



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERÍA Y AGRIMENSURA

# TESIS DE DOCTORADO EN FÍSICA

---

## DINÁMICA CUÁNTICA DE MOLÉCULAS DE INTERÉS BIOLÓGICO EN INTERACCIÓN CON ATTOPULSOS ASISTIDOS POR LÁSERES

---

**Autora:** Lic. Lara Martini

**Director:** Dr. Omar A. Fojón

**Co-director:** Dr. Diego I. R. Boll

Tesis presentada para optar al título de Doctora en Física

Trabajo realizado en el Instituto de Física Rosario (CONICET-UNR)

Rosario, Argentina, 2021

---

# Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a CONICET por hacer posible la realización de mi doctorado mediante el otorgamiento de la beca doctoral. También, agradezco el aporte del Ave Docente otorgado por la Universidad Nacional de Rosario y las becas de SPIE y Nature Research por colaborar con los gastos de la estadía doctoral en Madrid y la asistencia a congresos internacionales.

Quiero agradecer a mi director, el Dr. Omar Fojón por estar siempre a disposición con un gran entusiasmo y pasión. Agradezco sus consejos, su paciencia y su confianza en mí. Quiero agradecer a mi co-director, el Dr. Diego Boll por su guía y constante aporte de ideas en varios aspectos de esta tesis. A la Dra. Alicia Palacios por recibirme durante mi estadía en la Universidad Autónoma de Madrid. También me gustaría agradecer a mi compañera de oficina, María, con la que transité materias y muchas jornadas de trabajo en estos años. Le estoy agradecida al Dr. Roberto Rivarola que siempre me hizo sentir a gusto en su grupo de investigación.

Gracias a Martín, que vivimos en paralelo nuestros doctorados 24/7 y a su familia que siempre estuvo ahí para apoyarnos.

Gracias a mi familia. Mis hermanos, Nacho y Cora, desde su lugar siempre me acompañaron a lo largo de mi carrera. Gracias a mi papá, que siempre hizo lo imposible para que no me falte nada y me apoyó incondicionalmente en todo momento y en cada paso.

Finalmente, quiero dedicar este trabajo a mi mamá.

---

# Publicaciones

Los resultados de esta tesis doctoral se dieron a conocer mediante las siguientes publicaciones:

- Martini L., Boll D.I.R., Palacios A. y Fojón O.A., “Different approximations in the polarization control of two-color water molecule ionization”, *Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics*, **54** (2021) 135601. DOI: [10.1088/1361-6455/abfc67](https://doi.org/10.1088/1361-6455/abfc67).
- Martini L., Boll D.I.R. y Fojón O.A., “Delay control in laser-assisted photoionization of water molecules by attopulses”, *Proceeding of SPIE*, **11270** (2020) 112701J-1. DOI: [10.1117/12.2545080](https://doi.org/10.1117/12.2545080).
- Boll D.I.R., Martini L., Fojón O.A. y Palacios A., “Off-resonance-enhanced polarization control in two-color atomic ionization”, *Physical Review A*, **101** (2020) 013428. DOI: [10.1103/PhysRevA.101.013428](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.101.013428).
- Martini L., Boll D.I.R. y Fojón O.A., “Photoionization of water: influence of the initial state representation”, *Journal of Physics: Conference Series*, **1412** (2020) 152090. DOI: [10.1088/1742-6596/1412/15/152090](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1412/15/152090).
- Martini L., Boll D.I.R. y Fojón O.A., “Interferences in the photoionization of water molecules”, *Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics*, **52** (2019) 105204. DOI: [10.1088/1361-6455/ab165c](https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab165c).

- Martini L., Boll D.I.R., Palacios A. y Fojón O.A., “Control del desfase en la fotoionización de gases nobles y moléculas de agua mediante attopulsos asistidos por láser ”, *Libro de trabajos ampliados de las XI Jornadas de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Rosario*, pp. 628 (2017).
- Martini L., Boll D.I.R. y Fojón O.A., “Photoionization of water molecules by a train of attosecond pulses assisted by a near-infrared laser: delay and polarization control”, *Proceeding of SPIE*, **10347** (2017) 103472 X-1. DOI: [10.1117/12.2273198](https://doi.org/10.1117/12.2273198).
- Martini L., Boll D.I.R. y Fojón O.A., “A dressed harmonic study in laser-assisted photoionization of water molecules by attopulses”, *Journal of Physics: Conference Series*, **875**(4) (2017) 032016. DOI: [10.1088/1742-6596/875/4/032016](https://doi.org/10.1088/1742-6596/875/4/032016).
- Martini L., Boll D.I.R. y Fojón O.A., “Photoionization of water molecules by high energy photons”, *Papers in Physics*, **9** (2017) 090006. DOI: [10.4279/PIP.090006](https://doi.org/10.4279/PIP.090006).

---

# Índice general

Resumen	vii
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Conceptos generales sobre attopulsos</b>	<b>12</b>
2.1. Características y generación	12
2.2. Esquema RABBITT	15
2.3. Esquema <i>streaking</i>	18
2.4. Experiencias <i>pump-and-probe</i>	20
<b>3. Propiedades de la molécula de agua</b>	<b>23</b>
3.1. Generalidades de la molécula	23
3.2. Descripción de los estados ligados	26
3.2.1. Aproximación CNDO	30
3.2.2. Funciones de Moccia	32
3.2.3. Funciones de onda multicéntricas	35
<b>4. Fotoionización simple monocromática</b>	<b>40</b>
4.1. Introducción	40
4.2. Modelo Coulomb Continuum	45
4.2.1. Secciones eficaces	48
4.3. Modelo monocéntrico, secciones eficaces totales	49

---

4.4. Modelo de tres centros . . . . .	55
4.4.1. Secciones eficaces totales . . . . .	57
4.4.2. Emisión coherente y efectos de interferencia . . . . .	64
4.5. Conclusiones . . . . .	74
<b>5. Fotoionización simple asistida</b>	<b>77</b>
5.1. Introducción . . . . .	77
5.2. Esquema Streaking . . . . .	82
5.2.1. Control del desfase . . . . .	88
5.3. Esquema RABBITT . . . . .	97
5.3.1. Control del desfase . . . . .	106
5.3.2. Control de la polarización . . . . .	110
5.4. Conclusiones . . . . .	114
<b>6. Fotoionización simple por dos fotones</b>	<b>116</b>
6.1. Introducción . . . . .	117
6.2. Teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo . . .	120
6.2.1. Secciones eficaces . . . . .	125
6.3. Control de la polarización . . . . .	127
6.3.1. Estudio de blancos atómicos . . . . .	128
6.3.2. Ionización de moléculas de agua . . . . .	140
6.4. Conclusiones . . . . .	145
<b>7. Reacciones con la molécula de adenina</b>	<b>147</b>
7.1. Introducción . . . . .	147
7.2. Fotoionización simple asistida, esquema RABBITT . . . . .	151
7.3. Fotoionización simple por dos fotones, control de la polarización . . . .	155
7.4. Conclusiones . . . . .	160

---

<b>8. Conclusiones generales</b>	<b>161</b>
<b>A. Interacción de la materia con radiación electromagnética</b>	<b>166</b>
A.1. Partículas cargadas en un campo electromagnético . . . . .	167
A.2. Tasas de transición . . . . .	168
A.2.1. Absorción . . . . .	172
A.3. La aproximación dipolar . . . . .	173
A.4. Fotoionización . . . . .	174
<b>B. Desarrollo del modelo Coulomb Continuum</b>	<b>178</b>
<b>C. Desarrollo del modelo de tres centros</b>	<b>183</b>
<b>D. Desarrollo del modelo Separable de Coulomb-Volkov</b>	<b>186</b>
D.1. Funciones de onda de Volkov . . . . .	186
D.2. Condiciones de separabilidad del modelo . . . . .	188
D.3. Desarrollo matemático del modelo . . . . .	190
<b>E. Teoría de perturbaciones de segundo orden</b>	<b>195</b>
E.1. Desarrollo de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo . . . . .	196
<b>F. Tablas para ionización por dos fotones de igual frecuencia</b>	<b>201</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>207</b>

---

# Resumen

Dado que la materia biológica está compuesta mayoritariamente por agua, la comprensión cabal de las reacciones que involucran dicha molécula son esenciales para el entendimiento de la interacción de la radiación con el tejido biológico. Por este motivo, estudiamos teóricamente la fotoionización mediante pulsos ultra-cortos, asistida por láseres, de moléculas de interés biológico como el agua.

Por un lado, utilizamos el modelo Separable de Coulomb-Volkov en el que la evolución temporal del sistema, para las situaciones de interés en este trabajo, puede dividirse en tres etapas que permiten establecer condiciones espaciales y temporales de separación de las soluciones del continuo. La primera etapa (rápida), dada por la ionización del blanco por la absorción de un fotón en el extremo ultravioleta, es precedida por una etapa intermedia y luego una etapa lenta en las que el fotoelectrón evoluciona en presencia del láser asistente. De esta forma, para estudiar las reacciones de fotoionización asistidas por láseres resulta crucial poder describir, en primera instancia, la etapa rápida correspondiente a la fotoionización simple monocromática. Para ello, estudiamos la reacción de fotoionización simple de moléculas de agua por radiación monocromática empleando tanto desarrollos monocéntricos como un desarrollo multicéntrico para la representación de los estados iniciales ligados. En particular, este último desarrollo fue utilizado para analizar la emisión coherente desde los diferentes núcleos de la molécula que pueda dar lugar a efectos de interferencia en los espectros de fotoelectrones. Posteriormente, estudiamos en su conjunto todas las etapas de la

reacción de fotoionización de moléculas de agua mediante attopulsos asistida por láseres. Especialmente, analizamos para diferentes configuraciones los efectos que produce sobre los observables de interés la variación del desfasaje y la polarización relativa entre el attopulso o tren de attopulsos y el campo láser.

