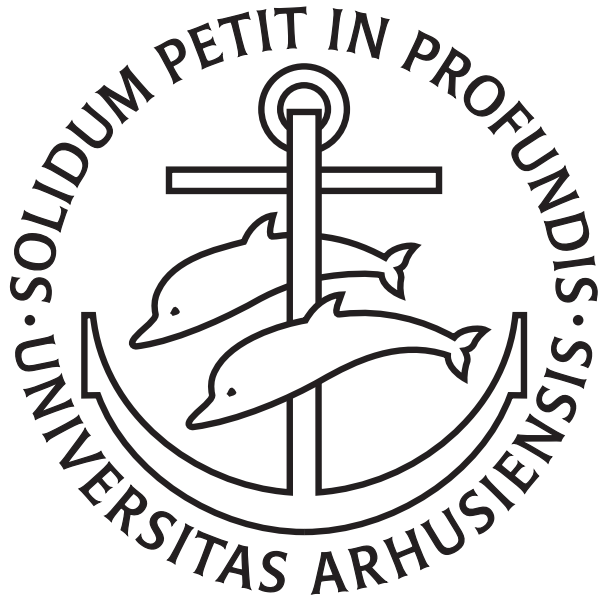


HØJ HARMONISK  
GENERERING FRA  
MOLEKYLER



BACHELORPROJEKT I FYSIK  
CHRISTIAN BRUUN MADSEN — 20020175

VEJLEDER: LARS BOJER MADSEN  
31. JULI 2005

INSTITUT FOR FYSIK OG ASTRONOMI  
AARHUS UNIVERSITET



# Indhold

<b>1</b>	<b>Introduktion</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>En model for høj harmonisk generering fra diatomare molekyler</b>	<b>3</b>
2.1	Laserfeltet . . . . .	3
2.2	Schrödingerligningen og length gauge . . . . .	4
2.3	Den feltfri grundtilstand . . . . .	5
2.4	Vekselvirkning mellem molekyle og felt . . . . .	6
2.5	Volkovbølgen . . . . .	7
2.6	Den feltklædte tilstand . . . . .	7
2.7	Omskrivning af dipolmomentet . . . . .	9
2.8	Den $N$ 'te harmoniske . . . . .	10
2.9	Kuchievs faktoriseringsteknik - Skridt 1 . . . . .	11
2.10	Kuchievs faktoriseringsteknik - Skridt 2 . . . . .	12
2.11	Simplificering af udtrykket for generering af den $N$ 'te harmoniske . . . . .	15
2.11.1	Integration ved hjælp af saddelpunktsmetoden . . . . .	15
2.11.2	Omskrivning af udtrykket for generering af den $N$ 'te harmoniske . . . . .	17
2.12	Det harmoniske signal fra et roteret molekyle . . . . .	18
2.13	Afsluttende bemærkninger om valget af length gauge . . . . .	19
<b>3</b>	<b>HHG spektre for homonukleare diatomare molekyler</b>	<b>21</b>
3.1	Om beregningerne af HHG spektre . . . . .	21
3.2	Resultater uden kernebevægelse . . . . .	22
3.2.1	Resultater for $H_2^+$ -molekylet . . . . .	22
3.2.2	Resultater for $N_2$ -molekylet . . . . .	24
3.2.3	Resultater for $D_2$ -molekylet . . . . .	25
3.2.4	Resultater for $O_2$ -molekylet . . . . .	25
3.3	Inkludering af kernebevægelse . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Afslutning</b>	<b>29</b>
<b>A</b>	<b>Den asymptotiske molekulære bølgefunktion</b>	<b>31</b>
A.1	Fouriertransformationen af den asymptotiske bølgefunktion . . . . .	31
A.2	Eksplicit repræsentation af Gauss' hypergeometriske funktion . . . . .	32
A.3	Den asymptotiske bølgefunktion nær singularitetspunkter . . . . .	34
	<b>Litteratur</b>	<b>37</b>



# KAPITEL 1

## Introduktion

*Høj harmonisk generering* (HHG) er en proces, der kan foregå, når et molekyle vekselvirker med et stærkt laserfelt. Den består effektivt af en vekselvirkning mellem molekylet og laserfeltet med resultatet, at der produceres stråling med frekvenser, som er højereordens multipla af laserens frekvens. Man kan kvalitativt tænke på processen på den måde, at en elektron i molekylet først exciteres ved at absorbere et antal fotoner fra laseren og efterlader en molekylær ion. Den ubundne elektron bevæger sig efterfølgende på en måde, der er bestemt af laserens elektriske felt, og i sidste ende kan elektronen tvinges tilbage til rekombination med restionen. I rekombinationsskridtet er det muligt for elektronen at absorbere yderligere fotoner, men når elektronen falder tilbage til sin begyndelsestilstand i molekylet, bliver én foton udsendt med en energi lig den hørende til det samlede antal absorberede fotoner.

Interessen for HHG fra molekyler er vokset stærkt i de senere år. Den er udsprunget af forskning i samme proces fra atomer, hvor man har gjort store fremskridt med at udnytte processen til at danne kohærente lyspulser af varighed på attosekundskaalen og med bølgelængder svarende til ekstremt ultraviolet eller blød røntgenstråling [1, 2, 3]. Molekyler er mere komplekse end atomer, og af denne grund kan man forestille sig, at der med molekyler kan opnås en bedre kontrol af HHG, end det er muligt med atomer. Dermed vil man også få bedre kontrol med lyspulsen. Lyskilder af den omtalte art er et nødvendigt redskab for at studere elektroniske overgange inde i et molekyle med rumlig og tidslig opløsning [4, 5]. I nyere forslag til, hvorledes den øjeblikkelige struktur og dynamikken af et molekyle kan afdækkes, er det molekyle, som skal studeres, også det, der er kilden til HHG [6, 7, 8].

For at udnytte molekylernes kompleksitet er det vigtigt at opnå en detaljeret forståelse af genereringen af harmoniske fra molekyler. Særligt hvorledes HHG afhænger af molekylernes orientering i forhold til laserfeltet. Teoretiske studier har indtil nu mest omhandlet  $H_2$  og  $H_2^+$  [9], som er de simpleste tilfælde. Denne rapport er afslutningen på mit bachelorprojekt og præsenterer en model til beregning af det harmoniske signal fra et enkelt homonukleært diatomart molekyle af arbitrær orientering med hensyn til et monokromatisk lineært polariseret laserfelt. Modellen er ikke begrænset til de to nævnte molekyler.



## KAPITEL 2

# En model for høj harmonisk generering fra diatomare molekyler

### 2.1 Laserfeltet

HHG forekommer, når et molekyle vekselvirker med et stærkt laserfelt. I denne opgave vil der blive fokuseret på monokromatiske laserfelter, som kan beskrives ved vektorpotentialet [10, 11]

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \theta_0), \quad (2.1)$$

hvor  $\mathbf{A}_0$  er amplituden, som er parallel med laserfeltets polarisation  $\boldsymbol{\epsilon}$ , og  $\mathbf{k}$  er bølgevektoren, der angiver laserfeltets udbredelsesretning.  $\omega$  er laserens vinkelfrekvens. Idet  $c$  betegner lyshastigheden gælder dispersionsrelationen  $\omega = kc$ . Endelig er  $\theta_0$  laserens fase, som i denne rapport sættes til nul.

Magnetfeltet,  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ , for laseren er givet ud fra vektorpotentialet ved

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (2.2)$$

Udover vektorpotentialet behøves et skalarpotential for at beskrive det elektriske felt  $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ , men ved valg af Coulombgauge ( $\nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{0}$ ) falder dette bort og

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (2.3)$$

Relationerne ovenfor kan simplificeres yderligere i de tilfælde, der betragtes i projektet: Udstrækningen af de diatomare molekyler er typisk begrænset til et område med en radius på  $r = 1 \text{ nm}$ , mens en lasers bølgelængde er af størrelsesorden  $100 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$ , så  $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \leq kr = (2\pi/\lambda)r \ll 1$ . Derfor ses dipolapproximationen at gælde  $\mathbf{A}(t) \simeq \mathbf{A}_0 \cos(\omega t)$ . Da vektorpotentialet i denne approximation kun afhænger af tiden, så forsvinder magnetfeltet ifølge (2.2), og (2.3) viser, at det elektriske felt kun afhænger af tiden. Kvalitativt udtrykker dipolapproximationen, at molekylerne er så små, at det elektriske felt ikke har mulighed for at ændre sig betragteligt over molekylets dimensioner og derfor kan antages konstant i rummet. Alt i alt haves

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_0 \cos(\omega t), \quad \mathbf{B} = \mathbf{0}, \quad \mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_0 \sin(\omega t). \quad (2.4)$$

Amplituderne af vektorfeltet og det elektriske felt er relaterede ved ligningen  $\mathbf{F}_0 = \omega \mathbf{A}_0$ .

I denne rapport vil laserfeltets styrke blive karakteriseret ved intensiteten, som for feltet givet ved (2.4) er  $I = (1/2)c\epsilon_0 F_0^2$ .

## 2.2 Schrödingerligningen og length gauge

For at modellere det fysiske system, hvor molekylet vekselvirker med laserfeltet, er første skridt at opskrive den korrekte Schrödingerligning. Opgaven er at finde en passende Hamiltonoperator, som dels beskriver molekylet med kernen og elektronerne, og som dels redegør for molekylets vekselvirkning med laserfeltet.

I forbindelse med laser-mokyle vekselvirkning kan Hamiltonoperatoren opskrives på flere forskellige måder. I [12] omtales formerne *length gauge*, *velocity gauge* samt *Henneberger frame*. Bølgefunktionerne knyttet til hver af Hamiltonoperatorerne siges at være i length gauge, velocity gauge eller *acceleration gauge*. Ved eksakt beregning betyder det ikke noget, hvilken form der tages udgangspunkt i. I dette projekt vil der dog anvendes approksimationer, og det vil føre til at denne ækvivalens mellem forskellige former forsvinder. Det viser sig at være en fordel at arbejde i length gauge af årsager, der vil blive diskuteret i et senere afsnit.

Der anvendes atomare enheder i resten af denne rapport med mindre andet angives. Det vil sige generelt sættes  $\hbar = m_e = e = a_0 = 1$ , hvor  $\hbar$  er Plancks konstant over  $2\pi$ ,  $m_e$  er elektronmassen,  $e$  er elementarladningen og  $a_0$  er Bohrradius. Schrödingerligningen for et diatomart molekyle med  $n$  elektroner og kerner med masser  $M_A$  og  $M_B$  samt ladninger  $Z_A$  og  $Z_B$  er på formen

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} - H_0 - V_F \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, t) = 0, \quad (2.5)$$

hvor  $\mathbf{r}_i$  er koordinaten til den  $i$ 'te elektron, og  $\mathbf{R}_j$  er koordinaten til kerne  $j$ . Her repræsenterer

$$\begin{aligned} H_0 = & - \frac{1}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 - \frac{1}{2M_B} \nabla_{\mathbf{R}_B}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \\ & - \sum_{i=1}^n \left[ \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{Z_B}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|} \right] + \sum_{i < j=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.6)$$

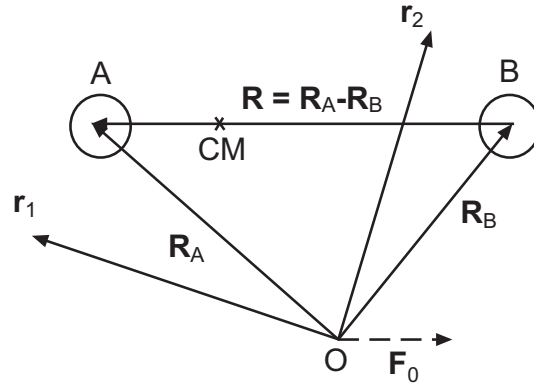
den tidsuafhængige Hamiltonoperator i laserfeltets fravær. De første  $n + 2$  led giver den kinetiske energi af kernerne og elektronerne. De næste  $2n$  led er Coulombtiltrækningen mellem en kerne og en elektron, mens resten af leddene beskriver Coulombfrastødning mellem elektronerne og mellem kernerne. I length gauge er molekylets vekselvirkning med laserfeltet repræsenteret som

$$V_F = \mathbf{F}(t) \cdot \left[ -Z_A \mathbf{R}_A - Z_B \mathbf{R}_B + \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \right]. \quad (2.7)$$

Situationen er illustreret på figur 2.1.

Situationen ovenfor kan reduceres, da det er muligt at opdele molekylets bevægelse i to separate klasser. Den ene består i flytning, det vil sige translation og





Figur 2.1: De forskellige koordinater for et diatomart molekyle i et arbitrært referencekoordinatsystem. CM betegner centre-of-mass, så på figuren er kerne A tungere end kerne B.

rotation, af molekylet. Den anden er den interne bevægelse i molekylet. Kun den sidste type bevægelse vil være af interesse i det følgende. Derfor modificeres udtrykkene for den tidsfri Hamiltonoperator,  $H_0$ , og for laservekselvirkningen,  $V_F$ . Det er en standardprocedure, at opnå en opskrivning af Hamiltonoperatoren, som beskriver molekylets interne bevægelse, der består af den relative bevægelse af de to kerner og bevægelsen af elektronerne relativt til centre-of-mass af systemet [13]. For et homonukleart diatomart molekyle er masserne og ladningerne af de to kerner ens, det vil sige  $Z = Z_A = Z_B$  og  $M = M_A = M_B$ . Med approksimationen  $1/M \simeq 0$ , hvor kernerne antages uendeligt tunge sammenlignet med elektronerne, haves

$$H_0 = - \frac{1}{M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^n \left[ \frac{Z}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}/2|} + \frac{Z}{|\mathbf{r}_i + \mathbf{R}/2|} \right] + \sum_{i < j=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{Z^2}{R}, \quad (2.8)$$

hvor  $\mathbf{r}_i$  er koordinaten til den  $i$ 'te elektron i forhold til centre-of-mass, og  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$  angiver den relative position af de to kerner. Endelig er der kun bidrag til vekselvirkningen med laserfeltet fra elektronerne

$$V_F = \mathbf{F}(t) \cdot \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i, \quad (2.9)$$

når kernerne har samme ladning og masse.

## 2.3 Den feltfri grundtilstand

For at nå frem til en løsning af Schrödingerligningen beskrevet i det foregående afsnit er det nyttigt først at diskutere løsningen, som fås, når vekselvirkningen  $V_F$  med laserfeltet helt ignoreres i (2.5).

I Born-Oppenheimer approksimationen er en feltfri tilstand et produkt af elektroniske og rovibrationelle tilstande [14].

Hvis molekylet er af en sådan art, at elektron-elektron korrelationer kan negligeres,\* så befolker hver elektron en orbital  $\phi_j(\mathbf{r}_i)$ , der kan findes ud fra Hartree-Fock beregninger.

Man får så den korrekte elektroniske antisymmetriske bølgefunktion, som beskriver de  $n$  elektroner i molekylet, ved at danne en Slaterdeterminant bestående af ortogonale enkelt-elektron orbitaler. Den elektroniske bølgefunktion evalueres med kernerne holdt i ligevægtsafstanden  $R_0$ .

