

Doktori (PhD) értekezés tézisei

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

Biró László

Témavezető: Dr. Csehi András



DEBRECENI EGYETEM

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024

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. Az ultragyors impulzusokat alkalmazó lézertechnológiák gyors fejlődése lehetővé tette különböző időfelbontású technikák megjelenését a molekulák mozgásának megfigyelésére^{1,2,3} és manipulálására^{4,5,6}.

Magdinamikai folyamatok valós idejű megfigyelésében, mind a

¹J. Xu, C.I. Blaga, P. Agostini, L.F. DiMauro, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 49, 112001 (2016).

²G. Rasskazov, M. Nairat, I. Magoulas, V.V. Lozovoy, P. Piecuch, M. Dantus, Chem. Phys. Lett. 683, 121 (2017).

³T. Bredtmann, S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, Phys. Rev. A 84, 021401(R) (2011).

⁴F. Krausz, M. Ivanov, Rev. Mod. Phys. 81, 163 (2009).

⁵M. Shapiro and P. Brumer, Principles of Quantum Control of Molecular Processes (Wiley, New York, 2003).

⁶N.V. Vitanov, T. Halfmann, B.W. Shore, K. Bergmann, Annu. Rev. Phys. Chem. 52, 763 (2001).

disszociatív, mind a kötött potenciális energiafelületeken, a femtoszekundumos pumpa-próba spektroszkópia úttörő technikának bizonyult⁷. A technika alkalmazásának egyik legnagyobb sikerét az alkáli-halogenidekben, és ezek közül először a nátrium-jodidban (NaI) végbemenő kovalens-ionos átmenetek megfigyelése jelentette⁸. A hullámcsomag dinamikai rekonstrukciójának bemutatására általában egyszerű molekulákat, például a hélium-hidridet (HeH^+) és izotópjaikat vizsgálták a semleges rendszer ionizációját követően⁹. 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 a rekonstruált képeket¹⁰.

Az elmúlt három évtizedben nagy érdeklődésre tett szert a molekuláris folyamatok koherens fényimpulzusok segítségével történő irányítása^{11,12}. Ezen célból kidolgozott eljárások végső célja, hogy speciális lézerrimpulzusok 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, mely során előre meghatározunk egy a szabályozott állapot betöltöttségének, más néven populációjának (és/vagy fázisának) időbe-

⁷M. Dantus, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 87, 2395 (1987).

⁸T.S. Rose, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 88, 6672 (1988).

⁹Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C.D. Schröter, R. Moshammer, J. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.* 97, 193001 (2006).

¹⁰G.J. Halász, L.S. Cederbaum, Á. Vibók, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 348 (2015).

¹¹R. Kosloff, A.D. Hammerich, D.J. Tannor, *Phys. Rev. Lett.* 69, 2172 (1992).

¹²M. Shapiro and P. Brumer, *Principles of Quantum Control of Molecular Processes* (Wiley, New York, 2003).

li fejlődését vezérlő célfüggvényt, majd inverz módon megoldjuk a Schrödinger-egyenletet az elektromos térre¹³.

Célkitűzések

Doktori kutatómunkám során céлом kvantumdinamikai szimulációk segítségével a kétatomos molekulákban végbemenő vibrációs dinamikai folyamatok ultrarövid lézerimpulzusokkal történő monitorozási és szabályozási lehetőségeinek tanulmányozása volt.

A magsűrűség rekonstruálására vonatkozó monitorozási eljárás során az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldását a széles körben alkalmazott multi-konfigurációs időfüggő Hartree (MCTDH) ¹⁴ algoritmus segítségével valósítottam meg. Szimulációim folyamán az alkalmazott impulzus, impulzussorozatok paramétereinek (impulzushossz, intenzitás, központi frekvencia) optimalizálásával céлом 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 céлом, mely előre definiált vibrációs átmenetet hoz létre kötött elektronállapoton belül.

Kutatómunkám kezdetén céлом egy képkötő eljárás kidolgozása volt, mellyel a kötött elektronállapoton történő magdinamika rekonstruálása megvalósítható a disszociáló fragmentumok kinetikus energiaeloszlása (KER) alapján. Femtoszekundumos impulzusokat,

¹³S. Zou, Q. Ren, G.G. Balint-Kurti, F.R. Manby, Phys. Rev. Lett. 96, 243003 (2006).