Luego, investigamos un esquema de control de la polarización relativa para la fotoionización simple de moléculas de agua mediante dos fotones de frecuencias diferentes. Para estudiar estas reacciones, proponemos un modelo basado en la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo que nos permite cuantificar la importancia de la interacción coulombiana para transiciones continuo-continuo.

Finalmente, las conclusiones obtenidas para agua nos permiten estudiar diferentes reacciones de fotoionización de la molécula de adenina, base nitrogenada constituyente del ADN. Esto representa un primer paso en la investigación de moléculas complejas que han sido escasamente exploradas y nos posibilita, en un futuro, a describir de forma más realista la irradiación del tejido biológico.

Es de esperar que estos resultados para el control del desfasaje y de la polarización promuevan un avance sobre el control de la reactividad química de moléculas de agua y de otras moléculas de interés biológico brindando un avance en la comprensión de la deposición de energía en la irradiación de la materia viviente durante intervalos de duración muy breves como los provistos por los attopulsos.

---

# Capítulo 1

## Introducción

Los fenómenos físicos a estudiar pertenecen al reciente campo de la “atofísica” el cual involucra pulsos de radiación electromagnética de pequeñísima duración temporal (algunos cientos de attosegundos, 1 attosegundo = 1 as =  $10^{-18}$  s). En los años sesenta, poco tiempo después de la creación del láser, se introdujo una técnica denominada *mode-locking* que consiste en inducir una relación de fase fija entre los modos del láser en la cavidad resonante del mismo. La interferencia entre estos modos da lugar a que la radiación láser se produzca como un tren de pulsos. Los avances tecnológicos que le sucedieron posibilitaron la creación de fuentes de este tipo de radiación con intensidad, coherencia y estabilidad suficientes para realizar experiencias. En 1991, Spence *et al.* [Spence et al., 1991] desarrollaron una nueva forma de *mode-locking*, denominada *Kerr lens mode-locking*, que junto con la amplificación del pulso permitió obtener radiación láser de alta intensidad y duraciones en torno a los 60 femtosegundos (1 femtosegundo = 1 fs =  $10^{-15}$  s) en láseres de Ti:zafiro. La aplicación de estos avances al estudio de las reacciones químicas dio lugar, durante los años ‘90, a la creación de la “femtoquímica”. Esta rama de la química física emplea láseres pulsados en el rango del femtosegundo para seguir, mediante análisis espectroscópicos, la dinámica de los núcleos atómicos de las moléculas involucradas en dichas reacciones puesto que los tiempos propios de

vibración y rotación moleculares se encuentran en el rango de los femtosegundos [Zewail, 1988, 1996].

En el año 2001 se registró un hito en el área de la física del láser: se logró romper la barrera del femtosegundo. Se obtuvieron los primeros pulsos aislados y diferenciados con una duración de 650 attosegundos [Drescher et al., 2001]. En la figura 1.1,

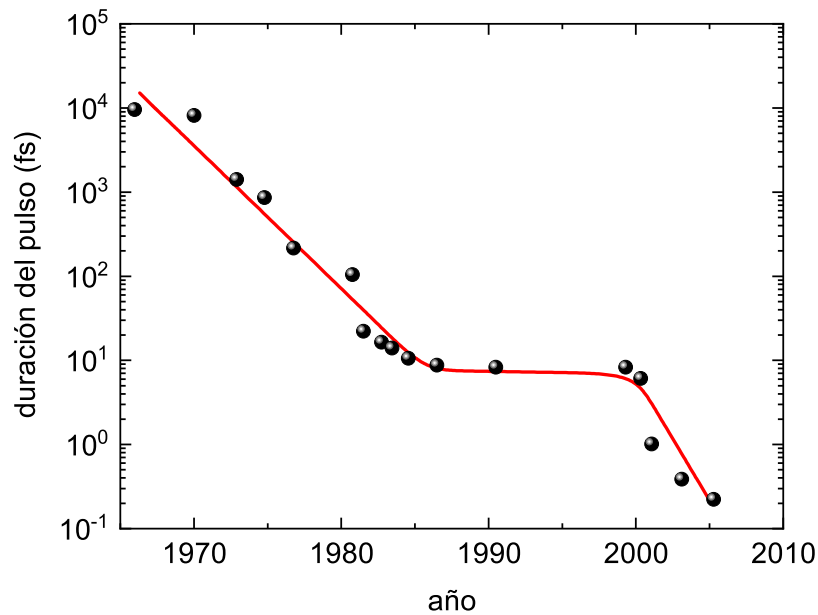


Figura 1.1: Evolución de la duración de los pulsos en función de los años.

mostramos como ha evolucionado a lo largo de los últimos años la duración de los pulsos obtenidos [Corkum y Staudte, 2010]. Actualmente, la attofísica despierta un gran interés en diversos dominios dado que los órdenes de magnitud de tiempo típicos del movimiento de los electrones en átomos y moléculas incluye los attosegundos (el período de orbitación de un electrón en el estado fundamental del átomo de hidrógeno es aproximadamente 150 as). Por lo tanto, mediante attopulsos se podría obtener información detallada de orbitales atómicos y/o moleculares, o de la estructura electrónica en un sólido.

Un desarrollo crucial para la generación de pulsos de attosegundo fue el *Chirped Pulse Amplification* (CPA) [Strickland y Mourou, 1985]. Este método se basa en modu-

lar la fase para aumentar o disminuir la frecuencia instantánea, denominada frecuencia de barrido o *chirp* y permite conseguir pulsos con potencias pico muy altas, por ejemplo intensidades por encima de los  $10^{21}$  W/cm<sup>2</sup>. Esta amplificación de las intensidades permitió el estudio de procesos multifotónicos que hasta el momento eran virtualmente imposibles de observar por ser muy poco probables. La invención del CPA le valió el Premio Nobel de Física 2018 a Donna Strickland y Gérard Mourou que fueron galardonados junto a Arthur Ashkin, este último por la creación de pinzas ópticas láser. En los años que le sucedieron a su hallazgo, el CPA desembocó en la creación de diversas técnicas que dieron lugar a la generación de trenes de attopulsos, siendo la producción de radiación armónica de alto orden (HHG, *High Harmonic Generation*) una de las más empleadas [Ferry et al., 1988; McPherson et al., 1987]. En forma concisa, en esta técnica los electrones presentes en un blanco en interacción con un láser ultra-rápido, efectúan una transición a un estado del continuo mediante efecto túnel. Seguidamente, los electrones se aceleran y presentan un movimiento oscilatorio por la interacción con el láser. Por último, debido a esta oscilación, los electrones puede recombinarse con el blanco residual emitiendo un único fotón en una frecuencia que es un múltiplo o armónico superior de la frecuencia del campo original.

Posteriormente, aparecieron nuevas fuentes láser basadas en una técnica que se conocía desde la década de los '70, provocando un nuevo impulso en la investigación con pulsos láser ultra-cortos. Esta técnica, conocida como *Free Electron Laser* (FEL, Láser de Electrones Libres), comparte las propiedades ópticas de los láseres convencionales, es decir, la emisión de un haz coherente de radiación electromagnética que puede alcanzar una alta potencia, pero se basa en un principio físico totalmente diferente para generar el haz. En lugar de excitar electrones a diferentes niveles de energía atómicos o moleculares, emplea un haz de electrones acelerados a velocidades relativistas para generar el láser. Estos electrones no están ligados a átomos, sino que se mueven libremente en un campo magnético. Este tipo de fuentes permite una alta resolución espectral,

así como también una sintonización muy precisa de las frecuencias y un ajuste fino de las polarizaciones. Recientemente, se han alcanzado altos niveles de precisión en la configuración de polarizaciones en láseres de rayos X en el laboratorio *Linac Coherent Light Source* (LCLS, Fuente de Luz Coherente por Acelerador Lineal) de Stanford California [Lutman et al., 2016]. En 2009, el LCLS fue el primer FEL de rayos X en funcionamiento.

En algunos trabajos realizados con pulsos ultra-cortos, se observaron estructuras de interferencia en el espectro energético asociado a la ionización atómica que pueden interpretarse como la modulación que se observaría en un experimento de “doble rendija temporal”, es decir, como la interferencia de dos paquetes de onda asociados al mismo electrón y emitidos en tiempos diferentes [Arbó et al., 2006; Lindner et al., 2005]. Más recientemente, se desarrolló un modelo no perturbativo con el que se analizaron diversos tipos de efectos de interferencia en el espectro de fotoelectrones de moléculas diatómicas sencillas provenientes de la interacción con attopulsos asistidos por láseres [Boll y Fojón, 2014]. En esta publicación se reportaron también efectos de interferencia en las distribuciones angulares de fotoelectrones para ionización simple que podrían estar relacionados a patrones de la doble rendija de Young [Boll y Fojón, 2014]. Fueron Cohen y Fano quienes sugirieron por primera vez la existencia de estos efectos provenientes de la emisión coherente desde los centros moleculares de moléculas diatómicas [Cohen y Fano, 1966] de manera análoga a la célebre experiencia de Young. Los mismos se ponen de manifiesto cuando la longitud de onda de de Broglie resulta comparable a las dimensiones moleculares. En general, esto equivale al impacto de fotones con energías del orden de centenas de electronvoltios. No fue sino hasta el 2001 que se obtuvo evidencia experimental para los mismos [Stolterfoht et al., 2001] pero para el caso de impacto de proyectiles pesados. Luego de este trabajo pionero, las investigaciones dedicadas a este tema aumentaron en forma vertiginosa para constituirse actualmente en un campo de investigación de importancia. Esta afirmación puede constatarse por el elevado número

de publicaciones y/o presentaciones en congresos tanto en el área teórica como experimental para impacto de fotones [Akoury et al., 2007; Arndt, 2005; Fernández et al., 2009a, 2007; Fojón et al., 2004; Rolles et al., 2005], electrones [Chatterjee et al., 2010, 2009, 2008; Milne-Brownlie et al., 2006; Stia et al., 2003], o iones [Chesnel et al., 2007; Dimopoulou et al., 2004; Misra et al., 2006; Tachino et al., 2009; Zimmermann et al., 2008]. En 2014, se publicó un review sobre esta temática [Ciappina et al., 2014] que lejos de ser considerada una mera curiosidad académica ha demostrado su potencial para el seguimiento de la dinámica de reacciones químicas que se producen en el rango del sub-femtosegundo (decenas a varios cientos de attosegundos) [Mabbs et al., 2005] así como de posibles desarrollos tecnológicos como el interferómetro molecular [Sanov, 2007].