For de rovibrationelle tilstande kan de rotationelle frihedsgrader negligeres, fordi den rotationelle periode af molekylerne er meget længere end alle andre tidsskalaer i den betragtede situation. Kernebevægelsen er altså beskrevet ved en vibrationel bølgefunktion  $\chi_{\nu_i}(R)$ , hvor den vibrationelle tilstand er karakteriseret ved et kvantetal  $\nu_i$ .

Grundtilstanden for (2.5), når  $V_F = 0$ , den *feltfri grundtilstand*, er

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1; R_0) & \phi_2(\mathbf{r}_1; R_0) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_1; R_0) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2; R_0) & \phi_2(\mathbf{r}_2; R_0) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_2; R_0) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n; R_0) & \phi_2(\mathbf{r}_n; R_0) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_n; R_0) \end{vmatrix} \chi_{\nu_0}(R) e^{-iE_0 t}. \quad (2.10)$$

Her er den totale energi af grundtilstanden,  $E_0$ , en sum af bidraget fra elektronbevægelsen og bidraget fra kernebevægelsen. Hvis  $E_0^e(R_0)$  er den elektroniske egenenergi ved ligevægtsafstand  $R_0$  mellem kernerne, og  $E_{\nu_0}$  er den vibrationelle egenenergi af kernehamiltonoperatoren, er  $E_0 = E_0^e(R_0) + E_{\nu_0}$ .

## 2.4 Vekselvirkning mellem molekyle og felt

Dette afsnit behandler vekselvirkningen mellem molekylet og laserfeltet. Formålet med at indføre approksimationen med elektronorbitalerne ovenfor er, at det så er den enkelte elektron, som vekselvirker med laserfeltet, og det langt mere komplekse mange-elektron-problem undgås. I *enkelt-aktiv-elektron modellen* betragtes kun vekselvirkning med laserfeltet for den løsest bundne elektron, som er elektronen i den *højst okkuperede molekylære orbital* (HOMO'en). HOMO-elektronen bliver exciteret til kontinuet og efterlader en molekylær ion. For den aktive elektron negligeres vekselvirkning med den molekylære ion i stil med [15, 16, 17]. Den resterende molekylære ion vekselvirker ikke med laserfeltet. Under disse antagelser er en god approksimation for Schrödingerligningen

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} - H_0 - V_F \right] \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}} \simeq 0, \quad (2.11)$$

hvor bølgefunktionen er givet ved

$$\Psi_{\nu_i, \mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1; R_0) & \phi_2(\mathbf{r}_1; R_0) & \dots & \phi_{n-1}(\mathbf{r}_1; R_0) & \phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_1, t) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2; R_0) & \phi_2(\mathbf{r}_2; R_0) & \dots & \phi_{n-1}(\mathbf{r}_2; R_0) & \phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_2, t) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n; R_0) & \phi_2(\mathbf{r}_n; R_0) & \dots & \phi_{n-1}(\mathbf{r}_n; R_0) & \phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_n, t) \end{vmatrix} \chi_{\nu_i}^+(R) e^{-iE^+ t}. \quad (2.12)$$

---

\* Dette er en rimelig antagelse for molekyler såsom  $H_2$ ,  $N_2$  og  $O_2$ , hvorimod elektron-elektron korrelationen er vigtig for  $F_2$  [15, 16].

Her er  $\Phi_{\mathbf{q}}$  tilstanden, som beskriver elektronen, der kun vekselvirker med laserfeltet, og  $E^+ = E^{e,+}(R_0) + E_{\nu_i}^+$  er den totale energi af restionen. Som for molekylet i den feltfri grundtilstand er energien inddelt i et bidrag  $E^{e,+}(R_0)$  fra elektronbevægelsen og et bidrag  $E_{\nu_i}^+$  fra kernebevægelsen.

## 2.5 Volkovbølgen

I length gauge er den passende Schrödingerligning for en ubunden elektron, som vekselvirker med et laserfelt, givet ved

$$\left[ i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2} \nabla^2 - \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(t) \right] \Phi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.13)$$

En løsning til (2.13) er *Volkovbølgefunktionen*

$$\Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp \left\{ i \left[ (\mathbf{q} + \mathbf{A}(t)) \cdot \mathbf{r} - \int_0^t dt' \left( \frac{q^2}{2} + \mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(t') + \frac{A(t')^2}{2} \right) \right] \right\}, \quad (2.14)$$

hvilket let verificeres ved at gøre prøve. Volkovbølgen i length gauge skrives nogle gange på en lidt anden måde, som vil blive brugt i denne rapport. Første skridt for at nå til denne form er at udføre integralet i (2.14)

$$- \int_0^t dt' \left( \frac{q^2}{2} + \mathbf{q} \cdot \mathbf{A}(t') + \frac{A(t')^2}{2} \right) = -\frac{q^2}{2}t - \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}_0}{\omega} \sin(\omega t) - \frac{A_0^2}{4}t - \frac{A_0^2}{8\omega} \sin(2\omega t). \quad (2.15)$$

Dernæst indføres det ponderomotive potential,  $U_p$ , som er den tidsmidlede kinetiske energi af en elektron, der oscillerer i laserfeltet beskrevet af vektorpotentialet  $\mathbf{A}(t)$ . Da vektorpotentialet er kendt, kan tidsmidlingen gennemføres og giver  $U_p = A_0^2/4$ . En sådan elektron oscillerer parallelt med det elektriske felt og har amplituden  $|\alpha_0| = |\mathbf{A}_0|/\omega$ . Ved at indsætte disse størrelser i (2.15) kan resultatet bruges i (2.14), og Volkovbølgen i length gauge bliver

$$\Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp \left\{ i \left[ (\mathbf{q} + \mathbf{A}(t)) \cdot \mathbf{r} - \mathbf{q} \cdot \alpha_0 \sin(\omega t) - \frac{U_p}{2\omega} \sin(2\omega t) - \left( \frac{q^2}{2} + U_p \right) t \right] \right\}. \quad (2.16)$$

I dette udtryk genkendes  $\exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - q^2 t/2)]$  fra den plane bølgebevægelse af en elektron med impuls  $\mathbf{q}$ . Udtrykket er modificeret med bidrag, som kommer ind, når den fri elektronbevægelse kombineres med en elektronoscillation på grund af feltets tilstedeværelse.

## 2.6 Den feltklædte tilstand

I dette projekt er det væsentligt, at ionisationsraten af molekylet, som giver anledning til HHG, er negligibel. Det lægger bånd på, hvor høj intensiteten af laseren kan være.

Under disse forhold er sandsynligheden for, at den molekylære tilstand (2.12) forekommer, meget lille, og løsningen til (2.5) kan ekspanderes som

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, R, t) &= \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, R, t) \\ &+ \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \phi(\nu_i, \mathbf{q}, t) \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, R, t). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Altså anvendes koefficienten 1 for  $\Phi_0$ , fordi den eneste befolkede tilstand i praksis er grundtilstanden.

For at bestemme koefficienterne  $\phi(\nu_i, \mathbf{q}, t)$  kan ekspansionen (2.17) indsættes i Schrödingerligningen (2.5). Med henblik på dette foretages først omregninger af de enkelte led

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E_0 \Phi_0 + i \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \dot{\phi}(\nu_i, \mathbf{q}, t) \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}} + \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \phi(\nu_i, \mathbf{q}, t) \left( i \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}} \quad (2.18)$$

og

$$(H_0 + V_F) \Psi = E_0 \Phi_0 + V_F \Phi_0 + \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \phi(\nu_i, \mathbf{q}, t) (H_0 + V_F) \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}. \quad (2.19)$$

Nu er det praktisk at ekspandere  $V_F \Phi_0$  i de ortonormale basisfunktioner  $\{\Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}\}$

$$V_F \Phi_0 = \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}} \langle \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}} | V_F | \Phi_0 \rangle, \quad (2.20)$$

hvilket indsat i (2.19) giver

$$\begin{aligned} (H_0 + V_F) \Psi &= E_0 \Phi_0 + \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}} \langle \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}} | V_F | \Phi_0 \rangle \\ &+ \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \phi(\nu_i, \mathbf{q}, t) (H_0 + V_F) \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Ved indsættelse af (2.18) og (2.21) i (2.5) og ved at bruge (2.11), når man frem til en førsteordensdifferentialligning  $\dot{\phi}(\nu_i, \mathbf{q}, t) = -i \langle \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t) | V_F(t) | \Phi_0(t) \rangle$ , som har den formelle løsning

$$\phi(\nu_i, \mathbf{q}, t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \langle \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t') | V_F(t') | \Phi_0(t') \rangle. \quad (2.22)$$

Her er benyttet at  $\lim_{t \rightarrow -\infty} \phi(\nu_i, \mathbf{q}, t) = 0$ , da molekylets begyndelsestilstand er den feltfri grundtilstand.

Indsættes (2.22) i (2.17) fås følgende udtryk for bølgefunktionen for molekylet i laserfeltet, *den feltklædte tilstand*

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, R, t) &= \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, R, t) \\ &- i \int_{-\infty}^t dt' \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \langle \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t') | V_F(t') | \Phi_0(t') \rangle \\ &\times \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, R, t). \end{aligned} \quad (2.23)$$

## 2.7 Omskrivning af dipolmomentet

Et mål for den harmoniske generering fra et molekyle er HHG raten, som er bestemt af dipolmomentet i retning af laserens polarisation  $d(t) = \langle \Psi(t) | \hat{D}_\epsilon | \Psi(t) \rangle$ , hvor

$$\hat{D}_\epsilon = \sum_{i=1}^n \hat{d}_{\epsilon,i} = \sum_{i=1}^n \epsilon \cdot \mathbf{r}_i. \quad (2.24)$$

Indsættes (2.23) heri fås efter en omskrivning, der foretages for at opnå en fysisk indsigt af de forskellige led, at

$$\begin{aligned} d(t) &= \langle \Phi_0(t) | \hat{D}_\epsilon | \Phi_0(t) \rangle \\ &- i \int_{-\infty}^t dt' \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \langle \Phi_0(t) | \hat{D}_\epsilon | \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t) \rangle \langle \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t') | V_F(t') | \Phi_0(t') \rangle \\ &+ i \int_{-t}^{\infty} dt' \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \langle \Phi_0(t') | V_F(t') | \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t') \rangle \langle \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t) | \hat{D}_\epsilon | \Phi_0(t) \rangle \\ &+ \int_{-\infty}^t dt' \int_{-t}^{\infty} dt'' \sum_{\nu_i} \sum_{\bar{\nu}_i} \int d\mathbf{q} \int d\bar{\mathbf{q}} \langle \Phi_0(t'') | V_F(t'') | \Psi_{\bar{\nu}_i, \bar{\mathbf{q}}}(t'') \rangle \\ &\times \langle \Psi_{\bar{\nu}_i, \bar{\mathbf{q}}}(t) | \hat{D}_\epsilon | \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t) \rangle \langle \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t') | V_F(t') | \Phi_0(t') \rangle. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Det første led repræsenterer det feltfri molekyles dipolmoment og bidrager ikke til højere harmoniske. Det andet led beskriver processen, hvor en harmonisk foton bliver udsendt efter vekselvirkning med laserfeltet. Tredje led er en mere ufysisk proces, hvor den harmoniske udsendes før vekselvirkning med laserfeltet. Dette led kan negligeres sammenlignet med det foregående [18]. Endelig er der det sidste led, som repræsenterer kontinuum-kontinuums overgange, hvor der er en vekselvirkning med laserfeltet både før og efter udsendelse af en harmonisk. Heller ikke bidraget til HHG fra sådanne processer er vigtigt, og det negligeres normalt [7, 17, 18].

Altså konkluderes at den del af dipolmomentet, som bidrager til generering af harmoniske, er givet ved det andet led i (2.25). Det vil sige

$$\begin{aligned} d_0(t) &= -i \int_{-\infty}^t dt' \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \langle \Phi_0(t) | \hat{D}_\epsilon | \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t) \rangle \langle \Psi_{\nu_i, \mathbf{q}}(t') | V_F(t') | \Phi_0(t') \rangle \\ &= -i \int_{-\infty}^t dt' \sum_{\nu_i} \int d\mathbf{q} \langle \chi_{\nu_0}(R) \phi_n(\mathbf{r}_n; R_0) | \hat{d}_{\epsilon, n} | \Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_n, t) \chi_{\nu_i}^+(R) \rangle \\ &\times \langle \chi_{\nu_i}^+(R') \Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}'_n, t') | V_F^n(t') | \phi_n(\mathbf{r}'_n; R_0) \chi_{\nu_0}(R') \rangle \\ &\times \exp \left[ i \left( (E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+) t \right. \right. \\ &\left. \left. - (E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+) t' \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Her er  $n$ -elektron matrixelementerne blevet simplificeret ud fra Slater-Condon reglerne [19] og  $V_F^n(t') = \mathbf{F}(t') \cdot \mathbf{r}'_n$  repræsenterer vekselvirkningen for den  $n$ 'te elektron, HOMO-elektronen, med laserfeltet. Udføres integrationerne over kernekoordinaten,

$R$ , kan (2.26) skrives som

$$\begin{aligned}
d_0(t) &= -i \sum_{\nu_i} |S_{\nu_i, \nu_0}|^2 \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{q} \langle \phi_n(\mathbf{r}_n; R_0) | \hat{d}_{\epsilon, n} | \Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_n, t) \rangle \\
&\times \langle \Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}'_n, t') | V_F^n(t') | \phi_n(\mathbf{r}'_n; R_0) \rangle \\
&\times \exp \left[ i \left( (E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+) t \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - (E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+) t' \right) \right], \tag{2.27}
\end{aligned}$$

hvor  $S_{\nu_i, \nu_0}$  er Franck-Condon faktoren

$$S_{\nu_i, \nu_0} = \int dR \chi_{\nu_i}^+(R)^* \chi_{\nu_0}(R). \tag{2.28}$$

## 2.8 Den $N$ 'te harmoniske

Hvis et molekyle udsender stråling med frekvens  $\Omega$ , som er et multiplum  $N$  af  $\omega$ , så betegnes denne stråling *den  $N$ 'te harmoniske* eller *en harmonisk af orden  $N$* . Det harmoniske spektrum er et plot af styrken af den harmoniske generering som funktion af ordenen og kan beregnes ved at foretage Fouriertransformationen af dipolmomentet  $d_0(t)$  eller dipolaccelerationen  $a(t) = \ddot{d}_0(t)$ .

Det kan i nogle situationer være bedst at danne det harmoniske spektrum på grundlag af dipolaccelerationen, mens der er andre tilfælde, hvor det er tilstrækkeligt at udregne den harmoniske generering ud fra dipolmomentet [20, 21]. I dette projekt, hvor kilden til den harmoniske generering er homonukleare diatomare molekyler, og ionisationsraten er negligibel, kan det harmoniske spektrum opnås ud fra Fouriertransformationen af dipolmomentet.

