattam bizonyos ($\tau_p = 2 - 50 \text{ fs}$) értékek között a bemutatott leképezési eljárás alkalmazhatóságának feltárása érdekében. Mindkét impulzus ugyanabban az irányban lineárisan polarizált.

3.1.2. Hullámcsomag propagálás

A (3.1)-es Hamilton-operátor segítségével felírt időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldására a multikonfigurációs időfüggő Hartree-módszert (MCTDH) alkalmaztam. Az R szabadsági fokot egy sin-DVR (diszkrét változó reprezentációban) rácson definiálom, amelynek N_R báziselemeit $R = 1 - 40 \text{ a.u.}$ között osztom fel. A θ szabadsági fokot N_θ Legendre-polinomokkal írom le, $P_l^m(\cos\theta)$, $m = 0$ és $l = 0, 1, \dots, N_\theta - 1$. Az MCTDH hullámfüggvény reprezentációja ezeket a primitív (ξ) bázisfüggvényeket használja az ϕ egyrészezske függvények (SPF) megkonstruálására, amelyek időfüggő lineáris kombinációi alkotják a Ψ teljes maghullámcsomagot:

$$\phi_{j_q}^{(q)}(q, t) = \sum_{i=1}^{N_q} c_{j_q i}^{(q)}(t) \xi_i^{(q)}(q) \quad (q = R, \theta) \quad (3.3)$$

$$\Psi(R, \theta, t) = \sum_{j_R=1}^{n_R} \sum_{j_\theta=1}^{n_\theta} A_{j_R, j_\theta}(t) \phi_{j_R}^{(R)}(R, t) \phi_{j_\theta}^{(\theta)}(\theta, t). \quad (3.4)$$

A bázisfüggvények szimulációim során használt tényleges értéke $N_R = 2169$ és $N_\theta = 271$ volt a rezgési és forgási módusokra. Az SPF-ek száma a két szabadsági fokra az $X^1\Sigma^+$ és AO^+ elektronállapotokra egyaránt $n_R = 22$ és $n_\theta = 25$ volt. Ezek a paraméterek biztosították

a numerikus szimulációk megfelelő konvergenciáját. Az R rács véges hossza által okozott nemkívánatos reflexiók és transzmissziók minimalizálása érdekében a rács végén komplex elnyelő potenciálokat (CAP) alkalmaztam (a vibrációs szabadsági fok menti rács végén az utolsó 10 *a.u.*-n), melynek matematikai alakja:

$$-iW(R) = -i\eta|R - x_c|^b\Theta(R - x_c), \quad (3.5)$$

ahol x_c a CAP kezdeti pontja a rácson, η a CAP erőssége, b pedig a CAP rendje. $\Theta(x)$ jelöli a Heaviside-lépcsőfüggvényt [54].

A propagált hullámfüggvény segítségével az elektronállapotok populációi a következőképpen határozhatók meg:

$$p_j(t) = \langle \Psi_j(R, \theta, t) | \Psi_j(R, \theta, t) \rangle \quad (j = 1, 2). \quad (3.6)$$

A fotofragmentumok KER spektrumát a következő összefüggés írja le [54]:

$$P_{KER}(E) = \int_0^\infty dt \int_0^\infty dt' \langle \Psi(t) | W | \Psi(t') \rangle e^{-iE(t-t')}, \quad (3.7)$$

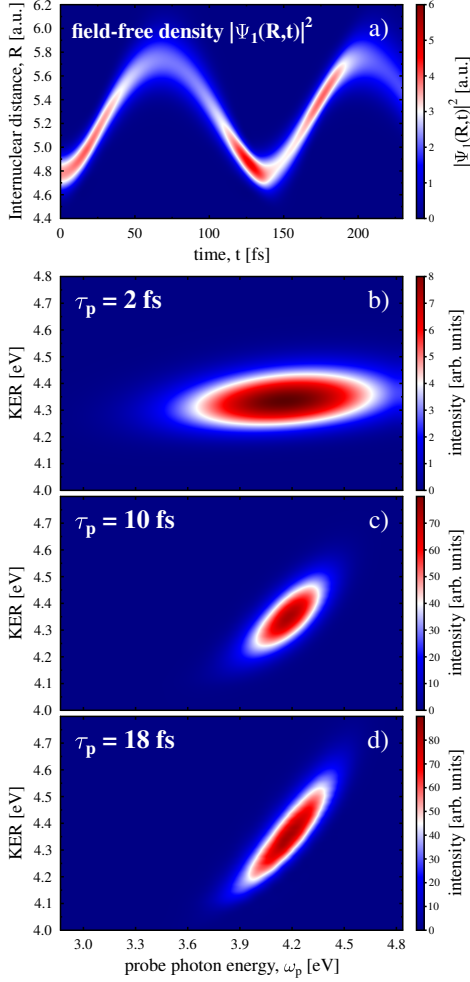
ahol $-iW$ a CAP függvény.

3.2. A vibrációs dinamika nyomon követése

A NaI vibrációs hullámcsomagjának nyomon követésére különböző hosszúságú, illetve egy- és többszínű impulzusokkal generáltam idő-késleltetett KER spektrumokat egy előre meghatározott időablakon belül. A KER spektrum meghatározása során az energiaskála referenciájának a potenciális energia görbe minimumát választottam. Az egyszerűség kedvéért és a részletes elemzés érdekében először egy kvázi-harmonikus hullámcsomag mozgást vizsgáltam az alapállapoton. Ezt követően egy explicit IR pumpaimpulzust alkalmaztam a dinamika beindításához,

mely egy reálisabb, bonyolultabb hullámmozgást indukált.

3.2.1. Kvázi-harmonikus hullámcsomag oszcilláció



2. ábra. a) A NaI molekula térmentes magzsűrűségének ($|\Psi_1(R,t)|^2$) időbeli változása az alap elektronállapoton. A különböző próbafoton-energiák mellett kapott KER spektrumok, melyek rezonánsak az FC tartományban, b) $\tau_p = 2$ fs, c) $\tau_p = 10$ fs és d) $\tau_p = 18$ fs impulzushossz esetén láthatóak. Az alkalmazott próbálézer intenzitása $I_p = 3 \times 10^{11}$ W/cm², az időkésleltetés pedig $\Delta t = 100$ fs. A nagy sáv szélesség miatt a $\tau_p = 2$ fs impulzusokkal létrehozott spektrumok helyzete szinte független a próbaimpulzus ω_p energiájától, míg hosszabb impulzusok esetén csak a hullámcsomag egy keskeny szeletének mintavételezése történik, és ennek következtében a KER pozíciója érzékenyebbé válik a szondázás energiájára.

Kezdjük a NaI kvázi-harmonikus oszcillációjának vizsgálatával az alap elektronállapotban. A magdinamika beindításához a molekulát kezdetben ($t = 0$ -ban) egy összenyomott konfigurációba inicializálom, amit a vibrációs alapállapot hullámfüggvényének (centrum pozíciója $R_c = 5.25$ a.u.) kis magtávolság felé történő enyhe eltolásával valósít-

tok meg (az új eltolt pozíció $R_c = 4.8 \text{ a.u.}$). Ennek eredményeképpen a rendszer kvázi-harmonikus mozgást kezd a Franck-Condon (FC) pont körül ($R_{FC} = 5.25 \text{ a.u.}$), kb. 140 fs periódusidővel. Hasonló hullámcsomag-mozgással találkozunk pl. mikor a H_2/D_2 molekula hirtelen ionizációja megy végbe, és a visszamaradó $\text{H}_2^+/\text{D}_2^+$ ion az alapállapoton oszcillál. A NaI esetében itt vizsgált kiinduló állapot tehát más (ionos) rendszerekben is megvalósul. Modellem további egyszerűsítése érdekében, ebben az esetben a rögzített irányú molekula tengelye párhuzamos a próbalezer polarizációjával.

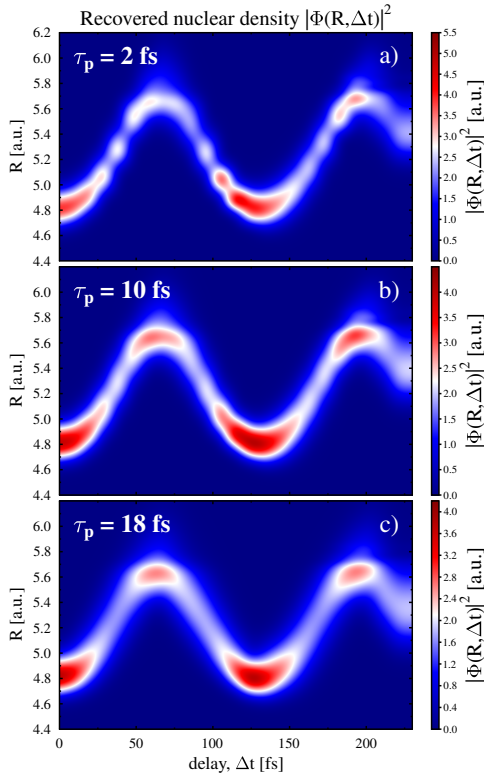
A NaI magsűrűsége az alapállapotban ($|\Psi_1(R, t)|^2$) a 2. ábra a) paneljén látható. E koherens hullámcsomag mozgásának nyomon követésére különböző fotonenergiájú ultrarövid impulzusok sorozatát alkalmaztam. Ezen próbaimpulzusok központi frekvenciáját úgy választottam meg, hogy az alap és gerjesztett elektronállapotokat rezonánsan csatolja a hullámcsomag teljes mozgási tartományán (az 1. ábra a) paneljén látható kékkel jelölt terület). A próbaimpulzusok Δt késleltetési idejének a propagálás kezdeti időpontjához ($t = 0$) viszonyított változtatásával meghatározom a KER spektrumot, a késleltetés függvényében minden impulzus esetén, ezután a különböző impulzusok energiáira összegzek, hogy megkapjam a többszínű KER spektrumot, mely ezáltal a maghullámcsomag teljes magtartományán történő mintavételezéssel lesz előállítva.

Ezzel szemben, ha egyetlen próbafoton energia van figyelembe véve, az így kapott egyszínű KER spektrum várhatóan nem tartalmaz információt a hullámcsomag bizonyos mozgási tartományairól. Ezt szemlélteti a 2. ábra (b-d) különböző hosszúságú impulzusokra, $\Delta t = 100 \text{ fs}$ esetén. Ebben a késleltetési időpontban a rezgő hullámcsomag nagyobb magtávolságok felől készül visszatérni az FC pontba. A KER spektrum alakja (2. ábra b-d)) az alkalmazott próbaimpulzus energiájától függ. Mikor a próbaimpulzus rövid ($\tau_p = 2 \text{ fs}$), annak hatása alatt a hullámcsomag keveset mozdul el, valamint a nagy sáv szélesség miatt a KER pozícióját szinte nem is befolyásolja az ω_p foton energia

változása (2. ábra b)). Ebben az esetben a próbaimpulzus sávszélessége elég nagy ahhoz, hogy a hullámcsomag teljes területén rezonáns átmeneteket idézzon elő. Ezzel szemben, ha az impulzus hosszabb (pl. $\tau_p = 18 \text{ fs}$), a molekula jelentősen elmozdul hatásának ideje alatt, de a szűk sávszélesség miatt a hullámcsomagnak csak egy kis darabját mintavételezi, ennek következtében a KER pozíciója ω_p függővé válik (2. ábra d)).

Ezen megfigyelések alapján azt várnánk, hogy a $\tau_p = 2 \text{ fs}$ hosszú impulzus optimális választás a magmozgás vizsgálatára, azonban alkalmazása esetén több nehézség is felmerülhet: (i) pl. a nagy amplitúdójú magmozgás egyetlen impulzussal történő nyomon követése nagyon nagy sávszélességet igényel, ami csak egyciklusú vagy az alatti UV impulzusok segítségével valósítható meg; (ii) továbbá a könnyebb molekulák nyomon követése még rövidebb impulzusokat igényel a gyorsabb hullámcsomag-oszcilláció miatt. Az ilyen nehézségek elkerülése érdekében megvizsgáltam, hogyan lehet hosszabb impulzusokat (pl. $\tau_p = 10 \text{ fs}$) alkalmazni monitorozási célra.

A bemutatott leképezési eljárás néhány femtoszekundumos többszínű próbaimpulzusokat használ a hullámcsomag rezonáns mintavételezéséhez. A NaI fotodiszszociációjának szimulálása során a változó késleltetési időre és rögzített próbaimpulzus energiára meghatározott KER spektrumok $P_{KER}^i[E, \Delta t; \omega_p^i]$ információt nyújtanak a hullámcsomag egy részének időbeli alakulásáról. A figyelembe vett ω_p^i próbaenergiák a hozzájuk tartozó magtávolságok alapján lettek egyenletesen kiválasztva. A eljárás egyik fontos kritériuma, valamint korlátja is, hogy monoton és egyértelmű kapcsolat kell legyen a V_2 disszociatív potenciál és az R magtávolság között. A KER spektrum energiaskálájának referencia pontja az alap elektronállapot minimuma volt. A teljes hullámcsomagra vonatkozó információk meghatározásához a különböző próbaimpulzus energiákra számított KER spektrumokat összegzem, $P_{KER}^{MC}[E, \Delta t] = \sum_i P_{KER}^i[E, \Delta t; \omega_p^i]$. A kapott többszínű $P_{KER}^{MC}[E, \Delta t]$

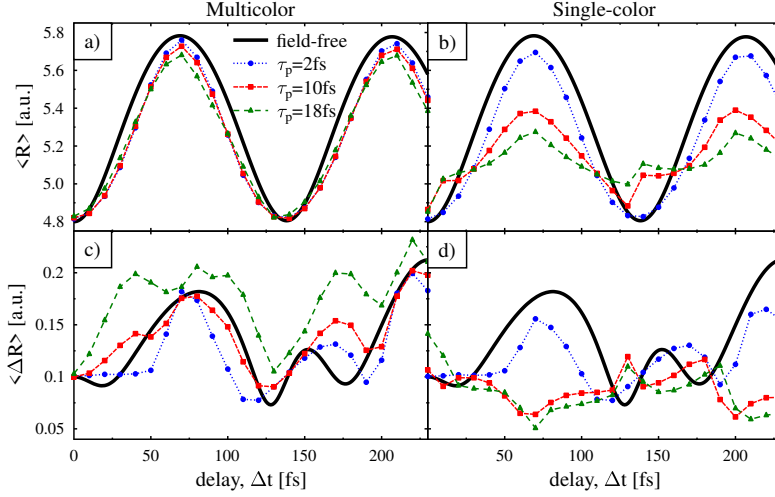


3. ábra. A rezgő NaI molekula időfüggő visszaállított magssűrűsége $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ normálás után. A térmentes magssűrűség $|(\Psi_1(R, t))^2$ rekonstrukciója, mely a 2. ábra a) paneljén látható, a (3.8)-as összefüggés szerint történik. Három különböző próbaimpulzushosszt vettem figyelembe: a) $\tau_p = 2 \text{ fs}$, b) $\tau_p = 10 \text{ fs}$ és c) $\tau_p = 18 \text{ fs}$. Az alkalmazott próbalezer intenzitása $I_p = 3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$, valamint központi frekvenciáját úgy változtatom, hogy az alaps és gerjesztett állapotot rezonánsan csatolja a hullámcsomag mozgási tartományán. Mind a kvázi-harmonikus mozgás periódusideje, mind az amplitúdója jól visszaállítható még a leghosszabb impulzus alkalmazása esetén is.

spektrumból a magssűrűséget a következőképpen állítom vissza:

$$|\Phi(R, \Delta t)|^2 = P_{KER}^{MC}[V_2(R, \Delta t)]. \quad (3.8)$$

A 2. ábra a) paneljén látható $|\Psi_1(R, t)|^2$ referenciának megfelelő $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ visszanyert magssűrűséget normalizálás után a 3. ábra mutatja be. Itt három különböző impulzushosszt alkalmaztam a molekula időbeli fejlődésének rekonstruálásához. Nyilvánvaló, hogy a rezgő hullámcsomag legfontosabb jellemzői, mint például a periódusidő és az amplitúdó még a leghosszabb impulzussal is jól visszanyerhetők. Mint alább látható, ez nem lehetséges, ha egyetlen rezonáns lézermimpulzust alkalmaztam.



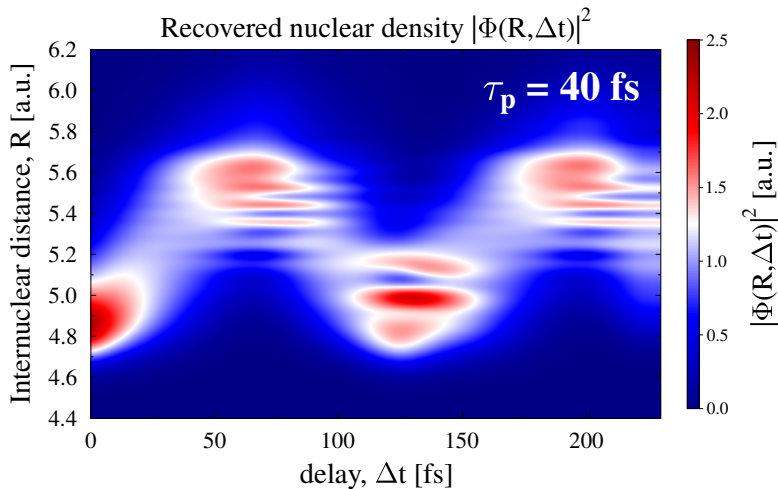
4. ábra. A magkoordináta $\langle R \rangle$ várható értéke (felső panelek), valamint a hullámcsomag szélességének $\langle \Delta R \rangle = \sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}$ várható értéke (alsó panelek) látható az idő függvényében, melyek a térmentes $|\Psi_1(R, t)|^2$ magűrűség (folytonos fekete vonal) és a hozzá tartozó visszaállított $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ magűrűségekből (szaggatott vonalak szimbólumokkal) lettek meghatározva. A rekonstrukció a (3.8)-as összefüggés szerint történt egyetlen rezonáns próbaimpulzussal (jobb oldali panelek), illetve rezonáns impulzusok sorozatával (bal oldali panelek). Minél rövidebb az impulzus időtartama, annál jobb az egyezés a referenciaértékekkel. Megjegyzendő, hogy a többszínű leképezés lehetővé teszi hosszabb impulzusok használatát a pontosság csökkenése nélkül (lásd a bal oldali panelek piros és a jobb oldali panelek kék vonalait). Az alkalmazott próbaimpulzus intenzitása $I_p = 3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$.

A részletesebb, kvantitatív elemzés érdekében a 4. ábrán összehasonlítom az időfüggő $\langle R \rangle$ és $\langle \Delta R \rangle = \sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}$ várható értékeket a térmentes $|\Psi_1(R, t)|^2$ magűrűség és az ennek megfelelő visszanyert $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ sűrűség segítségével. Amint a 4. ábra bal oldali paneljén látható, a hullámcsomag középpontja és szélessége összességében jól viszonyítható többszínű KER spektrumokkal. Általánosságban elmondható, hogy a térmentes referenciaértékekkel (4. ábrán folytonos fekete vonalak) való egyezés akkor a legjobb, ha az impulzus rövid

($\tau_p = 2 \text{ fs}$), de a hullámcsomag középpontjának mozgása jól rekonstruálható még a leghosszabb impulzus alkalmazása esetén is ($\tau_p = 18 \text{ fs}$). A hullámcsomag szélességének időfüggése is visszanyerhető, de az egyezés ebben az esetben kevésbé pontos (4. ábra c)). Érdekesség, hogy $\tau_p = 10 \text{ fs}$ hosszú impulzus pontossága összemérhető a sokkal rövidebb ($\tau_p = 2 \text{ fs}$) impulzuséval a $\langle \Delta R \rangle$ rekonstrukciójában. Itt a leghosszabb impulzus ($\tau_p = 18 \text{ fs}$) által okozott hiba meglehetősen nagy, de $\langle \Delta R \rangle$ fő aspektusai még mindig megfigyelhetőek ilyen hosszú impulzushossz mellett is.

A 4. ábra jobb oldali paneljein látható az $\langle R \rangle$ és $\langle \Delta R \rangle$ értékek egyszínű KER spektrumok által rekonstruált $\langle R \rangle$ és $\langle \Delta R \rangle$ értékeivel (ahol ω_p rezonáns az FC pontban) való összehasonlítása. Éles ellentétben a többszínű esettel, az egyetlen rezonáns próbaimpulzus nem képes visszanyerni a rezgő magssűrűség középpontját és szélességét, eltekintve a nagyon rövid impulzusok esetétől. Az impulzus hosszának növelésével a rekonstruált sűrűség minősége gyorsan romlik (4. ábra b) és d)). Röviden összefoglalva arra jutottam, hogy a többszínű rezonáns próbaimpulzusok alkalmazása nagy előnyt jelent az egyetlen rezonáns impulzus alkalmazásával szemben a maghullámcsomag leképezésében. A szűk sáv szélesség miatt egyetlen hosszú impulzus csak a szétterülő magssűrűség egy keskeny szeletét tudja mintavételezni, szemben a többszínű esettel, ahol ez sokkal szélesebb tartományon lehetséges. Ennek eredményeképpen több $\tau_p = 10 \text{ fs}$ impulzus még jobb pontosságot biztosít, mint egyetlen $\tau_p = 2 \text{ fs}$ impulzus (lásd a 4. ábra bal oldali panelein a piros vonalakat és a jobb oldali panelein a kék vonalakat).

Hosszabb próbaimpulzusok ($\tau_p = 18 \text{ fs}$) alkalmazása nem teszi lehetővé a magssűrűség időbeli alakulásának pontos követését. Ebben az esetben a rezgő molekula az impulzus hatása alatt egy vagy több alkalommal azonos magtávolságokat jár be, melynek következtében az azonos energiájú hullámcsomag-amplitúdók különböző időpontokban, jellemzően az impulzus első és második felében, rezonánsan gerjesztett állapotba kerülnek. E fragmentum-amplitúdók fáziskülönbsége miatt



5. ábra. A rezgő NaI molekula időfüggő visszaállított magsűrűsége normalizálás után. A rekonstruálást a (3.8)-as összefüggés szerint végeztem $\tau_p = 40 \text{ fs}$ hosszú impulzusokkal előállított többszínű KER spektrumok felhasználásával. A megnövelt impulzushossz miatt a molekula az impulzussal való kölcsönhatás alatt jelentősen elmozdul. Az impulzus első és második felében azonos energiával keletkező fragmentum amplitúdói interferálnak, ami többszínű mintázatot eredményez a KER spektrumban. Ez az interferencia mintázat tükröződik a visszanyert magsűrűségben, és így megakadályozza a rezgési hullámcsomagok mozgásának tökéletes leképezését. Az alkalmazott próbalezer intenzitása $I_p = 3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$.

interferencia-mintázat figyelhető meg a KER spektrumban, amely a leképezett magsűrűségben tükröződik. Ezt mutatja az 5. ábra, ahol a rekonstrukciót egy többszínű KER spektrummal végeztem $\tau_p = 40 \text{ fs}$ hosszú impulzusok alkalmazásával. Bár a sűrűség általános mozgása (2. ábra a) paneljén) többé-kevésbé felismerhető, a megfigyelt kép meglehetősen elmosódott és többszínű interferenciamintázatot mutat. Ahhoz, hogy mélyebb betekintést nyerjek a KER spektrumban és így a visszanyert sűrűségben található interferenciamintázat eredetébe, bevezettem egy egyszerű modellt.

3.2.2. Modell a maghullámcsomag interferenciajelenségének tanulmányozására

Annak érdekében, hogy feltárjam a KER spektrumban a hosszú próbaimpulzusokra vonatkozó interferenciamintázat eredetét, egy egyszerű analitikus modellt mutatok be. Kiindulópontom egy olyan modell, amelyet már korábban kifejlesztettek az atomok erős térben történő ionizációja során fellépő időbeli interferenciahatások tanulmányozására rövid, nagyfrekvenciás lézerimpulzusokkal [89, 90]. E modell segítségével a szerzők sikeresen tudták a spektrumban megfigyelt többszűcsos mintázatot a lézerimpulzus első és második felében azonos energiával keletkező elektronamplitúdók interferenciájának tulajdonítani. Erős lézerimpulzusban az atomi szintek dinamikus Stark-eltolódása miatt az impulzus emelkedő szakaszán ionizált elektronok ugyanolyan energiájúak, mint a csökkenő szakaszán azonos lézerintenzitás mellett emittáltak. Ezen ionizált elektronok időbeli késleltetése miatt interferencia lép fel, és a fotoelektron spektrumban az egyetlen csúcsot egy jól látható többszűcsú mintázat váltja fel [90].