El seguimiento de la dinámica electrónica proporcionado por los attopulsos resultaría provechoso en áreas tan diversas como el estudio de superficies metálicas (a través del estudio de la dinámica de fotoelectrones emitidos) [Cavaliere et al., 2007; Ciappina et al., 2017; Krausz y Ivanov, 2009; Ríos Rubiano et al., 2017] o el análisis de fenómenos de transporte de energía en sistemas biológicos [Golubev y Kuleff, 2015; Kato et al., 2004; Krausz y Ivanov, 2009]. En este último caso, el conocimiento detallado de la deposición de energía resulta crucial para poder relacionar magnitudes físicas propias de la irradiación de la materia biológica con el daño biológico y así poder planificar correctamente la dosis que debe entregarse para provocar el máximo daño a un tejido tumoral minimizando a la vez dicho daño sobre el tejido sano. Para esto, se debe conocer la deposición de energía a escala del nanómetro [Goodhead, 1989], o sea del ADN, ya que el daño resulta más severo cuando se actúa a este nivel. Además, se ha mostrado la importancia de describir la materia biológica a esta escala incluyendo los componentes del núcleo celular [Champion et al., 2015]. A tal efecto, el uso en medicina de radiaciones ionizantes de alta transferencia de energía ha crecido notablemente debido a su exitosa aplicación en radioterapia con protones [Miller, 1995] dado que permite una

excelente localización del tumor. En cuanto a la descripción de la materia biológica, dado que la misma está compuesta mayoritariamente por agua, se puede modelizar en una primera instancia el tejido celular como si estuviera constituido exclusivamente por esta. El proceso de radiólisis del agua se produce en tres etapas fundamentales a saber. En la primera de ellas, la etapa física (duración  $\sim 1$  fs), los electrones secundarios (electrones emitidos) transfieren energía al medio. En la segunda etapa o etapa físico-química ( $\sim 1$  fs -  $10^{-12}$  s), se produce la formación de radicales libres, los electrones se termalizan y luego se hidratan mientras que, en una tercera etapa, denominada etapa química no homogénea ( $\sim 10^{-12}$  s -  $10^{-6}$  s), los radicales libres se difunden e interaccionan entre sí y con el ADN. Es importante destacar el carácter estocástico del proceso, haciéndose necesario el desarrollo de códigos Monte Carlo que describan cada una de estas etapas [Pimblott et al., 1990; Zaidler et al., 1983]. Por lo tanto, en la etapa física, resulta de relevancia la descripción de los procesos de ionización de blancos moleculares asociados con la incidencia de proyectiles de alta transferencia lineal de energía. En particular, el cálculo de las secciones eficaces correspondientes resulta de suma utilidad para incorporarlas a los códigos de Monte Carlo adecuados. Generalmente, se utilizan secciones eficaces recomendadas [Hayashi, 1989] o calculadas por métodos muy aproximados [Kim y Rudd, 1994]. En consecuencia, se hace necesario el desarrollo de modelos teóricos que describan de manera más completa las reacciones involucradas. A diferencia de la deposición energética en la materia biológica por impacto de iones pesados que ha sido activamente estudiada, la interacción de attopulsos con la materia biológica es un área muy poco explorada hasta el presente. No se conoce en detalle qué consecuencias podría tener una deposición energética elevada en intervalos de tiempo tan breves como los proporcionados por un attopulso. Es de esperar que la densidad electrónica del blanco se modifique de forma notable dando lugar a diversos procesos entre ellos la migración de cargas intramolecular [Golubev y Kuleff, 2015].

Es por los motivos expuestos que en esta tesis estudiaremos reacciones de fotoio-

nización de la molécula de agua mediante attopulsos en el rango ultravioleta extremo (XUV, longitudes de onda entre 10 nm y 124 nm) asistidos por láseres en el infrarrojo (IR, longitudes de onda entre 700 nm y 1 mm) e infrarrojo cercano (NIR, *near infrared*, longitudes de onda entre 700 nm y 2500 nm). Dicha molécula, por su simplicidad, constituye un adecuado punto de partida para el desarrollo de modelos teóricos de la materia biológica y, además, la radiación XUV (considerada como totalmente ionizante por varios autores) puede conducir a alteraciones oncogénicas en el tejido epitelial.

Para describir la dinámica cuántica de los fotoelectrones emitidos por acción de un attopulso o un tren de attopulsos en el baño provisto por un láser en el NIR emplearemos un modelo no perturbativo utilizado con éxito para el estudio de blancos moleculares diatómicos [Boll y Fojón, 2016; Boll y Fojón, 2014]. El mismo es un modelo no relativista basado en una aproximación “súbita” (no perturbativa) [Yudin et al., 2006a,b]. En este modelo, la evolución temporal del sistema se puede dividir en tres etapas que permiten establecer condiciones espaciales y temporales de separación de las soluciones del continuo de Coulomb y Volkov. En la primera etapa (rápida), se produce esencialmente la fotoionización del blanco por absorción de un fotón energético (rayos X o XUV) dando lugar a un espectro primario de fotoelectrones sujetos mayormente a una interacción coulombiana con el blanco residual. En la segunda etapa, los efectos del campo coulombiano y el campo NIR son comparables en importancia. En la última etapa (lenta), el fotoelectrón eyectado interactúa con el campo láser NIR absorbiendo o emitiendo varios fotones. Así, el modelo Separable de Coulomb-Volkov tiene en cuenta al continuo coulombiano que dará cuenta de la interacción del fotoelectrón con el blanco residual cargado mientras que el continuo de Volkov representa al electrón en presencia del campo electromagnético del láser. Para las energías y blancos de interés, los continuos mencionados se hallan bien separados en tiempo y espacio [Yudin et al., 2007] constituyendo así una excelente aproximación a la solución exacta del problema. Este modelo sencillo permite obtener los observables de la reacción (secciones eficaces

múltiples diferenciales, espectros energéticos, etc.) con un esfuerzo computacional no excesivo brindando resultados comparables en precisión a cálculos *ab-initio* en muchas situaciones [Boll y Fojón, 2016; Boll y Fojón, 2014].

Alternativamente, cuando la intensidad de los láseres sea lo suficientemente baja, estudiaremos la dinámica electrónica en la fotoionización por un attopulso XUV en presencia de un campo asistente IR mediante la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo [Faisal, 1987]. Como este enfoque tiene en cuenta la naturaleza coulombiana del proceso de dispersión en las transiciones continuo-continuo, es esperable que el mismo sea más preciso a bajas energías del fotoelectrón donde el modelo Separable de Coulomb-Volkov puede presentar discrepancias con cálculos más elaborados. A diferencia de lo que sucede con los cálculos puramente numéricos, este enfoque nos permite comprender los distintos procesos físicos involucrados en la reacción y de esta forma se logra una interpretación más directa de los resultados.

Antes de estudiar las diferentes reacciones de fotoionización mediante pulsos ultracortos, en el capítulo 2 presentamos los conceptos generales que permiten comprender las características y generación de los attopulsos. También describimos los esquemas de pulsos y láseres asistentes que emplearemos en los capítulos siguientes para estudiar su interacción con moléculas de agua. Luego, en el capítulo 3 hacemos un recorrido por las propiedades y generalidades de la molécula de agua y presentamos las diferentes descripciones, monocéntricas y multicéntricas, que utilizaremos para representar su estado fundamental.

Como los procesos que se estudian y la metodología propuesta admiten una separación de las etapas de ionización e interacción con el láser asistente, será crucial entonces poder describir primero correctamente el proceso de ionización simple monocromática. En el capítulo 4 estudiamos la reacción de fotoionización simple de moléculas de agua en fase gaseosa por radiación monocromática, contrastando con resultados previos teóricos y experimentales. Para esto, empleamos el modelo Coulomb Continuum

en el que el estado final del electrón eyectado es descrito por una función de onda coulombiana, en tanto que el estado fundamental de la molécula de agua es representado mediante las funciones de onda de Moccia que describen el agua en términos de orbitales monocéntricos [Moccia, 1964b]. En un próximo paso, incluimos de manera aproximada la geometría multicéntrica de la molécula de agua al describir su estado fundamental mediante un modelo de tres centros que nos permite estudiar los efectos de interferencia producidos por la emisión coherente desde los diferentes núcleos atómicos.