Dipolmomentet  $d_0(t)$  er induceret af et laserfelt med perioden  $T = 2\pi/\omega$  og er selv en  $T$ -periodisk funktion. Derfor kan  $d_0(t)$  skrives som Fourierrækken

$$d_0(t) = \sum_N d_N \exp(-iN\omega t), \quad d_N = \frac{1}{T} \int_0^T dt \exp(iN\omega t) d_0(t). \tag{2.29}$$

Her er  $d_N$  den  $N$ 'te Fourierkoefficient i Fourierrækken for  $d_0(t)$ .

Eftersom det harmoniske spektrum er bestemt af Fouriertransformationen af dipolmomentet, viser den følgende kæde af ligheder, at en beregning af den harmoniske generering svarer til en bestemmelse af Fourierkoefficienterne  $d_N$

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\Omega t) d_0(t) &= 2\pi \sum_N d_N \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i(\Omega - N\omega)t] \\
&= 2\pi \sum_N d_N \delta(\Omega - N\omega). \tag{2.30}
\end{aligned}$$

Den bedste måde at forstå udtrykket ovenfor på er ved at identificere genereringen af den  $N$ 'te harmoniske med Fourierkoefficienten  $d_N$ . Dermed kan det harmoniske

spektrum fås ved at udregne Fourierkoefficienterne

$$\begin{aligned}
d_N &= -\frac{i}{T} \sum_{\nu_i} |S_{\nu_i, \nu_0}|^2 \int_0^T dt \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{q} \langle \phi_0(\mathbf{r}; R_0) | \exp(iN\omega t) \hat{d}_\epsilon | \Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) \rangle \\
&\times \langle \Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}', t') | V_F^0(t') | \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \rangle \\
&\times \exp \left[ i \left( (E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+) t \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - (E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+) t' \right) \right]. \tag{2.31}
\end{aligned}$$

Da der kun er én elektron i spil, er indekseringen af elektronkoordinater blevet opgivet, og i overensstemmelse hermed er indført  $\hat{d}_\epsilon = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$  og  $V_F^0(t') = \mathbf{F}(t') \cdot \mathbf{r}'$ .

## 2.9 Kuchievs faktoriseringssteknik - Skridt 1

Det er nyttigt at arbejde videre med (2.31) ved at bruge en faktoriseringssteknik, der er blevet udarbejdet af Kuchiev [22]. Første skridt i Kuchievs faktoriseringssteknik er at splitte Volkovbølgefunktionen op i et produkt  $\Phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) = \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) \exp[-i(q^2/2 + U_p)t]$ , hvor  $\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t)$  er den  $T$ -periodiske funktion

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp \left\{ i \left[ (\mathbf{q} + \mathbf{A}(t)) \cdot \mathbf{r} - \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\alpha}_0 \sin(\omega t) - \frac{U_p}{2\omega} \sin(2\omega t) \right] \right\}. \tag{2.32}$$

Med denne omskrivning af Volkovbølgefunktionen kan (2.31) omskrives til

$$\begin{aligned}
d_N &= -\frac{i}{T} \sum_{\nu_i} |S_{\nu_i, \nu_0}|^2 \int_0^T dt \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{q} \langle \phi_0(\mathbf{r}; R_0) | \hat{d}_\epsilon | \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) \rangle \\
&\times \langle \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}', t') | V_F^0(t') | \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \rangle \\
&\times \exp \left[ i \left( \left( E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+ - \frac{q^2}{2} - U_p + N\omega \right) t \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \left( E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+ - \frac{q^2}{2} - U_p \right) t' \right) \right]. \tag{2.33}
\end{aligned}$$

Det bemærkes, at  $f(t') = \langle \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}', t') | V_F^0(t') | \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \rangle$  er en  $T$ -periodisk funktion. Den kan derfor skrives som en Fourierrække med Fourierkoefficienter  $f_k$  analogt til (2.29). Ved at erstatte  $f(t')$  med sin Fourierrække og give energierne  $E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+ - q^2/2 - U_p$  et infinitesimalt skift  $i\epsilon_+$ ,  $\epsilon_+ > 0$ , kan  $t'$  integrationen i (2.33) vurderes ved hjælp af integralet

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^t dt' \exp \left[ -i \left( E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+ - \frac{q^2}{2} - U_p + i\epsilon_+ \right) t' \right] \\
&\quad f(t') = \\
&\sum_k \int_{-\infty}^t dt' \exp \left[ i \left( -E_0^e(R_0) - E_{\nu_0} + E^{e,+}(R_0) + E_{\nu_i}^+ + \frac{q^2}{2} + U_p - k\omega \right) t' \right] \\
&\quad \times \exp(\epsilon_+ t') f_k = \\
&-i \sum_k \frac{\exp \left[ i \left( -E_0^e(R_0) - E_{\nu_0} + E^{e,+}(R_0) + E_{\nu_i}^+ + \frac{q^2}{2} + U_p - k\omega \right) t \right]}{-E_0^e(R_0) - E_{\nu_0} + E^{e,+}(R_0) + E_{\nu_i}^+ + \frac{q^2}{2} + U_p - k\omega - i\epsilon_+} \\
&\quad \times \exp(\epsilon_+ t) f_k. \tag{2.34}
\end{aligned}$$

Indføres derpå udtrykket for Fourierkoefficienten  $f_k$ , fås følgende værdi af  $t'$  integrationen i grænsen  $\epsilon_+ \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}
& - 2i \sum_k \frac{\exp \left[ i \left( -E_0^e(R_0) - E_{\nu_0} + E^{e,+}(R_0) + E_{\nu_i}^+ + \frac{q^2}{2} + U_p - k\omega \right) t \right] \exp(\epsilon_+ t)}{q^2 - 2(E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+ - U_p + k\omega + i\epsilon_+)} \\
& \times \left( \frac{1}{T} \int_0^T dt' \exp(ik\omega t') \langle \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}', t') | V_F^0(t') | \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \rangle \right) \rightarrow \\
& - \frac{2i}{T} \sum_k \int_0^T dt' \frac{\exp \left[ i \left( -E_0^e(R_0) - E_{\nu_0} + E^{e,+}(R_0) + E_{\nu_i}^+ + \frac{q^2}{2} + U_p - k\omega \right) t \right]}{q^2 - K_k^2} \\
& \times \exp(ik\omega t') \langle \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}', t') | V_F^0(t') | \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \rangle, \tag{2.35}
\end{aligned}$$

hvor

$$K_k = \sqrt{2(k\omega + E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+ - U_p)}. \tag{2.36}$$

Udtrykket  $K_k$  er størrelsen af impulsen for en elektron, som er blevet løsrevet fra molekylet ved at absorbere  $k$  fotoner under vekselvirkning med laseren, og er et resultat af kravet om energibevarelse i denne fysiske proces [16].

Udover således at have fået inddraget den exciterede elektrons impuls ved den ovenstående omskrivning, så er grænserne i  $t'$  integralet blevet ændret. Dette viser sig yderst bekvemt i den faktiske udregning af  $d_N$ , da det muliggør en delvis analytisk gennemførelse af de nødvendige udregninger.

Foreløbigt kan (2.33) skrives som

$$\begin{aligned}
d_N & = -\frac{2}{T^2} \sum_{\nu_i} |S_{\nu_i, \nu_0}|^2 \sum_k \int_0^T dt \int_0^T dt' \int d\mathbf{q} \frac{1}{q^2 - K_k^2} \langle \phi_0(\mathbf{r}; R_0) | \hat{d}_e | \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) \rangle \\
& \times \langle \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}', t') | V_F^0(t') | \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \rangle \exp \{ i [(N - k)\omega t + k\omega t'] \}. \tag{2.37}
\end{aligned}$$

## 2.10 Kuchievs faktoriseringssteknik - Skridt 2

Nu indføres vektoren  $\mathbf{L}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \mathbf{r} - \mathbf{r}' + \boldsymbol{\alpha}_0(\sin \omega t' - \sin \omega t)$ , der bedst kan forstås som et mål for forskellen i elektronens position til tiderne  $t$  og  $t'$ , når der tages højde for elektronens oscillation i laserfeltet. Ved hjælp af denne nye størrelse kan (2.37) skrives ud som

$$\begin{aligned}
d_N & = -\frac{1}{T^2} \sum_{\nu_i} |S_{\nu_i, \nu_0}|^2 \sum_k \int_0^T dt \int_0^T dt' \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_0^*(\mathbf{r}; R_0) (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) \\
& \times (\mathbf{r}' \cdot \mathbf{F}_0 \sin(\omega t')) \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \exp \left\{ i \left[ (N - k)\omega t - \frac{U_p}{2\omega} \sin(2\omega t) + \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r} \right] \right\} \\
& \times \exp \left\{ i \left[ k\omega t' + \frac{U_p}{2\omega} \sin(2\omega t') - \mathbf{A}(t') \cdot \mathbf{r}' \right] \right\} \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{L})}{q^2 - K_k^2}. \tag{2.38}
\end{aligned}$$



Ved at opskrive impulsintegralet i polære koordinater, og gennemføre integrationerne over vinklerne, så opnås resultatet

$$\begin{aligned}
& \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{L})}{q^2 - K_k^2} = \\
& -\frac{i}{4\pi^2 L} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{q \exp(iqL)}{(q - K_k)(q + K_k)} - \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{q \exp(-iqL)}{(q - K_k)(q + K_k)} \right\} = \\
& -\frac{i}{4\pi^2 L} (I_1 - I_2) \quad . \quad (2.39)
\end{aligned}$$

Integralerne  $I_1$  og  $I_2$  er standardvejintegraler, som kan løses ved hjælp af Cauchys integralformel. De er gennemgået i for eksempel [14, 23], og  $I_1 = i\pi \exp(iK_k L)$ ,  $I_2 = -i\pi \exp(iK_k L)$ . Indsættes dette i (2.39), så er impulsintegrationen udført, og resultatet kan bruges i (2.38), som dermed bliver

$$\begin{aligned}
d_N &= -\frac{1}{T^2} \sum_{\nu_i} |S_{\nu_i, \nu_0}|^2 \sum_k \int_0^T dt \int_0^T dt' \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_0^*(\mathbf{r}; R_0) (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) \\
&\times (\mathbf{r}' \cdot \mathbf{F}_0 \sin(\omega t')) \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \\
&\times \frac{1}{2\pi L} \exp \left\{ i \left[ K_k L + (N - k)\omega t - \frac{U_p}{2\omega} \sin(2\omega t) + \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r} \right] \right\} \\
&\times \exp \left\{ i \left[ k\omega t' + \frac{U_p}{2\omega} \sin(2\omega t') - \mathbf{A}(t') \cdot \mathbf{r}' \right] \right\}. \quad (2.40)
\end{aligned}$$

Det ses af (2.40), at integralerne over  $\mathbf{r}$  og  $\mathbf{r}'$  er begrænsede til regionen, hvor  $\phi_0$  er betragtelig. Dette er nogle få atomare enheder (a.u.). De karakteristiske molekylære dimensioner skal sammenlignes med amplituden  $\boldsymbol{\alpha}_0$ , som i tilfældene af interesse typisk er omkring 25 a.u. og dermed er væsentligt større. Dette tillader en simplificering i form af en approksimation af  $\mathbf{L}$ , hvor det væsentligste bidrag altså er

$$\mathbf{L}_0(t, t') = \boldsymbol{\alpha}_0 (\sin \omega t' - \sin \omega t), \quad L_0(t, t') = \sigma \alpha_0 (\sin \omega t' - \sin \omega t), \quad \sigma = \pm 1. \quad (2.41)$$

For at udregne  $L$  i denne approksimation bemærkes det, at  $L^2 = \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} = L_0^2 + 2\mathbf{L}_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') + (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \simeq L_0^2 [1 + 2(\mathbf{L}_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}'))/L_0^2]$ . Dermed fås til første orden, at  $L \simeq L_0 + \mathbf{L}_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')/L_0$ .

I (2.40) approksimeres  $L$  i den præeksponentielle faktor til nulte orden, mens  $L$  approksimeres til første orden i eksponenten. Så er

$$\frac{1}{2\pi L} \exp(iK_k L) \simeq \frac{1}{2\pi L_0} \exp \left( i \left( K_k L_0 + \frac{K_k}{L_0} \mathbf{L}_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right) \right) \quad (2.42)$$

$$= \frac{1}{2\pi L_0} \exp \left( i (K_k L_0 + \mathbf{K}_k \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \right), \quad (2.43)$$

hvor

$$\mathbf{K}_k = \frac{K_k}{L_0} \mathbf{L}_0 = \sigma K_k \frac{\boldsymbol{\alpha}_0}{\alpha_0}. \quad (2.44)$$

Faktisk vil  $t'$  integrationen blive udført i den komplekse plan ved hjælp af saddelepunktsmetoden. Det betyder, at også  $L$  bliver kompleks. Dette er ikke forudsat ovenfor, men resultatet er uændret [18, 22], hvor så  $\sigma$  er bestemt af kravet  $\text{Re}(L_0) > 0$ .

Indføres approksimationen af  $L$  fra det foregående i (2.40) gives

$$\begin{aligned}
d_N &= -\frac{1}{T^2} \sum_{\nu_i} |S_{\nu_i, \nu_0}|^2 \sum_k \int_0^T dt \int_0^T dt' \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_0^*(\mathbf{r}; R_0) (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}) \\
&\times (\mathbf{r}' \cdot \mathbf{F}_0 \sin(\omega t')) \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \frac{1}{2\pi L_0(t, t')} \\
&\times \exp \left\{ i \left[ K_k L_0 + (N - k)\omega t - \frac{U_p}{2\omega} \sin(2\omega t) + (\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t)) \cdot \mathbf{r} \right] \right\} \\
&\times \exp \left\{ i \left[ k\omega t' + \frac{U_p}{2\omega} \sin(2\omega t') - (\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')) \cdot \mathbf{r}' \right] \right\}, \quad (2.45)
\end{aligned}$$

som med en omskrivning bliver til

$$\begin{aligned}
d_N &= -\sum_{\nu_i} \sum_k \int_0^T dt \int_0^T dt' \frac{1}{L_0(t, t')} \\
&\times \frac{(2\pi)^2 S_{\nu_0, \nu_i}}{T} \langle \phi_0(\mathbf{r}; R_0) | \exp(iN\omega t) \hat{d}_\epsilon | \Phi_{\mathbf{K}_k}(\mathbf{r}, t) \rangle e^{i(E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+)t} \\
&\times \frac{S_{\nu_i, \nu_0}}{T} \langle \Phi_{\mathbf{K}_k}(\mathbf{r}', t') | V_F^0(t') | \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \rangle e^{i(E^{e,+}(R_0) + E_{\nu_i}^+ - E_0^e(R_0) - E_{\nu_0})t'}. \quad (2.46)
\end{aligned}$$

I (2.46) er udtrykket for  $d_N$  blevet skrevet om til en sum over  $k$ -afhængige led, som består af faktorer, der hver især repræsenterer en velkendt fysisk proces. Det er mest naturligt at begynde med betydningen af den sidste faktor af det  $k$ 'te led i (2.46). Den ligner overgangsamplituden i processen *above-threshold ionisation* (ATI) [16], som består af, at HOMO-elektronen exciteres til kontinuert ved absorption af  $k$  fotoner. Den næste faktor, der er oplagt at diskutere, er  $1/L_0(t, t')$  i det  $k$ 'te led. Denne faktor kan ifølge fortolkningen af  $\mathbf{L}$  opfattes som en ekspansionsfaktor hidrørende fra elektronens propagation i laserfeltet. Det er værd at bemærke, at elektronens vekselvirkning med laserfeltet, således er det, som forhindrer en separation af integrationerne i  $t$  og  $t'$ . Den sidste faktor i det  $k$ 'te led i (2.46), det vil sige faktoren i den midterste linje, svarer til overgangsamplituden i processen *laser assisteret rekombination* (LAR) [18]. LAR består af, at en kontinuumslektronen rekombinerer med den molekylære ion. Under processen vekselvirker elektronen med laseren, hvor den først absorberer nogle ekstra fotoner for endelig at udsende én enkelt foton med frekvens  $N\omega$ , når den falder tilbage til HOMO'en.