¹⁴H.-D. Meyer, U. Manthe, L.S. Cederbaum, Chem. Phys. Lett. 165, 73 (1990).

illetve impulzusok sorozatát használva tanulmányozni kívántam az eljárás alkalmazhatóságának határait, továbbá megvizsgálni ezen határok feszegetése során fellépő interferenciajelenségeket is egy egyszerű modell segítségével.

Ezek után az előzőekben említett képpalkotó eljárás alkalmazását tűztem ki célul a deutérium és a hélium-hidrid molekula ionokra. A nátrium-jodid molekulához képest sokkal kisebb rendszerek dinamikájának megfigyeléséhez rövidebb, attoszekundumos impulzusok alkalmazása volt célszerű, mely lehetővé tette a maghullámcsomagban megjelenő speciális mintázatok feltérképezését.

Végül a Schrödinger-egyenlet inverz megoldásán alapuló, analitikus impulzustervezési eljárás kidolgozása volt a célom, amellyel a vibrációs állapotok közötti átmenetek szabályozása megvalósítható. Ebben az esetben is részletesen szerettem volna megvizsgálni az eljárás alkalmazhatóságának korlátait az alkalmazott adiabatikus elimináció (AE) és forgóhullám-közelítés (RWA) fényében, továbbá bemutatni hogyan lehet a vibrációs állapotok lépcsőzetes gerjesztését¹⁵ megvalósítani az eljárás segítségével.

¹⁵S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, P.B. Corkum, Phys. Rev. Lett. 65, 2355 (1990).

Vizsgálati módszerek

Az említett képkalkotó eljárás kidolgozása során numerikus szimulációimban az időfüggő Schrödinger-egyenletet oldottam meg a hatékony és széles körűen alkalmazott MCTDH algoritmus segítségével. A vizsgált kétatomos molekulák Hamilton-operátora dipólközelítésben, az alap és az első gerjesztett elektronállapotok terében általánosan a következő alakú volt:

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

melynek első mátrixa tartalmazza a kinetikus tagokat, második mátrixa a potenciálokat (illetve NaI esetén a nemadiabatikus csatolási tagot), harmadik és egyben utolsó mátrixa pedig a molekula külső térrel vett dipólkölcsonhatását. Az eljárás során a molekulák fotodisszociációs dinamikáját különböző rögzített időképleltetések mellett szimulálva, a kapott $P_{KER}[E, \Delta t]$ KER spektrumokat felhasználom a $|\Psi_1(R, t)|^2$ alapállapotú magssűrűség rekonstrukciójához a következők szerint:

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

A vibrációs dinamika szabályozására kidolgozott eljárásom esetén a Schrödinger-egyenlet inverz megoldásából származtatott analitikus impulzusalakot kétféle numerikus módszerrel ellenőriztem: i) a térmentes sajátállapotok időfüggő fejlődési együtthatóinak propagá-

lásával, ii) a maghullámcsomag direkt propagálásával rácson. Kutatómunkám során saját szimulációs programokat, illetve az MCTDH programcsomaghoz szkripteket írtam.

Új tudományos eredmények

1. Molekulák magdinamikai folyamatainak nyomon követésére egy eljárást mutatok be, mely a disszociáló fragmentumok energiaeloszlása alapján alkalmas a maghullámcsomag kötött elektronállapotú magsűrűségének megfigyelésére. Az eljárás alkalmazását a széles körben vizsgált NaI molekula példáján keresztül mutatom be. A fény-anyag kölcsönhatást fél-klasszikus módon írom le, a külső elektromos teret mint egy infravörös (IR) pumpaimpulzus és egy időben késleltetett ultraibolya (UV) próbaimpulzus összegeként tekintem.
 - (a) A NaI vibrációs hullámcsomagjának nyomon követésére különböző hosszúságú, illetve egy- és többszínű impulzusokkal generáltam idő-késleltetett KER spektrumokat egy előre meghatározott időablakon belül. A próbaimpulzusok központi frekvenciáját úgy választottam meg, hogy az alap és gerjesztett elektronállapotokat rezonánsan csatolja a hullámcsomag teljes mozgási tartományán. Az egyszerűség kedvéért és a részletes elemzés érdekében először egy kvázi-harmonikus hullámcsomag mozgást vizsgáltam, majd egy explicit IR pumpaimpulzust alkalmaztam a dinamika beindításához, mely egy reálisabb, bonyolultabb hullámmozgást indukált. [3]