A continuación, en el capítulo 5 las tareas se orientan al estudio de la reacción de fotoionización de moléculas de agua mediante attopulsos asistida por láseres NIR en el marco del modelo Separable de Coulomb-Volkov. En general, estudiamos el caso de pulsos o trenes de pulsos de attosegundos. Asimismo, consideramos campos láseres asistentes monocromáticos con polarización lineal y circular. Analizamos los efectos de variar el desfase y la polarización relativa entre el attopulso o tren de attopulsos XUV y el campo láser NIR. Por un lado, estudiamos el caso donde la reacción es iniciada por un único pulso de attosegundos asistida por un láser NIR en el régimen de *streaking* [Krausz y Ivanov, 2009]. En este régimen la probabilidad de que el láser NIR ionice al blanco debe ser despreciable pero si debe ser capaz de interactuar de manera notable con los fotoelectrones producidos por el pulso XUV ultra-corto. Por otro lado, estudiamos la dinámica de los fotoelectrones producidos por un tren de attopulsos XUV asistidos por un láser NIR dentro del régimen RABBITT (*Reconstruction of Attosecond Beating by Interference of Two-photon Transitions*). En esta técnica la intensidad del láser asistente es baja de forma tal que las transiciones en el continuo que impliquen el intercambio de más que un fotón del mismo sean despreciables. Obtenemos resultados empleando una fórmula analítica derivada previamente [Boll y Fojón, 2016].

Luego, en el capítulo 6 estudiamos un esquema de control de la polarización relativa en la fotoionización simple de moléculas de agua mediante dos fotones de frecuencias diferentes, uno asociado a un attopulso XUV y otro a un campo láser IR, para el caso

de bajas intensidades, empleando la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo. Cuando el electrón ionizado por el fotón XUV intercambia fotones adicionales con el láser IR produce picos secundarios en el espectro de energía conocidos como líneas *sideband*. La intensidad medida de estas líneas *sideband* exhibe una modulación oscilatoria a medida que varía el ángulo de polarización relativa entre los campos láser XUV e IR, dando lugar al esquema de control de la polarización. Se ha encontrado que los máximos en las señales *sideband* corresponden a una polarización colineal de los campos mientras que los mínimos se encontraron para campos con polarizaciones mutuamente perpendiculares [Meyer et al., 2008]. Este mismo comportamiento se reportó para la ionización de moléculas de agua a energías de fotoelectrones donde la aproximación *soft-photon* (SPA, *Soft-Photon Approximation*) presenta discrepancias con las mediciones [Leitner et al., 2015]. Con nuestro modelo mostramos la importancia de tener en cuenta el carácter coulombiano en las transiciones continuo-continuo para obtener una correcta descripción de las mediciones a bajas energías, región en la cual la SPA [Leitner et al., 2015; Maquet y Taïeb, 2007; Meyer et al., 2008] y de forma similar el modelo Separable de Coulomb-Volkov no reproducen correctamente los experimentos.

En el capítulo 7 vamos un paso más allá y presentamos algunas predicciones para un blanco molecular de interés biológico más complejo. En base a las conclusiones obtenidas para el agua, estudiamos diferentes reacciones de fotoionización asistida de la molécula de adenina, base nitrogenada constituyente del ADN. Avanzar en la descripción de las componentes del ADN nos permitirá en un futuro describir de forma más realista la irradiación del tejido biológico. Cabe destacar la originalidad de nuestros resultados al no existir antecedentes publicados para esta reacción.

Por último, en el capítulo 8 presentamos las perspectivas y conclusiones generales. Salvo indicación en contrario, utilizaremos unidades atómicas (a.u., del inglés *atomic units*) en las que la constante normalizada de Planck  $\hbar$ , la masa  $m$  y carga  $q$  del

electrón, el radio de Bohr  $a_0$  y la constante de la ley de Coulomb  $1/(4\pi\epsilon_0)$  se toman igual a la unidad.

---

## Capítulo 2

# Conceptos generales sobre attopulsos

En este capítulo presentamos los conceptos necesarios para comprender las características más importantes de los pulsos de attosegundos y de su proceso de generación. En particular, ampliamos sobre los esquemas de pulsos y láseres asistentes que emplearemos en los próximos capítulos para estudiar diferentes reacciones de fotoionización de la molécula de agua.

### 2.1. Características y generación

Como hemos mencionado en la Introducción (capítulo 1), en el 2001 se logró atravesar la barrera del femtosegundo al obtenerse pulsos de duración de cientos de attosegundos [Drescher et al., 2001]. Posterior a ese hito, la barrera del femtosegundo se traspasó mediante diversas técnicas, siendo quizás la HHG la más utilizada. Nuevamente, en esta técnica si un gas noble interacciona con un pulso láser ultra-corto puede absorber  $N$  fotones de frecuencia  $\omega_0$  efectuando una transición a un estado excitado o del continuo. Luego, puede desexcitarse volviendo al estado inicial mediante la emisión

de un único fotón de frecuencia  $N\omega_0$  (con  $N$  impar para satisfacer leyes de conservación de la paridad). O sea, el blanco puede emitir en una frecuencia que es un múltiplo o armónico superior de la frecuencia del campo original. Adicionalmente, desde el descubrimiento de este proceso [Ferray et al., 1988; McPherson et al., 1987], se encontró que el espectro de radiación obtenido abarca un amplio intervalo de frecuencias, siendo la intensidad de cada uno de los modos aproximadamente constante. Se forma un *plateau* de armónicos, cuyo orden máximo puede llegar hasta la centena [Macklin et al., 1993], con una amplitud que no decrece con el orden [Agostini y DiMauro, 2004].

El método de HHG ha dado lugar a pulsos de algunos femtosegundos e incluso de unos cientos de attosegundos [Drescher et al., 2001; Goulielmakis et al., 2004; Hentschel et al., 2001; Kienberger et al., 2004; Krausz y Ivanov, 2009]. Además de una duración ultra-corta, la HHG garantiza una buena coherencia espacial y temporal, lo que posibilita la formación de los trenes de attopulsos. Entre las investigaciones que fueron conformando este área de trabajo, se destacan las experiencias realizadas en el grupo de Krausz, del Max-Planck Institute en Garching (Alemania), en las cuales se manipularon con éxito paquetes de onda generados por pulsos XUV ultra-cortos [Drescher et al., 2001].

Actualmente, la producción de pulsos de attosegundos implica la presencia de un láser NIR debido a su proceso de generación. Tal proceso puede entenderse mediante modelos semi-clásicos de tres etapas consecutivas, a saber: efecto túnel, propagación en el continuo y recoliación [Corkum y Staudte, 2010], que se esquematizan en la figura 2.1. Primero se supone que los electrones son ionizados por efecto túnel a través de la barrera conformada por el potencial atómico y el campo láser, emergiendo en el continuo [Corkum, 1993; Lewenstein et al., 1994]. En la etapa siguiente, un tratamiento clásico de los electrones indica que los mismos se aceleran y presentan un movimiento oscilatorio debido a la interacción con el campo láser. Producto de dicha oscilación, una fracción significativa de los mismos puede recombinarse con el blanco residual emitiendo

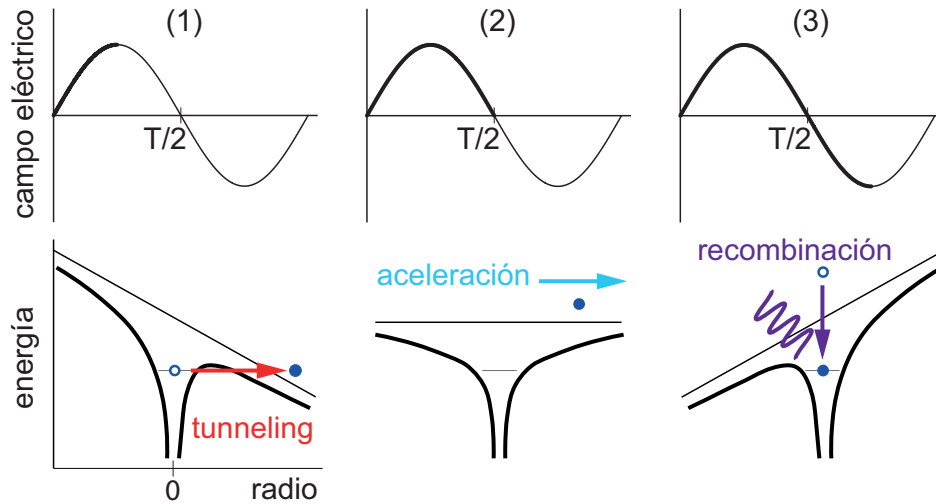


Figura 2.1: Procesos de generación de un attopulso con un campo electromagnético clásico. (1) Emisión de un electrón ligado del blanco por el efecto túnel provocado por el campo eléctrico del láser. (2) Aceleración del electrón ionizado por el campo. (3) Recombinación del electrón con el blanco y emisión de un fotón de mayor energía.

radiación en forma de armónicos de orden superior. De esta forma, empleando láseres con frecuencias en el NIR ( $\lambda_L \sim 800$  nm) y con intensidades del orden  $I_L \sim 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>, como los que se obtienen mediante la técnica de CPA [Strickland y Mourou, 1985] es posible producir combinaciones de armónicos de orden superior cercanos a la centena [Macklin et al., 1993]. Cabe aclarar que los modelos de tres etapas permiten entender las razones por las cuales el espectro de emisión se extiende a tan altas energías.

En simultáneo, surgieron las primeras evidencias indicando que tal combinación de armónicos de orden superior daría lugar a trenes compuestos por dos pulsos por cada ciclo del láser NIR, y donde la duración de cada pulso podría encontrarse en el rango de los attosegundos, siempre que las fases relativas de cada uno de los modos cumplan con ciertas restricciones [Antoine et al., 1996; Farkas y Tóth, 1992; Harris et al., 1993]. No solo la generación de dichos trenes de attopulsos representa un reto, sino también la medición de los mismos como veremos a continuación.