Da  $d_N$ , som diskuteret i et tidligere afsnit, er afgørende for generering af den  $N$ 'te harmoniske, så leder de ovenstående bemærkninger frem til det billede, at generering af den  $N$ 'te harmoniske kan tilskrives  $k$ -afhængige tre-skridts-processer: Det første trin i en sådan proces er ATI, hvor HOMO-elektronen i molekylet absorberer  $k$  fotoner. Andet trin repræsenterer processen, hvor elektronen propagerer i laserfeltet under indflydelse af laseren. Endelig rekombinerer elektronen med den molekylære ion til begyndelsestilstanden under udsendelse af en foton med frekvens  $N\omega$ . Disse  $k$ -afhængige processer summer så kohærent op til det samlede bidrag, som giver den  $N$ 'te harmoniske.

Der er to bemærkninger. Den ene er, at der blandt de  $k$ -afhængige processer i (2.46) er inkluderet rent teoretiske processer med imaginære værdier for  $K_k$ . Den anden bemærkning er, at ifølge (2.46), er kernebevægelsen af den molekylære ion korreleret med impulsen af kontinuumslektronen, det vil sige Volkovbølgen  $\Phi_{\mathbf{K}_k}$ .

## 2.11 Simplificering af udtrykket for generering af den $N$ 'te harmoniske

### 2.11.1 Integration ved hjælp af saddelpunktsmetoden

I dette afsnit vil der blive foretaget en simplificering af (2.46), som for det første betyder, at eventuelle problemer i forbindelse med singulariteter for faktoren  $1/L_0(t, t')$  undgås, og som for det andet sparer noget numerisk integration. Simplificeringen går ud på at udføre en analytisk evaluering af  $t'$  integrationen

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \int_0^T dt' \frac{1}{L_0(t, t')} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} (\mathbf{r}' \cdot \mathbf{F}(t')) \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \\ & \times \exp \left\{ i \left[ (\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')) \cdot \mathbf{r}' - (E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+ t') \right] \right\} \\ & \times \exp(iS(t')), \end{aligned} \quad (2.47)$$

hvor

$$S(t') = k\omega t' + \mathbf{K}_k \cdot \boldsymbol{\alpha}_0 \sin(\omega t') + \frac{U_p}{2\omega} \sin(2\omega t') = \frac{1}{2} \int_0^{t'} dt'' |\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t'')|^2 + \frac{1}{2} \kappa^2 t'. \quad (2.48)$$

Her er (2.15) og (2.36) blevet brugt til den sidste lighed, hvor  $-\kappa^2 = 2(E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+)$  er to gange bindingsenergien for HOMO-elektronen.

På grund af den oscillerende eksponent  $\exp(iS(t'))$  i (2.47) udføres  $t'$  integrationen ved hjælp af saddelpunktsmetoden [24]. Det vil sige integralet evalueres ved at deformere integrationen ind i den komplekse plan forbi bestemte punkter, saddelpunkter, og betydelige bidrag til integralet kommer alene fra omegnen af disse saddelpunkter. Saddelpunkterne bestemmes ud fra betingelsen

$$0 = 2S'(t') = 2 \left( \frac{|\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')|^2}{2} + \frac{\kappa^2}{2} \right). \quad (2.49)$$

Der gælder, at  $-\kappa^2/2$  er energien af elektronen i HOMO'en, og  $|\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')|^2/2$  er energien af den „fri“ elektron i laserfeltet til tidspunktet  $t'$ . Af denne grund kan saddelpunktsbetingelsen (2.49) opfattes som et udtryk for, at HOMO-elektronen exciteres til kontinuuet til de (komplekse) tidspunkter, hvor den vil have samme energi i laserfeltet som dens energi i HOMO'en [24].

En omskrivning af (2.49) giver

$$0 = |\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')|^2 + \kappa^2 = \left( \sigma K_k + \frac{F_0}{\omega} \cos(\omega t'_k) + i\kappa \right) \left( \sigma K_k + \frac{F_0}{\omega} \cos(\omega t'_k) - i\kappa \right), \quad (2.50)$$

og betingelserne for saddelpunkter er

$$\cos(\omega t'_{sp}(k)) = -\frac{\omega}{F_0} (\sigma K_k \pm i\kappa). \quad (2.51)$$

Da imaginærdelen af højresiden ikke er nul, er ingen af saddelpunkterne reelle. Derfor ses fra (2.41), at faktoren  $1/L_0(t, t')$  i en omegn af disse punkter er uden singulariteter, og den approksimeres med  $1/L_0(t, t'_{sp}(k))$  nær saddelpunkterne. I saddelpunktsintegrationen bruges saddelpunkterne, som opfylder  $0 \leq \text{Re}(t'_{sp}(k)) < T$  og

$\text{Im}(t'_{sp}(k)) > 0$ , og i stedet for (2.47) udregnes

$$\begin{aligned} & \sum_{sp(k)} \frac{1}{T} \frac{1}{L_0(t, t'_{sp}(k))} \int dt' \int d\mathbf{r}' \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} (\mathbf{r}' \cdot \mathbf{F}(t')) \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \\ & \times \exp \left\{ i \left[ (\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')) \cdot \mathbf{r}' - (E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+) t' \right] \right\} \\ & \times \exp(iS(t')), \end{aligned} \quad (2.52)$$

hvor summen er over de relevante saddelepunkter, der ifølge (2.51) afhænger af  $k$ , og hvor  $t'$  integrationen udføres i nærheden af det aktuelle saddelepunkt. Dertil bemærkes først at leddene bortset fra faktoren  $1/L_0(t, t'_{sp}(k))$  i summen ovenfor er de samme som de led, der indgår i udregningen af integralet

$$\frac{1}{T} \int_0^T dt' \langle \Phi_{\mathbf{K}_k}(\mathbf{r}', t') | V_F^0(t') | \phi_0(\mathbf{r}'; R_0) \rangle \exp \left\{ i \left[ E^{e,+}(R_0) + E_{\nu_i}^+ - E_0^e(R_0) - E_{\nu_0} \right] t' \right\}. \quad (2.53)$$

Altså når (2.53) evalueres ved hjælp af saddelepunktsmetoden [24]. Men ud fra (2.53) opnås en mere bekvem opskrivning af leddene i (2.52). Ved at bruge, at  $\Phi_{\mathbf{K}_k}$  opfylder (2.13) og ved at anvende partiel integration, fører en udregning nemlig til et andet udtryk for (2.53)

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \int_0^T dt' \left( E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+ - \frac{|\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')|^2}{2} \right) \\ & \times \tilde{\phi}_0(\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')) \exp[iS(t')], \end{aligned} \quad (2.54)$$

hvor  $\tilde{\phi}_0$  betegner Fouriertransformationen af den molekylære enkelt-elektron orbital  $\phi_0$ . Det er værd at bemærke, at var grænsen for  $t'$  integrationen ikke ændret ved hjælp af Kuchievs faktoriseringssteknik, ville der i (2.54) forekomme ekstra led fra den partielle integration. Ved at bruge udtrykket (2.54) i (2.52) er  $t'$  integrationen omskrevet til

$$\begin{aligned} & \sum_{sp(k)} \frac{1}{T} \frac{1}{L_0(t, t'_{sp}(k))} \\ & \times \int dt' \left( E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+ - \frac{|\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')|^2}{2} \right) \\ & \times \tilde{\phi}_0(\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t')) \exp[iS(t')]. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Som nævnt i afsnit 2.2 er teorien blevet opskrevet i length gauge i denne rapport. Årsagen er, at i length gauge vægtes store afstande mellem kernen og den aktive elektron [18, 24, 25]. Dette understøtter dels billedet af HOMO-elektronen som en enkelt aktiv elektron, og endvidere kan HOMO'en approksimeres med den asymptotiske form. Hvis koordinatsystemet, der anvendes, er molekylets hvilesystem, som er karakteriseret ved at have  $z$  akse parallelt med den internukleare akse, så er Fouriertransformationen af enkelt-elektron orbitalen i denne situation givet ved (A.2). Ifølge (2.49) svarer saddelepunkterne til, at  $\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t'_{sp(k)}) = \pm i\kappa$ , og for disse værdier af impulsen har Fouriertransformationen  $\tilde{\phi}_0$  singulariteter. Det betyder, at  $\tilde{\phi}_0$  i forbindelse med saddelepunktsintegrationen kan skrives på formen fra (A.18). Således kan  $t'$  integralet for hvert led i (2.55) gennemføres som i [24], bortset fra at der i det her

givne tilfælde er flere led. Resultatet er, at (2.55) kan approksimeres som

$$\frac{1}{L_0(t, t'_{sp}(k))} \sum_{l_1, m_1} C_{l_1, m_1} \sum_{sp(k)} \mathcal{A}_{l_1, m_1}^{\nu, k}(sp(k)) \quad (2.56)$$

med

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{l_1, m_1}^{\nu, k}(sp(k)) &= -\frac{1}{T} \Gamma\left(1 + \frac{\nu}{2}\right) 2^{\frac{\nu}{2}} \kappa^\nu (\pm 1)^{l_1} Y_{l_1, m_1}(\hat{\mathbf{q}}_{sp(k)}) \\ &\times \frac{\exp[iS(t'_{sp}(k))]}{\sqrt{[-iS''(t'_{sp}(k))]^{\nu+1}}}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Her er  $\hat{\mathbf{q}}_{sp(k)} = (\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t'_{sp}(k)))/|\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t'_{sp}(k))|$ . Endvidere bemærkes, at  $\nu$  ikke refererer til molekylets vibrationelle tilstande, men er defineret ved  $\nu = Z_{ion}/\kappa$ .  $Z_{ion}$  er ladningen af den resterende molekylære ion, når HOMO-elektronen er exciteret til kontinuert.

### 2.11.2 Omskrivning af udtrykket for generering af den $N$ 'te harmoniske

Ligesom for  $t'$  integralet er det i princippet muligt at bruge saddelpunktsmetoden til at udføre  $t$  integralet. Det vil ikke blive gjort her. Dels fordi det ikke er nødvendigt for at kunne evaluere  $d_N$ , dels fordi det kræver ekstra teoretiske overvejelser [26]. Dog omskrives lidt på integranden i  $t$  for at få introduceret Fouriertransformationen af HOMO'en,  $\tilde{\phi}_0$ . Efter de ovenstående reduktioner er  $t$  integrationen

$$\begin{aligned} &-\frac{(2\pi)^2}{T} \int_0^T dt \frac{\langle \phi_0(\mathbf{r}; R_0) | \exp(iN\omega t) \hat{d}_\epsilon | \Phi_{\mathbf{K}_k}(\mathbf{r}, t) \rangle}{L_0(t, t'_{sp}(k))} \\ &\quad \times \exp\{i[E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+]t\} \\ &= -\frac{(2\pi)^2}{T} \int_0^T dt \frac{\exp[i(N\omega t - S(t))]}{L_0(t, t'_{sp}(k))} (-i\boldsymbol{\epsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{q}}) \tilde{\phi}_0^*(\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t)), \end{aligned} \quad (2.58)$$

hvor den sidste lighed ovenfor nemmest verificeres ved at regne baglæns. På grund af valg af length gauge, approksimeres  $\tilde{\phi}_0$  med Fouriertransformationen af den asymptotiske molekylære bølgefunktion, som er gennemgået i appendiks A. Indsættelse af denne i (2.58) giver

$$\sum_{l_2, m_2} C_{l_2, m_2}^* \mathcal{B}_{l_2, m_2}^{N, \nu, k}(sp(k)), \quad (2.59)$$

hvor

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_{l_2, m_2}^{N, \nu, k}(sp(k)) &= -\frac{\sqrt{2}(2\pi)^2}{T} \int_0^T dt \frac{\exp[i(N\omega t - S(t))]}{L_0(t, t'_{sp}(k))} \\ &\times (-i\boldsymbol{\epsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{q}}) \left[ \left( \frac{|\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t)|}{i\kappa} \right)^{l_2} \frac{1}{2^{l_2+1} \kappa^{\nu+2}} \frac{\Gamma(l_2 + \nu + 2)}{\Gamma(l_2 + \frac{3}{2})} Y_{l_2, m_2}(\hat{\mathbf{q}}(t)) \right. \\ &\left. \times {}_2F_1 \left( \frac{l_2 + \nu + 2}{2}, \frac{l_2 + \nu + 2}{2} + \frac{1}{2}; l_2 + \frac{3}{2}; - \left( \frac{|\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t)|}{\kappa} \right)^2 \right) \right]^*. \end{aligned} \quad (2.60)$$

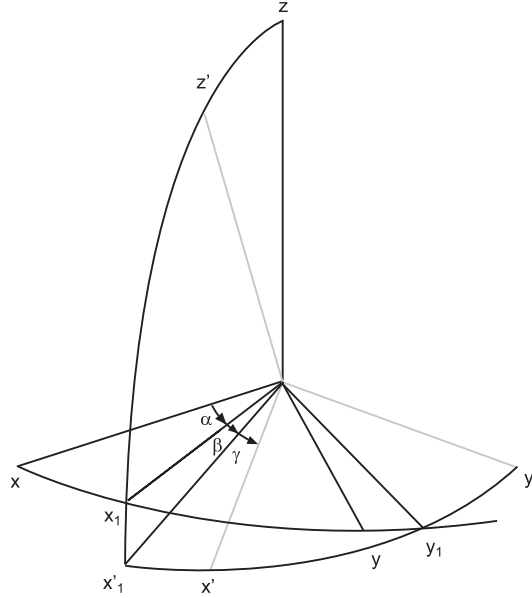
Her er  $\hat{\mathbf{q}}(t) = (\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t))/|\mathbf{K}_k + \mathbf{A}(t)|$ .