- (b) A vizsgált kvázi-harmonikus hullámdinamika esetén három különböző impulzushosszt ($\tau_p = 2 \text{ fs}$, $\tau_p = 10 \text{ fs}$, $\tau_p = 18 \text{ fs}$) alkalmaztam a molekula időbeli fejlődésének rekonstruálásához. A rezgő hullámcsomag legfontosabb jellemzői, mint például a periódusidő és az amplitúdó még a leghosszabb impulzussal is jól visszanyerhető, viszont ez nem lehetséges, mikor egyetlen rezonáns lézerimpulzust alkalmaztam. [3]
- (c) A részletesebb, kvantitatív elemzés érdekében összehasonlítom az időfüggő $\langle R \rangle$ és $\langle \Delta R \rangle$ várható értékeket a térmentes $|\Psi_1(R, t)|^2$ magssűrűség és az ennek megfelelő visszanyert $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ sűrűség segítségével. Vizsgálataimban arra jutottam, hogy a többszínű rezonáns próbaimpulzusok alkalmazása nagy előnyt jelent az egyetlen rezonáns impulzus alkalmazásával szemben a maghullámcsomag leképezésében. [3]
- (d) A rezgő molekula az impulzus hatása alatt egy vagy több oszcillációs ciklust is végrehajthat. Ennek eredményeként az azonos energiájú hullámcsomag-amplitúdók különböző időpontokban, rezonánsan gerjesztett állapotba kerülnek. E fragmentum-amplitúdók fáziskülönbsége miatt interferencia-mintázat figyelhető meg a KER spektrumban. Ennek a jelenségnek feltárása érdekében egy egyszerű analitikus modellt mutatok be. Eredményeim rámutatnak, hogy a modell 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 bemutatott minimális modell szemléletes magyarázatot ad az interferencia eredetére. [3]

- (e) A pumpalézer paramétereinek megfelelő megválasztásával lehetséges a potenciál dinamikus Stark-eltolódása által a hullámcsomag kimozdítása. A pumpaimpulzus indukálta nagy amplitúdójú légző mozgás a magkoordináta mentén minőségileg különbözik a korábban tárgyalt kvázi-harmonikus mozgástól. Vizsgálataim rámutattak, hogy a bemutatott leképezési eljárás egyértelműen többszínű impulzusok alkalmazása esetén működik a legjobban. Azonban, mikor az időben fejlődő maghullámcsomagban jelentős sajátállapot-interferenciák vannak, a nyomkövetési technika nem képes a sűrűség pontos részleteinek kimutatására, 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 lassan változó molekuláris mozgások esetén bizonyult a legpontosabbnak. [3]
2. Az előzőekben tárgyalt kötött állapotú vibrációs dinamika megfigyelésére kidolgozott eljárás alkalmazásának lehetőségét vizsgáltam 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 attoszekundomos

impulzusokat alkalmaztam.

- (a) D_2^+ esetén a hirtelen ionizációt követően keletkező ion egy összenyomott konfigurációból indul ki, a magsűrűség gyorsan relaxál a Franck-Condon pont körül, kvázi-harmonikus oszcillációt indítva el. Ultrarövid, rezonáns, időben késleltetett próbaimpulzusokat alkalmazok a hullámcsomag mozgásának nyomon követésére. A rekonstruált képpel a magsűrűség amplitúdója, periódusideje, valamint az interferenciamintázatok is szépen visszanyerhetők. Továbbá a referenciában megfigyelhető hullámcsomag újraegyesülés is észlelhető. Egyszerre egy darab rezonáns próbaimpulzus nem képes a magsűrűség dinamikájának minden részletét rekonstruálni. [1]
- (b) Az erős elektronikus aszimmetria miatt a HeH^+ nagy permanens dipólmomentummal rendelkezik, ami lehetővé teszi maghullámcsomagok létrehozását az alapállapotú potenciál torzításával. Egy rövid és intenzív impulzus alkalmazásával, melynek központi-frekvenciája rezonál a $\nu_0 - \nu_1$ rezgési átmenettel, az alapállapotú potenciálon oszcilláló mag-hullámcsomagmozgás jön létre. Az időben fejlődő magsűrűség fontos jellemzőit, mint például az amplitúdókat, a periódusidőt, valamint a felhasadást a leképezési eljárás képe tükrözi. Hosszabb pumpálás esetén, amikor a pumpa- és próbaimpulzusok jelentősen átfednek, hiányságok mutatkoznak a pontos sűrűségdinamika visszanyerésében. [1]
- (c) Nagyon erős lézérimpulzusok alkalmazása esetén a rotá-