## 2.2. Esquema RABBITT

La existencia de los trenes de attopulsos, mencionados en la sección anterior, depende de ciertas restricciones sobre las fases relativas de cada uno de los modos, y por lo tanto la reconstrucción temporal de un tren de esas características requiere de la medición de dichas fases relativas. La primera caracterización de trenes de attopulsos obtenidos mediante HHG se llevó adelante en 2001 [Paul et al., 2001] mediante una técnica denominada RABBITT (como ya mencionamos significa *Reconstruction of Attosecond Beating by Interference of Two-photon Transitions*) [Muller, 2002; Véliard et al., 1996], obteniéndose una duración de aproximadamente 250 attosegundos para cada uno de los pulsos en el tren. Esta técnica posee una importancia fundamental en el campo de la attofísica, ya que además de emplearse para la caracterización de los trenes de attopulsos, ha permitido medir los tiempos característicos asociados al proceso de emisión de un electrón en la fotoionización [Dahlström et al., 2012; Klünder et al., 2011]. En la configuración RABBITT se tiene un tren de attopulsos en presencia de un campo láser de intensidad lo suficientemente baja de forma tal que las probabilidades de que este último genere transiciones continuo-continuo de orden mayor a uno o que induzca perturbaciones sobre el estado inicial sean despreciables [Dahlström et al., 2012] (esquema en la figura 2.2).

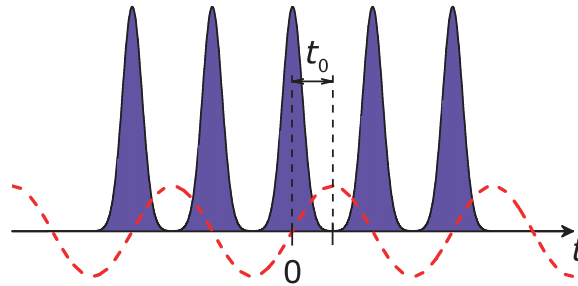


Figura 2.2: Esquema para las reacciones tipo RABBITT. Un tren de attopulsos produce la ionización del blanco en presencia del campo láser asistente NIR de baja intensidad. Los pulsos de attosegundos están separados en medio período del campo asistente y  $t_0$  es el retraso entre el tren de attopulsos y el láser. Modificando el valor del retraso  $t_0$  entre los campos es posible modificar los observables de la reacción.

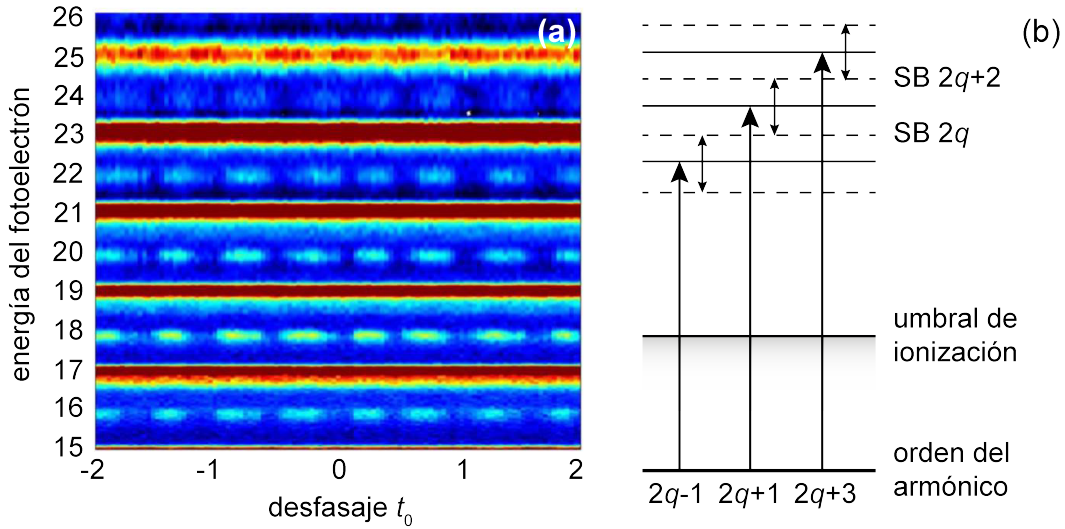


Figura 2.3: (a) Espectro energético (en orden del armónico) en función del retraso  $t_0$  entre el tren de attopulsos y el láser asistente (en períodos del láser) [Dahlström et al., 2012]. Las líneas rojas corresponden a los *dressed harmonic* y las líneas de trazo celeste a los *sideband*. (b) Esquema de los intercambios de fotones NIR que dan lugar a las líneas *dressed harmonic* y *sideband* (SB).

Cuando los blancos atómicos o moleculares son expuestos a la acción simultánea de un tren de attopulsos de armónicos impares y a un campo láser NIR de baja intensidad (como se representa en la figura 2.2), el espectro resultante de la energía de los fotoelectrones en función del retraso entre el tren de attopulsos y el láser asistente contiene líneas denominadas *dressed harmonic* (las líneas rojas en la figura 2.3(a)) pobladas principalmente por transiciones asociadas a la absorción de un armónico dado del tren de attopulsos, y líneas llamadas *sideband* (las líneas de trazo celestes en la figura 2.3(a)) asociadas a un intercambio extra de un fotón con el láser asistente en el NIR. Dichos procesos, que dan lugar a las líneas *dressed harmonic* y *sideband*, se representan en la figura 2.3(b). Cuando el blanco se ioniza absorbiendo un único fotón correspondiente a un armónico impar ( $2q - 1$ ,  $2q + 1$ ,  $2q + 3$ , etc.), se obtienen las correspondientes líneas *dressed harmonic*. Si el fotoelectrón puede intercambiar (absorber o emitir) un fotón adicional con el láser asistente, se producen las líneas *sideband* ( $2q$ ,  $2q + 2$ , etc.). Al intercambiar este fotón extra, en el límite de baja intensidad del láser asistente, el

fotoelectrón puede alcanzar el mismo estado final por dos caminos cuánticos diferentes y las líneas *sideband* pueden ser pobladas mediante estados degenerados en energía. Por ejemplo, para alcanzar la línea  $2q$ , el blanco puede absorber un armónico  $2q - 1$  y absorber un fotón extra del láser, o puede absorber un armónico  $2q + 1$  y emitir un fotón extra por emisión estimulada del campo láser. Debido a que las amplitudes de transición correspondientes a las líneas *sideband* tienen dos contribuciones diferentes, estas líneas presentan una dependencia con el desfase  $(\omega_0 t_0)$  del tren respecto del campo láser asistente, así como de las fases intrínsecas tanto de los armónicos del tren como de las amplitudes de transición monocromáticas asociadas a la absorción del fotón XUV. Esta doble contribución da lugar a la aparición de interferencias que se ponen en evidencia a través de la oscilación observada en la magnitud de las líneas. En particular, la magnitud de los *sideband* oscila con dos veces la frecuencia del campo láser NIR al variar el desfase entre este último y el tren de attopulsos. Por otro lado, para baja intensidad del campo láser asistente, las transiciones correspondientes al intercambio de dos (o más) fotones de dicho láser que podrían dar lugar a la combinación de diferentes caminos cuánticos para las líneas *dressed harmonic* son despreciables. De esta forma, se tiene solo una contribución para la amplitud de transición asociada a estas líneas espectrales, razón por la cual las mismas no suelen presentar dependencia alguna con el desfase entre los campos.

Las técnicas sofisticadas que participan en la medición de los espectros energéticos y de resolución angular han evolucionado de una manera excepcional. La estabilidad a largo plazo de la sincronización del tren de attopulsos con el campo láser NIR, necesaria para este tipo de experimentos en los dispositivos conocidos como “microscopios de reacción” o dispositivos COLTRIMS (*Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy*), se redujo a aproximadamente 60 attosegundos [Picard et al., 2014; Weber et al., 2015], lo que permite la medición de las distribuciones angulares de fotoelectrones con una energía dada y un desfase entre el tren de attopulsos y el campo láser NIR casi

determinado. Cuando consideramos un aumento en la intensidad del láser asistente, es esperable que se produzcan interferencias también para las líneas *dressed harmonic* así como un incremento en la cantidad de contribuciones para las líneas *sideband*, que podrán ser pobladas mediante transiciones adicionales. En este caso, la forma general de las distribuciones angulares en las líneas *dressed harmonic* cambia significativamente para diferentes desfasajes, a diferencia de las líneas *sideband* que, después de la normalización, son casi insensibles a un cambio del desfasaje [Picard et al., 2014]. Los estudios experimentales que se ocupan de las distribuciones angulares de fotoelectrones, aunque son escasos, mostraron una dependencia crítica con el desfasaje entre el tren de attopulsos y el campo láser NIR [Guyétand et al., 2008, 2005; Picard et al., 2014; Remetter et al., 2006; Varjú et al., 2006; Weber et al., 2015]. En este contexto, las distribuciones angulares suponen una prueba rigurosa para el tratamiento teórico, como vamos a estudiar en el capítulo 5 para la molécula de agua.

Para resumir, en las reacciones del tipo RABBITT, un tren de attopulsos generalmente compuesto por una combinación de armónicos impares de una dada frecuencia fundamental se utiliza para ionizar un blanco atómico o molecular en presencia de un láser asistente NIR. Además, en esta técnica la intensidad de dicho láser asistente es baja de forma tal que las transiciones en el continuo que impliquen el intercambio de más que un fotón del mismo sean despreciables.