Alt i alt fås derfor følgende udtryk for generering af den  $N$ 'te harmoniske

$$d_N = \sum_{l_2, m_2} \sum_{l_1, m_1} C_{l_2, m_2}^* C_{l_1, m_1} \sum_{\nu_i} |S_{\nu_i, \nu_0}|^2 \sum_k \sum_{sp(k)} \mathcal{B}_{l_2, m_2}^{N, \nu_i, k}(sp(k)) \mathcal{A}_{l_1, m_1}^{\nu_i, k}(sp(k)). \quad (2.61)$$

## 2.12 Det harmoniske signal fra et roteret molekyle

I dette afsnit behandles situationen, hvor molekylet, som er karakteriseret ved sit hvilesystem  $(x', y', z')$ , er roteret i forhold til det anvendte koordinatsystem  $(x, y, z)$ . Rotationen kan entydigt beskrives i tre skridt, hvor positive retninger er defineret ved en højrehåndsskrue (Se figur 2.2.): Først roteres vinklen  $\alpha$  fra systemet  $(x, y, z)$  omkring  $z$  akse til et nyt system  $(x_1, y_1, z)$ . Dernæst foretages en rotation svarende til vinklen  $\beta$  omkring  $y_1$  akse til positionerne  $(x'_1, y_1, z')$ . Endelig roteres vinklen  $\gamma$  omkring  $z'$  akse til molekylets hvilesystem  $(x', y', z')$ . De tre karakteristiske vinkler  $\mathcal{R} = (\alpha, \beta, \gamma)$  er Eulervinklerne. Bølgfunktionen for det roterede molekyle i det



Figur 2.2: Illustration efter figur i [27] af rotation defineret ved Eulervinkler  $\mathcal{R} = (\alpha, \beta, \gamma)$ . Vinklerne på figuren er lidt misvisende. Blandt andet er systemet  $(x, y, z)$  og dem, som fremkommer deraf ved rotationer (se tekst), alle retvinklede.

anvendte koordinatsystem fås ved at bruge rotationsoperatoren  $D(\mathcal{R})$  på  $\phi_0$

$$\begin{aligned} \phi_0^R(\mathbf{r}) &= D(\mathcal{R})\phi_0(\mathbf{r}) = \sum_{l, m} C_{l, m} r^{\nu-1} e^{-\kappa r} D(\mathcal{R})Y_{l, m}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \sum_{l, m} C_{l, m} r^{\nu-1} e^{-\kappa r} \sum_{m'} |l, m'\rangle \langle l, m'| D(\mathcal{R}) |l, m\rangle \\ &= \sum_{l, m, m'} C_{l, m} \mathcal{D}_{m', m}^l(\mathcal{R}) r^{\nu-1} e^{-\kappa r} Y_{l, m'}(\hat{\mathbf{r}}). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Den eksplicitte repræsentation af rotationsmatricen  $\mathcal{D}_{m',m}^l(\mathcal{R})$ , når basisfunktionerne som her er de sfærisk harmoniske, har formen [27, 28]

$$\mathcal{D}_{m',m}^l(\mathcal{R}) = \langle lm' | D(\mathcal{R}) | l, m \rangle = e^{-i(\alpha m' + \gamma m)} d_{m'm}^l(\beta). \quad (2.63)$$

Den reducerede rotationsmatrix  $d_{m'm}^l(\beta)$  er reel og kan udtrykkes eksplicit ved Wigner's formel

$$d_{m'm}^l(\beta) = \sum_k (-1)^{k-m+m'} \frac{\sqrt{(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!}}{(l+m-k)!(l-k-m')!k!(k-m+m')!} \\ \times \left( \cos \frac{\beta}{2} \right)^{2l-2k+m-m'} \left( \sin \frac{\beta}{2} \right)^{2k-m+m'}, \quad (2.64)$$

hvor der summeres over de  $k$ , for hvilke ingen af argumenterne i fakulteterne i nævneren er negative.

Hvis laserens polarisationsretning definerer  $z$  akse i det anvendte koordinatsystem  $(x, y, z)$ , så kan det homogene diatomare molekyles orientering karakteriseres ved en rotation med vinklen  $\beta$  i forhold til polarisationsaksen. Ved at bruge den korrekte roterede bølgefunktion fås så følgende udtryk til bestemmelse af generering af den  $N$ 'te harmoniske

$$d_N = \sum_{l_2, m_2} \sum_{l_1, m_1} \sum_{m'_2, m'_1} d_{m'_2, m_2}^{l_2}(\beta) d_{m'_1, m_1}^{l_1}(\beta) C_{l_1, m_1} C_{l_2, m_2}^* \\ \times \sum_{\nu_i} |S_{\nu_i, \nu_0}|^2 \sum_k \sum_{sp(k)} \mathcal{A}_{l_1, m'_1}^{\nu_i, k}(sp(k)) \mathcal{B}_{l_2, m'_2}^{N, \nu_i, k}(sp(k)). \quad (2.65)$$

Her er  $\mathcal{A}_{l_1, m'_1}^{\nu_i, k}(sp(k))$  og  $\mathcal{B}_{l_2, m'_2}^{N, \nu_i, k}(sp(k))$  givet ved (2.57) og (2.60).

Udtrykket (2.65) har den store fordel, at alle geometriske effekter er trukket uden for integrationerne. Det vil danne grundlaget for beregning af HHG spektre.

Det bemærkes, at de yderste to summer løber over mængden af par  $\{(l_i, m_i)\}$ ,  $i = 1, 2$ , hvor  $C_{l_i, m_i} \neq 0$  i den asymptotiske form af den molekylære bølgefunktion fra (A.1) (typisk  $l_i = 0, 2, 4$  og  $m_i = 0$ ).

Selvom den inderste summation over  $m'_i$  umiddelbart løber i heltalsskridt fra og med  $-l_i$  til og med  $l_i$ , så vil kun led svarende til  $m'_i = 0$  bidrage. Den fysiske forklaring herpå er, at en elektron, som exciteres til kontinuert, fra starten skal have en impuls parallel med laserens polarisationsakse for at kunne returnere til den molekylære ion, hvor den i så fald vil rekombinere og bidrage til HHG.

Der summeres i praksis kun over  $k$ , for hvilke  $K_k$  er reel [18]. Dette definerer ifølge (2.36) en nedre grænse,  $k_{min}$ , for  $k$  summationen. Den øvre grænse i summen,  $k_{max}$ , er bestemt af krav om konvergens af den beregnede værdi  $d_N$ .

Nogle molekyler har flere elektroner i HOMO'en. Eksempelvis er HOMO'en for  $N_2$ -molekylet befolket af to elektroner. Der tages højde for dette ved at gange udtrykket (2.65) med en faktor  $N_e$ , hvor  $N_e$  er antallet af elektroner i HOMO'en.

## 2.13 Afsluttende bemærkninger om valget af length gauge

Af de foregående afsnit står det klart, at valget af length gauge har muliggjort approksimationer, der har ført til (2.65), som er et godt udtryk til beregning af HHG spektre fra roterede molekyler.

Det er ikke oplagt at begynde at regne i velocity gauge. Noget der hænger sammen med, at ATI, som diskuteret i et tidligere afsnit, kan opfattes som det første skridt i HHG, og studier har vist, at det er bedre at studere ATI processen i length gauge frem for velocity gauge [29].

Derimod er det værd at analysere situationen med udgangspunkt i Henneberger frame. Dette er også blevet gjort i forbindelse med bachelorprojektet. Her har det vist sig, at man når frem til et udtryk, hvor det er vigtigt at kende molekylets bølgefunktion tæt ved kernen. Dette vanskeliggør beregninger af de orientationelle effekter og dermed et af hovedpunkterne for modellen udarbejdet til denne rapport.



## KAPITEL 3

# HHG spektre for homonukleare diatomare molekyler

### 3.1 Om beregningerne af HHG spektre

Som omtalt i afsnit 2.1 vil styrken af laserfelterne blive karakteriseret ved intensiteten. Den atomare enhed for elektrisk feltstyrke er defineret ud fra feltet fra en brintkerne i afstanden svarende til Bohrradius,  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ . Det vil sige den atomare enhed for elektrisk feltstyrke er  $F_{au} = e/(4\pi\epsilon_0 a_0^2) = 5.14 \times 10^9 \text{ V/cm}$ . Den dertil hørende intensitet, som er den atomare enhed for intensiteten, er så  $I_{au} = (1/2)\epsilon_0 c F_{au}^2 = 3.51 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ . Typiske intensiteter i beregningerne nedenfor vil være omkring en procent af  $I_{au}$  for at sikre, at antagelsen fra kapitel 2 om en neglignel ionisation af et molekyle i laserfeltet er opfyldt.

Koefficienterne  $C_{l,m}$ , som skal bruges i udtrykket (2.65), er alle beregnet af Kjeldsen ved først at løse Hartree-Fock ligningerne fuldt numerisk for de diatomare molekyler for at opnå grundtilstandsoptionalerne og dernæst projicere HOMO'en på de sfæriske harmoniske og sammenligne de resulterende radiale funktioner med formen  $C_{l,m} r^{\nu-1} e^{-\kappa r}$ , hvor  $C_{l,m}$ 'erne bruges som fitteparametre [16].

Modellen udledt i det foregående kapitel er forholdsvis nem at implementere i MATLAB ud fra beskrivelsen. Det eneste ekstra arbejde, der skal gøres, er at foretage afledningen i (2.60), hvilket enten kan gøres numerisk eller analytisk. For at spare regnetid i MATLAB er differentiationen foretaget analytisk. I forbindelse med evalueringen af formel (2.65) har det i (2.60) i nogle af beregningerne for leddene med  $l_2 = 2$  og  $l_2 = 4$  været nødvendigt at indføre en softeningparameter. Det vil sige en lille positiv konstant i nævneren af faktoren bestående af det netop omtalte differentierede udtryk. I disse tilfælde har det været muligt at foretage beregninger ved lavere intensiteter uden at indføre en softeningparameter, og her er det bekræftet, at den ikke påvirker resultaterne. Integration over  $t$  i (2.60) er udført kvadratisk efter Simpsons metode, hvor intervallerne ikke er valgt ækvidistant.

Angående selve de harmoniske spektre præsenteret i det følgende er der to kommentarer. For det første er der tale om spektre beregnet ud fra dipolmomentet (ikke dipolaccelerationen). En ting, som allerede er blevet omtalt i afsnit 2.8, hvor der også er givet referencer indeholdende diskussioner af aspektet. Dette er værd at være opmærksom på i den følgende behandling af resultater, eftersom de referencer, der gives, generelt viser spektre beregnet ved hjælp af dipolaccelerationen. For det andet

er kun ulige harmoniske taget med i beregningerne. Det sparer halvdelen af regnetiden i MATLAB, og for molekylerne betragtet nedenfor bør lige harmoniske alligevel forsvinde ifølge modellen fra kapitel 2, hvilket skyldes symmetrien af hvert enkelt molekyles HOMO.

For at diskussionen i det følgende ikke skal forekomme indforstået, er formlerne i resten af kapitlet ikke skrevet op i atomare enheder.

## 3.2 Resultater uden kernebevægelse

De første resultater, som gennemgås, repræsenterer HHG fra molekyler, hvor kernerne er fastholdte i ligevægtsafstand  $R_0$ , det vil sige der ses bort fra kernebevægelsen. Fra start af blev teorien i bachelorprojektet udledt i denne situation, hvor man kan opnå et udtryk for HHG i enkelt-aktiv-elektron approksimationen ved hjælp af en Green's funktion. I den endelige model beskrevet i kapitel 2 opnås fastfrysning af kernerne ved kun at medtage ét af leddene i summen over vibrationelle tilstande  $\nu_i$  og sætte Franck-Condon faktoren for denne overgang lig 1, hvor så værdien af  $E^{e,+}(R_0) + E_{\nu_i}^+ - E_0^e(R_0) - E_{\nu_0}$  for denne tilstand sættes lig det eksperimentelle adiabatiske ionisationspotential,  $I_p$ , som i de fleste tilfælde kan findes i [30].

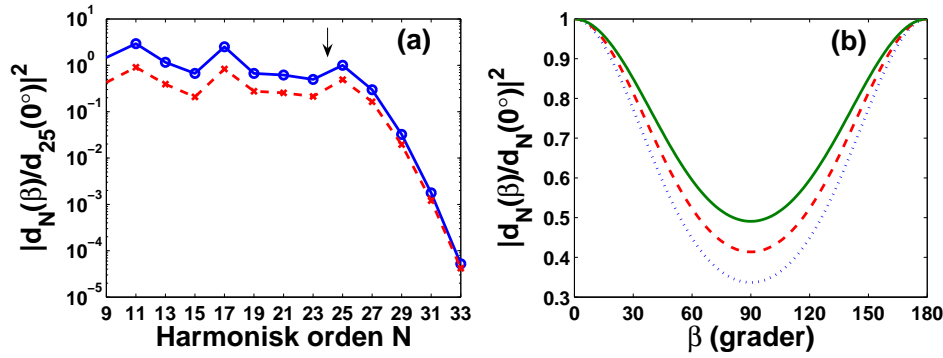
### 3.2.1 Resultater for $H_2^+$ -molekylet

Den første beregning er lavet for  $H_2^+$ . Det er dette molekyle, der grundet sin simplicitet er det mest studerede. Ligevægtsafstanden mellem kernerne er  $R_0 = 1.06 \text{ \AA}$ , og ionisationspotentialer er sat til  $I_p = 30.0 \text{ eV}$ . Endvidere er  $C_{0,0} = 4.45$ ,  $C_{2,0} = 0.594$  og  $C_{4,0} = 0.0231$ .

Figur 3.1 viser et eksempel på beregning af den harmoniske generering for  $H_2^+$ , når laseren har vinkelfrekvens  $\omega = 0.0856 \text{ a.u.}$ , som svarer til bølgelængden  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Intensiteten for laseren er  $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Disse laserspecifikationer kan opnås i en opstilling med en Nd:YAG laser. Bemærk om figur 3.1 (a) at den viser den harmoniske generering som funktion af den harmoniske orden. Man kan alternativt opfatte første akse som en energiakse plottet i enheder af laserens fotonenergi  $\hbar\omega$ . Det samme gør sig gældende for efterfølgende figurer, hvor den harmoniske orden er plottet ud ad første akse. Dog vil energiintervallerne mellem markeringerne på akse være forskellig for forskellige laserfrekvenser.

*Cutoffloven* blev opdaget i forbindelse med det harmoniske spektrum for atomer [17, 31], hvor den angiver en grænse for den højeste frekvens, der effektivt kan produceres ved harmonisk generering. Frekvensen er entydigt bestemt af energien  $3.17U_p + I_p$ , og det betyder, at styrken vil aftage meget for harmoniske af orden større end  $(3.17U_p + I_p)/(\hbar\omega)$ . Ved at bruge loven i den ovenstående beregning vil man forvente et cutoff mellem 23. og 25. harmoniske, og figur 3.1 (a) viser, at man genfinder cutoff'et i det harmoniske spektrum for  $H_2^+$  uafhængigt af molekylets orientering. Dette er ikke noget uventet resultat [21, 32].