ciós gerjesztések is szerepet játszhatnak. A rovibrációs dinamikát szimulálva azt találtam, hogy a leképező eljárás ugyanolyan pontossággal képes visszanyerni a referenciasűrűséget, amennyiben a rotációs gerjesztés mérsékelt. [1]

3. Végül egy analitikus impulzus tervezési protokollt mutatok be, mely alkalmas poláris kétatomos molekulák, esetemben a HeH^+ molekula ion, vibrációs dinamikájának szabályozására egy adott elektronállapoton belül. Az optimális impulzusformákat, melyek várhatóan előre meghatározott kvantumpályák mentén vezérlik a molekula átmeneteit, visszafejtéssel, vagyis a Schrödinger-egyenlet inverz megoldásával kaptam meg a releváns altérben.

- (a) Célom olyan optimális impulzusalakok létrehozása volt, melyek kompenzálják a relatív dinamikus Stark-eltolódást, és hatékonyan szabályozzák a populáció dinamikáját a molekula két tetszőleges állapota között. A kapott analitikus impulzust ezután teszteltem és alkalmaztam a HeH^+ molekulára, megoldva annak időfüggő Schrödinger-egyenletét. [2]

- (b) A bemutatott kontroll módszer érvényességi feltételei tekintetében, az eredményekből 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 sávszélessége elég keskeny legyen, mivel így elkerülhető a közel fekvő állapotokkal való átfedés, ezáltal az AE működőképes. Összehasonlítva a tárgyalt kétféle dinamikát, nevezetesen a sima átmenetek és a Rabi-oszcillációk kontrollját, megmutattam, hogy sokkal hosszabb impulzusokra van szükség ahhoz, hogy a kontroll eljárás megfelelően működjön abban az esetben, amikor a kívánt dinamika bonyolultabb. [2]

- (c) A bemutatott kontrollséma alkalmazhatóságának további tanulmányozása érdekében megvizsgáltam, hogy a visszafejtett $E(t)$ tér mennyire érzékeny paramétereinek tökéletlenségeire. Az Ω Rabi-frekvencia eltérése az optimális ($\delta_\Omega = 0$) értéktől kompenzálható a kontrollimpulzus megfelelő pozitív vagy negatív elhangolásával. Érdekes módon ez csak akkor érvényes, ha Ω kisebb, azaz $\delta_\Omega < 0$. Az $E(t)$ eltérése 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. [2]
- (d) Utolsó példaként bemutattam, hogy a kontroll sémát hogyan lehet alkalmazni a molekula vibrációs alapállapotból a magasan fekvő állapotokba történő gerjesztésére. Az alapállapot-potenciál anharmonicitása miatt a molekula egymást követő rezgési gerjesztéseikhez különböző fotonenergiák szükségesek. Ennek következtében egymással nem átfedő rezonáns lézerimpulzusok sorozatát alkalma-

zom, amelyek mindegyike különböző központi frekvenciával rendelkezik. A második szomszédos állapotok gyengébben csatoltak, mint az elsők, ezért a kétszeres lépésmérettel történő lépcsőzetes átmenet erősebb impulzusokat igényel. [2]



Nyilvántartási szám: DEENK/88/2024.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Biró László

Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola

MTMT azonosító: 10078430

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

1. **Biró, L.**, Csehi, A.: Attosecond Probing of Nuclear Vibrations in the D₂⁺ and HeH⁺ Molecular Ions.
J. Phys. Chem. A. 128 (5), 858-867, 2024. ISSN: 1089-5639.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.3c07031>
IF: 2.9 (2022)
2. **Biró, L.**, Csehi, A.: Coherent control of the vibrational dynamics of aligned heteronuclear diatomic molecules.
Phys. Rev. A. 106 (4), 043113, 2022. ISSN: 1050-2947.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.106.043113>
IF: 2.9
3. **Biró, L.**, Csehi, A.: Tracing the vibrational dynamics of sodium iodide via the spectrum of emitted photofragments.
Phys. Chem. Chem. Phys. 24 (21), 13234-13244, 2022. ISSN: 1463-9076.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/D2CP00901C>
IF: 3.3

További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (1)

4. **Biró, L.**, Csehi, A.: Time-dependent state populations with and without the rotating wave approximation: a model-based study.
J. Mod. Opt. 66 (2), 119-129, 2018. ISSN: 0950-0340.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/09500340.2018.1512673>
IF: 1.657





Magyar nyelvű konferencia közlemények (1)

5. **Biró, L.**, Csehi, A.: A nátrium-jodid molekula fotogerjesztésének szabályozása terahertzes pulzusokkal.

In: Kvantumelektronika 2021: IX. Szimpózium a hazai kvantumelektronikai kutatások eredményeiről. Szerk.: Földi Péter, Magashegyi István, Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar Informatikai Intézet, Szeged, 21-26, 2020. ISBN: 9789633067758

A közlő folyóiratok összesített impact faktora: 10,757

**A közlő folyóiratok összesített impact faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre):
9,1**

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2024.03.18.



Short thesis for the degree of doctor of philosophy (PhD)

**Controlling and monitoring the vibrational
dynamics of diatomic molecules with ultrashort
laser pulses**

by László Biró

Supervisor: Dr. András Csehi



UNIVERSITY OF DEBRECEN

Doctoral School of Physics

Debrecen, 2024

Introduction

The study of molecules using lasers is a cornerstone of modern scientific research, providing insight into the complex properties and behaviour of molecules at the most fundamental level. The development of laser technology has revolutionised many fields, from chemistry and physics to biology and materials science. The application of lasers offers the possibility to investigate, understand and manipulate molecules with unprecedented accuracy and precision. The wavelength, intensity and polarisation of laser pulses can be precisely tuned, allowing them to selectively target specific electron or ro-vibrational transitions within molecules, opening the way to excellent insights into the structure, dynamics and reactivity of molecules.

To monitor and control chemical reactions in molecules with ultrashort laser pulses, femtosecond and attosecond time resolution is necessary. The rapid development of laser technologies applying ultrafast pulses has made it possible to develop different time-resolved techniques for the observation^{1,2,3} and manipulation^{4,5,6} of molecular motion.

For real-time observation of nuclear dynamical processes at both

¹J. Xu, C.I. Baga, P. Agostini, L.F. DiMauro, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 49, 112001 (2016).

²G. Rasskazov, M. Nairat, I. Magoulas, V.V. Lozovoy, P. Piecuch, M. Dantus, *Chem. Phys. Lett.* 683, 121 (2017).

³T. Bredtmann, S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* 84, 021401(R) (2011).

⁴F. Krausz, M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* 81, 163 (2009).

⁵M. Shapiro and P. Brumer, *Principles of Quantum Control of Molecular Processes* (Wiley, New York, 2003).

⁶N.V. Vitanov, T. Halfmann, B.W. Shore, K. Bergmann, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52, 763 (2001).

dissociative and bound potential energy surfaces, femtosecond pump-probe spectroscopy has proven to be a pioneering technique ⁷. One of the greatest successes in the application of the technique has been the observation of covalent-ion transitions in alkali-halides ⁸, first of all in sodium iodide (NaI). To illustrate the dynamic reconstruction of the wave packet, simple molecules such as helium hydride (HeH⁺) and its isotopes have usually been studied after ionization of the neutral system ⁹. Another widely investigated system is the deuterium molecular ion (D₂⁺), whose dissociation in strong laser fields has been found to be significantly modified by quantum interference effects of nuclear wave packets on the reconstructed images ¹⁰.

In the last three decades, the control of molecular processes by coherent light pulses has attracted much interest ^{11,12}. The ultimate goal of the procedures developed for this purpose is to design specific laser pulses to bring the system under study into the desired electronic, vibrational and rotational states, and thereby manipulate the outcome of chemical reactions. One group of techniques is so-called reverse engineering, in which an objective function is predefined to control the time evolution of the population (and/or phase) of the controlled state and then the Schrödinger equation for the electric

⁷M. Dantus, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 87, 2395 (1987).