Az általam vizsgált molekuláris folyamat más, ezért a fenti modell némi módosítást igényel. A fő különbség az, hogy jelen esetben az dinamikus Stark-eltolódások helyett az oszcilláló hullámcsomag okozza az alapállapot energiájának időbeli változását a próbaimpulzus hatása alatt. Ezt megfelelően figyelembe kellett vennem a modellem kidolgozásakor, amint azt alább részletezem. Kezdjük a teljes időfüggő maghullámfüggvény felírásával a következőképpen:

$$\Psi(R, t) = c_I(t)|I\rangle + \int_{E_{min}}^{E_{max}} dE c_\epsilon(t)|\epsilon\rangle e^{-i\omega_p t}, \quad (3.9)$$

ahol $|I\rangle$ és $|\epsilon\rangle$ az alap és kontinuum állapotokat jelöli, vagyis $c_I(t)$ és $c_\epsilon(t)$ az alap és kontinuum állapotok populációs amplitúdói, mely utóbbi az ω_p fotonenergiával öltöztetem. E_{max} és E_{min} a spektrumot magába foglaló energiatartomány határait jelöli. A (3.9)-es összefüggést a

TDSE-be beillesztve az amplitúdókra vonatkozó differenciálegyenletek:

$$i\dot{c}_I(t) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \Omega^\dagger g(t) c_\varepsilon(t) dE, \quad (3.10)$$

$$i\dot{c}_\varepsilon(t) = \Omega g(t) c_I(t) + (E_\varepsilon - \omega_p) c_\varepsilon(t), \quad (3.11)$$

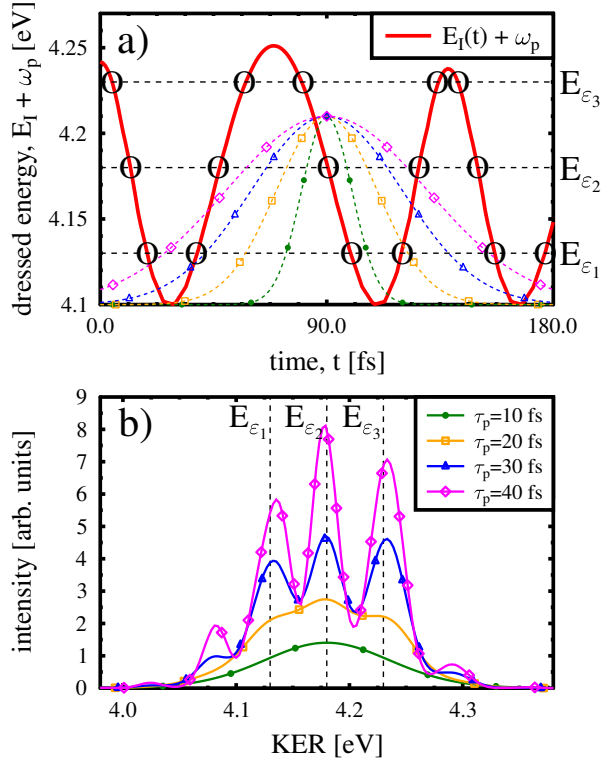
ahol $\Omega = \mu_{12}\mathcal{E}_p/2$ a Rabi-frekvencia, $g(t) = e^{-(t-\Delta t)^2/2\tau_p^2}$ a próbaimpulzus burkológörbéje (lásd a (3.2)-es egyenletet) és E_ε a $c_\varepsilon(t)$ amplitúdó által leírt disszociáló fragmentum energiája. A (3.10) és (3.11)-es összefüggésekben szereplő csatolt egyenletek a forgóhullám- és a lokális közelítések [89] alkalmazása után analitikusan megoldhatók. Ugyanezt az irányvonalat követve és az alapállapotú oszcilláló hullámcsomag $E_I(t)$ időben változó potenciális energiáját is figyelembe véve a következő megoldásokat kapjuk:

$$c_I(t) = e^{-iL(t)} e^{-J(t)}, \quad (3.12)$$

$$c_\varepsilon(t) = -i\Omega e^{-i\delta t} \int_{-\infty}^t g(t') c_I(t') e^{i\delta t'} dt', \quad (3.13)$$

ahol bevezettem a KER spektrum középpontjától való elhangolást $\delta = E_\varepsilon - \omega_p$, valamint a próbaimpulzus burkológörbéjének alábbi integrálját $J(t) = \pi|\Omega|^2 \int_{-\infty}^t g^2(t') dt'$ és az alapállapotú vibrációs hullámcsomag energiájának integrálját $L(t) = \int_{-\infty}^t E_I(t') dt'$.

A 6.ábra b) panelje a modellemmel ((3.12) és (3.13)-as összefüggések) meghatározott KER spektrumokat ($\sigma(E_\varepsilon) = |c_\varepsilon(t = \infty)|^2$) mutatja be különböző hosszúságú próbaimpulzusok alkalmazása esetén. Rövid impulzusok esetén ezek a spektrumok egyetlen csúcsot mutatnak, amely az impulzus időtartamának növekedésével ($\tau_p > 20$ fs) fokozatosan többszűcsűs mintázattá alakul át. Ezt a viselkedést minőséileg alátámasztják az egzakt numerikus szimulációkból kapott KER spektrumok és az általuk visszaállított magsűrűségek, ahol $\tau_p < 20$ fs esetén nem található interferencia (2. és 3. ábra), míg másrészt $\tau_p = 40$ fs esetén többszűcsű mintázatot mutattak (5. ábra). A megjelenő többszűcsűs mintázat eredetének jobb megértéséhez vizsgáljuk



6. ábra. A KER spektrumban az interferencia mintázat megjelenése, amelyet a (3.12) és (3.13)-as egyenletben felvázolt minimális modell jósol. a) A próbefoton ω_p energiájával öltöztetett időfüggő $E_I(t)$ alapállapot energiával (folytonos piros vonal). A harang alakú, szimbólumokkal ellátott szaggatott vonalak jelölik a $g(t)$ skálázott burkológörbéket különböző impulzushosszak esetén ($\tau_p = 10, 20, 30, 40$ fs). Az SPC teljesülését $E_I(t_s) + \omega_p = E_\epsilon$ a fekete karikák mutatják néhány kontinuum állapot energiája E_ϵ esetén (vízszintes szaggatott vonalak az a) panelben és függőleges szaggatott vonalak a b) panelen). b) A bemutatott minimális $\sigma(E_\epsilon) = |c_\epsilon(t = \infty)|^2$ modell alapján számított KER spektrumok. Rövid impulzusok esetén az SPC csak egyszer teljesül és nincs interferencia. Ezzel szemben hosszabb impulzusok esetén az SPC többször is teljesül az impulzus hatása alatt, és ennek eredményeként többcsúcsú interferencia mintázat jelenik meg a spektrumban. Az alkalmazott lézerparaméterek: $\Delta t = 90$ fs, $\omega_p = 4.1$ eV és $I_p = 3 \times 10^{11}$ W/cm².

meg a $c_\varepsilon(t)$ -t a (3.13)-as összefüggésben. Az integrálban a gyorsan oszcilláló $\exp[i(\delta t' - L(t'))]$ kifejezés adja a domináns hozzájárulást t_s időpontokban, mikor a $(\delta t' - L(t'))$ fázis stacionárius, azaz mikor $\delta = E_I(t_s)$, vagyis a stacionárius fázisfeltétel felírható úgy is, hogy $E_I(t_s) + \omega_p = E_\varepsilon$.

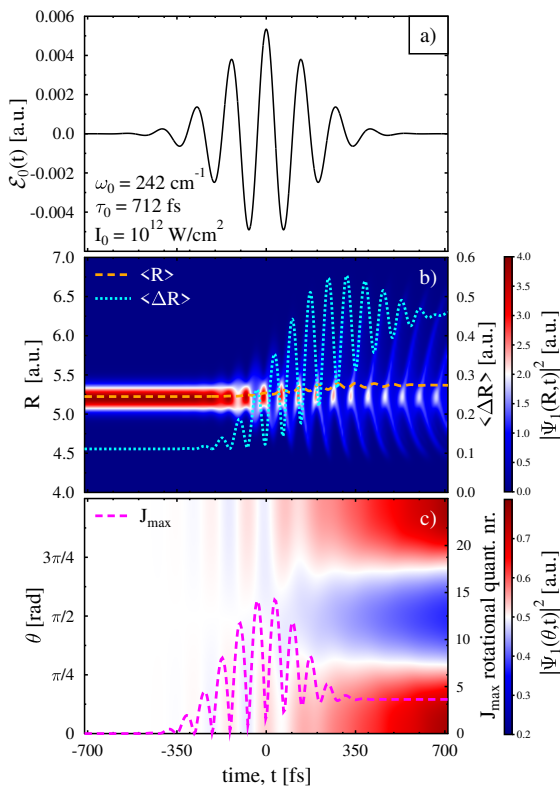
A stacionárius fázisfeltétel (SPC) meghatározza azokat a t_s időpontokat, amikor az alapállapot $E_I(t)$ energiája az ω_p fotonenergiával eltolva megegyezik a kontinuumállapot E_ε energiájával (lásd a 6. ábra a) paneljén a karikákat). Ha az impulzus hatása alatt legalább két ilyen időpont van, akkor a keletkező (azonos energiájú) részecskeamplitúdók a fáziskülönbségük miatt interferálhatnak, ahogyan azt már korábban kimutatták a spektrum kiszámításával stacionárius fázis közelítésben [90]. A jelen molekuláris folyamatban, pl. amikor az oszcilláló alapállapotú maghullámcsomag a próbaimpulzus ideje alatt visszatér eredeti helyzetébe, a stacionárius fázisfeltétel kétszer (vagy többször) teljesül egy adott kontinuumenergia esetén, és így a kibocsátott fragmentum amplitúdók interferálhatnak. Ezzel szemben, ha az impulzus túl rövid ahhoz, hogy ilyen hullámcsomagok generálódjanak, akkor a KER spektrumban nincs interferencia (6. ábra).

Bár az itt bemutatott minimális modellt nem úgy tervezték [89,90], hogy pontosan leírja az interferenciamintázat szerkezetét, amelyet a pontos valós idejű hullámcsomag szimulációkkal találtak [89,90], mégis jó pontossággal képes megjósolni az impulzushossz tartományt, ahol az interferenciamintázat elkezd kialakulni a spektrumban ($20 \text{ fs} < \tau_p < 30 \text{ fs}$). Annak ellenére, hogy nagyon egyszerű közelítés a vizsgált molekuláris folyamatra, a fent bemutatott minimális modell szemléletes magyarázatot ad az interferencia eredetére, mivel rávilágít a mögöttes fizikai jelenségre.

3.2.3. Dinamikus Stark-effektus indukálta hullámcsomag mozgás

A következőkben tegyük fel, hogy a NaI molekula kezdetben a $V_1(R)$ alap elektronállapotú potenciálon rovibrációs alapállapotban ($\nu = 0$, $J = 0$) van, és a forgó-rezgő molekula TDSE-ét a (3.1)-es egyenlet segítségével oldom meg. Egy explicit IR pumpaimpulzus alkalmazásával az alapállapot potenciálja permanens dipólmomentumán keresztül, $V_1(R, \theta, t) = V_1(R) - \mu_{11}(R) \cos \theta \mathcal{E}_0(t)$ szerint módosítható. A pumpalézer paramétereinek megfelelő megválasztásával lehetséges a potenciál dinamikus Stark-eltolódása által a hullámcsomag kimozdítása. Ez látható a 7. ábrán, egy rezonáns ($\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$) IR pumpaimpulzus esetében, amely néhány optikai ciklust tartalmaz (7. ábra a)). Az alapállapotú potenciál az $\mathcal{E}_0(t)$ oszcilláló elektromos térerősség pillanatnyi értékét követi, melynek köszönhetően egy nagy amplitúdójú légző mozgás indul be a vibrációs koordináta mentén (7. ábra b)), illetve eközben a molekula részben a lézer polarizáció irányába fordul (7. ábra c)). A 7. ábrán az egydimenziós redukált sűrűségeket egy adott szabadsági fok (DOF) (R vagy θ) mentén a teljes kétdimenziós sűrűség $|\Psi_1(R, \theta, t)|^2$ másik koordinátára történő integrálásával kaphatom meg.

A fentiek szerint, eddig egyetlen pumpaimpulzust alkalmaztam a rendszer dinamikájának elindításához, amelyet az előző alfejezetben (3.2.1) tárgyalt eljárással szeretnék nyomon követni. A Stark-effektus által indukált nagy amplitúdójú légző mozgás az R mentén minőségileg különbözik az előző alfejezetben vizsgált mozgástól. A kvázi-harmonikus mozgással ellentétben itt a hullámcsomag szélessége az, ami erősen oszcillál. Az IR pumpálás alatt a $\langle \Delta R \rangle$ fokozatosan kb. ötszörösére nő (szaggatott vonalak a 7. ábra b) paneljén), és az impulzus leállása után nem változik lényegesen. Bár az IR pumpálás után mind a $\langle R \rangle$, mind a $\langle \Delta R \rangle$ szinte állandó, a hullámcsomagban jelentős szerkezeti változások maradnak. Ez látható a 8. ábra a) paneljén, ahol

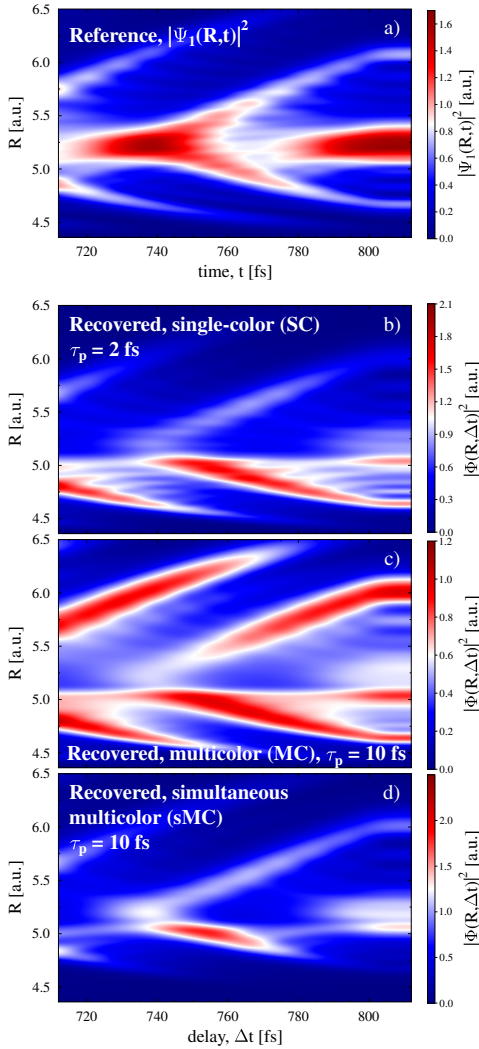


7. ábra. A NaI molekula magzsűrűségének alakulása az alap elektronállapotú potenciál dinamikusan Stark-eltolódásának hatására. Az alkalmazott a) IR pumpimpulzus az alapállapot permanens dipólmomentumán keresztül rovibrációs átmeneteket indukál (az elektronikus gerjesztések elhanyagolhatóak). b) Ennek eredményeként a molekula az R koordináta mentén lélegző mozgásba kezd, eközben a hullámcsomag szélessége periodikusan közel ötszörösére nő. c) A mole-

kula maximálisan betöltött rotációs állapota (rózsaszín szaggatott vonal) az impulzus lecsengése után nem jelentős ($J_{max} = 4$), de a kezdeti izotróp eloszlás θ koordináta mentén figyelemre méltóan a lézer polarizáció irányába billen. A bemutatott eredményeket a TDSE megoldásával kaptam pumpaimpulzus jelenlétében, a (3.1)-es operátorral. Az alkalmazott pumpalézer paramétereit: $\omega_0 = 241 \text{ cm}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ és $\tau_0 = 712 \text{ fs}$.

a vibrációs sűrűség tér nélküli alakulása látható röviddel a pumpaimpulzus lecsengése után.

A hullámcsomag jelentős újraéledése figyelhető meg az FC pont körül, kb. 60 fs periódusidővel, miközben a hullámcsomag külső tartományai eltávolodnak egymástól. Ez a komplex periodikus hullámmozgás a térmentes molekuláris sajátállapotok - melyek koherens szuperpozíciója alkotja a teljes hullámcsomagot -, egymást követő konstruktív és destruktív interferenciájának tulajdonítható.



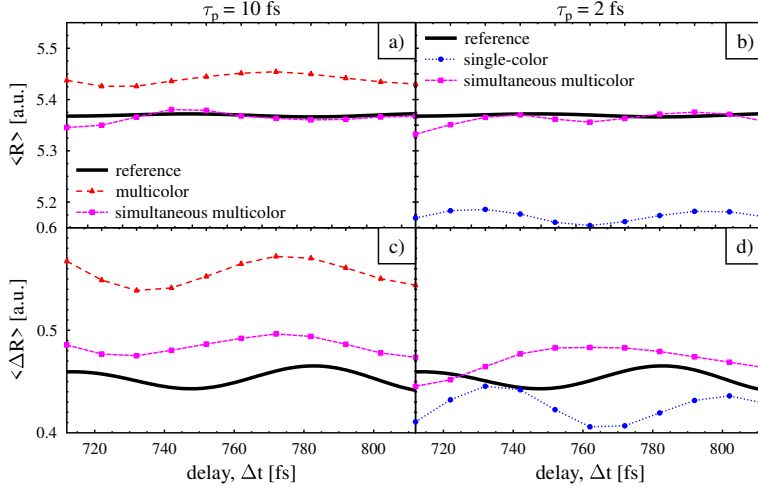
8. ábra. a) A NaI molekula időfüggő magssűrűsége az alap elektronállapoton a Starkeltolódást kiváltó impulzus (7. ábra a)) lejárta után. (b-d) A visszaállított időfüggő magssűrűségek $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ normalizálás után egyszínű ($\tau_p = 2 \text{ fs}$), illetve többszínű KER spektrum ($\tau_p = 10 \text{ fs}$) segítségével. Bár a bemutatott leképezési eljárás nem képes a pontos kvantitatív részleteket visszaállítani (különösen, ha a hullámcsomag összetett mozgást mutat), a legfontosabb jellemzők, mint például az oszcilláció periódusideje és amplitúdója jól meghatározható többszínű impulzusokkal. Az alkalmazott próbalezer paramétereit: $\omega_p = 3 - 4.6 \text{ eV}$, $I_p = 10^{11} \text{ W/cm}^2$, míg a pumpaimpulzus paramétereit megegyeznek a 7 ábrán látottakkal.

A 8. ábra a) paneljén látható mozgás nyomon követésére az előző (3.2.1) alfejezetben bemutatott egy- és többszínű technikákat alkalmaztam. Ebben az esetben a próbaimpulzusok Δt időkéssletetését a pumpaimpulzus középpontjához képest ($t = 0$) mérem. A 8. ábra b) és c) paneljei szerint a bemutatott monitorozó eljárás csak minőségileg, jelentős hiányosságokkal képes helyreállítani az oszcilláló sűrűséget. A legfontosabb jellemzők azonban, pl. a periódusidő és a rezgés amplitúdója visszanyerhetők többszínű KER spektrumok segít-

ségével (8. ábra c)). Másrészt, egyetlen rezonáns impulzus kevésbé pontos leképezést tesz lehetővé a mozgás amplitúdójának rekonstruálására, ami a nem megfelelő sávszélességnek tudható be, mely nem képes a teljes sűrűség mintavételezésére, különösen a nagyobb magtartományokon (8. ábra b)). A leképező eljárás pontossága az FC pont közvetlen közelében a leggyengébb, ahol a hullámcsomagok hirtelen feléledése és összeomlása történik. Az ilyen gyors változások hiányoztak a kvázi-harmonikus hullámcsomag mozgásból. Várható volt, hogy egy bonyolult hullámcsomag-dinamika, amely belső sajátállapot-interferenciákból ered, komolyan korlátozhatja a leképezés minőségét. A bemutatott képalkotási technika pontossága nem javítható tovább rövidebb impulzusokkal vagy kisebb próbaintenzitással. Bár a különböző fotonenergiájú próbaimpulzusok egyidejű alkalmazása (sMC) nem tudja jelentősen javítani a visszaállított sűrűség minőségét (lásd a 8. ábra d) paneljét), pontosabb várható értékeket adhat, amint azt alább részletezem.

A referencia $|\Psi_1(R, t)|^2$ és a visszanyert $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ sűrűségek közötti eltérések ellenére a visszanyert $\langle R \rangle$ és $\langle \Delta R \rangle$ várható értékek hibája meglepően alacsony (lásd a 9. ábrát). A kvalitatív rekonstrukciónak köszönhetően a $\langle R \rangle$ eltérése a referenciaértékektől 5% alatt van, míg a $\langle \Delta R \rangle$ eltérése nem haladja meg a 20%-ot, függetlenül a módszertől. Ezek a hibák egyértelműen annak tulajdoníthatók, hogy bizonyos részletek hiányoznak a rekonstruált sűrűségből. A legnagyobb hibákat a $\tau_p = 2 fs$ egyszínű leképezés okozta (kék szaggatott vonalak pontokkal a 9. ábrán), akárcsak kvázi-harmonikus esetben. Ekkor a hullámcsomag nagyobb magkoordinátájú területeinek nem megfelelő mintavételezése következtében az $\langle R \rangle$ értékeket a $\tau_p = 2 fs$ impulzus alulbecsüli.

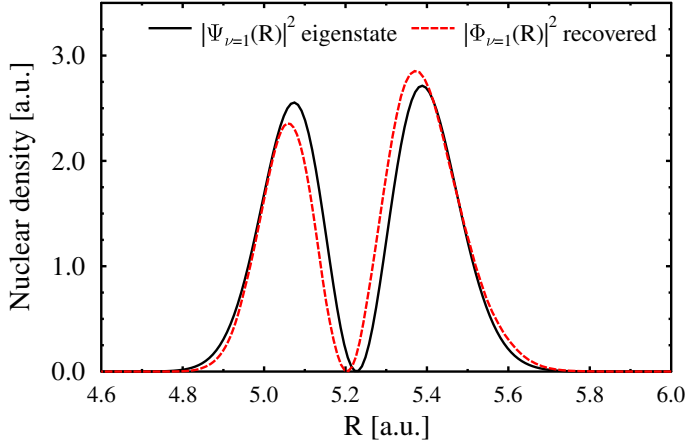
A legpontosabb rekonstrukciót a többszínű próbaimpulzusok egyidejű alkalmazása biztosítja az oszcilláló nukleáris hullámcsomag középpontjára és szélességére (lila szaggatott vonalak négyzetekkel a 9. ábrán) vonatkozóan. Mind a rövid ($\tau_p = 2 fs$), mind a hosszabb ($\tau_p = 10 fs$) impulzusok esetében az $\langle R \rangle$ - néhány ingadozástól eltekintve



9. ábra. A magkoordináta $\langle R \rangle$ várható értéke (felső panelek), valamint a hullámcsomag szélességnek $\langle \Delta R \rangle$ várható értéke (alsó panelek) az idő függvényében látható, az IR pumpaimpulzus lecsengése után. A referencia térmentes magsűrűséggel $|\Psi_1(R, t)|^2$ meghatározott várható értékek szaggatott fekete vonalakkal, míg a visszaállított sűrűséggel $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ kapott értékek szimbólumokkal ellátott szaggatott vonalakkal lettek ábrázolva. A rekonstrukciót a (3.8)-as összefüggés szerint végeztem egy egyszerű rezonáns próbaimpulzussal, illetve rezonáns impulzusok sorozatával. Többszínű leképezés hosszabb impulzusokkal pontosabb rekonstrukciót tesz lehetővé, mint egyetlen rövid rezonáns impulzussal történő visszaállítás esetén. Az alkalmazott próbalezér intenzitása $I_p = 10^{11} \text{ W/cm}^2$. A pumpaimpulzus paramétereire megegyeznek a 7. ábrán látottakkal.

nagyon pontosan meghatározható. A $\langle \Delta R \rangle$ értékét mindkét impulzus kissé túlbecsülte, viszont fontos, hogy a hosszabb impulzusok hibája (sMC) hasonló a rövidebb impulzusokéhoz (SC), amely 5% alatt van.

A bemutatott hullámcsomag-sűrűség leképezési eljárás egyértelműen többszínű impulzusok alkalmazása esetén működik a legjobban. Azonban, amint ebben az alfejezetben bemutattam, ha az időben fejlődő maghullámcsomagban jelentős sajátállapot-interferenciák vannak, a nyomkövetési technika nem képes a sűrűség pontos részleteinek ki-



10. ábra. A NaI első gerjesztett rezgési sajátállapotának ($\nu = 1$) többszínű leképezése az alap elektronállapoton. A rekonstrukció a (3.8)-as összefüggés szerint történt, többszínű KER spektrumok felhasználásával. A komplex időben változó maghullámcsomagokkal ellentétben, ahol a belső interferenciahatások domináns szerepet játszanak, a molekuláris sajátállapotok vagy a lassan változó rezgési állapotok kvantitatív módon visszanyerhetők a bemutatott leképezési eljárás segítségével. Az alkalmazott próbalezer paraméterei: $\tau_p = 10$ fs és $I_p = 3 \times 10^{11}$ W/cm².

mutatására, visszaállítására. Ekkor az összkép kvalitatív leképezése lehetséges, miközben a legfontosabb várható értékek megfelelő pontossággal visszanyerhetők.

A disszociáló fragmensek KER spektrumának magsűrűsége történő közvetlen visszavezetése a lassú molekuláris mozgások esetén bizonyult a legpontosabbnak. Ennek érzékeltetésére a 10. ábrán az alapállapotú NaI egy vibrációs sajátállapotának ($\nu = 1$) többszínű leképezését mutatom be. Itt valóban jó kvantitatív egyezést találtam a referencia és a visszanyert sűrűségek között. A minimális eltérések oka valószínűleg az átmeneti dipólmomentum R -függése, aminek következtében a különböző magkoordináták kissé eltérő súllyal kerülnek mintavételezésre. Továbbá, mivel a nemadiabatikus átmenet valószínűsége az

elkerült kereszteződésnél a hullámcsomag kinetikus energiájától függ, a különböző energiájú fragmentum-amplitúdók kissé eltérő valószínűséggel kerülnek leképezésre a KER spektrumra. E kisebb eltérésektől eltekintve a bemutatott képalkotási eljárás várhatóan akkor működik a legjobban, ha a molekula lassan mozog, és a nukleáris hullámcsomag fázisváltozása kellően sima.

3.3. Konklúziók

A fejezetben tárgyalt monitorozási eljárás során néhány femtoszekundumos próbaimpulzusokat használtam a molekulák kötött állapotú magdinamikájának nyomon követésére. A mozgó maghullámcsomag mintavételezése rezonáns fotonenergiájú próbaimpulzusok sorozatával történik, melyek által keltett disszociáló fragmentumok időben késleltetett KER spektrumán keresztül megvalósítom a leképezést. A bemutatott leképezési sémát a NaI molekula időfüggő Schrödinger-egyenletének megoldásával, valós idejű szimulációkkal demonstráltam.