### 2.3. Esquema *streaking*

En el año 2001, también se lograron generar y medir pulsos aislados en el rango de los attosegundos [Hentschel et al., 2001]. En general, los pulsos aislados de attosegundos son generados mediante un proceso de HHG empleando láseres IR de pocos ciclos (aproximadamente 5 femtosegundos) o bien mediante una técnica denominada *polarization gating* donde se emplea un láser con polarización dependiente del tiempo,

el cual solo puede generar la emisión de un attopulso en el corto período de tiempo en el cual posee polarización lineal.

Para determinar experimentalmente la existencia de dichos pulsos aislados, Hentschel *et al.* [Hentschel et al., 2001] hicieron uso de una técnica denominada *streaking* en la cual se emplea un láser asistente que es un remanente del empleado para generar el attopulso. Las características más distintivas de la reacción se pueden entender a partir de un modelo semiclásico [Hentschel et al., 2001]. En dicho modelo la reacción es entendida como un proceso de dos etapas. En la primera etapa se produce un fotoelectrón en el continuo debido a la ionización del blanco por el pulso de attosegundos. Normalmente, la frecuencia central de dicho pulso se encuentra en la región ultravioleta y este es capaz de producir la ionización del blanco por la absorción de un único fotón. Luego, en la segunda etapa, se produce la aceleración del fotoelectrón, considerado como una partícula clásica, mediante el campo láser asistente. En la figura 2.4 se esquematiza la configuración *streaking*.

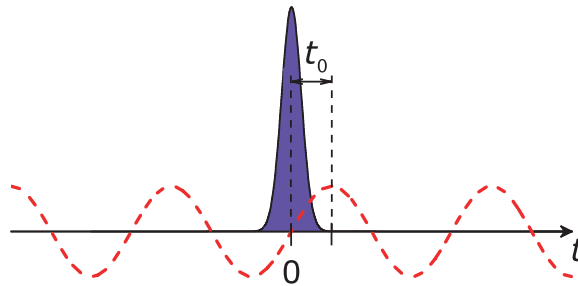


Figura 2.4: Esquema para las reacciones tipo *streaking*. Un único attopulso en presencia del campo láser asistente produce la ionización del blanco.  $t_0$  es el retraso entre el attopulso y el láser. Modificando el valor del retraso  $t_0$  entre los campos es posible modificar los observables de la reacción.

La energía cinética asintótica del fotoelectrón dependerá del valor instantáneo del potencial vectorial correspondiente al láser asistente al momento de la ionización del blanco [Drescher et al., 2001; Hentschel et al., 2001; Itatani et al., 2002; Kitzler et al., 2002; Yudin et al., 2007]. Así, empleando pulsos con duraciones en el rango de los attosegundos para ionizar el blanco es posible limitar dicho proceso a una ventana de

tiempo en la cual el campo láser asistente se mantiene prácticamente inalterado. De esta forma, su valor instantáneo queda contemplado en la energía cinética asintótica del fotoelectrón, lo que resulta en un desplazamiento en energía de las distribuciones de fotoelectrones en el espectro.

Entonces, como en el esquema *streaking* la energía cinética asintótica de los fotoelectrones depende del valor del láser asistente al momento de la ionización, mediante dicha técnica se pueden caracterizar los pulsos de femtosegundos que se emplean en estas reacciones [Bandrauk et al., 2002; Hentschel et al., 2001; Kienberger et al., 2002]. En una serie de experimentos llevados a cabo en el año 2004 [Goulielmakis et al., 2004; Kienberger et al., 2004], se logró reconstruir la evolución temporal de un láser IR de pocos ciclos midiendo el espectro energético de los fotoelectrones que se obtiene mediante el attopulso para diferentes condiciones temporales instantáneas del mencionado campo láser.

En resumen, el régimen denominado *streaking* tiene dos características distintivas. Primero, los pulsos de radiación XUV producen la ionización de un electrón ligado al blanco. Estos pulsos, al ser de corta duración (algunos cientos de attosegundos), tienen un ancho espectral que supera en varias veces la energía de los fotones del láser asistente IR. Segundo, el láser asistente es de una intensidad tal que las transiciones multifotónicas del fotoelectrón en el continuo tengan probabilidades no despreciables, en tanto que las posibles perturbaciones introducidas por dicho láser en los estados correspondientes al canal inicial de la reacción resulten despreciables.

## 2.4. Experiencias *pump-and-probe*

En el presente, existe la posibilidad de diseñar diversas configuraciones de trenes de attopulsos y láseres asistentes. En particular, estudiamos los esquemas RABBITT y *streaking*. Las experiencias llevadas a cabo con este tipo de configuraciones de atto-

pulsos se denominan “*pump-and-probe*” y constituyen el prototipo de reacción básica en el campo de la attofísica. En el esquema *pump-and-probe* (ver figura 2.5) el blanco

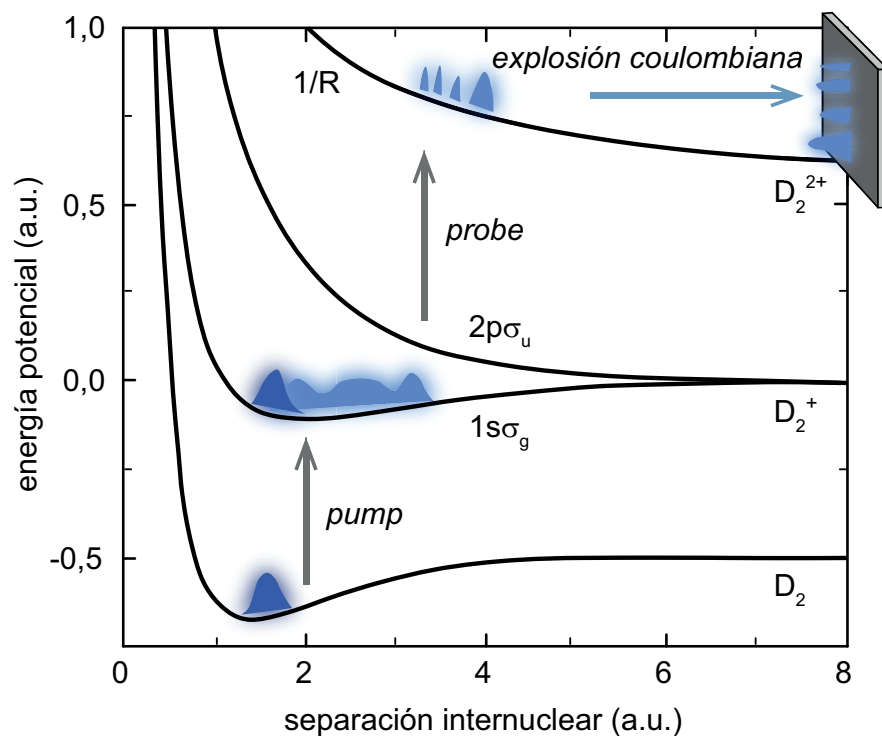


Figura 2.5: Esquema típico *pump-and-probe*. Energía potencial de la molécula en función de su separación internuclear, ambas en unidades atómicas. En este ejemplo, una molécula de deuterio ( $D_2$ ) es excitada utilizando un pulso (*pump*) desde el estado fundamental a un estado excitado. Mediante la acción de otro láser (*probe*), la molécula puede disociarse por explosión coulombiana de sus fragmentos cargados.

(átomo o molécula) interacciona con un attopulso y realiza una transición a un estado excitado (*pump* o bombeo) cuya evolución puede ser modulada mediante un láser en el rango NIR desfasado en el tiempo respecto al attopulso (*probe* o prueba). La señal de los fragmentos bajo la acción del láser asistente se registra en función de dicho desfase. Esta técnica se ha revelado como extremadamente útil para brindar información temporal sobre la fotoionización de átomos y moléculas [Palacios et al., 2014] y sumada a la determinación de los momentos de todos los fragmentos presentes en el canal final gracias a los recientes “microscopios de reacción” [Dörner et al., 2000; Ullrich et al., 2003] se expandió de forma notable el arsenal de técnicas disponibles para analizar

la dinámica de las reacciones llevándolo a regiones impensadas hasta el presente en cuanto a la resolución espectroscópica, espacial y temporal se refiere.

Todos los procesos mencionados anteriormente son asistidos por un campo láser, donde ambos pulsos, el de femto- y el de atto-segundos, se encuentran presentes y además sincronizados. Por esto, en caso de considerarse un pulso de attosegundos para ionizar un blanco dado, debe tenerse en cuenta la presencia del campo láser asistente. Por lo tanto hay que utilizar un modelo que dé cuenta de la existencia del mencionado campo láser y que describa los fenómenos de manera completa.

---

## Capítulo 3

# Propiedades de la molécula de agua

Usualmente, como primera aproximación, se modeliza a la materia biológica mediante agua, al ser esta su mayor componente. En este capítulo presentamos las características más relevantes de la molécula de agua y desarrollamos las diferentes descripciones en funciones de onda, monocéntricas y multicéntricas, que emplearemos en esta tesis para representar su estado fundamental.

### 3.1. Generalidades de la molécula

La molécula de agua aislada presenta una estructura planar. En la configuración de equilibrio, el ángulo H-O-H vale aproximadamente 105 grados y las longitudes de los enlaces O-H es de 1 Ångström, mientras que la separación entre los átomos de hidrógeno resulta en aproximadamente 1,6 Ångström [Bransden y Joachain, 1983]. Presenta además un momento dipolar eléctrico permanente cuyo valor experimental es 0,728 a.u. [Moccia, 1964a,b].