⁸T.S. Rose, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* 88, 6672 (1988).

⁹Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C.D. Schröter, R. Moshammer, J. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.* 97, 193001 (2006).

¹⁰G.J. Halász, L.S. Cederbaum, Á. Vibók, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 348 (2015).

¹¹R. Kosloff, A.D. Hammerich, D.J. Tannor, *Phys. Rev. Lett.* 69, 2172 (1992).

¹²M. Shapiro and P. Brumer, *Principles of Quantum Control of Molecular Processes* (Wiley, New York, 2003).

field is solved inversely¹³.

Objectives

My PhD research was focused on the study of the possibilities to monitor and control vibrational nuclear dynamics in diatomic molecules using ultrashort laser pulses by quantum dynamics simulations.

In the monitoring procedure for reconstructing the nuclear density, the solution of the time-dependent Schrödinger equation is obtained by the widely applied multi-configuration time-dependent Hartree (MCTDH)¹⁴ algorithm. In the process of my simulations, I optimized parameters of the pulse (pulse length, intensity, central frequency) and pulse series used with the aim of comparing the dynamics quantities and investigating the limits of the reconstruction in addition to an accurate reconstruction. In controlling the vibrational dynamics of the nuclei, my goal was to determine pulse shapes that produce a predefined vibrational transition within a bound electron state based on the inverse solution of the Schrödinger equation.

At the beginning of my research, my goal was to develop an imaging technique to reconstruct the bound-electron dynamics based on the kinetic energy release (KER) distribution of the dissociating fragments. Using a series of femtosecond pulses or a series of pulses, I wanted to study the limits of the applicability of the technique and

¹³S. Zou, Q. Ren, G.G. Balint-Kurti, F.R. Manby, *Phys. Rev. Lett.* 96, 243003 (2006).

¹⁴H.-D. Meyer, U. Manthe, L.S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* 165, 73 (1990).

to investigate the interference phenomena that occur when these limits are violated using a simple model.

Then, I aimed to apply the previously mentioned imaging technique to deuterium and helium hydride molecular ions. In order to observe the dynamics of systems much smaller than the sodium iodide molecule, shorter attosecond pulses were used, which allowed the mapping of specific patterns in the nuclear wave packet.

Finally, I aimed to develop an analytical pulse design method based on the inverse solution of the Schrödinger equation to control the transitions between vibrational states. Also in this case, I wanted to examine in detail the limitations of the applicability of the method in the perspective of the used adiabatic elimination (AE) and rotating wave approximation (RWA), and to show how the vibrational ladder climbing (VLC)¹⁵ can be achieved using this technique.

¹⁵S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* 65, 2355 (1990).

Methods of investigation

In developing the said imaging technique, I solved the time-dependent Schrödinger equation in numerical simulations using the efficient and widely used MCTDH algorithm. The Hamiltonian of the studied diatomic molecules in dipole approximation, in the ground and first excited electron state space, was generally given as:

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

where the first matrix contains the kinetic terms, the second matrix contains the potentials (and in the case of NaI the nonadiabatic coupling term), and the third and final matrix contains the dipole interaction of the molecule with the external field. Simulating the photodissociation dynamics of the molecules at different fixed time delays, I use the resulting $P_{KER}[E, \Delta t]$ KER spectra to reconstruct the ground state nuclear density $|\Psi_1(R, t)|^2$ as follows:

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

For my method to control the vibrational dynamics, I have verified the analytical pulse shape derived from the inverse solution of the Schrödinger equation by two numerical methods: i) propagation of time-dependent evolution coefficients of the field-free eigenstates, ii) direct propagation of the nuclear wave packet on a grid. During my research, I wrote my own simulation programs and scripts for

the MCTDH software package.