Vizsgálataim rámutattak, hogy abban az esetben, mikor a magsűrűségben nem történnek hirtelen alakváltozások, illetve szabályos, egyenletes változás figyelhető meg (kvázi-harmonikus hullámcsomag oszcilláció), a bemutatott technika jó minőségű rekonstrukciót eredményez. Mindemellett molekuláris sajátállapotok esetén, egy kvantitatív képalkotás is lehetséges. Amint azonban az időben változó magsűrűség hirtelen szerkezeti változásokat szenved el (dinamikus Stark-eltolódás által indukált mozgás), amelyeket jellemzően a belső molekuláris sajátállapotok interferenciája okoz, csak kvalitatív rekonstrukció lehetséges, súlyos hiányosságokkal, viszont a várható értékek még mindig jó pontossággal visszanyerhetők. Az általam alkalmazott többszínű monitorozó eljárás lehetővé teszi hosszabb impulzusok használatát a pontosság megtartásával, ami jelentős előny az egyszínű leképezéssel szemben, ahol a véges sáv szélesség komoly korlátokat jelenthet. Továbbá eredményeim rámutattak, hogy a túl hosszú próbaimpulzusok interfe-

renciákat okozhatnak a KER spektrumban, melyek megjelenhetnek a visszaállított képben. Ennek bemutatása érdekében kidolgoztam egy egyszerű analitikus modellt, melynek segítségével sikerült értelmezni a valós idejű hullámcsomag propagálás által szolgáltatott eredményeket.

4. A D_2^+ és HeH^+ molekula ionok magrezgéseinek attoszekundumos monitorozása

Az attoszekundumos technológia fejlődése lehetővé tette az elektronok és gyors magmozgások természetes időskálájához való hozzáférést [91–93]. Ma már széles körben alkalmaznak attoszekundumos fényimpulzusokat az elektronok dinamikájának közvetlen vizsgálatára gázokban és szilárd anyagokban [94, 95]. Ezek közé tartozik például az ultragyors intramolekuláris töltésvándorlás [96, 97] megfigyelése, az elektronikus dekoherencia [98] vagy a dinamikus szinteltolódások [99] vizsgálata. Mindemellett a könnyű molekulák gyors oszcillációja és az első disszociatív elektronállapot nagy energiája miatt az (X)UV attoszekundumos impulzusok alkalmasak magdinamika közvetlen vizsgálatára [100].

Ebben a fejezetben vázolt eredmények, a 3. fejezetben bemutatott kötött állapotú vibrációs dinamika megfigyelésére kidolgozott eljárás alkalmazásának lehetőségét mutatják be a D_2^+ és HeH^+ molekulaionok esetére. Mind a deutérium, mind a hélium-hidrid molekula ionok jelentősen könnyebb magokkal rendelkeznek, mint a nátrium-jodid, ebből kifolyólag a gyorsabb magmozgások leképezéséhez attoszekundumos impulzusokat alkalmaztam. A fejezetben bemutatott eredményeket a [P2] publikációban tettük közzé.

4.1. Módszertan

Ebben az alfejezetben ismertetem a vizsgált molekulákra vonatkozó Hamilton-operátort, az alkalmazott elektromos teret, továbbá megemlítek néhány, a hullámcsomagok propagálására vonatkozó konkrét különbséget a 3. fejezetben tárgyaltakhoz képest.

4.1.1. Hamilton-operátor

A rendszer Hamilton-operátorának általános formája mind a D_2^+ , mind a HeH^+ esetében két elektronállapot terében kerül felírásra, melyek az alap- és az első disszociatív állapot. A molekulák kölcsönhatását az $\mathcal{E}(t)$ elektromos térrel dipólközelítésben vizsgálom, mely indokolt itt is, figyelembe véve az alkalmazott fotonenergia-értékeket. A Hamilton-operátor:

$$H(t) = \left(-\frac{1}{2M_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J^2}{2M_r R^2} \right) \mathbf{I} + \begin{pmatrix} V_1 & 0 \\ 0 & V_2 \end{pmatrix} - \mathcal{E}(t) \cos(\theta) \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

mely paramétereiben megegyezik a (3.1)-es NaI esetén felírt operátorral, annyi különbséggel, hogy sem a D_2^+ sem a HeH^+ nem rendelkezik elkerült kereszteződéssel, emiatt a (4.1)-es operátor második mátrixa nem tartalmaz nemadiabatikus csatolási operátort a mellékátlóban. D_2^+ esetén a figyelembe vett állapotok az $1s\sigma_g$ és $2p\sigma_u$ (11. ábra a) panel), míg HeH^+ esetében a $X^1\Sigma^+$ és $A^1\Sigma^+$ állapotok (15. ábra a) panel). A felhasznált elektronszerkezeti adatok korábbi tanulmányokból [101, 102] származnak. A fény-anyag kölcsönhatást fél-klasszikus módon írom le hasonlóképpen, mint az NaI esetén, viszont az elektromos teret egy pumpaimpulzus és időben késleltetett (Δt) attoszekundumos próbaimpulzusok sorozatának összegeként adom meg:

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-\frac{t^2}{2\tau_0^2}} \cos(\omega_0 t) + \sum_k \mathcal{E}_p e^{-\frac{(t-\Delta t)^2}{2\tau_p^2}} \cos(\omega_{p,k}(t - \Delta t)), \quad (4.2)$$

tehát ezen vizsgálatokat kezdetektől a 3. fejezetben bevezetett egyidejű többszínű (sMC) módszerrel végeztem. Összehasonlítva egyetlen impulzus alkalmazásával, a különböző fotonenergiájú $\omega_{p,k} = k \times \omega$ (p a "próbára" utal, k a harmonikus rend és $\omega = 1.55$ eV) próbaimpulzusok

egyidejű alkalmazásának nagy előnye a széles frekvenciaeloszlás. Ez lehetővé teszi a teljes kiterjedt hullámcsomag rezonáns mintavételezését a magkoordináta mentén, megkönnyítve a leképezési eljárást. k értékeit úgy választottam meg, hogy az elektronállapotokat rezonánsan csatolják a molekula teljes mozgási tartományán. A próbaimpulzus paramétereinek tipikus értékei: $\tau_p = 250 \text{ as} - 500 \text{ as}$, $I_p = 1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2 - 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, D_2^+ esetén $\omega_{p,k} \approx 6.2 \text{ eV} - 28 \text{ eV}$ ($k = 4, \dots, 18$), míg HeH^+ esetén $\omega_{p,k} \approx 7.75 \text{ eV} - 45 \text{ eV}$ ($k = 5, \dots, 29$). Az impulzussorozat széles energiatartománya nem teszi szükségesé további disszociatív állapotokat figyelembe vételét. A monitorozó eljárásom nagy előnye, hogy alacsony intenzitású impulzusokat alkalmaz, melyek rezonánsan csatolják az elektronállapotokat, ezáltal a magasabban fekvő disszociatív elektronállapotok járuléka minimalizálódik. D_2^+ esetén $\mathcal{E}_0 = 0$, mivel a D_2 molekula hirtelen ionizációját tekintem kiindulásnak. HeH^+ esetén a közép-infravörös (MIR) tartományba eső pumpaimpulzus paraméterei: $\tau_0 = 11 \text{ fs}, 100 \text{ fs}$, $I_0 = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\omega_0 = 0.36 \text{ eV}$. Minden szimuláció során alkalmazott impulzus ugyanabban az irányban lineárisan polarizált.

4.1.2. A TDSE numerikus megoldása

Hasonlóképpen a 3.1.2. alfejezetben tárgyaltakhoz a D_2^+ és HeH^+ időfüggő Schrödinger-egyenletének megoldására, itt is az MCTDH módszert alkalmaztam. D_2^+ esetén az R szabadsági fokot egy fft-DVR (diszkrét változó reprezentációban) rácson definiáltam, melynek N_R báziselemeit $R = 0.1 \text{ a.u.} - 40 \text{ a.u.}$ között osztottam fel, míg HeH^+ esetén $R = 0.1 \text{ a.u.} - 30 \text{ a.u.}$ tartomány lett felosztva. A θ forgási szabadsági fokot itt is N_θ Legendre-polinommal írtam le, $P_l^m(\cos\theta)$, $m = 0$ és $l = 0, 1, \dots, N_\theta - 1$ értékekkel.

A numerikus propagálások konvergenciájának biztosítása érdekében $N_R = 1024$ és $N_\theta = 140$ bázisfüggvényt használtam a rezgési és a forgási szabadsági fokokhoz. Továbbá az SPF-ek száma mindkét DOF

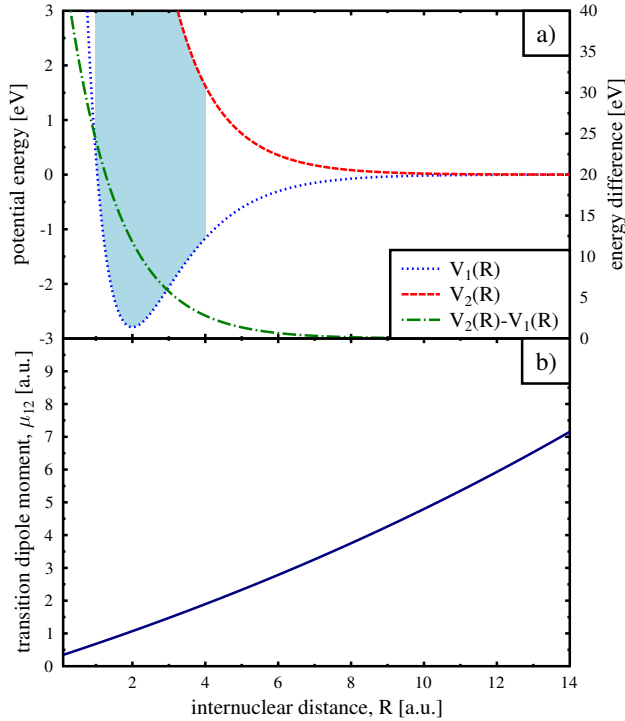
esetében $n_R = n_\theta = 10 - 20$ között változott, mind az alap-, mind a gerjesztett elektronállapotra vonatkozóan. Komplex elnyelő potenciálokat alkalmaztam itt is a reflexiók és transzmissziók elkerülése érdekében, mely az R -rács utolsó 10 a.u. -n helyezkedett el ($R = 30 \text{ a.u.}$ -tól kezdődően D_2^+ , és $R = 20 \text{ a.u.}$ -tól HeH^+ esetében).

4.2. A vibrációs dinamika nyomon követése

Munkám során először a homonukleáris D_2^+ molekulát vizsgáltam, melynek nincs permanens dipólmomentuma, majd a bonyolultabb, erősen aszimmetrikus HeH^+ molekulát tanulmányoztam. Részletes numerikus eredményeimben a bemutatott hullámcsomag-rekonstrukciós eljárás előnyeit és korlátait is elemezem különböző szempontokból.

4.2.1. A D_2^+ molekula

Tekintsük a lézer polarizációjának megfelelően beállított alapállapotú D_2 molekulát. A $t = 0$ -ban bekövetkező hirtelen ionizációt követően keletkező ion egy összenyomott geometriából indul ki, mely a D_2^+ vibrációs sajátállapotok FC-eloszlásának tekinthető [22–24]. Egy ilyen kezdeti állapot kísérletileg is előállítható ultrarövid XUV pumpaimpulzus alkalmazásával [103]. Bár a hirtelen ionizációnak vannak bizonyos korlátai, ez egy széles körben alkalmazott ésszerű közelítés [20]. Az összenyomott sűrűség gyors mozgásba kezd az FC pont körül, kvázi-harmonikus oszcillációt indítva el $T \approx 24 \text{ fs}$ periódusidővel. Az alapállapotú potenciál anharmonikus jellege miatt ez a kvázi-harmonikus mozgás az első periódus után kimosódik, és az időben változó magsűrűségben jelentős interferenciamintázatok jelennek meg. Ezek az oszcillációs mintázatok a különböző fázisokkal fejlődő vibrációs sajátállapotok interferenciájának tulajdoníthatók (A.1. Függelék). Amint a 12. ábra a) paneljén látható, az ionizáció pillanatát követően, 539 fs után a $|\Psi_1(R, t)|^2$ maghullámcsomag újraegyesülése figyelhető meg, és ennek következtében a rendszer dinamikája periodikusan megismétlő-



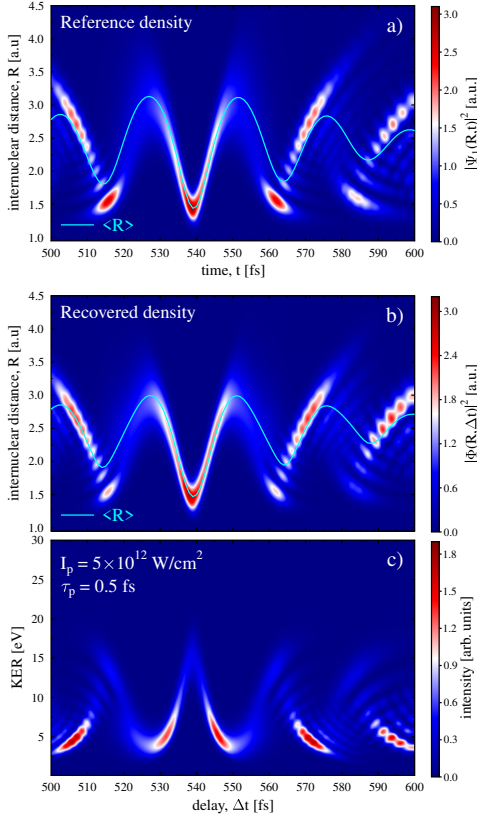
11. ábra. a) A D_2^+ alapállapot $V_1(R)$ ($1s\sigma_g$) és első gerjesztett $V_2(R)$ ($2p\sigma_u$) állapot potenciális energia görbéi. Az FC pont körüli kékel árnyékolt terület jelöli az alapállapot hullámcsomag mozgásának azt a tartományát, a D_2 hirtelen ionizációja után, ahol a potenciális energia görbék rezonánsan csatolom attoszekundumos (X)UV próbaimpulzusokkal. b) A D_2^+ molekula átmeneti dipólmomentuma.

dik. Ez a fajta hullámcsomag viselkedés az ionizációt követő minden 539 fs -ban megfigyelhető.

A D_2^+ fent vázolt magdinamikájának rekonstruálásához a $\Delta t = 500 \text{ fs}$ – 600 fs közötti késleltetési időintervallumra összpontosítottam, ahol a hullámcsomag újraegyesülése történik. A D_2^+ fotodisszociációs dinamikáját különböző rögzített időkésleltetések mellett szimulálva (1 fs lépésközt használva Δt -ben), a kapott $P_{KER}[E, \Delta t]$ KER spektrumo-

kat felhasználom a $|\Psi_1(R, t)|^2$ rekonstrukciójához a következők szerint:

$$|\Phi(R, \Delta t)|^2 = P_{KER}[V_2(R, \Delta t)]. \quad (4.3)$$



12. ábra. a) A rezgő D_2^+ molekula magzsűrűségének ($|\Psi_1(R, t)|^2$) időbeli fejlődése az alapállapot potenciálján, a D_2 hirtelen ionizációját követően $t = 0$ -nál. b) A D_2^+ molekula visszanyert magzsűrűsége ($|\Phi(R, \Delta t)|^2$) normalizálás után. Ultrarövid, rezonáns, időben késleltetett próbaimpulzusokat alkalmazok az a) panelen látható hullámcsomag mozgásának nyomon követésére. A rekonstrukció a (4.3)-as összefüggés szerint történik a kibocsátott fotofragmentumok spektrumán keresztül, amely a c) panelen látható. A panelek egyezése jól tükrözi a leképezési eljárás jó teljesítményét: az amplitúdók, a periódusidők, valamint az interferenciamintázatok szépen

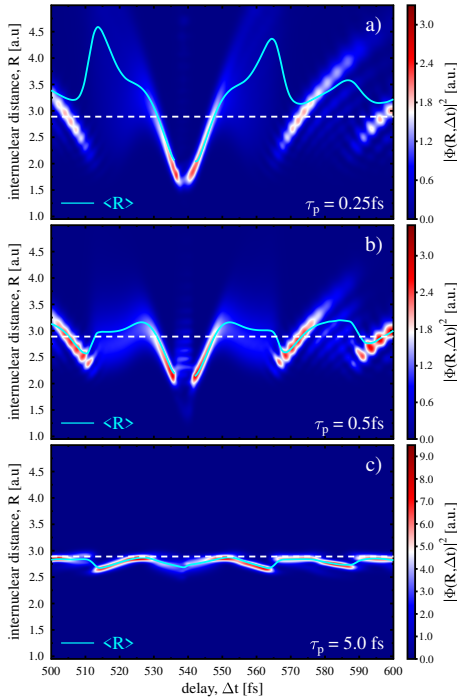
viszanyerhetőek. Továbbá 539 fs körül a referenciában megfigyelhető hullámcsomag újraegyesülés is észlelhető. Az alkalmazott próbaimpulzus paramétereit a c) panelen láthatók.

A (4.3)-as összefüggés a KER spektrumot közvetlenül a magkoordinátára képezi le a $V_2(R)$ disszociatív potenciálon keresztül. Ahhoz, hogy ez a leképezés jól működjön, a próbafoton energiáknak le kell fedniük $V_2(R) - V_1(R)$ értékeket a molekulamozgás teljes tartományán (árnyékolt terület az 11. ábra a) paneljén), annak érdekében, hogy biztosítsa a magzsűrűség egyenletes rezonáns mintavételezé-

sét. Továbbá a próbaimpulzus időtartamának kellően rövidnek kell lennie ahhoz, hogy a sűrűség gyors oszcillációit meg lehessen ragadni. Ezek miatt szub-femtosekundumos ($\tau_p = 500 \text{ as}$) próbaimpulzusokat alkalmaztam, melyek frekvenciája megegyezik $\lambda = 800 \text{ nm}$ harmonikusaival ($k = 4, 6, \dots, 18$) (a páros harmonikusok mellett a páratlan harmonikusok bevonása nem változtatja meg a leképezés minőségét). A 12. ábra a) paneljén szereplő $|\Psi_1(R, t)|^2$ -nek megfelelő $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ visszanyert magsűrűséget a 12. ábra b) paneljén látható normalizálás után (t és Δt szinkronizálva van egymással, t -t a "csak pumpa" esetekben, míg Δt -t a "pumpa+próba" esetekben használom). Nyilvánvaló, hogy a fejlődő referencia magsűrűség szépen visszanyerhető a (4.3)-as összefüggés segítségével, megfelelően kiválasztott próbaimpulzushossz és próbafoton-energiaeloszlással. Nemcsak a rezgések periódusa és amplitúdója nyerhető ki, hanem az interferenciamintázatok részletei is kimutathatók. Amint az alábbiakban világossá válik, ez nem lehetséges egyetlen rezonáns lézerpulzust alkalmazva, vagy a próbaimpulzusok időtartamának túl hosszúvá választásával.

Egyszerre egy darab rezonáns próbaimpulzus nem képes a magsűrűség dinamikájának minden részletét rekonstruálni. Ezt mutatja a 13. ábra három különböző impulzushossz esetén. A széles sáv szélesség miatt a nagyon rövid impulzusok ($\tau_p < 1 \text{ fs}$) kvalitatíve szondázhatják a hullámcsomagot a rezonanciapont körül ($\omega_p = 6.2 \text{ eV} \rightarrow R_{res} = 2.89 \text{ a.u.}$), azonban ezek több eV-es sáv szélességük ellenére a maghullámcsomag bizonyos régióit nem tudják rezonánsan mintavételezni. A molekula nagy amplitúdójú mozgása és a $V_2(R)$ meredek jellege miatt az érintett elektronállapotok rezonáns energiakülönbsége kb. 3 eV - 25 eV között változik (szaggatott-pontozott vonal az 11. ábra a) paneljén). Egy ilyen széles energiaablakot nem lehet egyetlen, mindössze néhány optikai ciklust tartalmazó lézerpulzussal lefedni. Ennek eredményeképpen a hullámcsomag újraegyesülése (amely $R \approx 1.5 \text{ a.u.}$ és így $V_2 - V_1 \approx 15 \text{ eV}$ próbaenergia esetén lenne rezonáns) nem figyelhető meg a 13. ábra a,b) paneljein. Továbbá, az egyszínű

szondázás kudarcra nagy magtávolságoknál is megfigyelhető, ahol a sűrűség túlbecsült. E hiányosságok általános következménye, hogy a $\langle R \rangle$ várható érték csak bizonyos mértékig állítható vissza azokban a régiókban, ahol a hullámcsomagok mozgása jelentős interferenciamintázatok nélkül közel koherens.

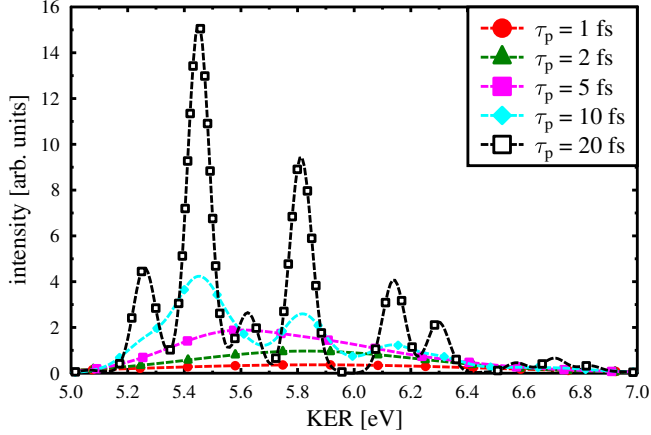


13. ábra. A rezgő D_2^+ molekula visszanyert időfüggő mag-sűrűsége ($|\Phi(R, \Delta t)|^2$) normalizálás után. A $|\Psi_1(R, t)|^2$ a 12. ábra a) paneljén látható (rekonstrukciója a (4.3)-as összefüggés szerint történt, egy színű próbaimpulzussal $\omega_p = 6.2 \text{ eV}$, $I_p = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$). Bár a széles sáv szélesség miatt a nagyon rövid impulzusokkal ($\tau_p = 0.25 \text{ fs}$, $\tau_p = 0.5 \text{ fs}$) visszanyert sűrűség néhány kvantitatív jellemzője kimutatható, a hullámcsomag bizonyos régióit nem képesek feltérképezni (pl: $t = 539 \text{ fs}$ időpillanatban a hullámcsomag újraegyesülése). Ezzel szemben a hosszabb impulzusok szűk sáv szélességük miatt

a hullámcsomagnak csak egy keskeny szeletét mintavételezik. Emellett a molekula hosszabb impulzusok hatása alatt jelentősen elmozdul, és ennek következtében a visszaállított kép nagyon rossz minőségű ($\tau_p = 5 \text{ fs}$). A vízszintes szaggatott vonalak jelzik a rezonanciapontot ($R_{res} = 2.89 \text{ a.u.}$).

Hosszabb próbaimpulzusok esetén a visszaállítás még rosszabb (13. ábra c) panel). A szűk sáv szélesség miatt a referencia sűrűségnek csak egy szűk tartományát mintavételezik a rezonanciapont körül ($R_{res} = 2.89 \text{ a.u.}$). Továbbá, mivel a molekula az impulzus alatt jelentősen elmozdul, a megfigyelt dinamika teljesen elmosódik, ezáltal a rekonst-

ruált kép részletessége hiányos.



14. ábra. A D_2^+ disszociáló fragmentumainak KER spektrumai, egyszínű leképezést alkalmazva ($\omega_p = 7.75$ eV, $\Delta t = 533$ fs) különböző hosszú próbaimpulzusok esetén. Gyors monitorozás esetén ($\tau_p \leq 5$ fs) a molekula nem mozog sokat az impulzus hatása alatt, így a spektrumok egyetlen csúcsot tartalmaznak. Lassú monitorozás esetén ($\tau_p > 5$ fs) a molekula jelentősen elmozdul a lézer hatása alatt. Ennek eredményeképpen az impulzus első és második felében azonos energiájú fragmentum-amplitúdók keletkeznek, amelyek interferálhatnak, ami többszűcsös mintázatot eredményez a KER spektrumban. Ez az interferencia mintázat tükröződik a visszanyert magsűrűségben, megakadályozva a rezgési hullámcsomagok mozgásának tökéletes nyomon követését. Az alkalmazott intenzitás $I_p = 1 \times 10^{12}$ W/cm².