La molécula de agua posee dos planos de simetría de reflexión. Uno de ellos es el plano molecular definido por los dos núcleos de hidrógeno y el núcleo de oxígeno ( $\sigma'_v$ ), mientras que el otro plano de simetría es el perpendicular a dicho plano molecular y

que pasa por el núcleo del oxígeno ( $\sigma_v$ ). Además, el eje que pasa por la bisectriz del ángulo H-O-H es un eje de simetría de rotación de 180 grados (o equivalentemente, un eje de rotación de orden 2,  $C_2$ ). De esta forma, la molécula de agua en fase gaseosa pertenece al grupo de simetría puntual  $C_{2v}$  (figura 3.1).

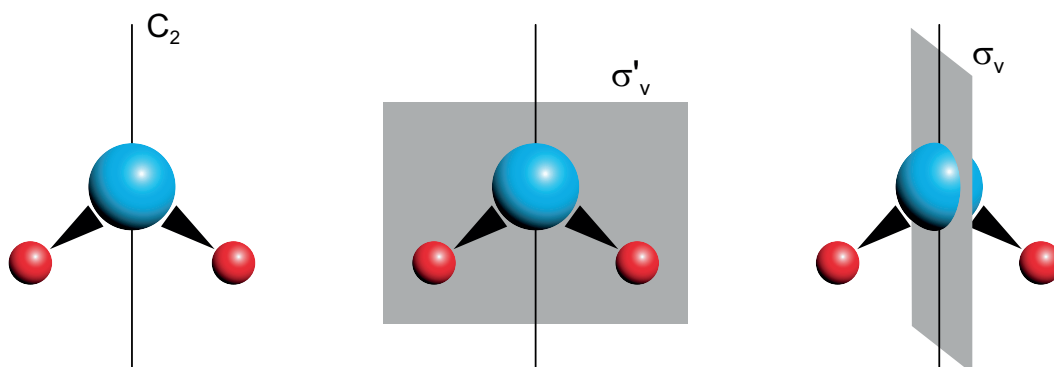


Figura 3.1: Elementos de simetría de la molécula de agua característicos del grupo puntual  $C_{2v}$ .

De acuerdo a esto, los orbitales moleculares para la molécula de agua pueden clasificarse según su comportamiento respecto a las operaciones de simetría propias de la molécula. Así, los orbitales denominados  $a_1$  se mantienen invariantes ante reflexiones respecto a ambos planos de simetría y a las rotaciones alrededor del eje de orden 2 de la molécula. Por el contrario, un orbital de tipo  $b_1$ , cambia de signo en las rotaciones alrededor del eje de simetría de la molécula y en las reflexiones respecto al plano molecular pero se mantiene invariante en las reflexiones respecto al plano normal a dicho plano molecular.

Tabla 3.1: Energías de ligadura  $E_b$  experimentales [Siegbahn et al., 1969] de los orbitales de moléculas de vapor de agua.

Orbital	$E_b$ exp. (eV)	$E_b$ exp. (a.u.)
$1b_1$	-12,6	-0,4631
$3a_1$	-14,7	-0,5402
$1b_2$	-18,4	-0,6762
$2a_1$	-32,2	-1,1834
$1a_1$	-539,7	-19,8346

En el estado fundamental, la configuración electrónica de la molécula de agua es

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2.$$

Las energías de ligadura correspondientes a cada orbital se pueden ver en la tabla 3.1 y se representan los mismos en la figura 3.2.

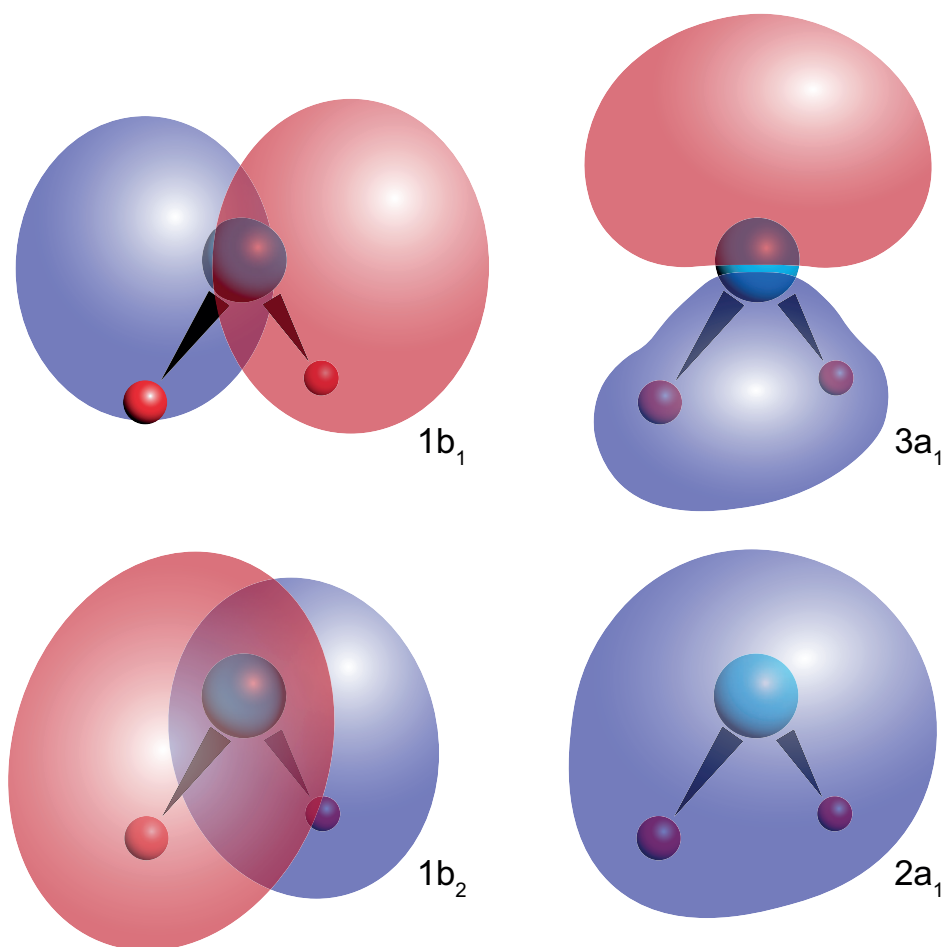


Figura 3.2: Imágenes de los orbitales moleculares del agua  $1b_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$  y  $2a_1$ . Se indican las zonas donde la función de onda es positiva (rojo) o negativa (azul).

El orbital  $1a_1$  es prácticamente el orbital  $1s$  del átomo de oxígeno, o sea, es un orbital que no posee características moleculares y no participa de los enlaces químicos de la molécula. Por otra parte, el orbital  $1b_1$  es muy cercano a un orbital “p” direccional del oxígeno. Dicho orbital resulta perpendicular al plano molecular, pasa por el

núcleo del oxígeno y su plano nodal coincide con el plano molecular. Este orbital no ligante es el más externo de la molécula y se encuentra ocupado por dos electrones, siendo así el orbital ocupado completamente más energético (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*, en el lenguaje de la Química Cuántica). El resto de los orbitales son ligantes presentando una estructura deslocalizada sobre los núcleos de los hidrógeno y del oxígeno.

## 3.2. Descripción de los estados ligados

Por muchas décadas se ha estudiado, mediante espectroscopia y otros métodos, la estructura de la materia en lo que respecta a los arreglos de los núcleos atómicos. Sin embargo, la determinación de las distribuciones de densidad electrónica siempre implicó un problema experimental formidable. En un principio, se extraía la densidad electrónica de la intensidad de la difracción de rayos X [Bonham, 1967]. En general, siempre pareció que la función densidad se podía determinar más precisamente a través de cálculos teóricos de la función de onda electrónica que mediante cualquier método experimental. En 2001, el panorama cambió completamente con el surgimiento de la attofísica, la cuál mediante los pulsos de attosegundos permite observar la dinámica electrónica en su propia escala temporal [Hentschel et al., 2001; Paul et al., 2001]. Sin embargo, los recursos y métodos computacionales disponibles también han evolucionado notablemente desde entonces y las mediciones de las densidades electrónicas, aunque precisas, hoy en día siguen siendo complicados desafíos experimentales. En consecuencia, actualmente se mantiene, en la mayoría de las situaciones, el hecho de que la función densidad se pueda determinar más fácil y precisamente a través de cálculos teóricos de las funciones de onda electrónicas. Esto ha sido una motivación constante para el cálculo de funciones de onda electrónicas moleculares.

El cálculo de las funciones de onda de la molécula de agua es de particular interés

por varias razones. En primer lugar, el agua juega un rol fundamental en química y biología en virtud de las inusuales propiedades de sus estados líquido y sólido. Desde un punto de vista teórico, la molécula de agua es una molécula tri-atómica prototipo. Además, resulta económicamente viable, en recursos computacionales, un cálculo exhaustivo sobre la molécula de agua. Por último, se conocen muchos valores experimentales de sus propiedades que facilitan la evaluación de la distribución de carga calculada. Teniendo en cuenta estos motivos, no resulta sorprendente que los cálculos *ab-initio* de la estructura electrónica de la molécula de agua hayan recibido una atención considerable.