Som det ses af figur 3.1 (b), er den harmoniske generering monotont aftagende, når vinklen vokser fra  $0^\circ$  op mod  $90^\circ$ . Dog mindskes forholdet mellem den maksimale og minimale harmoniske generering ved forskellige vinkler, når ordenen af den harmoniske øges. Ved at huske på at det er elektroner, som exciteres parallelt med laserfeltets polarisationsakse, der bidrager til HHG, kan formen af variationen for HHG



Figur 3.1: HHG fra et  $H_2^+$  molekyle, som udsættes for et lineært polariseret laserfelt med bølglængde  $\lambda = 532 \text{ nm}$  og intensitet  $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . (a) viser den harmoniske generering som funktion af den harmoniske orden  $N$ . Den fuldt optrukne linje svarer til HHG, hvor molekylets internukleare akse er orienteret parallelt med laserens polarisationsakse ( $\beta = 0^\circ$ ). Den stiplede linje er HHG fra et molekyle, som har den internukleare akse vinkelret på polarisationsaksen ( $\beta = 90^\circ$ ). Bemærk at anden aksens på figuren har logaritmisk skala. Pilen indikerer placeringen af cutoff'et (se tekst). Der er trukket linjer mellem de harmoniske for at lede øjet. (b) viser den harmoniske generering som funktion af vinklen for den  $N$ 'te harmoniske, hvor den prikkede kurve svarer til  $N = 13$ , den stiplede kurve svarer til  $N = 19$ , og den fuldt optrukne kurve svarer til  $N = 25$ .

forstås ud fra værdierne af  $C_{l,m}$ 'erne. For  $H_2^+$  molekylet er  $C_{0,0}$  leddet stort, og molekylets HOMO har derfor en dominerende sfærisk symmetrisk del, som er uafhængig af rotation. Der er dog også bidrag til HOMO'en fra  $C_{2,0}$  og  $C_{4,0}$  leddene, og de bryder symmetrien ved at forårsage en koncentrering af elektronens sandsynlighedstæthed langs den internukleare akse. Dette maksimerer chancen for, at elektronen i HOMO'en exciteres, når laserfeltets polarisationsakse falder sammen med den internukleare akse, hvilket fører til størst værdi af de harmoniske for denne orientering. Til sammenligning findes både beregninger af HHG fra modeller af  $H_2^+$ , der forudsiger, at parallel orientering er favoriseret i forhold til vinkelret orientering [33], og omvendt at vinkelret orientering giver anledning til HHG, der er langt stærkere end for parallel orientering [32].

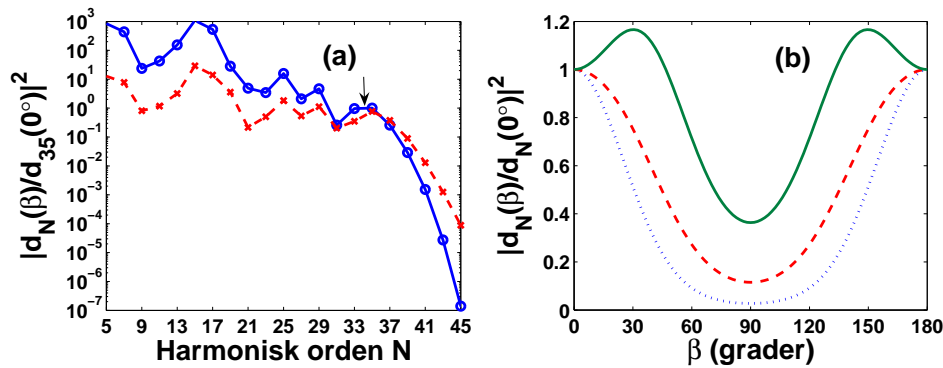
Der er blevet foretaget 2D og 3D modelberegninger for HHG fra  $H_2^+$  i [34, 35]. Den primære approksimation i 3D beregningen er at bruge en tilnærmet beskrivelse af elektronens vekselvirkning med kernen frem for det korrekte Coulombpotential. På grundlag af disse beregninger er det foreslået, at fordi elektronen i rekombinationskridtet har to kerner at returnere til, så opstår der en interferens, som giver anledning til et lokalt minimum i det harmoniske spektrum for harmoniske omkring ordenen  $N_{min} = \pi^2 \hbar / (2\omega m_e R^2 \cos^2 \beta)$ . Dette understøttes ikke af udregningerne af HHG fra  $H_2^+$  foretaget til denne rapport, for så burde der på figur 3.1 (a) have været en reduktion af styrken for harmoniske omkring 15. orden for den parallelle orientering, men ikke den vinkelrette. Andre nyere beregninger, hvor en numerisk metode er anvendt til at løse den tre-dimensionale tidsafhængige Schrödingerligning for  $H_2^+$  i vekselvirkning med en intens arbitrært orienteret puls, peger på den anden side i

retning af interferenseffekter [36]. Det er en vigtig eksperimentel opgave at finde ud af, hvorvidt disse effekter er at finde eller ej, for de rummer potentiale til, at man kan opnå en høj grad af kontrol med HHG fra  $H_2^+$ .

### 3.2.2 Resultater for $N_2$ -molekylet

For  $N_2$  molekylet er  $R_0 = 1.098 \text{ \AA}$  og  $I_p = 15.58 \text{ eV}$ . Som koefficienter til den asymptotiske form af bølgefunktionen for HOMO-elektronen bruges  $C_{0,0} = 3.46$ ,  $C_{2,0} = 1.64$  og  $C_{4,0} = 0.12$ .

Figur 3.2 viser HHG fra et  $N_2$  molekyle, der udsættes for en laser med vinkelfrekvens  $\omega = 0.057 \text{ a.u.}$  svarende til en bølgelængde  $\lambda = 800 \text{ nm}$  og med en intensitet  $I = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Dette er typiske specifikationer for en Ti:Sapphire laser.



Figur 3.2: HHG fra  $N_2$ , som bestråles af en lineært polariseret laser med bølgelængde  $\lambda = 800 \text{ nm}$  og intensitet  $I = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . (a) læses som figur 3.1 (a). (b) viser den harmoniske generering som funktion af vinklen for den  $N$ 'te harmoniske, hvor den prikkede kurve svarer til  $N = 11$ , den stiplede kurve svarer til  $N = 25$ , og den fuldt optrukne kurve svarer til  $N = 33$ .

En interessant egenskab for HHG spektrene vist på figur 3.2 (a) er, at det for de allerhøjeste harmoniske er favorabelt med en vinkel på  $90^\circ$  mellem laserens polarisation og molekylet frem for parallel orientering.

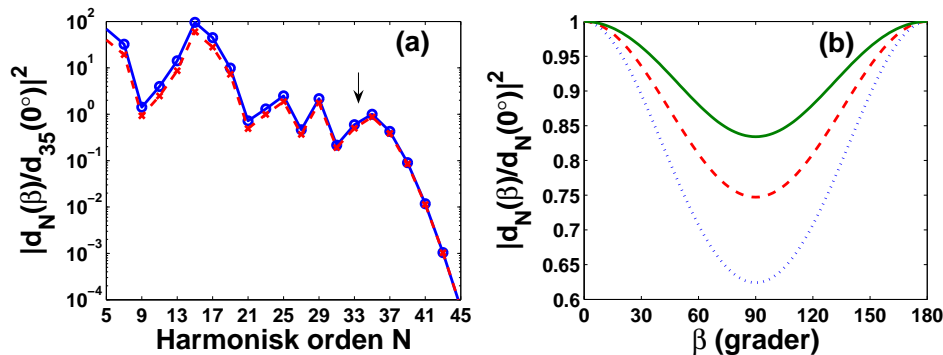
På figur 3.2 (b) ses, at de fleste harmoniske har en vinkelafhængighed, hvor signalet aftager monotont, når vinklen øges fra  $0^\circ$  til  $90^\circ$ . Resultatet er i overensstemmelse med nye eksperimentelle målinger af den orientationelle afhængighed af HHG fra  $N_2$  [37]. Den generelle vinkelafhængighed for de harmoniske minder om den fra  $H_2^+$ , og det er oplagt, fordi der er en del lighed i strukturen af HOMO'en for de to molekyler ifølge  $C_{l,m}$ 'erne. Dog er sandsynlighedstætheden af HOMO'en for  $N_2$  koncentreret mere langs den internukleare akse, fordi  $C_{0,0}$  leddet er mindre dominerende. Dette forårsager en større variation af styrken af de harmoniske for  $N_2$  sammenlignet med  $H_2^+$ , når der varieres fra parallel til vinkelret orientering.

For harmoniske nær cutoff'et udviser vinkelafhængigheden en kompliceret opførsel for  $N_2$  molekylet. Årsagen skal søges i rekombinationskridtet, fordi første skridt af HHG, ATI skridtet, er en excitation af HOMO-elektronen til kontinuert, og her er det favorabelt med en stor elektronfordeling i retningen, hvor ionisationen sker, det vil sige langs laserens polarisationsakse. Samme konklusion nås ved at studere struk-

turen af (2.65) nærmere for den konkrete beregning: I forlængelse af fortolkningen af ligning (2.46), er det oplagt, at effekter i amplituden af den  $N$ 'te harmoniske hidrørende fra ATI skridtet vil give sig til kende via faktorerne  $d_{m'_1, m_1}^{l_1}(\beta)$  og (2.57), mens effekter, der stammer fra LAR, vil vise sig til via faktorerne  $d_{m'_2, m_2}^{l_2}(\beta)$  og (2.60). På grund af opførslen af den reducerede rotationsmatrix vil en ændring af vinklen,  $\beta$ , væk fra  $0^\circ$  bevirke, at styrken af LAR øges ved værdier af  $N$  nær ordenen givet af cutoffloven. Dette resulterer så i en anderledes vinkelafhængighed for harmoniske nær cutoff'et end den overordnede.

### 3.2.3 Resultater for $D_2$ -molekylet

For  $D_2$  er ligevægtsafstanden mellem kernerne  $R_0 = 0.742 \text{ \AA}$ , og det anvendte ionisationspotential er  $I_p = 15.47 \text{ eV}$ . De  $C_{l,m}$ 'er, der er brugt, er  $C_{0,0} = 2.44$  og  $C_{2,0} = 0.14$ . Figur 3.3 viser et eksempel på beregning af den harmoniske genere-



Figur 3.3: HHG fra  $D_2$  udsat for en lineært polariseret laser med bølgelængde  $\lambda = 800 \text{ nm}$  og intensitet  $I = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Figuren læses på samme måde som figur 3.2.

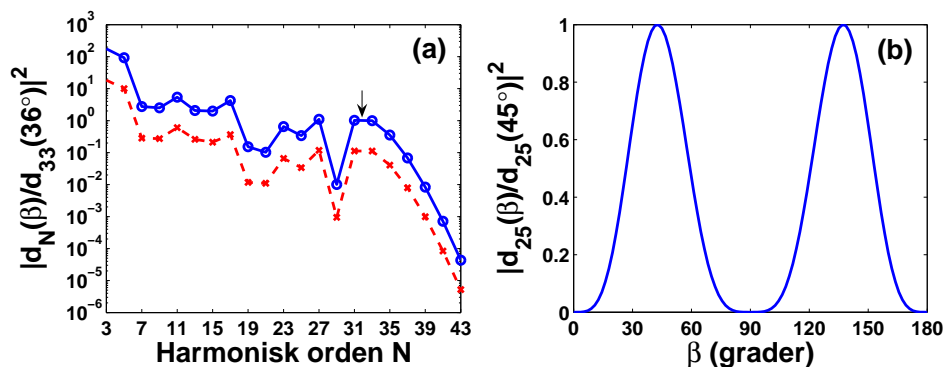
ring for  $D_2$ , som bestråles med laserlys med vinkelfrekvens  $\omega = 0.057 \text{ a.u.}$  og med intensitet  $I = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

Af figur 3.3 ses at HHG fra  $D_2$  kun svagt afhænger af molekylets orientering. Den forholdsvis ringe vinkelafhængighed af HHG fra molekylet kan tilskrives den næsten sfærisk symmetriske form af HOMO'en for  $D_2$ , der kommer til udtryk ved det dominerende  $C_{0,0}$  led. Det er også værd, at bemærke den meget lignende struktur af de harmoniske fra  $N_2$  og  $D_2$  for  $\beta = 0^\circ$ , som skyldes, at molekylerne i dette tilfælde ser temmelig ens ud i det fastfrosne billede på grund af lignende værdier for ionisationspotentialen. Denne ensartethed ophører dog, dels når vinkelafhængigheden studeres, og dels når kernebevægelsen medtages (se afsnit 3.3).

### 3.2.4 Resultater for $O_2$ -molekylet

Molekylet  $O_2$  har ligevægtsafstanden  $R_0 = 1.208 \text{ \AA}$  mellem kernerne. Der er anvendt et ionisationspotential  $I_p = 12.03 \text{ eV}$ . Som  $C_{l,m}$ 'er bruges  $C_{2,1} = 1.04$  og  $C_{4,1} = 0.07$ .

Figur 3.4 viser et eksempel på beregning af HHG fra  $O_2$ , når molekylet placeres i et laserfelt, hvor laserens har helt samme specifikationer, som dem, der blev brugt ovenfor i bestemmelsen af HHG spektre for molekylerne  $N_2$  og  $D_2$ .



Figur 3.4: HHG fra  $O_2$  i et lineært polariseret laserfelt, hvor bølglængden er  $\lambda = 800$  nm og intensiteten  $I = 2 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. (a) viser den harmoniske generering som funktion af den harmoniske orden  $N$ . Den fuldt optrukne linje svarer til, at vinklen mellem molekylets internukleare akse og laserens polarisationsakse er  $\beta = 36^\circ$  og den stiplede kurve til  $\beta = 72^\circ$ . På (b) er den harmoniske generering som funktion af vinklen for den 25. harmoniske blevet afbildet.

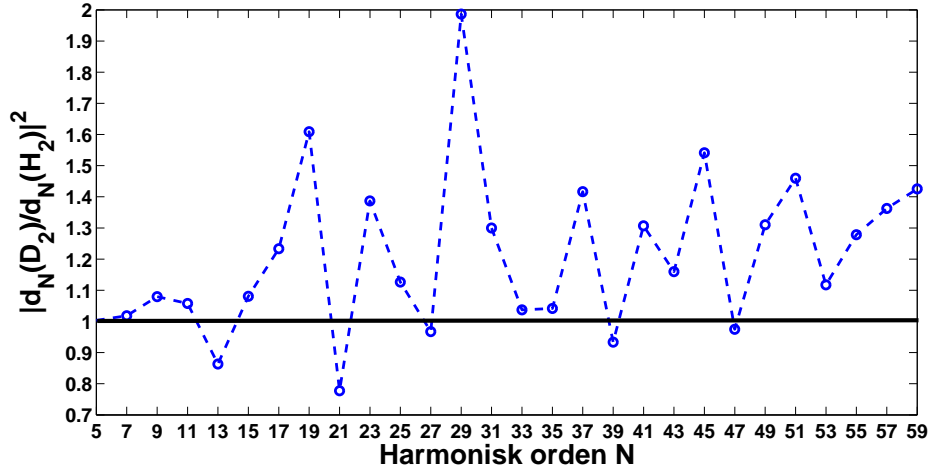
HOMO'en for  $O_2$  har en anderledes symmetri end HOMO'en for molekylerne studeret i det foregående, hvilket kommer til udtryk i  $C_{l,m}$ 'erne. Det er ikke overraskende, at cutoffloven har været opfyldt for alle de betragtede molekyler for de udvalgte intensiteter, men for højere intensiteter adskiller cutoff'et for  $O_2$  sig faktisk fra de andre molekyler netop på grund af den anderledes symmetri af HOMO'en for  $O_2$  [38]. Det bemærkes også fra figur 3.4 (b), at  $O_2$  molekylet har en helt anden vinkelafhængighed. Molekylets HOMO har såvel knudepunkt langs den internukleare akse som vinkelret derpå, hvilket resulterer i, at de harmoniske forsvinder, når  $\beta$  er lig  $0^\circ$  og  $90^\circ$ . Følgelig må de harmoniske antage størst værdi for en mellemliggende vinkel. Faktisk er det omkring  $45^\circ$ , hvilket stemmer godt overens med nye eksperimentelle resultater [37].