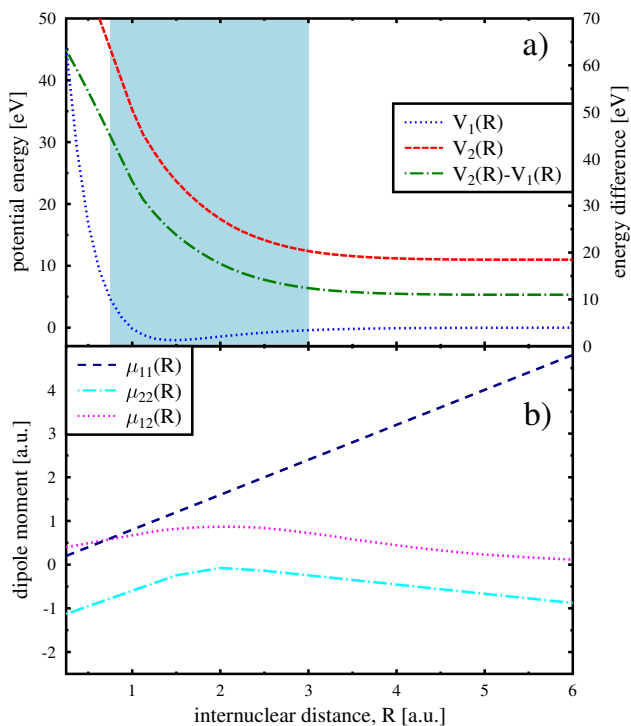
A próbaimpulzus fotonenergiájának hangolása lehetővé teszi a különböző magtartományok feltérképezését a molekulamozgás során. Legyen $\omega_p = 7.75$ eV és tekintsük a $\Delta t = 533$ fs időpillanatot, mikor is egy koherens hullámcsomagmozgás figyelhető meg. Ebben a késleltetési időpontban a molekula már túljutott a külső fordulóponton, és közeledik az FC ponthoz (12. ábra a) panel). Ezt a koherens mozgást rövid impulzusokkal vizsgálva egyetlen széles csúcs figyelhető meg a KER spektrumban (14. ábra). A szondázás impulzushosszának nö-

vekvő értékeinél ($\tau_p \leq 5 \text{ fs}$) a KER-csúcs egyre keskenyebb lesz a csökkenő sávszélességnek megfelelően, valamint e csúcsok az alacsonyabb energiák felé tolódnak, a csökkenő V_1 potenciálnak megfelelően, ahol a hullámcsomag mozog. Érdekes módon hosszú impulzusok ($\tau_p > 5 \text{ fs}$) esetén az egyetlen KER-csúcsot egy többcsúcsos mintázat váltja fel. Mivel τ_p a magrezgés periódusidejével ($T \approx 24 \text{ fs}$) összemérhetővé válik, a molekula az impulzus alatt többször is elérhet egy adott R pozíciót. A KER-ben található többcsúcsos mintázat a próbaimpulzus hatására azonos energiával, de bizonyos időbeli késéssel kibocsátott hullámcsomagok időbeli interferenciájából ered (3.2.2. alfejezet). Az ilyen dinamikus interferenciamintázat megjelenése a KER spektrumban, ami összhangban van korábbi modellemmel (3.2.2. alfejezet), egyértelműen káros, mivel tükröződik a visszanyert sűrűségben, és így megakadályozza a tökéletes leképezést.

A magsűrűség monitorozási eljárását egy pusztán rezgő molekulán végzett hullámcsomag-analízisen keresztül mutattam be. Nagyon erős lézerpulzusok alkalmazása esetén azonban a rotációs gerjesztések is szerepet játszhatnak, különösen akkor, ha a vibrációs és a rotációs DOF-ok csatolódnak. Ilyen helyzetekben a rovibrációs leírás elkerülhetetlen (A.2. Függelék). A D_2^+ rovibrációs dinamikáját a 12. ábrán látható lézerparaméterekkel szimulálva azt találtam, hogy a leképező eljárás ugyanolyan pontossággal képes visszanyerni a referenciasűrűséget, amennyiben a rotációs gerjesztés mérsékelt. A rotációs mozgással való csatolódás miatt, a D_2^+ rezgési dinamikája módosulhat, de ezt a bemutatott eljárás szépen megragadja, ha a forgási kvantumszám maximális értéke nem túl nagy ($J < 10$). Nagyobb rotációs gerjesztések esetén ($J > 10$) a leképezés nem képes a megfigyelt dinamika minden részletét megragadni, de bizonyos jellemzőket még mindig észlel (A.2. Függelék).

4.2.2. A HeH⁺ molekula

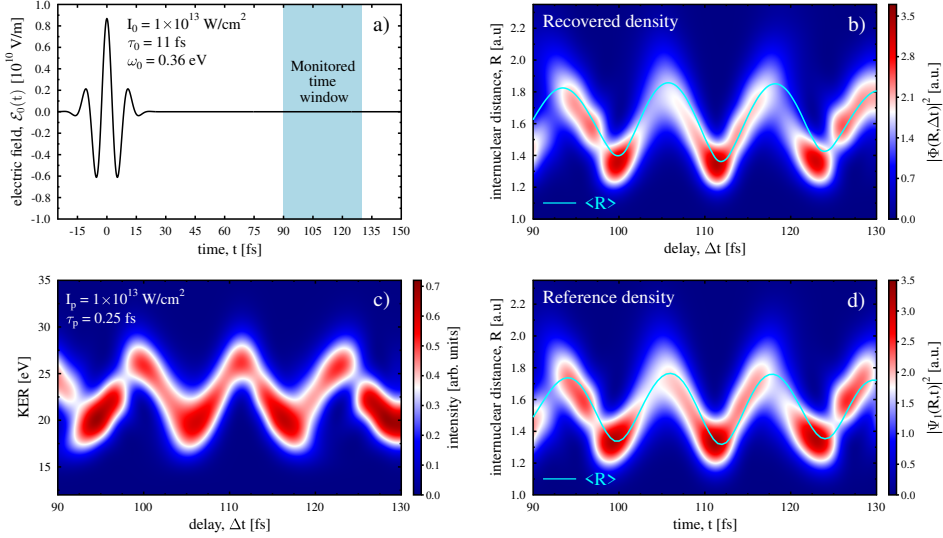
A következőkben tekintsük az összetettebb HeH⁺ molekulát alapállapotban, a lézerpolarizációval párhuzamosan. Kísérleti szempontból a HeH⁺ ionok létrehozása kihívást jelent, mivel a HeH nem stabil. Ezeket az ionokat duoplazmatron ionforrásban lehet előállítani hélium és hidrogén gáz keverékével [27].



15. ábra. (a) A HeH⁺ molekula alap $V_1(R)$ ($X^1\Sigma^+$) és első gerjesztett $V_2(R)$ ($A^1\Sigma^+$) elektronállapotának potenciális energiagörbéi. Az FC pont körüli árnyékolt terület kiemeli az alapállapoti hullámcsomag mozgásának azt a területét, a MIR pumpaimpulzus alkalmazása után, ahol a potenciális energia felületek rezonánsan csatolódnak az attoszekundumos XUV próbaimpulzus által. (b) A HeH⁺ molekula átmeneti és permanens dipólmomentumai.

Az erős elektronikus aszimmetria miatt a HeH⁺ nagy permanens di-

pólmomentummal rendelkeznek (15. ábra b) panel), ami lehetővé teszi maghullámcsomagok létrehozását az alapállapotú potenciál torzításával.



16. ábra. A HeH^+ molekula vibrációs magssűrűségének rekonstrukciója. a) Ultrarövid és intenzív infravörös pumpaimpulzus alkalmazásával d) hullámcsomag-oszcillációkat indukálunk az alapállapotú potenciáljának torzításával. A hullámcsomag 112 fs körüli újraegyesülő viselkedését a (4.3)-as összefüggés segítségével követem nyomon, felhasználva a fotofragmentumok c) spektrumát. Az időben változó magssűrűség fontos jellemzőit, mint például az amplitúdókat, a periódusidőt, valamint az említett újraegyesülő viselkedést a leképezési eljárás szépen visszaadja b). Az alkalmazott próbaimpulzus paramétereit a c) panel mutatja.

A leképezési séma alkalmazhatóságának demonstrálása érdekében a D_2^+ esetéhez képest kvalitatíve eltérő hullámcsomag dinamikát hozok létre. Ehhez a pumpaimpulzus paramétereit megfelelően kell megválasztani. Egy rövid és intenzív impulzus alkalmazásával, melynek központi-frekvenciája rezonál a $\nu_0 - \nu_1$ rezgési átmenettel (16. ábra a) panel), a $V_1(R)$ potenciálon oszcilláló maghullámcsomag-mozgás jön létre (A.3. Függelék). Amint az látható 16. ábra d) paneljén a pum-

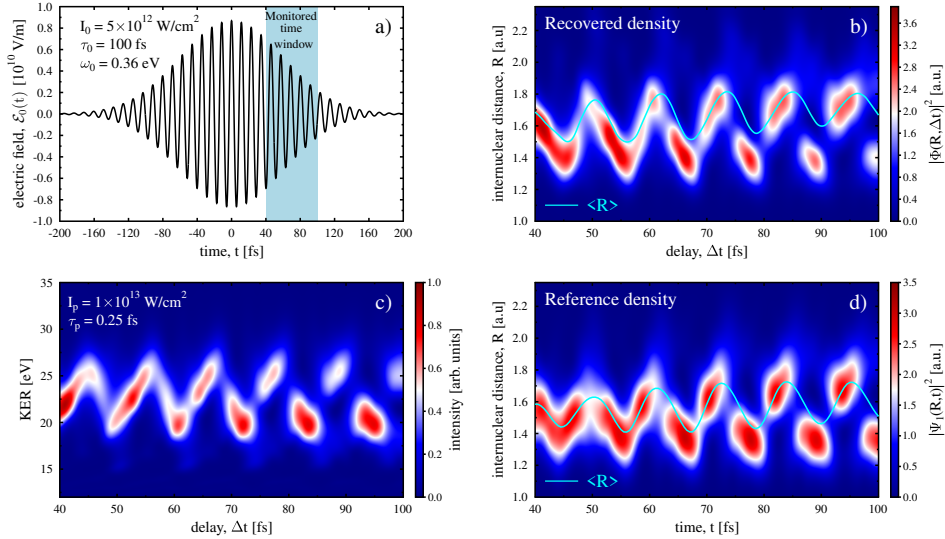
paimpulzus alkalmazása után 112 fs -mal a magsűrűség újraegyesülő viselkedése figyelhető meg.

Ennek az újraegyesülő dinamikának a nyomon követése érdekében a 90 fs – 130 fs közötti késleltetési időablakra koncentráltam. Mivel a rezonáns $V_2(R) - V_1(R)$ energiakülönbség a molekula mozgási tartományában sokkal nagyobb a HeH^+ esetében, mint a D_2^+ molekulánál, most lényegesen nagyobb próbafoton-energiák szükségesek a rezonáns mintavételezéshez (kb. 11 eV – 45 eV , árnyékolt terület a 15. ábra a) paneljén). Ugyanakkor a nagyobb fotonenergiák lehetővé tették, hogy a korábbinál lényegesen rövidebb próbaimpulzusokat használjak ($\tau_p = 250$ as). A rezonáns energiaablak ($V_2(R) - V_1(R)$) lefedése érdekében a molekulamozgás teljes tartományán $\lambda = 800$ nm felharmonikusait ($k = 5, 7, \dots, 29$) vettem az egyszerre ható próbaimpulzusok központi-frekvenciáinak ($\omega_{p,k}$ a (4.2)-es összefüggésben). A próbaimpulzus paramétereinek fenti megválasztásával az $\mathcal{E}(t)$ frekvenciaeloszlása elég széles ahhoz, hogy kiegyensúlyozott mintavételezést biztosítson.

Amint a 16. ábrán látható, a (4.3)-as összefüggés alapján rekonstruálni tudtam a poláris, heteronukleáris HeH^+ molekula vibrációs sűrűségének fejlődését is, amelyet egy explicit ultragyors pumpaimpulzus indukál. Itt a rezgések amplitúdója, valamint periódusideje kisebb, mint a D_2^+ esetén (4.2.1. alfejezet), és ennek megfelelően a sűrűség kevesebb interferenciamintázatot tartalmaz. Mindezeket a jellemzőket a 16. ábra b) panelje jól bemutatja.

Mikor a hullámcsomag mozgását az alap elektronállapoton egy gyengébb és hosszabb pumpaimpulzus indukálja, amely ugyanolyan központi-frekvenciával rendelkezik, mint korábban ($\omega_0 = 0.36$ eV), kvalitatíve eltérő dinamika játszódik le. A $|\Psi(R, t)|^2$ sűrűség néhány kezdeti szabálytalan és hirtelen torzulása után a hullámcsomag felhasadása figyelhető meg kb. 60 fs után és azon túl (17. ábra d) panel). Ezek után, mikor az impulzus lecseng, szabályos oszcillációk következnek be, kb. ugyanolyan amplitúdóval és időtartammal, mint a 16. ábrán. A

magsűrűség e felhasadásának megfigyelése szintén lehetséges a (4.3)-as összefüggés alkalmazásával, ugyanolyan impulzushossz és frekvenciael- oszlás mellett, mint a 16. ábrán látható impulzív pumpálás esetén. Ezt



17. ábra. A HeH⁺ molekula vibrációs magsűrűségének rekonstrukció- ja. A 16. ábrán láthatónál hosszabb és gyengébb MIR pumpaimpulzus a) alkalmazásával a hullámcsomagok oszcillációját d) az alapállapot potenciáljának torzulása idézi elő. A hullámcsomag 60 fs utáni fel- hasadását a (4.3)-as összefüggés segítségével követhetem nyomon, fel- használva a kibocsátott fotofragmentumok spektrumát c). Az időben fejlődő magsűrűség fontos jellemzőit, mint például az amplitúdókat, a periódusidőt, valamint a felhasadást a leképezési eljárás képe tükrö- zi b). A pumpa- és próbaimpulzusok átfedése miatt a rekonstrukció valamivel kevésbé pontos, mint a 16. ábrán, ahol a pumpa- és próba- impulzusok nem fedték egymást. Az alkalmazott próbaimpulzus para- méterei a c) panelen láthatóak.

mutatja a 17. ábra b) panelje, ahol a visszanyert sűrűség ($|\Phi(R, \Delta t)|^2$) látható normalizálás után. Bár a 17. ábra d) paneljén bemutatott ál- talános referenciadinamika minőségileg visszanyerhető (az amplitúdó és a periódusidő kvantitatíve kimutatható), a sűrűség pontos alakját illetően észrevehető hiányosságok vannak. Ez tükröződik a $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ -

ből kapott $\langle R \rangle$ várható érték pontatlanságában is. A referencia- és a visszaállított kép közötti eltérések a pumpa- és próbaimpulzusok jelentős átfedésének tulajdoníthatók. $\Delta t = 40 \text{ fs} - 100 \text{ fs}$ közötti időkések esetén a próbaimpulzus még mindig hat (17. ábra a) panel), és a vizsgált dinamika összetettebb a hullámcsomagban a külső tér által okozott extra fázistag miatt.

A pumpa- és próbaimpulzusok jelentős időbeli átfedése ellenére, ami a tárgyalt leképező eljárás korlátjának tekinthető, a visszaállított képeken a legfontosabb jellemzőket, mintázatokat sikerült megragadni (17. ábra b,d)).

A HeH^+ dinamikus rotációja mellett a bemutatott technika továbbra is alkalmazható (A.4. Függelék). A 16. és 17. ábrán látható paraméterekkel megegyező pumpaimpulzust alkalmazva a forgó HeH^+ vibrációs sűrűségének alakulása jelentősen megváltozik, de az alacsony fotonfrekvencia és a viszonylag nagy lézerezési intenzitás ellenére a molekula forgási gerjesztése a pumpálás során mérsékelt marad ($J < 10$). Ennek eredményeképpen impulzív pumpálás ($\tau_0 = 11 \text{ fs}$) esetén a rovibráló HeH^+ vibrációs dinamikája jól visszanyerhető, és csak a referenciasűrűség szélességének kisebb túlbecslése figyelhető meg (A.4. Függelék).

Másrészt, hosszabb pumpálás esetén ($\tau_0 = 100 \text{ fs}$), amikor a pumpa- és próbaimpulzusok jelentősen átfednek, ismét hiányosságok mutatkoznak a pontos sűrűségdinamika visszanyerésében. Bár $|\Psi(R, t)|^2$ külső ($R < 1.3 \text{ a.u.}$ és $R > 1.8 \text{ a.u.}$) tartományai nem írhatók le pontosan, a központi rész, ahol a molekula az idő nagy részét tölti, szinte kvantitatív módon rekonstruálható. Nemcsak a rezgések száma, hanem azok intenzitásának csökkenése is megfigyelhető, még akkor is, ha a molekula dinamikusan foroghat és a pumpaimpulzus aktív (A.4. Függelék). A 2D-s leírásban talált ilyen jellegű eltérések a referencia- és a visszanyert képek között ismét a forgási és rezgési DOF-ok közötti kölcsönhatásnak tulajdoníthatók. Általában ezek az eltérések a rotációs gerjesztés növekedésével fokozódnak, és kis rotációs gerjesztés esetén elhanyagolhatóvá válnak.

4.3. Konklúziók

Bemutattam (X)UV attoszekundumos próbaimpulzusok alkalmazásával a korábban tárgyalt (3. fejezetben) leképezési eljárás kis és ezért gyors kétatomos molekulák vibrációs magdinamikájának nyomon követését. Ilyen rövid impulzusok egyidejű alkalmazása lehetővé tette, hogy a D_2^+ és HeH^+ molekulák magsűrűségének időfejlődését a fotofragmentumok KER spektrumán keresztül monitorozzam, amit valós idejű hullámcsomag-szimulációkkal demonstráltam. A rövid impulzushosszak alkalmazását elengedhetetlennek találtam a rendszer dinamikájának pontos megfigyeléséhez. Ez részben az atommagok gyors mozgásának, részben pedig az atommagok által bejárt széles potenciális energiaintervallumnak tulajdonítható, amelyet széles frekvencia-eloszlású (rövid időtartamú) próbaimpulzusokkal lehetett lefedni. A bemutatott módszerrel nemcsak a rezgések amplitúdóját és periódusidejét lehetett szépen visszanyerni, hanem a molekuláris sajátállapotok interferenciája által okozott oszcillációs mintázatokat is sikerült megragadni. Továbbá, az újraegyesülés (D_2^+) és a hullámcsomag felhasadása (HeH^+) jelenségei is kimutathatóak a rekonstruált képben. Ez egyszínű impulzus segítségével, még nagyon rövid impulzushosszúság esetén sem volt lehetséges.

Megmutattam, hogy a hosszabb impulzusok alkalmazása nem teszi lehetővé a magsűrűség pontos feltérképezését. Amikor az impulzus időtartama összemérhetővé válik a molekuláris rezgések időtartamával, a spektrumban egy jól látható többszcűs mintázat jelenik meg. Ez a mintázat az azonos energiával, de a szondázás során különböző időpontokban keletkező részhullámok interferenciájának tulajdonítható. A pumpa- és a próbaimpulzusok közötti jelentős átfedés a bemutatott leképezési technika másik korlátozó feltétele lehet. Ebben az esetben a leképezés minősége némileg romlik a pumpaimpulzus által okozott összetettebb hullámcsomag-dinamika miatt.

Molekulák dinamikus rotációja mellett a vibrációs dinamika to-

vábbra is nyomon követhető a bemutatott eljárással. Azt tapasztaltam, hogy a legpontosabb leképezés akkor érhető el, amikor a forgási gerjesztés szintje a legalacsonyabb. Az alkalmazott pumpaimpulzusok által okozott disszociáció elhanyagolható volt (A.5. Függelék). Végül megjegyzem, hogy az itt tárgyalt leképezési séma ((4.3)-as összefüggés) kapcsolatot teremt a $V_2(R)$ disszociatív potenciál (egy tisztán elméleti objektum) és a KER spektrum között, amely kísérletileg mérhető. Ez az összefüggés tehát lehetővé teszi ab initio adatok pontosságának ellenőrzését a disszociáló fragmensek spektrumának pontos mérésével.

5. Heteronukleáris kétatomos molekulák vibrációs dinamikájának koherens kontrollja

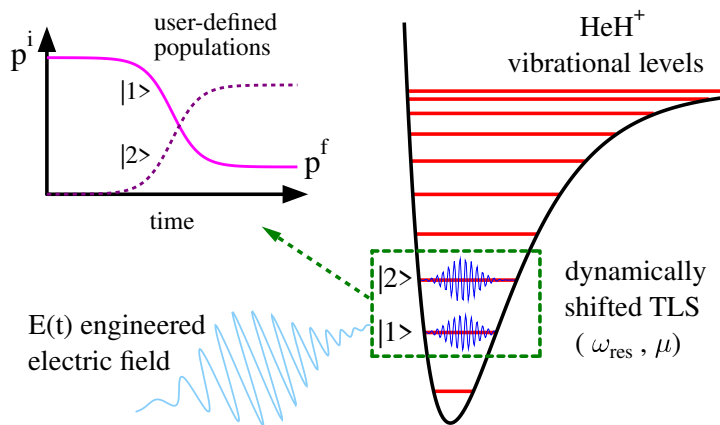
A kémiai reakciók kontrolljának szempontjából kiemelt fontosságú speciális alakú lézerimpulzusok tervezése, melyek a molekulát akár elektronikusan, akár rovibrációsan az előre meghatározott állapotba hozzák. A végállapoton kívül a molekuláris rendszer lézerrel való kölcsönhatása során megtett teljes kvantumpálya kontrollja is különösen fontos [104–110]. A tervezés során a már említett közelítések (RWA [46–50] és AE [51]) mellett gyakran használt a két állapot közelítés (TLA), mely egy rendkívül hatékony módja a fény indukált molekuláris folyamatok leírásának.

A fejezetben egy analitikus impulzus tervezési protokollt mutatok be, mely alkalmas poláris kétatomos molekulák, esetemben a HeH^+ molekula ion, vibrációs dinamikájának szabályozására egy adott elektronállapoton belül. A potenciált a pozíciófüggő elektromos permanens dipólmomentumon keresztül megváltoztatva a vibrációs állapotok populációdinamikája közvetlenül szabályozható megfelelően alakított MIR lézerimpulzusokkal. Az optimális impulzusformákat, melyek várhatóan előre meghatározott kvantumpályák mentén vezérlik a molekula átmeneteit, visszafejtéssel, azaz a Schrödinger-egyenlet inverz megoldásával kaptam meg a releváns altérben. A sima és a Rabi-oszcillációkat tartalmazó átmenetek kontrollja mellett a vibrációs átmenetek lépcsőzetes gerjesztését [56–65] is bemutatom az eljárás segítségével. A fejezetben bemutatott eredményeket a [P3] publikációban tettük közzé.

5.1. Molekuláris átmenetek

Ebben a fejezetben ismertetem a vizsgált lézer-molekula kölcsönhatás elméleti hátterét. Céлом olyan optimális impulzusalakok létrehozása volt, melyek kompenzálják a relatív dinamikus Stark-eltolódást, és hatékonyan szabályozzák a populáció dinamikáját a molekula két tetsző-

leges állapota között. Konkrét példaként a már említett HeH^+ molekula iont tekintem Born-Oppenheimer közelítésben. Az alap- és az első gerjesztett elektronállapot közötti nagy távolság ($> 20 \text{ eV}$) miatt, a molekula magdinamikájának vizsgálta az alkalmazott MIR fotonenergiák esetén csak az alap $V_{gr}(R)$ elektronállapot potenciáljára korlátozódik. A molekula tengelyének orientációját a lézer polarizációjával párhuzamosnak tekintem, ami lehetővé teszi, hogy a rendszer tisztán vibrációs állapotainak szabályozására összpontosítsak.



18. ábra. A fejezetben tárgyalt kontroll eljárás sematikus ábrázolása. A megtervezett $E(t)$ lézerimpulzus egy előre meghatározott kvantumútvonala szerint szabályozza a vibrációs állapotok populációit. Az $E(t)$ kontrolltér amplitúdóját és fázisát úgy alakítom ki, hogy azok a kvantált vibrációs energiaszintek dinamikusan eltolódását kompenzálják, és a molekula a kívánt végállapot-szuperpozícióba kerüljön. A figyelembe vett állapotok között irányított Rabi-oszcillációk is előidézhetők, továbbá a különböző $E(t)$ konstruált terek megfelelő sorozatával a molekula vibrációs állapotai között lépcsőzetes átmenetek is előidézhetők. ω_{res} a tér rezonáns központi-frekvenciája, míg μ pedig a kiválasztott állapotpár belső átmeneti magdipólmomentuma.