New scientific results

1. I present a method for monitoring the nuclear dynamics of molecules, which can be used to observe the bound electron density of a nuclear wave packet based on the energy distribution of dissociating fragments. The application of the method is demonstrated through the example of the widely studied NaI molecule. I describe the light-matter interaction in a semi-classical way, considering the external electric field as the sum of an infrared (IR) pump pulse and a time-delayed ultraviolet (UV) probe pulse.
 - (a) To monitor the vibrational wave packet of NaI, I generated time-delayed KER spectra with pulses of different lengths, single and multicolour, within a predefined time window. The central frequency of the probe pulses was chosen to resonantly couple the ground and excited electron states over the full range of motion of the wave packet. For simplicity and detailed analysis, I first tested a quasi-harmonic wave packet motion and then used an explicit IR pump pulse to trigger the dynamics, which induced a more realistic, complex wave motion. [3]
 - (b) For the quasi-harmonic wave dynamics studied, I used three different pulse lengths ($\tau_p = 2 \text{ fs}$, $\tau_p = 10 \text{ fs}$, $\tau_p = 18 \text{ fs}$) to reconstruct the time evolution of the molecule. The most important features of the vibrating wave pac-

ket, such as period and amplitude, can be recovered well even with the longest pulse, but this is not possible when using a single resonant laser pulse. [3]

- (c) For a more detailed, quantitative analysis, I compare the time-dependent $\langle R \rangle$ and $\langle \Delta R \rangle$ expectation values using the field-free $|\Psi_1(R, t)|^2$ nuclear density and the corresponding recovered $|\Phi(R, \Delta t)|^2$ density. In my investigations, I conclude that the use of multicolor resonant probe pulses has a great advantage over the use of single resonant pulses in mapping the nuclear wave packet. [3]
- (d) The vibrating molecule can complete one or more oscillation cycles under the effect of the pulse. As a result, wave packet amplitudes of the same energy are resonantly excited at different times. Due to the phase difference of these fragment amplitudes, an interference pattern is observed in the KER spectrum. To explore this phenomenon, a simple analytical model is presented. My results show that the model is able to predict with good accuracy the pulse length range where the interference pattern starts to form in the spectrum ($20 \text{ fs} < \tau_p < 30 \text{ fs}$). Despite being a very simple approximation to the molecular process studied, the minimal model presented provides a clear explanation of the origin of the interference. [3]
- (e) By choosing the right parameters for the pump laser, it is possible to shift the wave packet out of the potential by a dynamic Stark shift. The pump pulse-induced high-amplitude breathing motion along the internuclear

distance is qualitatively different from the quasi-harmonic motion discussed earlier. My investigations have shown that the mapping procedure presented here clearly works best for multicolor pulses. However, when there are significant eigenstate interferences in the time-evolving nuclear wave packet, the tracking technique is not able to detect and recover the exact details of the density. In this case, a qualitative mapping of the overall picture is possible, while the most important expectation values can be recovered with reasonable accuracy. Direct mapping of the KER spectra of dissociating fragments back to the nuclear density has been shown to be most accurate for slowly changing molecular motions. [3]

2. I have investigated the possibility of applying the previously discussed method for observing bound-state vibrational dynamics to the case of D_2^+ and HeH^+ molecules. Both deuterium and helium hydride molecular ions have significantly smaller nuclei than sodium iodide, hence attosecond pulses were used to map the faster nuclear motions.
 - (a) In the case of D_2^+ , the ion produced after a sudden ionization starts from a compressed configuration, the nuclear density relaxes rapidly around the Franck-Condon point, initiating a quasi-harmonic oscillation. I use ultrashort, resonant, time-delayed probe pulses to track the motion of the wave packet. With the reconstructed image, the amplitude and the periodic time of the nuclear density as well as the interference patterns can be recovered nicely.

Furthermore, the wave packet reassembly observed in the reference is also detected. A single resonant probe pulse cannot reconstruct all the details of the core density dynamics. [1]

(b) Due to the strong electronic asymmetry, HeH^+ has a large permanent dipole moment, which allows the creation of core wave packets by distorting the ground state potential. By applying a short and intense pulse with a centre-frequency resonating with the $\nu_0 - \nu_1$ vibrational transition, a nuclear wave-packet motion oscillating at the ground state potential is generated. The important features of the time evolving nuclear density, such as amplitudes, periodic time, and splitting, are reflected in the image of the mapping process. For longer pumping times, when the pumping and probe pulses overlap significantly, there are gaps in the recovery of accurate density dynamics. [1]

(c) Rotational excitations can also play a role when very strong laser pulses are used. By simulating the rovibrational dynamics, I found that the mapping procedure can recover the reference density with the same accuracy if the rotational excitation is moderate. [1]

3. Finally, I present an analytical pulse design protocol to control the vibrational dynamics of polar diatomic molecules, in my case the HeH^+ molecule ion, within a given electron state. The optimal pulse shapes, which are expected to control the transitions of the molecule along predetermined quantum paths,

are obtained by reverse engineering, i.e., by inverse solution of the Schrödinger equation in the relevant subspace.