### 3.3 Inkludering af kernebevægelse

I dette afsnit studeres kernebevægelsens effekt på HHG. Vigtigheden af at medtage kernebevægelse afhænger af det neutrale molekyles og den molekylære ions egenskaber [16]. Hvis kernepotentialkurverne blot er forskudte i forhold til hinanden, men ellers er ens, så vil de vibrationelle egentilstande også være identiske. Ortogonaliteten af kernebølgefunktionerne sikrer så, at kun en enkelt Franck-Condon faktor vil være forskellig fra 0. Anderledes forholder det sig, hvis Franck-Condon fordelingen er „bred“, det vil sige mange Franck-Condon faktorer har en betragtelig værdi. Så kan inkludering af kernebevægelse tænkes at spille en betydelig rolle for HHG.

Eksempler på molekyler med en „bred“ Franck-Condon fordeling er  $H_2$  og  $D_2$ . Vibrationelle energier og Franck-Condon faktorer for disse molekyler kan findes i [39] og referencer deri. Figur 3.3 viser det harmoniske spektrum for  $D_2$  i det fastfrosne billede. Inkludering af kernebevægelsen påvirker dette spektrum på flere måder: For det første sker der en reduktion af styrken af de harmoniske for  $D_2$ . Der er for mange af ordenerne tale om, at styrken falder med under en størrelsesorden, dog med und-

tagelse af harmoniske mellem 11. og 19. orden, hvilket resulterer i, at toppen i dette område på figur 3.3 (a) forsvinder. Ved den 19. harmoniske opstår ligefrem et minimum i signalet. For det andet bliver vinkelafhængigheden for de enkelte harmoniske lidt stærkere end på figur 3.3 (b), men ikke meget.



Figur 3.5: Sammenligning af harmonisk generering fra  $D_2$  og  $H_2$  for en lineært polariseret laser med bølgelængde  $\lambda = 780 \text{ nm}$  og intensitet  $I = 4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Molekylerne er orienteret med den internukleare akse vinkelret på laserens polarisationsakse. Den harmoniske generering for  $D_2$  i forhold til  $H_2$  er plottet som funktion af den harmoniske orden  $N$ .

Forskellen på isotoperne  $H_2$  og  $D_2$  er kernernes masse, og derfor vil HHG fra disse molekyler være ens i det fastfrosne billede. For at se hvor meget kernemassen påvirker HHG, er den harmoniske generering fra  $D_2$  sammenlignet med den fra  $H_2$  på figur 3.5. Figuren viser en kompliceret struktur, men det overordnede billede er, at den tungere kerne hos  $D_2$  fører til mere intense harmoniske.

Beregningen er lavet, så den er sammenlignelig med beregningerne fra [7].\* I referencen er effekten af kernebevægelsen på HHG fortolket via en vibrationel autokorrelationsfunktion, som er brugt til at opnå en afbildning af kernebevægelsen. Her antages det dog, at den molekylære ions vibration og impulsen af den exciterede elektron er ukorrelerede. Dette er ikke tilfældet ifølge modellen for HHG udarbejdet i kapitel 2. En harmonisk af orden  $N$  er nemlig bestemt af (2.46), som indeholder en række led. Bestemmende for disse led er dels normkvadratet af Franck-Condon faktoren, dels de elektroniske matricelementer og endelig ekspansionsfaktoren. De elektroniske matricelementer favoriserer de mindste energiforskelle, hvilket giver anledning til en stærk korrelation mellem den molekylære ions vibration og den exciterede elektrons impuls.

\*Den høje intensitet for laseren på figur 3.5 er strengt taget ikke konsistent med antagelsen om neglignibel ionisation, der er en forudsætning for modellen, som beregningen bag figuren er baseret på.





## KAPITEL 4

# Afslutning

Denne rapport har omhandlet HHG fra et enkelt molekyle i et lineært polariseret laserfelt. Den teoretiske model blev beskrevet i kapitel 2 og var en retfærdiggørelse af det kvalitative billede for HHG, som blev givet indledningsvist i rapporten. Det blev vist, at kernebevægelsen af den molekulære ion og impulsen af den exciterede elektron er korrelerede (se (2.46)). Kapitlets hovedresultat var ligning (2.65), der er et bekvemt udtryk for HHG fra et homonukleært diatomart molekyle, hvor den internukleare akse er orienteret i en vinkel  $\beta$  i forhold til polarisationsaksen for laseren.

I kapitel 3 er der præsenteret beregninger lavet på grundlag af modellen. Molekylerne, der er blevet betragtet, er  $H_2^+$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $D_2$  og  $H_2$ . Studiet af vinkelafhængigheden af HHG fra molekylerne viser, at processen i høj grad er bestemt af symmetrien af det enkelte molekyles HOMO. For  $N_2$  er der endvidere fundet indikationer af en kompliceret vinkelafhængighed af HHG i forbindelse med de højeste harmoniske ordener, der produceres. Modellen muliggør en identificering af, at denne opførsel er en effekt fra rekombinationsskridtet.

Det skal afslutningsvis nævnes, at man i eksperimenter måler det harmoniske signal fra en samling af molekyler, som vekselvirker med et laserfelt. Et sådant makroskopisk svar kan være anderledes end det fra et enkelt molekyle. Molekylerne vil vekselvirke med forskellige dele af den fokuserede laserstråle, og de vil af denne grund være underlagt forskellige intensiteter og faser af feltet. Det samlede signal fås ved at løse propagationsligningerne, hvilket kræver kendskab til eksperimentelle detaljer om den molekulære tæthedsfordeling og laserpulsen [40, 41]. Det makroskopiske svar er ikke diskuteret yderligere i denne rapport.



## APPENDIKS A

# Den asymptotiske molekylære bølgefunktion

I det følgende behandles den asymptotiske form af bølgefunktionen for en elektron i HOMO'en. Appendikset præsenterer en vigtig del af arbejdet i tilknytning til bachelorprojektet.

### A.1 Fouriertransformationen af den asymptotiske bølgefunktion

Den asymptotiske form af bølgefunktionen for HOMO-elektronen skal i molekylets hvilesystem, hvor  $z$  akse defineres af den internukleare akse, følge den asymptotiske Coulombform [15]

$$\phi_0(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} C_{l,m} r^{\nu-1} e^{-\kappa r} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (\text{A.1})$$

Her er  $\hat{\mathbf{r}}$  en enhedsvektor i retning af  $\mathbf{r}$ ,  $-\kappa^2/2 = E_0^e(R_0) + E_{\nu_0} - E^{e,+}(R_0) - E_{\nu_i}^+$  er bindingsenergien for HOMO-elektronen, og  $\nu = Z_{ion}/\kappa$ , hvor  $Z_{ion}$  er nettoladningen af molekylet, når HOMO-elektronen er fjernet.  $Y_{l,m}$  betegner som sædvanligt en sfærisk harmonisk funktion. Det bemærkes, at der summeres over mængden  $\{(l, m)\}$ , hvor koefficienterne  $C_{l,m} \neq 0$ . For molekylerne betragtet i dette projekt vil der typisk være bidrag til (A.1) fra led med  $l = 0, 2, 4$ .

Fouriertransformationen af (A.1) er

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_0(\mathbf{q}) &= \sum_{l,m} \sqrt{2} C_{l,m} \left(\frac{q}{i\kappa}\right)^l \frac{1}{2^{l+1} \kappa^{\nu+2}} \frac{\Gamma(l+\nu+2)}{\Gamma(l+\frac{3}{2})} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{q}}) \\ &\quad \times {}_2F_1\left(\frac{l+\nu+2}{2}, \frac{l+\nu+2}{2} + \frac{1}{2}; l + \frac{3}{2}; -\left(\frac{q}{\kappa}\right)^2\right), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

hvor  $\hat{\mathbf{q}}$  er en enhedsvektor i retning af  $\mathbf{q}$ .

For at indse dette tages udgangspunkt i det formelle udtryk for Fouriertransformationen af (A.1)

$$\tilde{\phi}_0(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \phi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \sum_{l,m} C_{l,m} r^{\nu-1} e^{-\kappa r} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (\text{A.3})$$

Ved nu at bruge relationen

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (-i)^{l'} j_{l'}(qr) Y_{l',m'}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{l',m'}^*(\hat{\mathbf{r}}), \quad (\text{A.4})$$

som for eksempel indses ud fra (2.261) og (2.181b) i [14], så kan Fouriertransformationen af den molekylære bølgefunktion omskrives til

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_0(\mathbf{q}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \left( 4\pi \sum_{l',m'} (-i)^{l'} j_{l'}(qr) Y_{l',m'}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{l',m'}^*(\hat{\mathbf{r}}) \right) \\ &\times \left( \sum_{l,m} C_{l,m} r^{\nu-1} e^{-\kappa r} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}) \right) \\ &= \sum_{l,m} \sum_{l',m'} \int_0^{\infty} dr \frac{2}{(2\pi)^{1/2}} C_{lm} (-i)^{l'} j_{l'}(qr) r^{\nu+1} e^{-\kappa r} Y_{l',m'}(\hat{\mathbf{q}}) \\ &\times \int d\Omega_r Y_{l',m'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l,m}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \sum_{l,m} \int_0^{\infty} dr \frac{2}{(2\pi)^{1/2}} C_{lm} (-i)^l j_l(qr) r^{\nu+1} e^{-\kappa r} Y_{l,m}(\hat{\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Her er ortonormaliteten af de sfæriske harmoniske anvendt til at eliminere summation over  $l'$  og  $m'$ . Man kan nu bruge en relation (2.256) i [14], som giver følgende sammenhæng mellem de sfæriske besselfunktioner og besselfunktionerne

$$j_l(qr) = \left( \frac{\pi}{2qr} \right)^{1/2} J_{l+\frac{1}{2}}(qr). \quad (\text{A.6})$$

Så haves videre

$$\tilde{\phi}_0(\mathbf{q}) = \sum_{l,m} \frac{2}{(2\pi)^{1/2}} C_{l,m} (-i)^l Y_{l,m}(\hat{\mathbf{q}}) \left( \frac{\pi}{2q} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} dr J_{l+\frac{1}{2}}(qr) r^{\nu+\frac{1}{2}} e^{-\kappa r}. \quad (\text{A.7})$$

Det endelige resultat fås nu ved at bruge følgende identitet fra (6.621) i [42] mellem besselfunktionerne og Gauss' hypergeometriske funktion

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dr J_{l+\frac{1}{2}}(qr) r^{\nu+\frac{1}{2}} e^{-\kappa r} &= \frac{\left(\frac{q}{2\kappa}\right)^{l+\frac{1}{2}} \Gamma(l+\nu+2)}{\kappa^{\nu+\frac{3}{2}} \Gamma(l+\frac{3}{2})} \\ &\times {}_2F_1\left(\frac{l+\nu+2}{2}, \frac{l+\nu+2}{2} + \frac{1}{2}; l+\frac{3}{2}; -\left(\frac{q}{\kappa}\right)^2\right). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

## A.2 EksPLICIT repræsentation af Gauss' hypergeometriske funktion

Udtrykket (A.2) er formelt set en pæn fremstilling af Fouriertransformationen for den asymptotiske molekylære bølgefunktion. Der er imidlertid et par grunde til at bestemme en eksPLICIT repræsentation for Gauss' hypergeometriske funktion: For det

første bliver afviklingstiden for numeriske udregninger i MATLAB stærkt reduceret. For det andet danner den eksplicitte repræsentation udgangspunktet for udledningen af den asymptotiske molekyllære bølgefunktions form i nærheden af singulariteter, og det skal bruges i forbindelse med saddelpunktsintegration i kapitel 2.

Ifølge (A.2) søges en eksplicit repræsentation for Gauss' hypergeometriske funktioner af formen  ${}_2F_1\left(a, a + 1/2; l + 3/2; z^2\right)$ . I sidste ende er det hensigten at sætte  $a = (l + \nu + 2)/2$  og  $z^2 = -(q/\kappa)^2$ .