Kiindulásképpen a molekulát kezdetben két vibrációs sajátállapot (TLA) szuperpozíciójaként tekintem, legyenek ezek a $|1\rangle$ és $|2\rangle$ állapotok. Egy koherens lézerimpulzus alkalmazásával (melyet visszafejtési

eljárással tervezek meg) a rendszert átviszem az $|1\rangle$ és a $|2\rangle$ állapotok kívánt végső szuperpozíciójába egy előre meghatározott kontrollfüggvény mentén (18. ábra). Külső elektromos tér hiányában a molekulát a $H_0 = -\frac{1}{2M_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{gr}(R)$ Hamilton-operátor írja le, valamint a hozzá tartozó $|j\rangle$ sajátállapotok és ω_j sajátenergiák (atomi egységekben), ahol a j index a molekula összes vibrációs állapotán átfut az alap (V_{gr}) elektronállapoton. A molekulának a lézerimpulzussal való kölcsönhatását a dipólközelítésben írom le, azaz $W(t) = -\vec{d}_{gr} \cdot \vec{E}(t)$ ahol \vec{d}_{gr} az R -függő elektromos permanens dipólmomentum vektor és $\vec{E}(t)$ a lineárisan polarizált elektromos tér. Tekintsük az ω központi-frekvenciájú lézerimpulzust:

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2}\varepsilon(t)e^{-i\omega t}\vec{e}_{pol} + \frac{1}{2}\varepsilon^*(t)e^{i\omega t}\vec{e}_{pol} \quad (5.1)$$

alakúnak, ahol \vec{e}_{pol} a polarizációs vektor, míg $\varepsilon(t)$ komplex mennyiség és annak $\varepsilon^*(t)$ komplex konjugáltja tartalmazzák az elektromos tér ε_0 amplitúdóját, továbbá $g(t)$ burkolófüggvény és $\phi(t)$ a tér fázisa:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 g(t) e^{i\phi(t)} \quad (5.2)$$

$$\varepsilon^*(t) = \varepsilon_0 g(t) e^{-i\phi(t)}. \quad (5.3)$$

A rendszer teljes időfüggő hullámfüggvényében mind a kötött, mind a kontinuum állapotok explicit módon szerepelnek:

$$\Psi(t) = \int_k c_k(t) |k\rangle e^{-i\omega_k t}. \quad (5.4)$$

Az 5.4-es teljes hullámfüggvényt beillesztve az $i\dot{\Psi} = [H_0 + W(t)]\Psi$ időfüggő Schrödinger-egyenletbe a $c_j(t)$ komplex időfüggő koefficiensekre vonatkozó csatolt differenciálegyenlet rendszert kapunk:

$$i\dot{c}_j(t) = \int_k c_k(t) e^{-i\omega_{kj}t} W_{jk}(t), \quad (5.5)$$

ahol $\omega_{kj} = \omega_k - \omega_j$, valamint $W_{jk}(t) = -E(t)\mu_{jk}$ a fény-anyag köl-

csönhatást leíró tag, ahol $\mu_{jk} = \langle j|d_{gr}|k\rangle$ a molekula megfelelő saját-állapotok közötti permanens ($j = k$) és átmeneti ($j \neq k$) magdipól-momentum mátrixelemek. Az (5.5)-ös összefüggést gyakorlati okokból gyakran az állapotok teljes sokaságának egy releváns részhalmazára korlátozzák. Az analitikus megközelítés érdekében a molekula két dipól-csatolt állapotát tekintem, amelyek között a populáció dinamikájának szabályozására törekszek. Ezekre a kiválasztott állapotokra, legyenek 1 és 2 indexekkel jelölve, az (5.5)-ös összefüggés a következőképpen írható fel:

$$i \begin{pmatrix} \dot{c}_1(t) \\ \dot{c}_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E(t)\mu_{11} & -E(t)\mu e^{-i\omega_{res}t} \\ -E(t)\mu e^{i\omega_{res}t} & -E(t)\mu_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix}, \quad (5.6)$$

ahol $\mu = \mu_{12} = \mu_{21}$ a (valósnak tekintett) átmeneti magdipól-momentumok és $\omega_{res} = \omega_2 - \omega_1$ a rezonanciafrekvencia. Rezonancia közeli átmenetek esetén a rezonancián kívüli köztes állapotok gyorsan oszcillálnak, és populációjuk a lézer-molekula kölcsönhatás során elhanyagolható. Ez mindaddig érvényes, amíg ezen állapotok elhangoltsága nagy az impulzus sáv szélességéhez képest, valamint a $\delta = \omega - \omega_{res}$ egyfotonos elhangoltsághoz és a Stark-eltolódásokhoz képest. Az elektromos tér (5.1)-es általános alakját felhasználva és az RWA-t alkalmazva, azaz a δ -nál gyorsabban oszcilláló tagokat elhagyva, a következő egyenletet írhatjuk fel:

$$i \begin{pmatrix} \dot{c}_1(t) \\ \dot{c}_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1(t) & \Omega(t)e^{i(\delta t - \phi(t))} \\ \Omega(t)e^{-i(\delta t - \phi(t))} & S_2(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix}, \quad (5.7)$$

ahol $\Omega(t)$ a Rabi-frekvencia:

$$\Omega(t) = -\frac{1}{2}\mu\varepsilon_0 g(t), \quad (5.8)$$

és $S_k(t)$ a k . állapot dinamikus Stark-eltolódása:

$$S_k(t) = -\mu_{kk}E(t). \quad (5.9)$$

Megjegyzendő, hogy $\Omega(t)$ követi az impulzus $\varepsilon_0 g(t)$ burkológörbe függvényét, míg $S_k(t)$ az elektromos tér pillanatnyi értékével oszcillál.

Célszerű az (5.7)-es összefüggést a jól ismert, $H' = UHU^\dagger + i\hbar\dot{U}U^\dagger$ és $\Psi' = U\Psi$ képletek szerint kölcsönhatási képbe transzformálni. Az U unitér mátrix (amely változatlanul hagyja a populációkat):

$$U = \begin{pmatrix} e^{i\int_{-\infty}^t S_1(t')dt'} & 0 \\ 0 & e^{i\int_{-\infty}^t S_2(t')dt'} \end{pmatrix}, \quad (5.10)$$

továbbá az új együtthatókra a következő egyenletet kapjuk:

$$i \begin{pmatrix} \dot{a}_1(t) \\ \dot{a}_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega(t)e^{i\kappa(t)} \\ \Omega(t)e^{-i\kappa(t)} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \end{pmatrix}. \quad (5.11)$$

Az új és régi együtthatók közötti kapcsolat:

$$a_1(t) = e^{i\int_{-\infty}^t S_1(t')dt'} c_1(t) \quad (5.12)$$

$$a_2(t) = e^{i\int_{-\infty}^t S_2(t')dt'} c_2(t). \quad (5.13)$$

Az (5.11)-es egyenletben $\kappa(t)$ a lézer-molekula fázis:

$$\kappa(t) = \gamma(t) + \delta t - \phi(t), \quad (5.14)$$

melyben $\gamma(t)$ a $\delta S(t) = S_2(t) - S_1(t) = (\mu_{11} - \mu_{22})E(t)$ relatív dinamikus Stark-eltolódás negatív integrálja:

$$\gamma(t) = - \int_{-\infty}^t \delta S(t')dt' = (\mu_{22} - \mu_{11}) \int_{-\infty}^t E(t')dt'. \quad (5.15)$$

Erős lézerterekben az elektronállapot populáció hatékony átviteléhez

kulcsfontosságú technikának bizonyult a tér $\phi(t)$ fázisának modulálása úgy, hogy a $\kappa(t)$ állandó maradjon a fény-anyag kölcsönhatás alatt [111]. Az erős-terű többfotonos elektronátmenetekkel ellentétben a most tárgyalt molekuláris átmenetekben az energiaszintek Stark-eltolódásai a permanens dipólmomentumokon keresztül követik az oszcilláló elektromos teret.

A kiválasztott tetszőleges vibráció állapot közötti kontroll érdekében szükséges előre definiálnom a rendszer kívánt fejlődési útját, majd az (5.11)-es TDSE egyenletet inverz módon megoldom a térre. A kapott analitikus impulzust ezután teszteltem és alkalmaztam a HeH^+ molekulára, megoldva annak TDSE-ét.

5.2. A Schrödinger-egyenlet inverz megoldása az elektromos tér alakjára

A következőkben bemutatom a visszafejtési eljárás főbb lépéseit, mellyel analitikus kontrollimpulzusok hozhatók létre. A molekula (5.11)-es Schrödinger-egyenletéből indulok ki kétállapot közelítésben. Az (5.2)-(5.3), (5.8) és (5.14)-es összefüggéseket felhasználva a (5.11)-es egyenlet a következőképpen írható fel:

$$i\dot{a}_1(t) = -\frac{1}{2}\mu\varepsilon^*(t)e^{i\gamma(t)}e^{i\delta t}a_2(t) \quad (5.16)$$

$$i\dot{a}_2(t) = -\frac{1}{2}\mu\varepsilon(t)e^{-i\gamma(t)}e^{-i\delta t}a_1(t). \quad (5.17)$$

Ezeket a populációs együtthatókra vonatkozó csatolt egyenleteket gyakran egy meghatározott külső tér jelenlétében propagálják, hogy meghatározzák a rendszer időfüggő populációit. Itt egy fordított eljárást követek. Először rögzítem a rendszer kívánt kvantumpályáját, majd az egyenleteket ((5.16)-(5.17)) megoldom a lézertimpulzusra, mely a meghatározott pályán viszi a rendszert. Fejezzük ki $\varepsilon^*(t)$ -t a (5.16)-os és $\varepsilon(t)$ -t a (5.17)-es összefüggésből, és illesszük be őket az impulzus

(5.1)-es általános kifejezésébe:

$$E(t) = \frac{1}{i\mu} \left[\frac{\dot{a}_2(t)}{a_1(t)} e^{-i\omega_{rest}t} e^{i\gamma(t)} + \frac{\dot{a}_1(t)}{a_2(t)} e^{i\omega_{rest}t} e^{-i\gamma(t)} \right]. \quad (5.18)$$

Az $a_1(t)$ és $a_2(t)$ komplex populációs együtthatókat a következőképpen írom fel:

$$a_k(t) = \tilde{a}_k(t) e^{i\varphi_k(t)} \quad (k = 1, 2), \quad (5.19)$$

ahol az $\tilde{a}_k(t)$ -ok az abszolút értékeket jelölik. Általában a $\varphi_k(t)$ fázisok időfüggőek lehetnek, ami az impulzus további frekvencia csörpüléséhez vezet, mely lehetővé teszi a rendszer fázisainak szabályozását [107]. Mivel engem az állapotpopulációk kontrollálása érdekelt, ezért az időfüggetlen fázisok megoldására koncentráltam [104]. Tekintsük az $|1\rangle$ állapotot, mely populációja a folytonos $\eta(t)$ függvény szerint fejlődik, azaz $|\tilde{a}_1(t)|^2 = \eta(t)$. A norma megőrzése érdekében a $|2\rangle$ állapot populációját ezután a $|\tilde{a}_2(t)|^2 = 1 - \eta(t)$ adja. A komplex populációs amplitúdók abszolút értékei tehát a következő paraméterekkel rendelkeznek:

$$\tilde{a}_1(t) = \sqrt{\eta(t)} \quad (5.20)$$

$$\tilde{a}_2(t) = \sqrt{1 - \eta(t)}. \quad (5.21)$$

Az (5.19)-es összefüggést behelyettesítve az (5.18)-as egyenletbe és felhasználva az (5.20)-(5.21)-es összefüggéseket:

$$E(t) = \frac{1}{2i\mu} \left[\frac{\dot{\eta}(t)}{\sqrt{\eta(t)(1-\eta(t))}} e^{i(\omega_{rest}t + \varphi - \gamma(t))} - \frac{\dot{\eta}(t)}{\sqrt{\eta(t)(1-\eta(t))}} e^{-i(\omega_{rest}t + \varphi - \gamma(t))} \right], \quad (5.22)$$

ahol a $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ a szabályozott állapotok közötti relatív fázis.

Végül az (5.22)-es kifejezés, azonosság alapján felírható valós értékű szinuszos függvényként:

$$E(t) = \frac{1}{\mu} \frac{\dot{\eta}(t)}{\sqrt{\eta(t)(1-\eta(t))}} \sin(\omega_{res}t + \varphi - \gamma(t)). \quad (5.23)$$

Az (5.23)-as összefüggés által leírt visszafejtett lézermimpulzus várhatóan a dinamikus eltolás molekuláris rendszert az előre meghatározott $\eta(t)$ kontrollfüggvény mentén szabályozza. Az $E(t)$ végső formája hasonló ahhoz, amit nemrégiben az elektronikus átmenetek szabályozására találtak [104, 107, 110], és természetes kiterjesztésnek tekinthető a molekuláris vibrációs átmenetekre, ahol a permanens dipólmomentum által okozott dinamikus Stark-eltolódások relevánssá válnak. Az (5.23)-as összefüggésben található $\gamma(t)$ kifejezés miatt frekvencia-modulált lézermimpulzusról van szó. Fontos megjegyezni, hogy $\gamma(t)$ függ az $E(t)$ értéktől, ezért a tényleges formája iteratív módon határozható meg.

$\eta(t)$ függvénynek többféle formája lehet az (5.23)-as kifejezésben. A legfontosabb peremfeltétel a kontrollfüggvények számára, hogy az idő szerinti deriváltjuk a szabályozási folyamat elején és végén eltűnjön, így biztosítva $E(t)$ véges időtartamát. Az egyik legegyszerűbb választás $\eta(t)$ -ra egy olyan függvény, amely egyszerűen összekapcsol egy tetszőleges kezdeti populációs értéket $p^i = |a_1(t = -\infty)|^2$ és egy kívánt végső $p^f = |a_1(t = \infty)|^2$ értéket:

$$\eta(t) = \frac{p^i e^{-\alpha t} + p^f}{1 + e^{-\alpha t}}. \quad (5.24)$$

Itt a pozitív α kontrollparaméter az impulzus ($t = 0$) középpontja körüli populációk átmenetének sebességét szabályozza. A fenti (5.24)-es populációvezérlő függvény egy fél Rabi-ciklust ír le. Az 5.3-as alfejezetben $\eta(t)$ egy általánosabb formáját is bemutatom, mely több Rabi-oszcillációt indukál a molekula szabályozott állapotpárja között. Az (5.24)-es kifejezést az (5.23)-as összefüggésbe beillesztve megkapjuk

$E(t)$ konkrét formáját sima átmenetek kontrolljára:

$$E(t) = \frac{1}{\mu} \frac{\alpha e^{\alpha t} (p^f - p^i) (e^{\alpha t} + 1)^{-1}}{\sqrt{[p^i + p^f e^{\alpha t}][(1 - p^i) + (1 - p^f) e^{\alpha t}]}} \times \sin(\omega_{res} t + \varphi - \gamma(t)). \quad (5.25)$$

Az (5.25)-ös összefüggést alkalmazva, a molekula két vibrációs állapotának tetszőleges kezdeti populációeloszlásából a kívánt végső állapotba kerül. Az α kontrollparaméter lehetővé teszi, hogy ne csak a rendszer végső állapotát, hanem a kezdeti és a végső állapotpárt összekötő kvantumutat (tehát az átmenet sebességét) is szabályozzuk. A gyors átmenetek (nagy α) rövid impulzusokat jelentenek, amelyek az alkalmazott közelítések (TLA + RWA) összeomlása miatt nem feltétlenül vezetnek a rendszert pontosan az előre meghatározott pályán. Ezt a kérdést a következő alfejezetben elemezem a molekula teljes TDSE-jének pontos megoldásával.

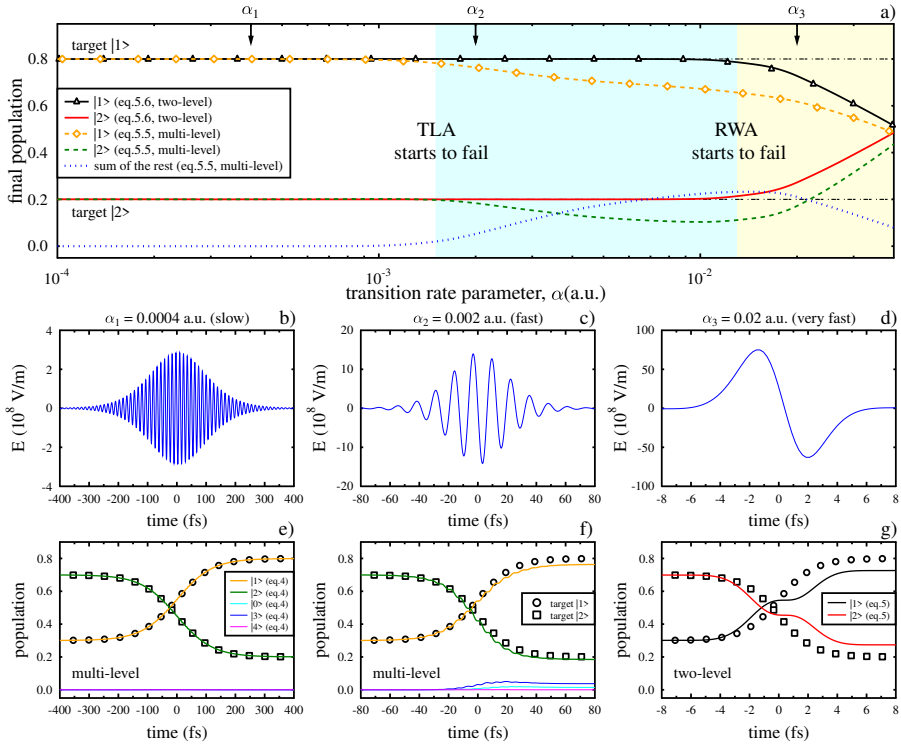
5.3. A visszafejtés által konstruált tér alkalmazása

5.3.1. Sima átmenetek kontrollja

Elsőnek tekintsük az (5.23)-as kifejezéssel megadott általános lézerpulzus alkalmazását a HeH^+ tetszőleges vibrációs gerjesztésének szabályozására.

A két kontrollált állapot közötti sima átmenetet az (5.24)-es kontrollfüggvény írja le, amellyel a lézerpulzus tényleges formáját az (5.25)-ös összefüggés adja. A molekulát kezdetben az $|1\rangle$ és $|2\rangle$ állapotok szuperpozíciójába helyeztem 0.3 : 0.7 populációs aránnyal, és ezen állapotok 0.8 : 0.2 végső populációs arányát céloztam meg. Ez megfelel $p^i = 0.3$ és $p^f = 0.8$ paraméterek megadásának az (5.25)-ös összefüggésben. A fennmaradó szabályozási ω_{res} és μ paramétereket a stacionárius Schrödinger-egyenlet megoldásából kaptam (az egyszerűség kedvéért vizsgálataim során $\varphi = 0$). A $\gamma(t)$ függvény miatt az

(5.25)-ös összefüggés egy modulált lézerimpulzust ad meg, amelynek frekvenciamodulációját az elektromos tér diktálja a kontrollált állapotok permanens dipólmomentumai által (az (5.15)-ös összefüggés alapján). Mivel $\gamma(t)$ függ $E(t)$ -től, alakját iterációval határozom meg. Megfelelően konvergált $\gamma(t)$ segítségével az impulzus a rezonanciafeltételt minden időpillanatban teljesíti a molekuláris szintek eltolódásának ellenére.



19. ábra. Az (5.23)-as összefüggés által konstruált $E(t)$ lézerimpulzus alkalmazása a HeH^+ $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ vibrációs átmenet populációdinamikájának szabályozására. a) Az α kontrollparaméter széles tartományát vettem figyelembe az átmenet sebességének és populációjának (szaggatott-pöttyözött vonalak) kontrollja érdekében. b-d) Különböző α kontrollparaméter értékek mellett az (5.25)-ös összefüggés által megadott fázis-modulált lézerimpulzusok. e-g) A középső paneleken látható visszafejtett impulzusok által kiváltott populációdinamikák.

A kapott eredményeket a 19. ábra mutatja az α kontrollparaméter különböző értékeire. Kétféle numerikus szimuláció eredményét mutatom be: i) az egyik esetben a kétállapotú modell (5.6)-os egyenletét oldom meg, RWA alkalmazása nélkül, így információt kapok az RWA alkalmazásának korlátairól, míg ii) a másik esetben az (5.5)-ös egyenletet oldom meg 10 vibrációs sajátállapot terében (TDEC-módszer). Ez utóbbi eljárás feltárja a TLA alkalmazhatóságának határait. Amint a 19. ábra a) paneljén látható, ha a kívánt átmenet lassú ($\alpha < 10^{-3} a.u.$), akkor mindkét típusú numerikus eredmény szépen követi a célértékeket (szaggatott-pontozott vonalak). Ebben az esetben a lézerimpulzus mérsékelt intenzitású, sok ciklust tartalmaz és hosszú időtartamú, tehát keskeny sávszélességű (19. ábra b)). Ennek eredményeképpen, mind az RWA, mind az AE alkalmazásának feltételei teljesülnek, és a molekula tökéletesen követi az előre meghatározott pályát (19. ábra e)). Tehát kellően lassú átmeneteket alkalmazva, bármilyen kívánt populációdinamika elérhető az előállított $E(t)$ tér segítségével.

Amint az átmenet sebessége (és az α értéke) növekszik, a tér erősebbé és rövidebbé válik, illetve kevesebb ciklussal rendelkezik (19. ábra c)), ennek következtében a pontos többállapotú (TDEC) numerikus eredmények kezdenek eltérni a kontrollfüggvénytől. $\alpha > 10^{-3} a.u.$ esetén az impulzus nagyobb sávszélesség miatt a szomszédos $|0\rangle$ és $|3\rangle$ állapotok betöltöttségei kezdenek növekedni, és a többállapotú eredmények már nem követik a kontrollfüggvényt (19. ábra f)). Ez az adiabatikus elimináció sérülésének és így a kétállapot közelítés összeomlásának tulajdonítható (19. ábra a) világoskék árnyékolt terület). Az α értéket tovább növelve a TLA-populációk továbbra is követik a célértékeket $\alpha \sim 10^{-2} a.u.$ értékig, mivel a kétállapotú leírásban nincs más elérhető állapot. $\alpha \sim 10^{-2} a.u.$ felett, mikor az átmenetek nagyon gyorsak, az impulzus egyciklusúvá válik, nagyon erős és rövid lesz (19. ábra d)) és az RWA kezdi érvényét veszteni (19. ábra a) világossárga terület). Az RWA összeomlása miatt a molekula csak megközelítőleg tudja követni az előírt pályát (19. ábra g)). További érdekességként

összehasonlítottam a TDEC-módszer, illetve az MCTDH által szimulált eredményeket, melyek tökéletesen megegyeztek (B.1. Függelék).

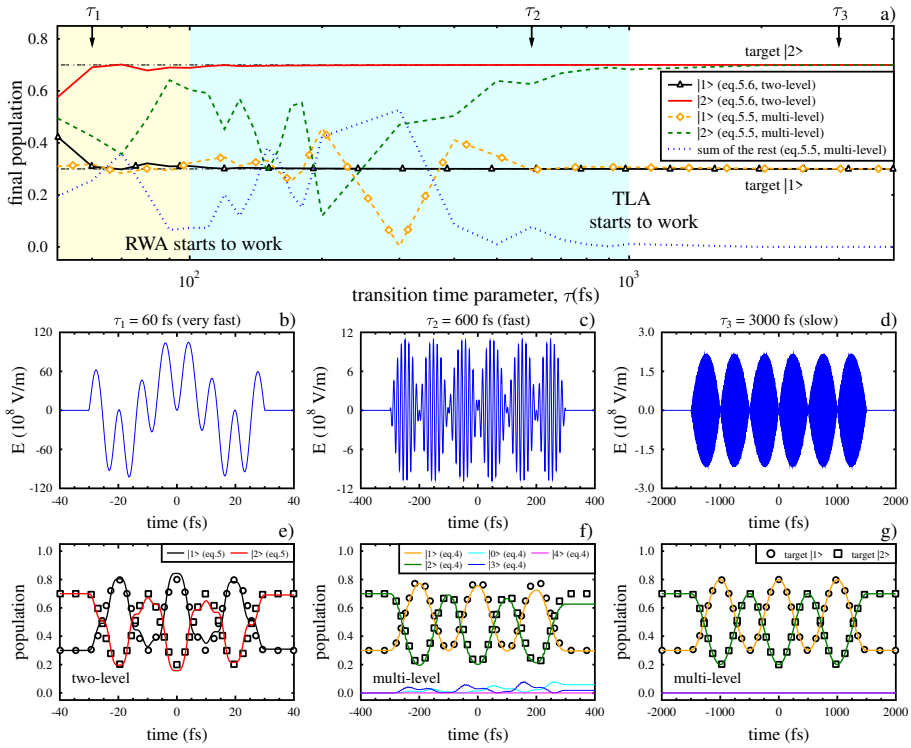
5.3.2. Rabi-oszcillációk kontrollja

Az (5.23)-as összefüggés alapján előállított impulzus széles körű alkalmazásának bemutatása érdekében tekintsük a populációk Rabi-oszcillációját. Ezek az oszcillációk fontos szerepet játszanak a kétatomos molekulák vibronikus átmeneteiben [112, 113], továbbá egyértelműen nyomot hagynak a molekulák felbomlása során kibocsátott részecskék energiaspektrumában. A szabályozott $|1\rangle$ és $|2\rangle$ vibrációs állapotok közötti tetszőleges számú Rabi-oszcilláció előidézéséhez a következő vezérlőfüggvényt vezettem be:

$$\eta(t) = p^i + \frac{1}{2} \left[1 + \tanh\left(\beta\left(t + \frac{\tau}{2}\right)\right) \right] A \sin^2\left(n\frac{\pi t}{\tau} + n\frac{\pi}{2}\right) \times \frac{1}{2} \left[1 - \tanh\left(\beta\left(t - \frac{\tau}{2}\right)\right) \right]. \quad (5.26)$$

Az (5.26)-os összefüggésben $p^i = |a_1(t = -\infty)|^2$ az $|1\rangle$ -es állapot kezdeti populációja, mint korábban, és n egy pozitív egész szám, mely a rendszer által a $[-\frac{\tau}{2}, \frac{\tau}{2}]$ időintervallumban teljesítendő Rabi-ciklusok számát szabályozza. β egy 1/idő dimenziójú mennyiség, mely a függvény burkolójának le- és felfutási gyorsaságát jellemzi, továbbá értéke $\beta = 1$ *a.u.* volt a szimulációk során. A fenti kontrollfüggvényt az (5.23)-as kifejezésben alkalmazva $|1\rangle$ populációja várhatóan p^i és $p^i + A$ között ingadozik, míg $|2\rangle$ populációját a normatartás szabályozza.

A HeH⁺ szabályozott Rabi-dinamikájára vonatkozó eredményeket a 20. ábra mutatja be. Itt ugyanazt a kezdeti feltételt alkalmaztam, mint a 19. ábrán ($p^i = 0.3$). Az (5.26)-os összefüggés szerint a molekulának $n = 3$ Rabi-ciklust kell végrehajtania $A = 0.5$ populációs amplitúdóval. Az átmenet idejét a τ paraméter határozza meg, amelyet az optimális kontrollimpulzus alakjának megtalálása érdekében változtattam (20. ábra a) panel). Hasonlóan a sima átmenetek esetéhez (19. ábra), ha a



20. ábra. Az (5.23)-as összefüggés által konstruált $E(t)$ lézerpulzus alkalmazása a HeH⁺ $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ Rabi-oszcillációjának szabályozására. a) A τ átmeneti időparaméter széles tartományát vettem figyelembe az átmenet sebességének és a végső célállapotok populációinak (szaggatott-pontozott vonalak) teljes kontrollja érdekében. b-d) Különböző τ átmeneti időtartamok mellett az (5.26)-os összefüggés által leírt vezérlőfüggvény alkalmazásával kapott lézerpulzusok. e-g) A középső paneleken látható visszafejtett impulzusok által kiváltott Rabi-oszcillációkat tartalmazó populációdinamikák.

kívánt Rabi-szerű átmenet nagyon gyors ($\tau < 100$ fs), az RWA + AE nem működik és a numerikus populációk nem tudják pontosan követni a célértékeket (20. ábra a) panel sárga terület). Az átmenet idejének növelésével ($\tau > 100$ fs) az RWA elkezd működni, amint azt a két állapot populációinak (folytonos piros és fekete vonalak) és a célpopulációk (szaggatott-pontozott vonalak) egyezése mutatja, melyet a 20. ábra a)

paneljén világoskék terület jelöl. Ebben az átmeneti időintervallumban ($100 \text{ fs} < \tau < 1000 \text{ fs}$) az AE még nem működik, amint azt a pontos többszintű (TDEC) populációk és a célpopulációk eltérése mutatja. A közeli állapotok betöltöttsége jelentős ebben a régióban (20. ábra a) panel szaggatott vonal), és csak $\tau > 1000 \text{ fs}$ esetén válik elhanyagolhatóvá, ami azt jelzi, hogy itt már nemcsak az RWA, hanem az AE és így a TLA is működni kezd. Ennek eredményeként a molekula tökéletesen követi az előre meghatározott pályát, még akkor is, ha több oszcillációval rendelkezik (20. ábra g) panel). A τ átmeneti időtartam növelésével a kétállapotúság egyre inkább teljesül, ezáltal egyre pontosabban lehet teljes Rabi-oszcillációkat létrehozni (B.2. Függelék).