- (a) My purpose was to create pulse shapes that compensate for the relative dynamic Stark shift and effectively control the population dynamics between two arbitrary states of the molecule. The resulting analytical pulse was then tested and applied to the HeH^+ molecule, solving its time-dependent Schrödinger equation. [2]
- (b) With respect to the validity conditions of the control method presented, the results show that the AE condition is more stringent than the RWA condition for the engineered laser pulse. In other words, merely satisfying the RWA does not guarantee the correct performance of the control scheme when applied to a real multi-state system. It is important that the bandwidth of the pulse is narrow enough to avoid overlapping with nearby states, thus making the AE work. By comparing the two types of dynamics discussed, namely the control of smooth transitions and Rabi oscillations, I have shown that much longer pulses are required for the control procedure to work properly in cases where the desired dynamics are more complex. [2]
- (c) To further study the applicability of the control scheme presented here, I investigated the sensitivity of the constructed $E(t)$ field to imperfections in its parameters. The offset of the Ω Rabi frequency from the optimal ($\delta_\Omega = 0$) value can be compensated by an appropriate

positive or negative tuning of the control pulse. Interestingly, this is only valid if Ω is smaller, i.e. $\delta_\Omega < 0$. The deviation of $E(t)$ from the (optimal) exact resonance frequency in either the positive or negative direction can compensate for the unfavourable underestimation of Ω , and as a result the molecule will still be in the desired final state. [2]

- (d) As a final example, I have shown how the control scheme can be used to excite a molecule from a vibrational ground state to a high lying state. Due to the anharmonicity of the ground state potential, different photon energies are required for successive vibrational excitations of the molecule. As a result, I use a series of non-overlapping resonant laser pulses, each with a different central frequency. The second neighbouring states are more weakly coupled than the first, so the staggered transition with twice the step size requires stronger pulses. [2]



Registry number: DEENK/88/2024.PL
Subject: PhD Publication List

Candidate: László Biró
Doctoral School: Doctoral School of Physics
MTMT ID: 10078430

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in international journals (3)

1. **Biró, L.**, Csehi, A.: Attosecond Probing of Nuclear Vibrations in the D2+ and HeH+ Molecular Ions.
J. Phys. Chem. A. 128 (5), 858-867, 2024. ISSN: 1089-5639.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.3c07031>
IF: 2.9 (2022)
2. **Biró, L.**, Csehi, A.: Coherent control of the vibrational dynamics of aligned heteronuclear diatomic molecules.
Phys. Rev. A. 106 (4), 043113, 2022. ISSN: 1050-2947.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.106.043113>
IF: 2.9
3. **Biró, L.**, Csehi, A.: Tracing the vibrational dynamics of sodium iodide via the spectrum of emitted photofragments.
Phys. Chem. Chem. Phys. 24 (21), 13234-13244, 2022. ISSN: 1463-9076.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/D2CP00901C>
IF: 3.3

List of other publications

Foreign language scientific articles in international journals (1)

4. **Biró, L.**, Csehi, A.: Time-dependent state populations with and without the rotating wave approximation: a model-based study.
J. Mod. Opt. 66 (2), 119-129, 2018. ISSN: 0950-0340.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/09500340.2018.1512673>
IF: 1.657





Hungarian conference proceedings (1)

5. **Biró, L.**, Csehi, A.: A nátrium-jodid molekula fotogerjesztésének szabályozása terahertzes pulzusokkal.

In: Kvantumelektronika 2021: IX. Szimpózium a hazai kvantumelektronikai kutatások eredményeiről. Szerk.: Földi Péter, Magashegyi István, Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar Informatikai Intézet, Szeged, 21-26, 2020. ISBN: 9789633067758

Total IF of journals (all publications): 10,757

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 9,1

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

18 March, 2024