For at finde en eksplicit repræsentation for Gauss' hypergeometriske funktioner, når argumenterne er som netop nævnt, er udgangspunktet (15.1.9) og (15.1.10) i [43]

$$\begin{aligned} {}_2F_1\left(a, a + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}; z^2\right) &= \frac{1}{2} [(1+z)^{-2a} + (1-z)^{-2a}] \\ &= \frac{1}{2} (1-z^2)^{-2a} [(1-z)^{2a} + (1+z)^{2a}], \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} {}_2F_1\left(a, a + \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; z^2\right) &= \frac{1}{2} z^{-1} (1-2a)^{-1} [(1+z)^{1-2a} - (1-z)^{1-2a}] \\ &= -\frac{1}{2} (1-z^2)^{1-2a} z^{-1} (2a-1)^{-1} [(1-z)^{2a-1} - (1+z)^{2a-1}] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

samt rekursionsformlen

$$\begin{aligned} {}_2F_1\left(a, a + \frac{1}{2}; \gamma + 1; z^2\right) &= z^{-2} (2a - 2\gamma)^{-1} (2a - 2\gamma + 1)^{-1} \\ &\quad \times \left\{ 4\gamma(\gamma - 1)(1 - z^2) {}_2F_1\left(a, a + \frac{1}{2}; \gamma - 1; z^2\right) \right. \\ &\quad \left. - 2\gamma [2\gamma - 2 + (4a + 3 - 4\gamma)z^2] {}_2F_1\left(a, a + \frac{1}{2}; \gamma; z^2\right) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

som er en omskrivning af (9.137,1) i [42]. Det bemærkes, at (A.10) allerede giver det første udtryk af interesse. Det næste udtryk fås ved at sætte  $\gamma = 3/2$  i (A.11), og indsætte udtrykkene fra (A.9) og (A.10) på højresiden. Efter omskrivning finder man, at

$$\begin{aligned} {}_2F_1\left(a, a + \frac{1}{2}; \frac{5}{2}; z^2\right) &= \frac{3}{2} (1-z^2)^{2-2a} z^{-2} (2a-3)^{-1} (2a-2)^{-1} (2a-1)^{-1} \\ &\quad \times \left[ \frac{1 + (2a-1)z + (2a-2)z^2}{z(1+z)} (1-z)^{2a-2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1 - (2a-1)z + (2a-2)z^2}{z(1-z)} (1+z)^{2a-2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Nu kan så det næste søgte udtryk findes ved at anvende  $\gamma = 5/2$  i (A.11), og indsætte udtrykkene fra (A.10) og (A.12) på højresiden. Når dette udtryk er bestemt, kan man fortsætte på lignende vis og bestemme den eksplicitte repræsentation af Gauss' hypergeometriske funktion, når  $\gamma = 7/2$ . På denne måde foreligger en iterativ algoritme til at bestemme  ${}_2F_1\left(a, a + 1/2; \gamma + 1; z^2\right)$  for vilkårligt høje  $\gamma$ . Regningerne bliver dog længere og længere, og der synes ikke at være noget mønster, som kan bruges til

at udlede en induktiv formel. Den mest generelle opskrivning er

$$\begin{aligned}
{}_2F_1\left(a, a + \frac{1}{2}; \frac{2n+1}{2}; z^2\right) &= (-1)^n \frac{(2n-1)(2n-3)\dots 3}{2} (1-z^2)^{n-2a} z^{-n} \\
&\times (2a - (2n-1))^{-1} (2a - (2n-2))^{-1} (2a - (2n-3))^{-1} \dots (2a-1)^{-1} \\
&\times \left[ \frac{\mathcal{P}(+, 2(n-1))}{[z(1+z)]^{n-1}} (1-z)^{2a-n} - \frac{\mathcal{P}(-, 2(n-1))}{[z(1-z)]^{n-1}} (1+z)^{2a-n} \right], \quad (\text{A.13})
\end{aligned}$$

hvor  $\mathcal{P}(\pm, 2(n-1))$  er polynomier af grad  $2(n-1)$ . Nedenfor er nogle af disse polynomier tabuleret

$$\begin{aligned}
n &= 1, \\
\mathcal{P}(\pm, 1) &= 1. \quad (\text{A.14})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n &= 2, \\
\mathcal{P}(\pm, 2) &= 1 \pm (2a-1)z + (2a-2)z^2. \\
n &= 3, \\
\mathcal{P}(\pm, 4) &= 3 \pm 3(2a-1)z + (4a^2-7)z^2 \pm (8a^2-18a+7)z^3 \\
&+ (4a^2-12a+8)z^4. \quad (\text{A.15})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n &= 4, \\
\mathcal{P}(\pm, 6) &= 15 \pm 15(2a-1)z + 6(4a^2-a-8)z^2 \pm 2(4a^3+12a^2-55a+24)z^3 \\
&+ (24a^3-72a^2+6a+57)z^4 \pm (24a^3-120a^2+168a-57)z^5 \\
&+ 8(a^3-6a^2+11a-6)z^6. \quad (\text{A.16})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n &= 5, \\
\mathcal{P}(\pm, 8) &= 105 \pm (210a-105)z + 15(12a^2-4a-29)z^2 \\
&\pm 5(16a^3+24a^2-190a+87)z^3 \\
&+ (16a^4+160a^3-760a^2+200a+699)z^4 \\
&\pm (64a^4-160a^3-640a^2+1750a-699)z^5 \\
&+ (96a^4-640a^3+1140a^2-140a-561)z^6 \pm (64a^4-560a^3+1640a^2 \\
&- 1810a+561)z^7 + 16(a^4-10a^3+35a^2-50a+24)z^8. \quad (\text{A.17})
\end{aligned}$$

Ved at bruge de ovenstående resultater i (A.13) kan (A.2) opskrives eksplicit, såfremt summen kun løber over  $l$  op til og med  $l=4$ . Denne eksplicitte form for Fouriertransformationen af  $\phi_0$  bruges, når  $\mathcal{B}_{l_2, m_2}^{N, \nu_i, k}(sp(k))$  fra (2.60) skal udregnes.

### A.3 Den asymptotiske bølgefunktion nær singularitetspunkter

I forbindelse med saddelpunktsintegrationen i kapitel 2 skal der bruges en simplificering af (A.2), når  $q \rightarrow \pm i\kappa$ . I disse punkter er der singulariteter for den asymptotiske bølgefunktion, og i grænsen gælder, at [24]

$$\tilde{\phi}_0(\mathbf{q}) = \sum_{l, m} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} C_{l, m}(\pm 1)^l Y_{l, m}(\hat{\mathbf{q}}) \frac{(2\kappa)^\nu \Gamma(\nu+1)}{(q^2 + \kappa^2)^{\nu+1}}, \quad (\text{A.18})$$

hvor  $\pm 1$  svarer til  $q \rightarrow \pm i\kappa$ . For de  $l$  værdier, der forekommer i dette projekt, kan (A.18) verificeres direkte. Ideen i sådanne beregninger illustreres tydeligst ved at give et eksempel: I det følgende betragtes et led i (A.2) svarende til  $l = 1$ . I denne situation svarer (A.13) til (A.12) med  $a = (\nu + 3)/2$  samt  $z^2 = -(q/\kappa)^2$ , og der gælder

$$\begin{aligned} & {}_2F_1\left(\frac{\nu+3}{2}, \frac{\nu+3}{2} + \frac{1}{2}; \frac{5}{2}; -\left(\frac{q}{\kappa}\right)^2\right) \\ & \rightarrow \frac{3}{2}(1 + (q/\kappa)^2)^{-\nu-1}\nu^{-1}(\nu+1)^{-1}(\nu+2)^{-1}\nu 2^{\nu+1} \\ & = \frac{3\kappa^{\nu+2}(2\kappa)^\nu}{(\nu+2)(\nu+1)(\kappa^2 + q^2)^{\nu+1}} \quad \text{for } q \rightarrow i\kappa. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Her er l'Hôpitals regel blevet brugt én gang for at bestemme grænseværdien for andet led i den kantede parentes i (A.12). Ganges (A.19) med de andre faktorer, som hører til det betragtede led i (A.2), ser man, at leddet i grænsen  $q \rightarrow \pm i\kappa$  har formen

$$\begin{aligned} & \sqrt{2}C_{1,m}(\pm 1)^1 \frac{1}{4\kappa^{\nu+2}} \frac{(\nu+2)(\nu+1)\Gamma(\nu+1)}{(\nu+2)(\nu+1)} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} Y_{1,m}(\hat{\mathbf{q}}) \frac{3\kappa^{\nu+2}(2\kappa)^\nu}{(\kappa^2 + q^2)^{\nu+1}} \\ & = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} C_{1,m}(\pm 1)^1 Y_{1,m}(\hat{\mathbf{q}}) \frac{(2\kappa)^\nu \Gamma(\nu+1)}{(\kappa^2 + q^2)^{\nu+1}}. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

De andre beregninger udføres på lignende vis. Til bestemmelse af et led i (A.2) svarende til et generelt  $l$  udregnes først grænseværdien for den eksplicitte repræsentation af Gauss' hypergeometriske funktion fra (A.13). Dette involverer brug af l'Hôpitals regel  $l$  gange ligesom ovenfor. Dernæst indsættes det opnåede resultat i (A.2), og man når frem til et led af formen fra (A.18).





# Litteratur

- [1] Z. Chang, A. Rundquist, H. Wang, M. M. Murnane og H. C. Kapteyn, „Generation of Coherent Soft X rays at 2.7 nm Using High Harmonics“, *Phys. Rev. Lett.* 79, 2967 (1997).
- [2] N. A. Papadogiannis, B. Witzel, C. Kalpouzos og D. Charalambidis, „Observation of Attosecond Light Localization in Higher Order Harmonic Generation“, *Phys. Rev. Lett.* 83, 4289 (1999).
- [3] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller, P. Agostini, „Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation“, *Science* 292, 1689 (2001).
- [4] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher og F. Krausz, „Attosecond metrology“, *Nature* 414, 509 (2001).
- [5] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann og F. Krausz, „Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy“, *Nature* 419, 803 (2002).
- [6] J. Itani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J.C. Kieffer, P. B. Corkum og D. M. Villeneuve, „Tomographic imaging of molecular orbitals“, *Nature* 432, 867 (2004).
- [7] M. Lein, „Attosecond Probing of Vibrational Dynamics with High-Harmonic Generation“, *Phys. Rev. Lett.* 94, 053004 (2005).
- [8] T. Kanai, S. Minemoto og H. Sakai, „Quantum interference during high-order harmonic generation from aligned molecules“, *Nature* 435 470 (2005).
- [9] B. Zimmermann, M. Lein og J. M. Rost, „Analysis of recombination in high-order harmonic generation in molecules“, *Phys. Rev. A* 71, 033401 (2005).
- [10] L. B. Madsen „Strong-field approximation in laser-assisted dynamics“, *L. B. Madsen, Am. J. Phys.* 73, 57 (2005).
- [11] D. J. Griffiths, „Introduction to Electrodynamics“, 3rd ed. (Prentice-Hall International, Inc., 1999).
- [12] L. B. Madsen, „Gauge invariance in the interaction between atoms and few-cycle laser pulses“, *Phys. Rev. A* 65, 053417 (2002).

- 
- [13] L.-Y. Peng, „Dynamics of Diatomic Molecules in Intense Fields“, (Upubliceret).
- [14] B. H. Bransden og C. J. Joachain, „The Physics of Atoms and Molecules“, 2nd edition (Pearson Education Limited, 2003).
- [15] T. K. Kjeldsen, C. Z. Bisgaard, L. B. Madsen og H. Stapelfeldt, „Influence of molecular symmetry in strong-field ionization: Studies on ethylene, benzene, flourobenezene, and chloroflourobenezene“, *Phys. Rev. A* 71, 013418 (2005).
- [16] T. K. Kjeldsen og L. B. Madsen, „Strong-field ionization of diatomic molecules and companion atoms: strong-field approximation and tunneling theory including nuclear motion“, *Phys. Rev. A* 71, 023411 (2005).
- [17] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L’Huillier og P. B. Corkum, „Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields“, *Phys. rev. A* 49, 2117 (1994).
- [18] M. Y. Kuchiev og V. N. Ostrovsky, „Quantum theory of high harmonic generation as a three-step process“, *Phys. Rev. A* 60, 3111 (1999).
- [19] E. U. Condon, „The Theory of Complex Spectra“, *Phys. Rev.* 36, 1121 (1930).
- [20] K. Burnett, V. C. Reed, J. Cooper og P. L. Knight, „Calculation of the background emitted during high-harmonic generation“, *Phys. Rev. A* 45, 3347 (1992).
- [21] T. Zuo, S. Chelkowski og A. D. Bandrauk, „Harmonic generation by the  $H_2^+$  molecular ion in intense laser fields“, *Phys. Rev. A* 48, 3837 (1993).
- [22] M. Y. Kuchiev, „ATI as a source for multiply charged ion production in a laserfield“, *J. Phys. B* 28, 5093 (1995).
- [23] D. J. Griffiths, „Introcuotion to Quantum Mechanics“ (Prentice Hall, Inc., 1995).
- [24] G. F. Gribakin og M. Y. Kuchiev, „Multiphoton detachment of electrons from negative ions“, *Phys. Rev. A* 55, 3760 (1997).
- [25] M. Y. Kuchiev og V. N. Ostrovsky, „Electron detachment from negative ions in a bichromatic laser field“, *J. Phys. B* 31, 2525 (1998).
- [26] M. Y. Kuchiev og V. N. Ostrovsky, „Effective ATI channels in high harmonic generation“, *J. Phys. B* 34, 405 (2001).
- [27] D. M. Brink og G. R. Satchler, „Angular Momentum“, 2nd ed. (Oxford University Press, 1968).
- [28] J. J. Sakurai, „Modern Quantum Mechanics“, Rev. ed. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1994).
- [29] T. K. Kjeldsen og L. B. Madsen, „Strong-field ionization of  $N_2$ : lenght and velocity gauge strong-field approximation and tunneling tehory“, *J. Phys. B* 37, 2033 (2004).

- 
- [30] P. J. Linstrom og W. G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- [31] J. L. Krause, K. J. Schafer og K. C. Kulander, „High-order generation from atoms and ions in the high intensity Regime“, Phys. Rev. Lett. 68, 3535 (1992).
- [32] D. G. Lappas og J. P. Marangos, „Orientation dependence of high-order harmonic generation in hydrogen molecular ions“, J. Phys. B 33, 4679 (2000).
- [33] R. Kopold, W. Becker og M. Kleber, „Model calculations of high-harmonic generation in molecular ions“, Phys. Rev. A 58, 4022 (1998).
- [34] M. Lein, N. Hay, R. Velotta, J. P. Marangos og P. L. Knight, „Interference effects in high-order harmonic generation with molecules“, Phys. Rev. A 66, 023805 (2002).
- [35] M. Lein, P. P. Corso, J. P. Marangos og P. L. Knight, „Orientation dependence of high-order harmonic generation in molecules“, Phys. Rev. A 67, 023819 (2003).
- [36] G. L. Kamta og A. D. Bandrauk, „Three-dimensional time-profile analysis of high-order harmonic generation in molecules: Nuclear interferences in  $H_2^+$ “, Phys. Rev. A 71, 053407 (2005).
- [37] J. Itatani, D. Zeidler, J. Levesque, M. Spanner, D. M. Villeneuve og P. B. Corkum, „Controlling High Harmonic Generation with Molecular Wave Packets“, Phys. Rev. Lett. 94, 123902 (2005).
- [38] C. Altucci, R. Velotta, J. P. Marangos, E. Heesel, E. Springate, M. Pascolini, L. Poletto, P. Villoresi, C. Vozzi, G. Sansone, M. Anscombe, J.-P. Caumes, S. Stagira og M. Nisoli, „Dependence upon the molecular and atomic ground state of higher-order harmonic generation in the few-optical-cycle regime“, Phys. Rev. A 71, 013409 (2005).
- [39] G. H. Dunn, „Franck-Condon Factors for the Ionization of  $H_2$  and  $D_2$ “, J. Chem. Phys. 44, 2592 (1966).
- [40] A. L’Hullier, P. Balcou, S. Candel, K. J. Schafer og K. C. Kulander, „Calculations of high-order harmonic-generation processes in xenon at 1064 nm“, Phys. Rev. A 46, 2778 (1992).
- [41] M. B. Gaarde, P. Antoine, A. L’Hullier, K. J. Schafer og K. C. Kulander, „Macroscopic studies of short-pulse high-order harmonic generation using the time-dependent Schrödinger equation“, Phys. Rev. A 57, 4553 (1998).
- [42] I. S. Gradshteyn og I. M. Ryzhik, 4th ed. „Table of Integrals, Series, and Products“, (Academic Press, Inc., 1965).
- [43] M. Abramowitz og I. A. Stegun „Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables“ (U. S. Government Printing Office, 1964).