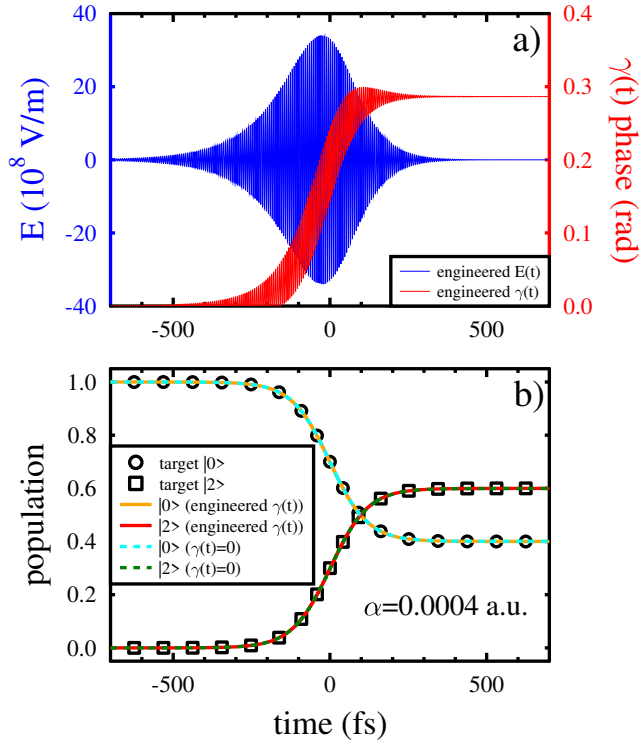
A bemutatott kontroll módszer érvényességi feltételei tekintetében, a 19. és 20. ábrából megállapítható, hogy az AE teljesülése szigorúbb feltételt szab a visszafejtett lézerpulzusra, mint az RWA teljesülése. Más szóval, pusztán az RWA teljesítése nem garantálja a kontrollséma megfelelő működését, amikor azt egy valós többállapotú rendszerre alkalmazzuk. Fontos, hogy az impulzus sáv szélessége elég keskeny legyen, mivel így elkerülhető a közel fekvő állapotokkal való átfedés, ezáltal az AE működőképes. Ez elérhető azáltal, hogy az impulzus időtartamát az RWA által megkövetelt értéken túl növeljük. Összehasonlítva a fent tárgyalt kétféle dinamikát, nevezetesen a sima átmeneteket (19. ábra) és a Rabi-oszcillációkat (20. ábra), látható, hogy sokkal hosszabb impulzusokra van szükség ahhoz, hogy a kontroll eljárás megfelelően működjön abban az esetben, amikor a kívánt dinamika bonyolultabb. A sima átmenetekkel ellentétben, ha a rendszer több oszcilláción megy keresztül, az RWA + AE értékeket minden egyes fél-Rabi-ciklusra teljesíteni kell, ami lassabbá teszi a szabályozási eljárást.

5.3.3. $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ szabályzott átmenet és $\gamma(t)$ hatásának vizsgálata

Mivel a μ_{jk} belső magdipólmátrix egy teljes mátrix, bármely állapot-pár közötti átmenet szabályozható egy megfelelően kialakított $E(t)$ térrel. Ezt mutatja a 21. ábra, ahol a HeH^+ $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ átmenetét tekintem. Mivel az $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ átmenet esetében az átmeneti magdipól-momentum nagysága majdnem kilencszer kisebb, mint az $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ esetében, a szükséges elektromos térerősség már lényegesen nagyobb, mint korábban (pl. a 19. ábrán).

A 21. ábra a) paneljén az $E(t)$ optimális alakja látható, amellyel a HeH^+ a $|0\rangle$ és $|2\rangle$ állapotok $1 : 0$ kezdeti populációs arányából a $0.4 : 0.6$ végső populációs arányig vezethető (21. ábra a) panel, folytonos kék vonal). A teljesség kedvéért a tér meghatározott $\gamma(t)$ fázisa is látható a folytonos piros vonallal. A megnövelt térerősség ellenére a molekula hatékonyan halad az előre meghatározott útvonalon, még akkor is, ha a szabályzott állapotok nem szomszédosak (21. b) paneljén a folytonos vonalak és szimbólumok tökéletes egyezése).

Fontos, hogy a molekula akkor is követi a kvantumpályát, amikor $\gamma(t) = 0$ -t alkalmazok (21. ábra b) panelen szaggatott vonalak). A $\gamma(t) \neq 0$ és a $\gamma(t) = 0$ értékkel végigvitt populációtranszfer egyezése nem garantált, hogy egyciklusú impulzusok esetén érvényes, de ahogy a 19. és 20. ábrán láttuk, a bemutatott szabályozás megfelelő működéséhez az $E(t)$ térnek sok ciklust kell tartalmaznia. Ilyen esetben (pl. a 21. ábra) a szabályzott vibrációs állapotok a μ_{kk} permanens magdipólokra keresztül gyorsan oszcillálnak ((5.9)-es összefüggés) A 21. ábra b) panelje szerint a molekula nem tudja követni a gyors oszcillációkat, és a permanens dipólok hatása a nagyfrekvenciás, többciklusú lézerműködésben elhanyagolható. Ennek eredményeképpen a populáció hatékonyan átvitelre kerül, még akkor is, ha az időfüggő rezonanciafeltétel nem teljesül minden egyes időpontban, azaz mikor $\gamma(t) = 0$.



21. ábra. A HeH^+ $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ átmenetének kontrollálása, az (5.25)-ös által leírt $E(t)$ tér segítségével, az (5.15)-ös összefüggés által iteratív módon meghatározott $\gamma(t)$, illetve $\gamma(t) = 0$ választás mellett. A kontrolltér a) többciklusú jellegéből adódóan a rendszer az általam meghatározott kvantumútvonal (szimbólumok a b) panelen) mentén halad, ha $\gamma(t)$ -t meghatároztam iteratív módon (és így az időfüggő rezonanciafeltétel minden időpillanatban teljesül), illetve akkor is, ha $\gamma(t) = 0$ -nak választottam. Mivel a dinamikus eltolódott vibrációs állapotok követik a gyorsan oszcilláló elektromos teret (5.9) alapján, a μ_{kk} permanens magdipólmomentum hatása elhanyagolhatóvá válik, ha a lézerpulzus sok ciklust tartalmaz, és ennek következtében a populáció átvitele még akkor is hatékonyan megy végbe, mikor az időfüggő rezonanciafeltétel nem teljesül pontosan ($\gamma(t) = 0$). Az alkalmazott szabályozási paraméterek a következők: $p^i = 1.0, p^f = 0.4$ és $\alpha = 0.0004$ a.u.. A bemutatott eredményeket 10 vibrációs állapot térében TDEC-módszerrel (megoldva (5.5)-öt) határoztam meg.

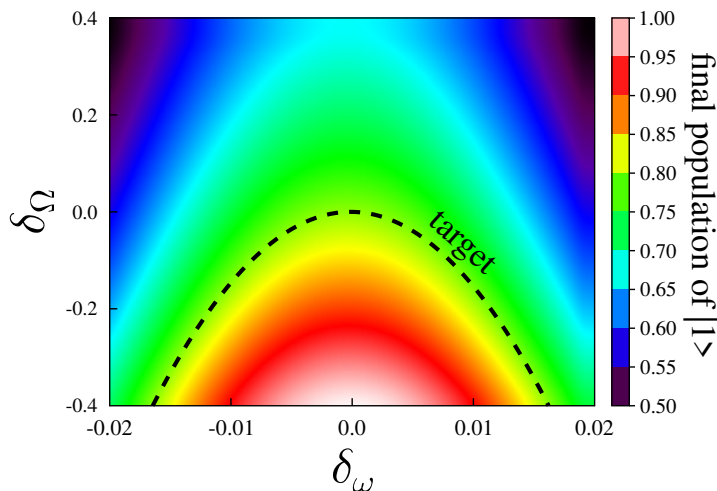
5.3.4. Rabi-frekvencia és rezonanciafrekvencia érzékenység vizsgálata

A bemutatott kontrollséma alkalmazhatóságának további tanulmányozása érdekében megvizsgáltam, hogy az $E(t)$ mennyire érzékeny paramétereinek tökéletlenségeire. Amint az a 21. ábrán látható, az $E(t)$ nagyon robusztus a $\gamma(t)$ fázis változásaival szemben. Ezért a fennmaradó rendszerspecifikus paraméterekre összpontosítottam, mint például az Ω Rabi-frekvencia és az ω_{res} rezonanciafrekvencia, melyeket egy lehetséges kísérleti megvalósítás esetén optimalizálni szükséges. Ezen mennyiségek tökéletlenségét a következő összefüggések határozzák meg:

$$\Omega' = (1 + \delta_\Omega)\Omega \quad (5.27)$$

$$\omega'_{res} = (1 + \delta_\omega)\omega_{res}. \quad (5.28)$$

Az (5.27)-(5.28)-as összefüggésekben szereplő δ_Ω és δ_ω paraméterek változtatásával szimuláltam az $E(t)$ valós, kísérleti megvalósításában előforduló lehetséges hibaforrásokat. A kapott eredményeket a 22. ábra mutatja a $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ átmenet kontrolljára vonatkozóan a következő paraméterekkel: $p^i = 0.3$, $p^f = 0.8$ és $\alpha = 0.0004$ *a.u.* Amint a 22. ábrán látható, az $|1\rangle$ állapot végső populációját (0.8, szaggatott vonal) az $E(t)$ elhangolt paramétereire ellenére, széles intervallumon eléri. A Rabi-frekvencia eltérése az optimális ($\delta_\Omega = 0$) értéktől kompenzálható a kontrollimpulzus frekvenciájának megfelelő pozitív vagy negatív elhangolásával (lásd a 22. ábra szaggatott vonalát). Érdekes módon ez csak akkor érvényes, ha Ω kisebb, azaz $\delta_\Omega < 0$. Ilyen esetben az $E(t)$ csúcserőteke nagyobb, mint az optimális érték, amelyet az (5.25)-ös összefüggés határoz meg (a Ω és μ közötti kapcsolatot (5.8) írja le). Az $E(t)$ eltérítése az (optimális) pontos rezonanciafrekvenciától akár pozitív, akár negatív irányban kompenzálhatja Ω kedvezőtlen alul becslését, és ennek eredményeként a molekula továbbra is a kívánt végállapotba kerül. A 22. ábra szerint a $\pm 1\%$ elhangolása a ω_{res} frekvenciának képes kom-



22. ábra. A HeH^+ első gerjesztett vibrációs állapotának végső populációja az (5.27)-(5.28) összefüggésekben meghatározott lézerparaméterek elhangoltságának függvényében. A Rabi-frekvencia és a rezonáns lézerfrekvencia tényleges és optimális értékei közötti eltérések az $|1\rangle$ végállapot végpopulációjának 0.8-as célértéktől való eltéréséhez vezetnek. Az átvitelt megvalósító impulzus központi frekvenciájának és a Rabi-frekvenciának megfelelő megválasztásával azonban továbbra is képes fenntartani a végső célpopulációt (szaggatott vonal). Az alkalmazott lézerimpulzusok további rögzített értékei $\alpha = 0.0004 \text{ a.u.}$, $p^i = 0.3$ és $p^f = 0.8$ (19. ábra b) panel). A bemutatott eredményeket a TDEC-módszerrel kaptam az (5.5)-ös egyenlet megoldásával a 10 rezgési állapot térben, az (5.25)-ös összefüggésben szereplő $E(t)$ térrel.

penzálni a Ω Rabi-frekvenciájának kb. 15%-os hibáját anélkül, hogy a populáció észrevehető mértékű növekedése következne be a közeli állapotokon.

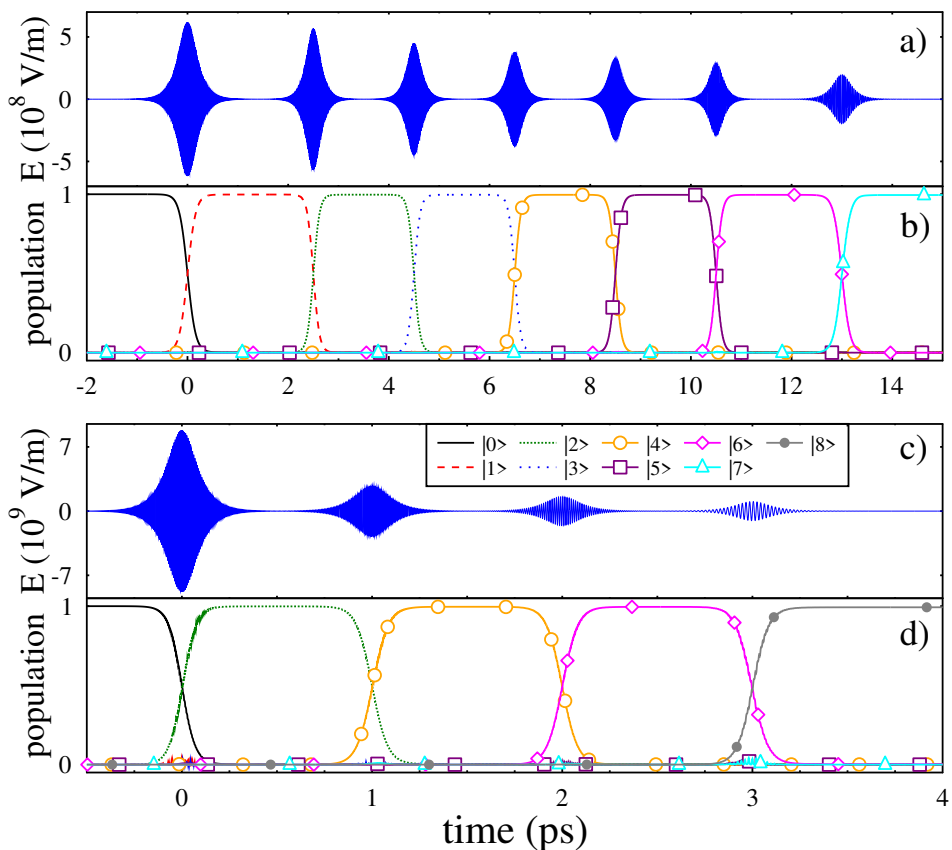
5.3.5. Magasan fekvő állapotok elérésének szabályozása lépcsőzetes gerjesztések által

Utolsó példaként bemutatom, hogy a kontroll sémát hogyan lehet alkalmazni a molekula vibrációs alapállapotából a magasan fekvő állapotokba történő gerjesztésére. Mivel a HeH^+ közvetlen disszociációja

a vibrációs alapállapotból a vizsgált MIR-fotonenergiák esetén nagyon valószínűtlen, a lépcsőzetes gerjesztés segíthet a disszociációs valószínűség növelésében azáltal, hogy a molekulát a potenciálhatár közelébe hozza, ahol a kötött-szabad átmeneti dipólmomentumok (TDM) jelentősen nagyobbak.

Az alapállapot-potenciál anharmonicitása miatt a molekula egymást követő rezgési gerjesztéseihez különböző fotonenergiák szükségesek. Ennek következtében egymással nem átfedő rezonáns lézerimpulzusok sorozatát alkalmazom, amelyek mindegyike különböző központi frekvenciával rendelkezik. Az egyes impulzusokat az (5.25)-ös összefüggés szerint hozom létre $p^i = 1$ és $p^f = 0$ paraméterek beállításával, hogy teljes populációs inverziót idézzek elő a kiválasztott kontrollált állapotpár között. Az eljárás által kapott π -impulzusok (függetlenül α értéktől), megfelelő frekvencia-csörpöléssel rendelkeznek, így az állapotok közötti eltolódásokat kompenzálják, ezáltal hatékony az átmenet. Az α átmeneti sebességparaméternek értékét úgy választottam meg, hogy minden egyes átmenetre teljesüljön az érvényességi feltétel. A HeH^+ vibrációs lépcsőzetes gerjesztésének szimulált eredményeit a 23. ábra mutatja mind egy (a) és b) panelek), mind pedig dupla lépésközre (c) és d) panelek), vagyis, mikor az egyes impulzusok közvetlen egymás utáni vagy csak minden második szomszédos állapotokat csatolnak össze.

Mivel a magasan fekvő állapotok közötti TDM nagysága nagyobb, mint a mélyen fekvő állapotok között, az egyes visszafejtett impulzusok amplitúdói a lépésköztől függetlenül csökkenő tendenciát mutatnak (23. ábra a), c)). A második szomszédos állapotok gyengébben csatoltak, mint az elsők, ezért a kétszeres lépésmérettel történő lépcsőzetes átmenet erősebb impulzusokat igényel. Ennek ellenére a molekula minden második szomszédos állapoton keresztül még mindig hatékonyan gerjeszthető a kontroll séma segítségével a $|8\rangle$ -as végállapotba (23. ábra d) panel szürke pontozott vonal). Másodlagos szomszédokon keresztül történő gerjesztés esetén az alkalmazott nagyobb fotonenergiáknak kö-



23. ábra. A VLC módszer alkalmazása a HeH⁺ molekulára, egyszeres (a) és b)) vagy kettős (c) és d)) lépésközt alkalmazva. Az alkalmazott lézerpulzus-sorozatokat úgy alakítottam ki, hogy azok a $|j\rangle \rightarrow |k\rangle$ állapotpárok között teljes populációinverziót idézzenek elő (a sorozatok egyes $E(t)$ impulzusait az (5.25)-ös összefüggés által konstruáltam). Minden egyes impulzusra $p^i = 1$ és $p^f = 0$, valamint az α átmeneti sebességet úgy választottam meg, hogy a TLA+RWA érvényesüljön, és ezáltal a szabályozási eljárás konzisztens maradjon ($3 \times 10^{-4} a.u. < \alpha < 7 \times 10^{-4} a.u.$). A bemutatott eredményeket az időfüggő hullámsomag rácson való propagálásával (TDWP-módszerrel) kaptam, a molekula kiinduló állapota a $|0\rangle$ vibrációs alapállapot.

szönhetően a lépcsőzetes átmenet sokkal gyorsabban befejeződik, mint egyszeres lépésköz esetén. Nagyobb lépésközök alkalmazása nem csökkenti tovább a gerjesztések teljes időtartamát. Mivel a távoli állapotok

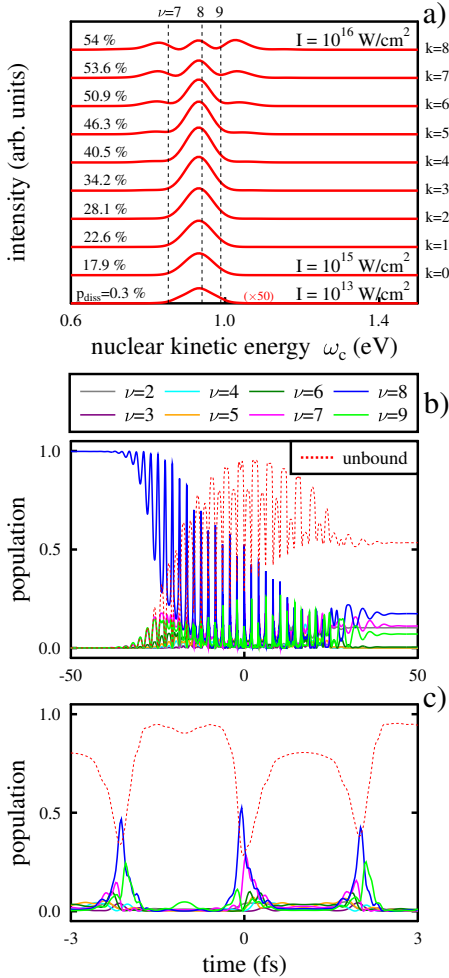
sokkal gyengébben csatoltak, mint az első szomszédos szintek, a velük közvetlen szomszédos állapotokba történő nem kívánt átmenetek csökkenthetik a VLC hatékonyságát. Ez kompenzálható az α paraméter csökkentésével, de ennek az ára, hogy a VLC teljes időtartama ebben az esetben hosszabb lesz.

A folyamat teljes időtartamának csökkentése fontos például a lépcsőzetes legerjesztés esetén, hideg molekulák előállítása során [114]. Továbbá bizonyos molekulákban a szomszédos állapotok között eltűnik a dipólcsatolás, és ilyen esetben a megnövelt lépésméret alkalmazása hatékony módja a magasan fekvő állapotok elérésének. A bemutatott VLC módszer a már létező módszerek kiegészítőjének tekinthető [114]. Mivel nem átfedő csörpölt π -impulzusok sorozatát alkalmazza, a feljebb/lejjebb jutás teljes időtartama várhatóan hosszabb lesz, mint egy vagy két csörpölt impulzus alkalmazása esetén [65], a lépésköz növelése tovább gyorsíthatja a folyamatot. Míg az én módszerem, meglehetősen robusztus az egyes impulzusok fázisváltozásaival szemben, ez nem biztos, hogy így van más, egyetlen csörpölt impulzust használó módszereknél, amelyek frekvenciamodulációit különböző optimalizálási technikákkal határozzák meg.

Miután a molekulát közel hoztam az alapállapot disszociációs küszöbéhez ($\nu = 8$), a HeH^+ disszociációjának elindításához egy intenzív ultrarövid lézerimpulzust alkalmazok:

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-\frac{t^2}{2T^2}} \cos(\omega_L t). \quad (5.29)$$

Az (5.29)-es összefüggésben a T impulzushossz a félértékszélesség (fwhm) értékéhez kapcsolódik, mint $fwhm = 2T\sqrt{\ln 2}$, míg az \mathcal{E} elektromos térerősség értéke a lézer intenzitásával áll kapcsolatban, mint $I = \mathcal{E}^2/8\pi\alpha_{fs}$ (atomi egységekben és α_{fs} a finomszerkezeti állandó). A kinetikus energia eloszlás (KER) spektrumát $\omega_L = 1 \text{ eV}$ és $fwhm = 20 \text{ fs}$ esetén a kimenő hullámcsomagok Fourier-transzformációjával (TDWP-módszerrel) kaptam, melynek eredményei a 24. ábra a) pa-



24. ábra. A HeH⁺ molekula alapállapotú disszociációja $fwhm = 20$ fs időtartamú és $\omega_L = 1$ eV központi frekvenciájú erős lézerimpulzusok hatására. A molekulát kezdetben egy magasan fekvő rezgési állapotban ($\nu = 8$) készítettem elő, hogy lehetővé tegyem alapállapot potenciálhatárán túlra történő gerjesztést. a) A TDSE megoldásával kapott KER spektrumok növekvő lézerintenzitásra ($I_k = 10^{k/8} \times 10^{15}$ W/cm², $k = 0, 1, 2, \dots, 8$) jól látható többszűcsös mintázatot mutatnak, ha a kiindulási állapot betöltöttségének csökkenése nagy. A függőleges szaggatott vonalak jelzik a releváns rezgési sajátenergiákat, amelyeket a fotonenergia $\omega_i + \omega_L$ ($i = 7, 8, 9$) elhangolt. b) A kötött és folytonos állapotok időfüggő populációi $I = 10^{7/8} \times 10^{15}$ W/cm² esetén. Az erős térben a kezdeti és a folytonos állapotok közötti Rabi-oscilláció miatt a molekula fokozatosan disszociál.

c) A kezdeti $\nu = 8$ állapot (kék vonal) mellett a szomszédos $\nu = 7$ (magenta vonal) és $\nu = 9$ (világoszöld vonal) állapotok is részt vesznek a Rabi-dinamikában és az azt követő disszociációban, ami az a) pontban látható spektrum többszűcsű mintázatát eredményezi. A bemutatott eredményeket a TDWP-módszerrel kaptam.

neljén láthatóak növekvő lézerintenzitások esetén. Ahogy az gyenge tér alkalmazása esetén várható volt, egyetlen csúcs alakul ki a névleges pozíció körül ($\omega_8 + \omega_L$, középső függőleges szaggatott vonal a 24. ábra a) paneljén), amelyet egyenlő távolságra egymástól magasabb rendű, többszűcsű feletti disszociációs (ATD) csúcsok követnek, amelyek mindegyike

a ω_L fotonenergiával eltolódott. Az áttekinthetőség kedvéért ezeket az ATD-csúcsokat nem rajzoltam be a 24. ábrán, mivel lényegesen kisebb intenzitásúak, és itt az elsődleges disszociációs csúcs szerkezeti viselkedésére szeretnék koncentrálni. A lézer-molekula csatolás növelésével nem csak a disszociációs valószínűség (p_{diss}) nő jelentősen, hanem ami fontos, az egyetlen disszociációs csúcsot egy többszörös mintázat váltja fel. Ez akkor következik be, mikor a kiindulási állapot betöltöttsége jelentősen lecsökken ($I > 10^{15} \text{ W/cm}^2$). A spektrumban megjelenő többszörös mintázat fizikai eredetének megértéséhez hasznos megvizsgálni a molekula populációdinamikáját.

A 24. ábra b) paneljén az időfüggő vibrációs populációkon látható, hogy a kezdeti állapot (folytonos kék vonal) és a kontinuum (szaggatott piros vonal) között fokozott Rabi-oszcillációk indukálódnak. Az egymást követő oda-vissza populációátvitel eredményeként a molekula fokozatosan disszociál, miközben más, közel fekvő kötött állapotok is részt vesznek a dinamikában. Ezt jobban szemlélteti a 24. ábra c) panelje, ahol a populációdinamika az impulzus maximumának közelében ($t = 0$) látható. Itt megfigyelhető, hogy a kezdetben betöltött $\nu = 8$ állapot (kék vonal) mellett a $\nu = 7$ (magenta vonal) és $\nu = 9$ (világoszöld vonal) állapotok is részt vesznek a Rabi-oszcillációban, bár a $\nu = 8$ állapotnál valamivel kisebb valószínűséggel. Ennek következtében ezekből a szintekből is történik disszociáció, amit a 24. ábra a) paneljén a fő disszociációs csúcs körüli mellécsúcsok megjelenése tükröz. A molekuláris szinteknek intenzív lézertérben bekövetkező eltolódása miatt a spektrumcsúcsok energetikai helyzete nem egyezik pontosan a 24. ábra a) paneljén a függőleges szaggatott vonalakkal jelzett névleges csúcspozíciókkal. Megjegyzendő, hogy a magasabb rendű ATD-csúcsok (itt nem látható) is ugyanilyen szerkezeti viselkedést mutatnak.

Az erős terű KER spektrumban megjelenő többszörös mintázatra hatással lehet, mint reális tényező, például a HeH^+ ionizációjának megfelelő figyelembe vétele [27]. További kiterjesztett numerikus szimulációkat végeztem, amelyek figyelembe vették a molekula dinamikus

forgását (B.3. Függelék), és azt találtam, hogy a többsúcsos mintázat még a forgó-vibráló molekulák esetén is megfigyelhető marad a KER spektrumban (B.4. Függelék).

Végül megemlíteném a bemutatott szabályozási séma lehetséges kiterjesztései lehetőségeit. A bemutatott visszafejtési eljárást a gyenge és közepes lézer-molekula kölcsönhatások szabályozására dolgoztam ki, amelyekben az egyfotonos átmenetek dominálnak. Erős lézerterek esetén az indukált dipólmomentumokat megfelelően figyelembe kell venni, mivel ezek jelentősen módosíthatják az időfüggő molekulaszinteltolódásokat. A bemutatott módszer nem korlátozódik lineárisan polarizált lézerimpulzusokra. Az elliptikusan polarizált impulzusokat úgy tekinthetjük, mint két egymásra merőlegesen lineárisan polarizált, különböző amplitúdójú és $\pi/2$ fáziskülönbségű tér összegét [115]. Ezek az impulzusok átalakíthatók az (5.1)-es általános formára. A jelenlegi kontrollséma kiterjesztése a forgó-rezgő kétatomos molekulákra számos rovibrációs sajátenergiát és sajátállapotot, valamint a hozzájuk tartozó dipólmatrixelemek ismeretét igényli [116]. Az állapotok sűrűsége miatt a szabályozás lényegesen lassabbá válik, mivel az alkalmazott közelítések érvényességi feltételei hosszú impulzusokkal teljesíthetők.

A bemutatott protokoll kiterjesztése többatomos molekulákra még nagyobb kihívást jelent. A forgás figyelembevétele ebben az esetben döntő fontosságú, mivel a különböző dipólkomponensek relatív nagysága a molekula orientációjával változik.

5.4. Konklúziók

A fejezetben bemutatott visszafejtési séma lehetővé teszi analitikus lézerimpulzusok előállítását úgy, hogy előre meghatározott kontrollfüggvény mentén szabályozza a kétatomos molekuláris rendszer vibrációs átmeneteit. Az alkalmazott lézerimpulzusok burkológörbe- és fázisfüggvényeit úgy alakítottam ki, hogy a permanens dipólmomentumon keresztül torzítsák a molekuláris potenciált, és ezáltal a kétatomos

molekula egy előírt kvantumutat járjon be. Ezt egy olyan általános, kétszintű modell inverz megoldásával értem el, amely tartalmazza a vizsgált elektronállapot elektromos permanens dipólmomentuma által okozott dinamikus szinteltolódásokat. A tárgyalt sémát a HeH^+ molekulaion teljes TDSE-ének pontos megoldásával szemléltettem.

Megmutattam, hogy az adiabatikus elimináció teljesülése szigorúbb feltételt szab, mint a forgóhullám-közelítés teljesülése, ami azt jelenti, hogy az optimális impulzusnak sok ciklust kell tartalmaznia a séma megfelelő működéséhez. A visszafejtett impulzusok alkalmazhatóságát a molekula különböző sajátállapotai közötti sima, valamint oszcilláló átmeneteinek megvalósításával demonstráltam. Megfelelően kialakított impulzussorozat alkalmazásával a HeH^+ egymás utáni lépcsőzetes vibrációs gerjesztését is bemutattam azzal a céllal, hogy növeljem a disszociációs valószínűséget az alapállapoton. A bemutatott kontroll módszer több lehetséges kiterjesztésére is rámutattam. Az alkalmazott közelítések hatókörén belül a visszafejtett lézerimpulzus meglehetősen robusztusnak bizonyult a különböző kontrollparaméterek tökéletlenségeivel szemben. Különösen a gyorsan oszcilláló terekben a permanens dipólusok hatása marginálisnak bizonyult.

6. Összefoglalás

Doktori kutatómunkám során molekulák vibrációs magdinamikai folyamatainak ultrarövid lézerpulzusokkal történő monitorozási és szabályozási lehetőségeit tanulmányoztam.

Kutatásom első felében egy monitorozási eljárást dolgoztam ki, mely femtoszekundumos próbaimpulzusokat használ a molekulák kötött állapoti magsűrűségének nyomon követésére. Rezonáns fotonenergiajú próbaimpulzusok sorozatával történik a mozgó maghullámcsomag mintavételezése, és az ezáltal keltett disszociáló fragmentumok időben késleltetett KER spektrumán keresztül valósítom meg a leképezést. A képképző sémát valós idejű szimulációkkal demonstráltam, melyek során a NaI molekula időfüggő Schrödinger-egyenletét oldottam meg. Eredményeim rámutattak, hogy a magsűrűség szabályos, egyenletes változása esetén (kvázi-harmonikus hullámcsomag oszcilláció) a bemutatott képképző technika jó minőségű rekonstrukciót eredményez. Ezzel ellentétben, mikor a magsűrűség hirtelen szerkezeti változásokon megy keresztül (dinamikus Stark-eltolódás által indukált mozgás), kvalitatív rekonstrukció valósítható meg, hiányosságokkal, viszont a várható értékek továbbra is visszanyerhetőek. A bemutatott többszínű leképezés lehetővé teszi hosszabb impulzusok alkalmazását, ami előnyös az egyszínű leképezéssel szemben, ahol a véges sáv szélesség korlátokat jelenthet. Túl hosszú próbaimpulzusok alkalmazása interferenciákat okozhat a KER spektrumban, melyek a visszaállított képben is megjelenhetnek. Egy egyszerű analitikus modell példáján keresztül értelmeztem a valós numerikus eredményekben megjelenő interferenciámintázatokat.

Ezek után (X)UV attoszekundumos próbaimpulzusok segítségével a D_2^+ és HeH^+ molekulák vibrációs magsűrűségének nyomon követését valósítottam meg. Az (X)UV impulzushosszak alkalmazása elengedhetetlen az ilyen kicsi és gyors magok dinamikájának pontos megfigyeléséhez. Az eljárással a rezgések amplitúdója és periódusideje mel-

lett, a magsűrűségben megjelenő oszcillációs mintázatokat is tudtam rekonstruálni. A visszanyert képből további, a magsűrűségben megjelenő speciális mintázatokat (hullámcsomag újraegyesülés, felhasadás) is ki tudtam mutatni. Az eljárás alkalmazhatóságát tekintve két korlátozó tényezőt mutattam be: i) a molekuláris rezgések időtartamával összemérhető hosszabb impulzusok alkalmazását; ii) a pumpa- és a próbaimpulzusok közötti jelentős átfedést. Ezek mellett a dinamikusán forgó molekulák vibrációs dinamikájának monitorozását is bemutattam.

Végül bemutattam egy visszafejtésen alapuló, analitikus impulzus tervezési protokollt, mely lehetővé teszi kétatomos molekuláris rendszerek (esetemben a HeH^+) vibrációs átmeneteinek kontrollját egy előre meghatározott kontrollfüggvény mentén. Megmutattam, hogy az optimális impulzusnak sok ciklust kell tartalmaznia a séma megfelelő működéséhez, figyelembe véve az AE és RWA teljesülésének feltételeit. A molekula különböző sajátállapotai közötti sima, valamint Rabi-oszcilláló átmeneteinek kontrollált megvalósításával a visszafejtett impulzusok alkalmazhatóságát mutattam be. Impulzussorozat alkalmazásával a VLC módszert is bemutattam annak érdekében, hogy a disszociációs valószínűséget növeljem az alapállapoton. A visszafejtett lézimpulzus robusztusnak bizonyult a különböző vezérlési paraméterek elhangolásával szemben az alkalmazott közelítések mellett.

7. Summary

In my PhD research I have studied the possibilities of monitoring and controlling the vibrational nuclear dynamics of molecules with ultrashort laser pulses.

In the first half of my research, I developed a monitoring procedure that uses probe pulses of a few femtoseconds to monitor the bound-state nuclear density of molecules. A series of resonant probe pulses is used to sample the moving nuclear wave packet, and I map the time-delayed KER spectra of the resulting dissociating fragments. The imaging scheme is demonstrated by real-time simulations solving the time-dependent Schrödinger equation of the NaI molecule. My results showed that for regular, smooth variation of the nuclear density (quasi-harmonic wave-packet oscillation), the presented imaging technique yields good quality reconstructions. In contrast, when the nuclear density changes suddenly in a structural way (dynamic Stark-shift induced motion), a qualitative reconstruction can be achieved, with imperfections, but the expectation values can still be recovered. The MC mapping presented allows the use of longer pulses, which is an advantage over single-color mapping where finite bandwidth can be a limitation. Using too long probe pulses can cause interferences in the KER spectrum, which can be reflected in the recovered image. Using a simple analytical model as an example, I interpreted the interference patterns in real numerical results.

Then, I used (X)UV attosecond probe pulses to monitor the vibrational nuclear density of D_2^+ and HeH^+ molecules. The use of (X)UV pulse shaping is essential to accurately observe the dynamics of such small and fast nuclei. In addition to the amplitude and time period of the vibrations, the method allowed me to reconstruct the oscillation patterns in the nuclear density. In the recovered image, I was also able to detect additional specific patterns (wave packet revival and splitting) appearing in the nuclear density. Two limitations to the

applicability of the technique were presented: i) the use of longer pulses which comparable to the duration of the molecular vibrations; ii) the significant overlap between the pump and probe pulses. In addition to these, I have also demonstrated the monitoring of the vibrational dynamics of the rotating-vibrating molecules.

Finally, I have developed an analytical pulse design protocol based on reverse engineering, which allows to control the vibrational transitions of diatomic molecular systems (in my case HeH^+) along a predefined control function. I have shown that the optimal pulse must contain many cycles for the scheme to work properly, taking into account the AE and RWA satisfaction conditions. I have demonstrated the applicability of decoupled pulses by a controlled implementation of smooth and Rabi oscillatory transitions between different eigenstates of the molecule. Using pulse sequences, I also demonstrated the vibrational ladder climbing in order to increase the dissociation probability at the ground state. The deconvolved laser pulse was shown to be robust to tuning different control parameters under the approximations used.

Publikációs jegyzék

A disszertáció alapjául szolgáló publikációk

- P1** L. Biró, A. Csehi, *Tracing the vibrational dynamics of sodium iodide via the spectrum of emitted photofragments*, Phys. Chem. Chem. Phys. 24(21), 13234 (2022).
- P2** L. Biró, A. Csehi, *Attosecond Probing of Nuclear Vibrations in the D_2^+ and HeH^+ Molecular Ions*, J. Phys. Chem. A 128 (5), 858 (2024).
- P3** L. Biró, A. Csehi, *Coherent control of the vibrational dynamics of aligned heteronuclear diatomic molecules*, Phys. Rev. A 106, 043113 (2022).

További publikációk

- T1** L. Biró, A. Csehi, *Time-dependent state populations with and without the rotating wave approximation: a model-based study*, J. Mod. Opt. 66(2), 119 (2018).
- T2** Biró L., Csehi A., *A nátrium-jodid molekula fotogerjesztésének szabályozása terahertzes pulzusokkal*, Kvantumelektronika 2021, (19-24) (2020). DOI: 10.14232/kvantumelektronika.9

Poszterek

- PT1** L. Biró, A. Csehi, *A nátrium-jodid molekula fotogerjesztésének szabályozása terahertzes pulzusokkal*, „Ultragyors fizikai folyamatok atomokban, molekulákban, nanoszerkezetekben és biológiai rendszerekben” Zárókonferencia, Szeged, 2021. július 19.

PT2 Biró L., Csehi A., *Tracing the vibrational motion of diatomics via the spectrum of emitted photofragments*, 2nd Annual Workshop of Attochem Cost Action, online, 2021. október 13-15.

PT2 Biró L., Csehi A., *Tracing the vibrational motion of diatomics via the spectrum of emitted photofragments*, Jubilee Interdisciplinary Doctoral Conference, Pécs, 2021. november 12-13.

Előadások

E1 Biró L., *A nátrium-jodid molekula fotogerjesztésének szabályozása terahertzes pulzusokkal*, IX. Szimpózium a hazai kvantum-elektronikai kutatások eredményeiről, online, 2021. január 28.

E2 Biró L., *A nátrium-jodid molekula fotodisszociációja során keletkező fragmentumok energiaeloszlásának numerikus vizsgálata*, Fizikus Doktoranduszok Országos Konferenciája, Balatonvilágos, 2021. szeptember 16-18.

Irodalomjegyzék

- [1] M. Dantus, R.M. Bowman, A.H. Zewail, *Nature* 343, 737 (1990).
- [2] J. Xu, C.I. Blaga, P. Agostini, L.F. DiMauro, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 49, 112001 (2016).
- [3] F. Krausz, M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* 81, 163 (2009).
- [4] M. Dantus, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 87, 2395 (1987).
- [5] T.S. Rose, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 88, 6672 (1988).
- [6] M.J. Rosker, T.S. Rose, A.H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* 146, 175 (1988).
- [7] T.S. Rose, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 91, 7415 (1989).
- [8] A.H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 104, 5660 (2000).
- [9] H. Stapelfeldt, E. Constant, H. Sakai, P.B. Corkum, *Phys. Rev. A* 58, 426 (1998).
- [10] F. Légaré, K.F. Lee, I.V. Litvinyuk, P.W. Dooley, A.D. Bandrauk, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum, *Phys. Rev. A* 72, 052717 (2005).
- [11] E. Skovsen, M. Machholm, T. Ejdrup, J. Thøgersen, H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. Lett.* 89, 133004 (2002).
- [12] F. Krasniqi, B. Najjari, L. Strüder, D. Rolles, A. Voitkiv, J. Ullrich, *Phys. Rev. A* 81, 033411 (2010).
- [13] G.Zs. Kiss, S. Borbély, A. Tóth, L. Nagy, *Eur. Phys. J. D* 74, 128 (2020).

- [14] G. Rasskazov, M. Nairat, I. Magoulas, V.V. Lozovoy, P. Piecuch, M. Dantus, *Chem. Phys. Lett.* 683, 121 (2017).
- [15] Y. Kobayashi, T. Zeng, D.M. Neumark, S.R. Leone, *J. Chem. Phys.* 151, 204103 (2019).
- [16] Z.-H. Loh, *Chem. Lett.* 50, 965 (2021).
- [17] L. He, Q. Zhang, P. Lan, W. Cao, X. Zhu, C. Zhai, F. Wang, W. Shi, M. Li, X.-B. Bian, P. Lu, A.D. Bandrauk, *Nat. Commun.* 9, 1108 (2018).
- [18] T. Bredtmann, S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* 84, 021401(R) (2011).
- [19] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C.D. Schröter, R. Moshhammer, J. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.* 97, 193001 (2006).
- [20] U. Thumm, T. Niederhausen, B. Feuerstein, *Phys. Rev. A* 77, 063401 (2008).
- [21] Y. Furukawa, Y. Nabekawa, T. Okino, A.A. Eilanlou, E.J. Takahashi, P. Lan, K.L. Ishikawa, T. Sato, K. Yamanouchi, K. Midorikawa, *Optics Letters* 37(14), 2922 (2012).
- [22] Y. Nabekawa, Y. Furukawa, T. Okino, A.A. Eilanlou, E.J. Takahashi, K. Yamanouchi, K. Midorikawa, *Sci. Rep.* 5, 11366 (2015).
- [23] A. Csehi, G.J. Halász, L.S. Cederbaum, Á. Vibók, *Faraday Discussions* 194, 479 (2016).
- [24] A. Tóth, S. Borbély, G.J. Halász, Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* 683, 567 (2017).
- [25] D. Ursrey, F. Anis, B.D. Esry, *Phys. Rev. A* 85, 023429 (2012).
- [26] D. Ursrey, B.D. Esry, *Phys. Rev. A* 96, 063409 (2017).

- [27] P. Wustelt, F. Oppermann, L. Yue, M. Möller, T. Stöhlker, M. Lein, S. Gräfe, G.G. Paulus, A.M. Sayler, Phys. Rev. Lett. 121, 073203 (2018).
- [28] F. Oppermann, P. Wustelt, T. Florin, S. Mhatre, S. Gräfe, G.G. Paulus, M. Lein, J. Phys. B 53, 174001 (2020).
- [29] P. Wustelt, M. Kübel, G.G. Paulus, A.M. Sayler, Adv. At. Mol. Opt. Phys. 69, 67 (2020).
- [30] P. Wustelt, F. Oppermann, S. Mhatre, M. Kübel, A.M. Sayler, M. Lein, S. Gräfe, G.G. Paulus, Phys. Rev. Lett. 127, 043202 (2021).
- [31] G.J. Halász, Á. Vibók, N. Moiseyev, and L.S. Cederbaum, Phys. Rev. A 88, 043413 (2013).
- [32] G.J. Halász, L.S. Cederbaum, Á. Vibók, J. Phys. Chem. Lett. 6, 348 (2015).
- [33] D.J. Tannor, in *Molecules in Laser Fields*, edited by A. D. Bandrauk (Marcel Dekker, New York, 1994).
- [34] S.A. Rice and M. Zhao, *Optical Control of Molecular Dynamics* (Wiley, New York, 2000).
- [35] M. Shapiro and P. Brumer, *Principles of Quantum Control of Molecular Processes* (Wiley, New York, 2003).
- [36] N.V. Vitanov, T. Halfmann, B.W. Shore, K. Bergmann, Annu. Rev. Phys. Chem. 52, 763 (2001).
- [37] R. Kosloff, A.D. Hammerich, D.J. Tannor, Phys. Rev. Lett. 69, 2172 (1992).
- [38] V.S. Malinovsky, C. Meier, D.J. Tannor, Chem. Phys. 221, 67 (1997).
- [39] S. Gräfe, C. Meier, V. Engel, J. Chem. Phys. 122, 184103 (2005).

- [40] S. Zou, Q. Ren, G.G. Balint-Kurti, F.R. Manby, *Phys. Rev. Lett.* 96, 243003 (2006).
- [41] S. Zou, C. Sanz, G.G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* 129, 124307 (2008).
- [42] Q. Zhang, X. Chen, D. Guéry-Odelin, *Sci. Rep.* 7, 15814 (2017).
- [43] S. Ibáñez, Y.-C. Li, X. Chen, J.G. Muga, *Phys. Rev. A* 92, 062136 (2015).
- [44] Shan Xiao, Qiang Ke, and Yinghua Ji, *Can. J. Phys.* 100(8), 371 (2022).
- [45] Juju Hu, Qiang Ke, and Yinghua Ji, *Int. J. Mod. Phys. B* 36(02), 2250013 (2022).
- [46] T.H. Einwohner, J. Wong, J.C. Garrison, *Phys. Rev. A* 14, 1452 (1976).
- [47] M.A. Kmetec, W.J. Meath, *Phys. Lett. A* 108(7), 340 (1985).
- [48] A.E. Kondo, V.M. Blokker, W.J. Meath, *J. Chem. Phys.* 96, 2544 (1992).
- [49] A. Brown, W.J. Meath, P. Tran, *Phys. Rev. A* 63, 013403 (2000).
- [50] L. Biró, A. Csehi, *J. Mod. Opt.* 66(2), 119 (2019).
- [51] B. Kaufman, T. Rozgonyi, P. Marquetand, T.C. Weinacht, *Phys. Rev. A* 102, 063117 (2020).
- [52] H.-D. Meyer, U. Manthe, L.S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* 165, 73 (1990).
- [53] U. Manthe, H.-D. Meyer, L.S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 97, 3199 (1992).

- [54] M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth, H.-D. Meyer, *Phys. Rep.* 324, 1 (2000).
- [55] H.-D. Meyer, F. Gatti, G.A. Worth, *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009).
- [56] S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* 65, 2355 (1990).
- [57] D.J. Maas, D.I. Duncan, R.B. Vrijen, W.J. van der Zande, L.D. Noordam, *Chem. Phys. Lett.* 290, 75 (1998).
- [58] T. Witte, T. Hornung, L. Windhorn, D. Proch, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K.L. Kompa, *J. Chem. Phys.* 118, 2021 (2003).
- [59] C. Ventalon, J.M. Fraser, M.H. Vos, A. Alexandrou, J.-L. Martin, M. Joffre, *PNAS* 101 (36), 13216 (2004).
- [60] G. Marcus, A. Zigler, L. Friedland, *Europhys. Lett.* 74 (1), 43 (2006).
- [61] C. Falvo, A. Debnath, C. Meier, *J. Chem. Phys.* 138, 145101 (2013).
- [62] J.P. Kraack, P. Hamm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 16088 (2016).
- [63] H. Daoud, L. Joubert-Doriol, A.F. Izmaylov, R.J. Dwayne Miller, *Chem. Phys.* 515, 28 (2018).
- [64] I. Morichika, K. Murata, A. Sakurai, K. Ishii, S. Ashihara, *Nat. Commun.* 10, 3893 (2019).
- [65] T. Horiba, S. Shirai, H. Hirai, *Phys. Rev. A* 105, 013117 (2022).
- [66] Vibók Ágnes, *Atomfizika jegyzet*, Kossuth Lajos Tudományegyetem Elméleti Fizikai Tanszék (1995).

- [67] Csehi András, Atom- és molekulafizika Msc előadás jegyzet, Debreceni Egyetem Elméleti Fizikai.
- [68] I. N. Levine, Quantum Chemistry (7th Edition), (Pearson Education, New York, 2013).
- [69] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford University Press, London, 1954).
- [70] Benjamin Lasorne, Nonadiabatic Quantum Dynamics: current methods and challenges, lecture notes (2019).
- [71] Hans-Dieter Meyer, Introduction to MCTDH, lecture notes (2011).
- [72] C.-C. Shu, E.F. Thomas, N.E. Henriksen, Chem. Phys. Lett. 683, 234 (2017).
- [73] B.J. Sussman, D. Townsend, M.Y. Ivanov, and A. Stolow, Science 314, 278 (2006).
- [74] G.A. Worth, C. Sanz-Sanz, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 15570 (2010).
- [75] C. Sanz-Sanz, G.W. Richings, G.A. Worth, Faraday Discuss. 153, 275 (2011).
- [76] D. Geißler, P. Marquetand, J. González-Vázquez, L. González, T. Rozgonyi, T. Weinacht, J. Phys. Chem. A 116, 11434 (2012).
- [77] S. Scheit, Y. Arasaki, K. Takatsuka, J. Phys. Chem. A 116, 2644 (2012).
- [78] I.R. Solá, J. González-Vázquez, R. de Nalda, L. Bañares, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 13183 (2015).
- [79] A. Tóth, A. Csehi, G. J. Halász, Á. Vibók, Phys. Rev. Research 2, 013338 (2020).

- [80] P. Marquetand, C. Meier, V. Engel, *J. Chem. Phys.* 123, 204320 (2005).
- [81] K. Nagaya, S.H. Lin, H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 125, 214311 (2006).
- [82] Y. Liu, Y. Liu, Q. Gong, *Phys. Rev. A* 87, 055402 (2013).
- [83] M. Kowalewski, K. Bennett, S. Mukamel, *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 2050 (2016).
- [84] C.-C. Shu, K.-J. Yuan, D. Dong, I.R. Petersen, A.D. Bandrauk, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 1 (2017).
- [85] A. Csehi, G.J. Halász, L.S. Cederbaum, Á. Vibók, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 1624 (2017).
- [86] Z. Sun, C. Wang, W. Zhao, Y. Zheng, C. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 20957 (2018).
- [87] Z. Sun, H. Yao, C. Wang, W. Zhao, C. Yang, *Laser Phys. Lett.* 16, 016001 (2019).
- [88] P. Badankó, G.J. Halász, L.S. Cederbaum, Á. Vibók, A. Csehi, *J. Chem. Phys.* 149, 181101 (2018).
- [89] P.V. Demekhin, L.S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* 83, 023422 (2011).
- [90] P.V. Demekhin, L.S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.* 108, 253001 (2012).
- [91] M. Nisoli, P. Decleva, F. Calegari, A. Palacios, F. Martín, *Chem. Rev.* 117, 10760 (2017).
- [92] K.J. Yuan, A.D. Bandrauk, *J. Phys. Chem. A* 122, 2241 (2018).
- [93] L. Drescher, G. Reitsma, T. Witting, S. Patchkovskii, J. Mikosch, M.J.J. Vrakking, *J. Phys. Chem. Lett.* 10, 265 (2019).

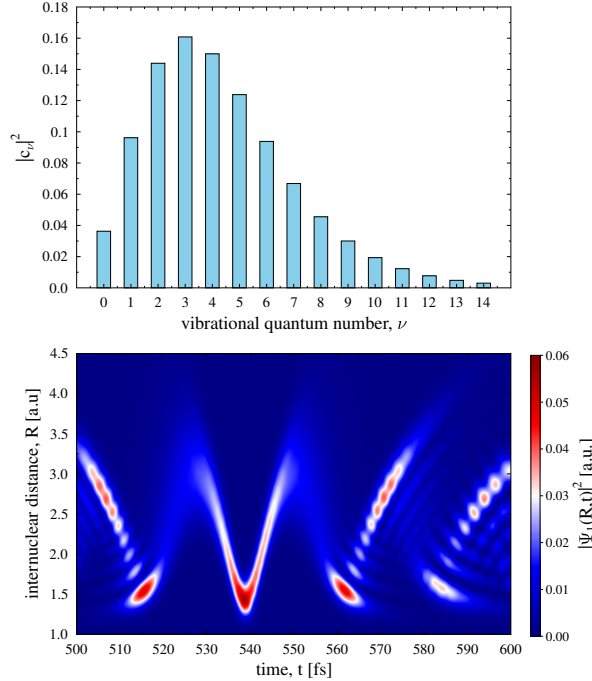
- [94] M.J.J. Vrakking, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 2775 (2014).
- [95] K. Ramasesha, S.R. Leone, D.M. Neumark, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 67, 41 (2016).
- [96] L.S Cederbaum, J. Zobeley, *Chem. Phys. Lett.* 307, 205 (1999).
- [97] H.J. Wörner, A.I. Kuleff, *Nat. Phys.* 18, 1150 (2022).
- [98] D. Busto, H. Laurell, D. Finkelstein-Shapiro, C. Alexandridi, et al. *Eur. Phys. J. D* 76, 112 (2022).
- [99] F. He, C. Ruiz, A. Becker, U. Thumm, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 44, 211001 (2011).
- [100] S. Baker, J.S. Robinson, C.A. Haworth, H. Teng, R.A. Smith, C.C. Chirilă, M. Lein, ; J.W.G. Tisch, J.P. Marangos, *Science* 312, 424 (2006).
- [101] S.I. Chu, *J. Chem. Phys.* 75 2215 (1981).
- [102] J. Loreau, J. Liévin, P. Palmeri, P. Quinet, and N. Vaeck, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 43 065101 (2010).
- [103] F. Kelkensberg, C. Lefebvre, W. Siu, et a., *Phys. Rev. Lett.* 103 123005 (2009).
- [104] N.V. Golubev, A.I. Kuleff, *Phys. Rev. A* 90, 035401 (2014).
- [105] N.V. Golubev, A.I. Kuleff, *Phys. Rev. A* 91, 051401(R) (2015).
- [106] I. Medina, F.L. Semião, *Phys. Rev. A* 100, 012103 (2019).
- [107] A. Csehi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 52, 195004 (2019).
- [108] D. Ran, W.-J. Shan, Z.-C. Shi, Z.-B. Yang, J. Song, Y. Xia, *Phys. Rev. A* 101, 023822 (2020).

- [109] D. Ran, B. Zhang, Y.-H. Chen, Z.-C. Shi, Y. Xia, R. Iancu, J. Scheuer, A. Gover, *Opt. Lett.* 45(13), 3597 (2020).
- [110] A. Tóth, A. Csehi, *Phys. Rev. A* 104, 063102 (2021).
- [111] C. Trallero-Herrero, J.L. Cohen, T.C. Weinacht, *Phys. Rev. Lett.* 96, 063603 (2006).
- [112] S. Wang, E. Lötstedt, J. Cao, Y. Fu, H. Zang, H. Li, T. Ando, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, H. Xu, *Phys. Rev. A* 104, 032823 (2021).
- [113] A. Palacios, H. Bachau, F. Martín, *Phys. Rev. A* 74, 031402(R) (2006).
- [114] A. Devolder, M. Desouter-Lecomte, O. Atabek, E. Luc-Koenig, O. Dulieu, *Phys. Rev. A* 103, 033301 (2021).
- [115] S. Carrasco, J. Rogan, J.A. Valdivia, B.Y. Chang, V.S. Malinovsky, I.R. Solá, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 2966 (2022).
- [116] S. Hervé, F.L. Quéré and R. Marquardt, *J. Chem. Phys.* 114, 826 (2001).

Függelékek

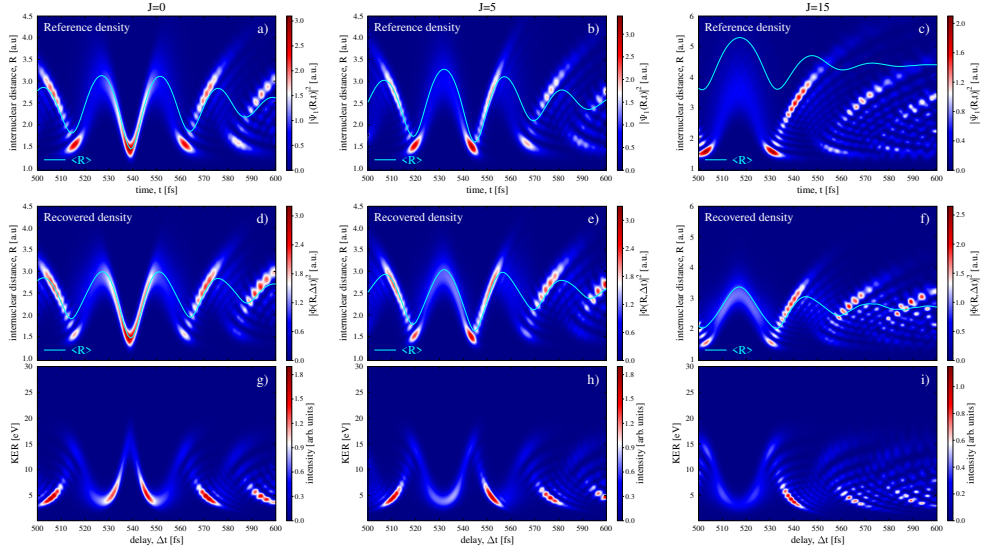
A. Függelékek a 4. fejezethez

A.1. Függelék



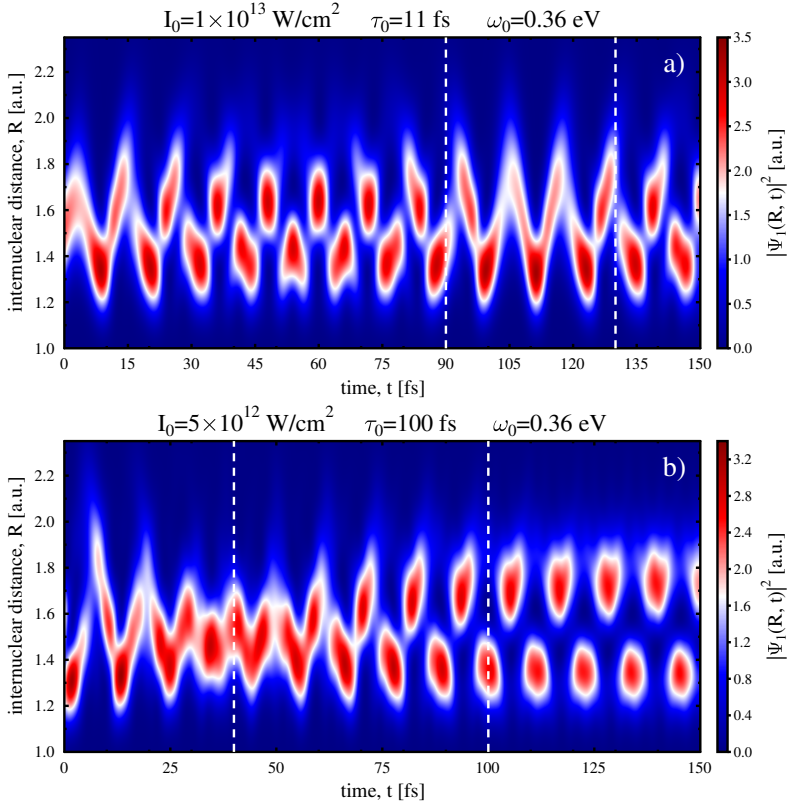
25. ábra. (felső panel) A D_2^+ molekula vibrációs sajátállapotainak eloszlása a 12. ábrának megfelelően. A vibrációs állapotok $|c_\nu|^2$ populációi láthatóak a Ψ_1 teljes propagált hullámfüggvényből meghatározva a $|c_\nu|^2 = |\langle \psi_\nu | \Psi_1 \rangle|^2$ projekció által. (alsó panel) A $\Psi_1(R, t) = \sum_\nu c_\nu \psi_\nu(R) e^{-i\omega_\nu t}$ összefüggés által meghatározott teljes időfüggő magssűrűség, felhasználva a ψ_ν vibrációs sajátfüggvényeket, az ω_ν sajátenergiákat, illetve a c_ν időfüggő koefficienseket. Jól látható a 12. ábrával való egyezés alapján, hogy a propagált hullámcsomag tekinthető a ψ_ν sajátállapotok lineáris szuperpozíciójaként. Ezek alapján látható, hogy az oszcilláció mintázatai a sajátállapotok interferenciájának tulajdoníthatók.

A.2. Függlék



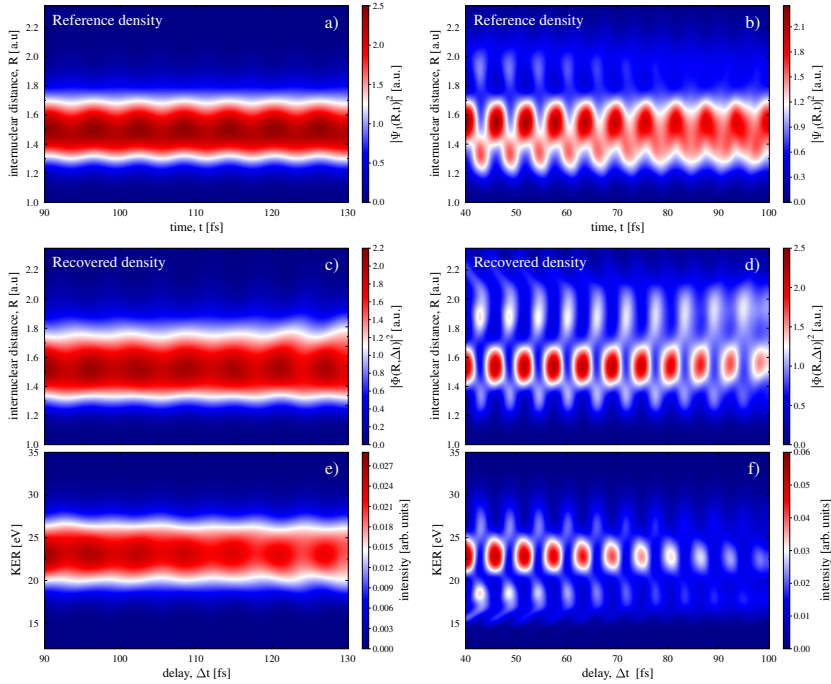
26. ábra. A forgó-rezgő D_2^+ molekula időben változó magssűrűségének leképezése. Az alkalmazott lézerparaméterek megegyeznek a 12. ábra elkészítéséhez alkalmazott paraméterekkel. (bal o. panelek) Mikor a molekula kezdetben rotációs alapállapotban ($J = 0$) van, a leképezés hasonló a tisztán vibrációs mozgást végző molekula esetében tapasztal-takhoz. (középső panelek) Mérsékelt kezdeti forgási gerjesztés ($J = 5$) esetén a leképezés még mindig jól működik. (jobb o. panelek) Amikor a molekula erősen gerjesztett forgási állapotban van ($J = 15$), a bemutatott leképezési eljárás nem tudja pontosan reprodukálni a molekula vibrációs dinamikáját. Ezt a rendszer forgási és rezgési szabadsági fokainak a kölcsönhatás okozza. Az itt látható egydimenziós redu-kált sűrűségeket a kétdimenziós TDSE megoldásával kaptam ((4.1)-es operátor alapján), majd a teljes megoldást integráltam θ koordináta mentén.

A.3. Függelék



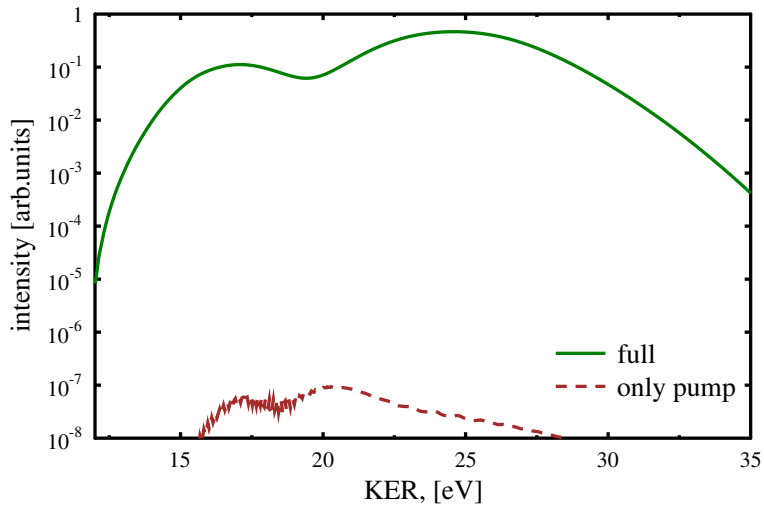
27. ábra. a) A HeH⁺ vibrációs sűrűségének fejlődése, a 16. d) paneljének referenciasűrűsége. Itt egy rövid és intenzív MIR pumpaimpulzust alkalmaztam. A függőleges szaggatott vonalak közötti sűrűség (és a benne található újraegyesülő mintázat) leképezését valósítottam meg. b) A 17. d) paneljének megfelelő referenciasűrűség. Ebben az esetben egy hosszabb és gyengébb MIR pumpaimpulzust alkalmaztam. A függőleges szaggatott vonalak közötti sűrűség monitorozását (beleértve a hullámsomag felhasadását) végeztem el. Mindkét esetben a pumpaimpulzusok centruma $t = 0$ -ban volt.

A.4. Függlék



28. ábra. A forgó-rezgő HeH^+ molekula magzsűrtiségének leképezése. A bal oldali paneleken látható leképezés esetén ugyanazokat a lézerpáramétereket alkalmaztam, mint a 16. ábrán, míg a jobb oldali panelek esetén a 17. ábrán látottakat használtam. Mindkét esetben a rotációs gerjesztés a MIR-pumpálás során mérsékelt marad ($J < 10$). Mikor a pompa- és próbaimpulzusok nem fedik egymást (bal o. panelek), a leképezés elég jól működik. Ezzel ellentétben a leképezés minősége jelentősen romlik, mikor átfedés van az impulzusok között (jobb o. panelek). Az itt látható egydimenziós redukált sűrűségeket itt is a kétdimenziós TDSE megoldásával kaptam ((4.1)-es operátor alapján), majd a teljes megoldást integráltam θ koordináta mentén. Mindkét esetben a molekula kezdetben a rezgési és forgási alapállapotban volt ($\nu = 0, J = 0$).

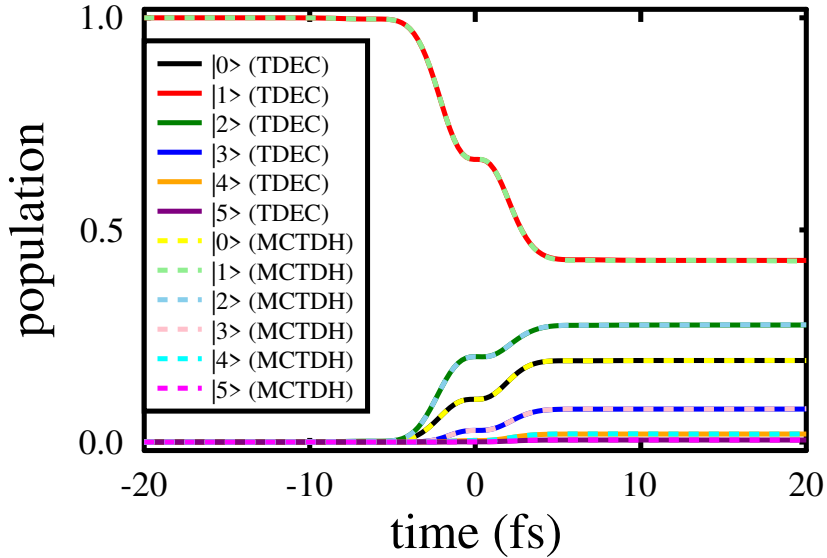
A.5. Függelék



29. ábra. A 16. ábrának megfelelő HeH^+ kinetikus energieloszlási spektruma ($\Delta t = 90 \text{ fs}$). A disszociációs valószínűség, és így a pumpaimpulzus által generált KER spektrum elhanyagolható (piros szaggatott vonal), a pumpa+próba esethez képest (folytonos zöld vonal).

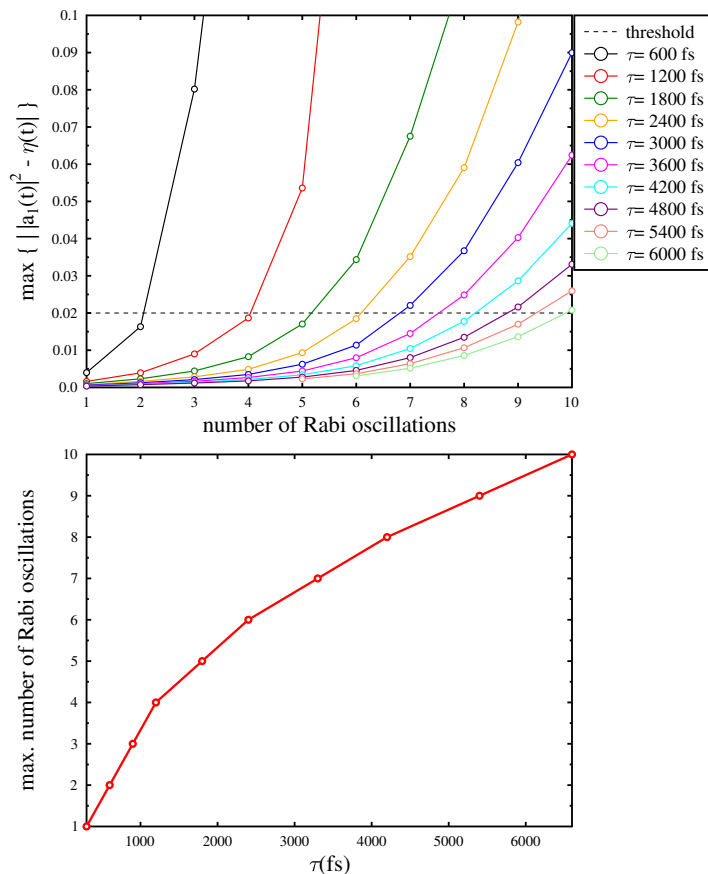
B. Függelék az 5. fejezethez

B.1. Függelék



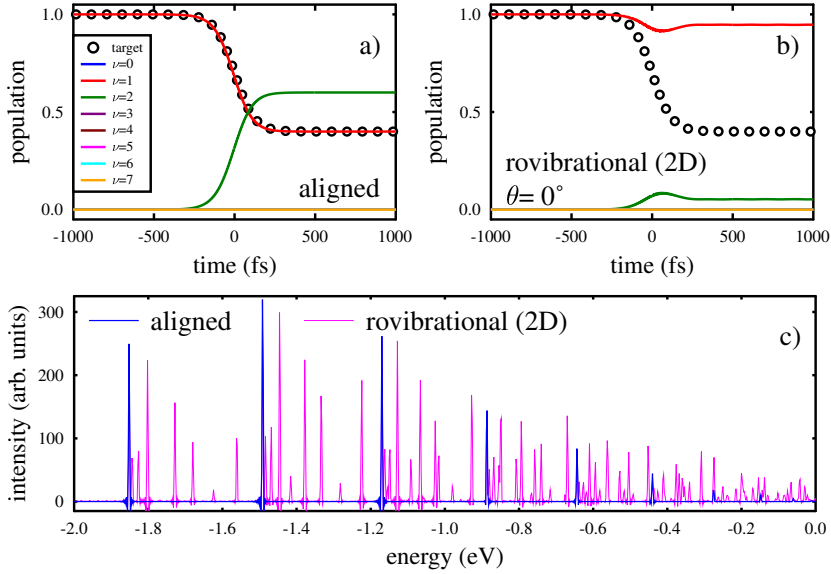
30. ábra. A TDEC és az MCTDH módszerek által szimulált eredmények összehasonlítása. A két különböző módszer által számolt populációk láthatóan tökéletesen megegyeznek. Az ábrán a HeH^+ vibrációs állapotainak időben változó populációi láthatók, egy $\alpha = 0.02 \text{ a.u.}$, $p_i = 1$ és $p_f = 0.5$ paraméterekkel rendelkező (5.25)-ös összefüggéssel konstruált impulzus indukálása következtében. A TDEC-módszer a standard módszer speciális esete, melyben bázisfüggvényekként a rendszer sajátállapotai szolgálnak, illetve a szabadsági fokok a vibrációs koordinátára korlátozódnak le.

B.2. Függelék



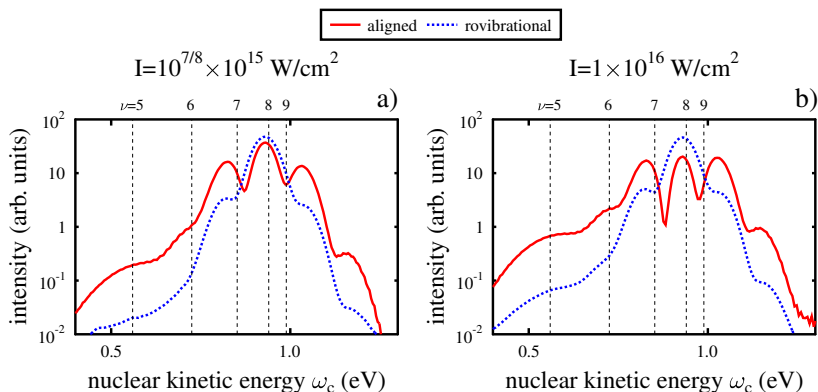
31. ábra. A Rabi-oszcillációk számának τ -függését mutatja be az ábra. A felső panel különböző τ értékek mellett mutatja be az $\eta(t)$ kontrollfüggvénytől vett maximális eltérés mértékét az egzakt többállapotú betöltöttségi értéktől a Rabi-oszcillációk n számának függvényében. A szaggatott fekete vonallal behúzott, választott 2%-os hibahatár alatti értékeket fogadtam el teljes Rabi-oszcillációnak, ezt felhasználva készítettem el az alsó panelt, ahol a maximálisan megtett Rabi-oszcillációk száma látható a τ paraméter függvényében. τ növelésével az impulzus hossza nő, sávszélessége csökken, ezáltal a kölcsönhatás során a kétállapotúság egyre inkább teljesül, a többi állapot betöltöttségi minimalizálódik.

B.3. Függelék



32. ábra. A HeH⁺ alapállapotú vibrációs populációnak kontrollja az $E(t)$ visszafejtett, dinamikus forgás nélküli esetre optimalizált lézerimpulzus hatására ((5.25) alapján). Az első gerjesztett $|1\rangle$ vibrációs állapotot tekintetem kiinduló állapotnak (rovibrációs esetben kezdetben izotróp eloszlást vettem figyelembe). A lézer paramétereit úgy adtam meg, hogy az $|1\rangle$ és $|2\rangle$ állapotok közötti átmenetet vigyék végbe, azaz $p^i = 1.0$, $p^f = 0.4$, $\omega_{res} \approx 0.32 \text{ eV}$, $\mu \approx 0.181 \text{ a.u.}$ és az átmeneti sebességparaméter $\alpha = 0.0004 \text{ a.u.}$. a) Mikor a molekula a lézer polarizációjához igazodik, a vezérlőfüggvény szépen követhető. b) Amint a molekula dinamikusan foroghat, eltérések mutatkoznak, a molekula nem az előírt kvantumpályát járja be. Ez a vibráló és a rovibráló molekulák eltérő állapot szerkezetének tulajdonítható, amit a $C(t) = \langle \Psi(t=0) | \Psi(t) \rangle$ autokorrelációs függvény Fourier-transzformálásával kapott abszorpciós spektrumok egyértelműen tükrözik a c) panelen. Az 5. fejezetben bemutatott kontrollséma általánosítható rovibráló kétatomos molekulákra, figyelembe véve a releváns molekuláris sajátállapotok megnövekedett számát.

B.4. Függelék



33. ábra. A HeH^+ molekula alapállapotú erős lézerimpulzusok ($fwhm = 20 \text{ fs}$, $\omega_L = 1 \text{ eV}$) által indukált disszociációja. A molekulát kezdetben egy magasan fekvő vibrációs állapotban ($\nu = 8$) készítem elő, hogy lehetővé váljon az alapállapot potenciálgátján túli gerjesztés, illetve rovibrációs esetben izotróp kezdeti eloszlást tekintettem. A TDSE pontos megoldásával kapott KER spektrumok nagy lézerintenzitások esetén többszűcsös mintázatot mutatnak, ha a kezdeti állapot betöltöttségének csökkenése jelentős. Ez az oszcillációs mintázat a molekula különböző sajátállapotaiból történő disszociációjának tulajdonítható. A megfigyelt többszűcsös mintázat kevésbé jelentős, mikor a molekula dinamikus forgása megengedett, de még mindig megfigyelhető, ha a fény-anyag csatolás erős. A függőleges szaggatott vonalak a fotonenergiával eltoló vibrációs sajátenergiákat jelölik, $\omega_i + \omega_L$ ($i = 5, 6, 7, 8, 9$).