Los primeros cálculos *ab-initio* de funciones de onda que tuvieron en cuenta los diez electrones (todos) de la molécula de agua reportaron una función de onda *Hartree-Fock* aproximada para la molécula en su estado electrónico fundamental [Ellison y Shull, 1955]. Sin embargo, dicha función de onda estaba basada en valores incorrectos para las integrales de tres centros. Los métodos del tipo *Hartree-Fock*, en general, pueden pensarse como aquellos donde las funciones de onda electrónicas se describen mediante un único determinante de Slater [Slater, 1930; Szabó y Ostlund, 1996] formado por orbitales variacionalmente optimizados de forma tal que representen la mejor solución posible al Hamiltoniano electrónico en la base dada. Como el proceso de optimización se realiza minimizando el funcional correspondiente a la energía, la función de onda (y la energía) así obtenida representa el estado fundamental del sistema. Pareciera que el cálculo innovador sobre la molécula de agua es aquel de Boys *et al.* [Boys *et al.*, 1956] que evalúa todas las integrales necesarias adecuadamente. Emplearon una base con ocho funciones de orbitales atómicos tipo Slater (STO, *Slater Type Orbital*) y fueron más allá de la aproximación *Hartree-Fock*, al incluir más de un determinante de Slater en la función de onda. A partir de su representación, obtuvieron valores teóricos para el momento dipolar y frecuencias vibracionales que compararon favorablemente con valores experimentales.

Un cálculo posterior [McWeeny et al., 1960] incluyó además la correlación electrónica pero resultó estar basado en los valores erróneos de las integrales de Ellison y Shull [Ellison y Shull, 1955]. Luego, le siguieron cálculos más precisos utilizando una base extendida y evaluando independientemente las integrales moleculares [Merrifield, 1962]. Se obtuvieron funciones de onda *Hartree-Fock* aproximadas para muchas geometrías moleculares del agua empleando una base mínima de STO con exponentes optimizados. Calcularon el momento dipolar, las frecuencias vibracionales y la geometría molecular de equilibrio, encontrando un buen acuerdo con los experimentos. Seguidamente, se reportaron cálculos de la polarizabilidad eléctrica de la molécula de agua utilizando teoría de perturbaciones *Hartree-Fock* [Arrighini et al., 1967] en los que emplearon un gran número de funciones tipo Slater multicéntricas. La polarizabilidad promedio calculada con la base más completa acuerda bien con los experimentos.

Los cálculos mencionados hasta acá emplean bases de funciones tipo Slater multicéntricas. A comienzos de 1964, algunos investigadores viraron hacia el uso de bases de funciones gaussianas. Krauss [Krauss, 1964] empleó una base de tamaño mediano de funciones gaussianas y obtuvo una energía molecular total ligeramente superior a la obtenida por Boys *et al.* [Boys et al., 1956], junto a una geometría molecular de equilibrio en buen acuerdo con los experimentos. Las energías totales teóricas más bajas reportadas hasta ese entonces para la molécula de agua se obtuvieron usando grandes bases de funciones gaussianas [Moskowitz y Harrison, 1965; Ritchie y King, 1967]. Además, se calcularon un gran número de propiedades de un electrón de la molécula de agua empleando bases pequeñas en tamaño pero compuestas de funciones gaussianas con lóbulos [Harrison, 1967]. En este caso, el momento dipolar calculado presenta un acuerdo pobre con las mediciones experimentales. Aunque estas bases resultan extremadamente prácticas para la implementación de cálculos en química cuántica debido a las propiedades de las funciones gaussianas que, en particular, facilitan enormemente las integrales denominadas de dos electrones, dichas funciones no representan una base

natural para los orbitales atómicos. Entre otras cuestiones, estas no poseen el comportamiento adecuado tanto cerca de los núcleos atómicos como a grandes distancias. Los STO [Slater, 1930], en cambio, se comportan correctamente tanto cerca de los núcleos como a grandes distancias. Sin embargo, las integrales intervinientes no son tan sencillas de resolver como para el caso de orbitales gaussianos.

Aparte de los cálculos multicéntricos, también se reportaron muchas funciones de onda monocéntricas para la molécula de agua. Moccia [Moccia, 1964b] empleó un gran número de STO centrados en el núcleo de oxígeno mientras que otros autores usaron bases con un menor número de funciones pero incluyeron la correlación electrónica [Bishop y Randic, 1966]. Moccia obtuvo un mejor acuerdo con los experimentos para la energía molecular total, la geometría molecular de equilibrio y las frecuencias vibracionales. Asimismo, calculó el momento dipolar, presentando un buen acuerdo con los experimentos. De todos modos, las funciones de onda monocéntricas presentan limitaciones teóricas inherentes. Se espera que las mismas den una descripción poco confiable de la distribución de carga electrónica molecular en la vecindad de los núcleos localizados lejos del centro de expansión.

Naturalmente, resultará más apropiado, siempre que sea posible, utilizar funciones multicéntricas para el cálculo de funciones de onda electrónicas moleculares. En general, el número de funciones multicéntricas individuales requeridas, gaussianas y tipo Slater, para alcanzar la misma energía variacional para la molécula de agua está en aproximadamente una relación de 4 a 1. Por consiguiente, los cálculos citados para el estado electrónico fundamental de la molécula de agua, muestran que las bases compuestas por funciones tipo Slater multicéntricas proveen una representación analítica más compacta de las funciones de onda electrónicas moleculares no perturbadas.

En esta sección detallamos las diferentes representaciones de los estados ligados iniciales que vamos a utilizar para describir los orbitales moleculares del agua. En orden creciente de complejidad, en primer lugar presentamos la aproximación CNDO

(*Complete Neglect of Differential Overlap*) [Pople y Segal, 1965], luego las funciones monocéntricas de Moccia [Moccia, 1964b] y por último un modelo de tres centros. Todas estas representaciones tienen en común que utilizan desarrollos en bases de STO [Slater, 1930]. Estos orbitales están dados por

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \left[ \frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!} \right]^{1/2} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (3.1)$$

donde  $n, l, m$  son los números cuánticos usuales,  $r, \theta, \varphi$  representan las coordenadas esféricas,  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  son los armónicos esféricos y  $\xi$  es un parámetro tabulado para cada base.

### 3.2.1. Aproximación CNDO

La aproximación CNDO [Pople y Segal, 1965] es un modelo mecánico-cuántico de primer orden en el que se representan los orbitales moleculares del agua como combinación lineal de orbitales atómicos.

Como es sabido, las energías de ligadura experimentales pueden obtenerse mediante el estudio de los espectros de absorción o emisión de las moléculas (o átomos). De la misma forma, a través de un análisis espectroscópico de la intensidad de las líneas de emisión es posible también extraer la contribución de los orbitales atómicos en los respectivos orbitales moleculares [Siegbahn et al., 1969].

Los orbitales moleculares pueden expresarse como una combinación lineal de orbitales atómicos utilizando por ejemplo una aproximación MO-LCAO (*Molecular Orbitals from a Linear Combination of Atomic Orbitals*). Desde el punto de vista numérico, la resolución de las ecuaciones diferenciales asociadas a dicha aproximación, es una tarea en general complicada en mayor o menor medida según que base se utilice. Por esta razón, se desarrollaron modelos aproximados que simplifican la evaluación de estas ecuaciones. En particular, en la aproximación CNDO se desprecian completamente las

integrales de solapamiento entre los orbitales atómicos de la misma. En este método se utiliza, además, una base mínima de orbitales: sólo se consideran los orbitales atómicos del mismo tipo que los que están ocupados en el estado fundamental de la molécula. El método CNDO provee, entonces, los porcentajes que corresponden a los coeficientes de la combinación lineal que dan cuenta del carácter atómico presente en cada uno de los orbitales moleculares. En la tabla 3.2 se muestran los porcentajes de la combinación lineal obtenidos a través del método CNDO con un análisis de la población de Mulliken para el caso particular del agua en su estado fundamental. Se debe notar que dicho análisis no resulta necesariamente en una representación única de los orbitales moleculares en términos de los constituyentes atómicos. Los porcentajes mostrados conducen a una excelente predicción de la energía de ligadura del orbital  $1b_1$  y son por ello ampliamente utilizados.

Tabla 3.2: Porcentajes atómicos (normalizados a la unidad) de los orbitales de moléculas de vapor de agua obtenidos a través del método CNDO.

Orbital Molecular	Porcentajes atómicos			
	Hidrógeno	Oxígeno		
	1s	1s	2s	2p
$1b_1$	-	-	-	1,00
$3a_1$	0,17	-	0,10	0,73
$1b_2$	0,41	-	-	0,59
$2a_1$	0,25	-	0,75	-
$1a_1$	-	1,00	-	-

Se ha encontrado que la aproximación CNDO brinda resultados en acuerdo razonable con las experiencias no solo para el agua sino también para un número considerable de moléculas [Siegbahn et al., 1969]. Además, dicha aproximación se ha empleado para describir de manera adecuada reacciones de ionización de moléculas de agua en estado fundamental por impacto de electrones de energía intermedia-alta [Stia, 2004].

Los orbitales atómicos individuales del oxígeno utilizados en la aproximación CNDO para describir los orbitales moleculares del agua los calculamos en una base de STO

obtenida mediante el método de *Roothaan-Hartree-Fock* (RHF) [Clementi y Roetti, 1974]. La diferencia que este último tiene con los métodos *Hartree-Fock* es que las ecuaciones de *Roothaan* emplean una base no ortonormal. Los STO que componen los elementos de la base empleada están dados por la ecuación (3.1). En la tabla 3.3 presentamos los números cuánticos, los exponentes  $\xi$  y los coeficientes para cada orbital del átomo de oxígeno, junto con las energías de ligadura obtenidas  $E_b$ .

Tabla 3.3: Base de Clementi y Roetti para el estado fundamental del átomo de oxígeno [Clementi y Roetti, 1974]. Las energías de los orbitales  $E_b$  están en unidades atómicas.

$n$	$l$	$\xi$	1s	2s	$n$	$l$	$\xi$	2p
1	0	7,61413	0,94516	-0,22157	2	1	1,14394	0,16922
1	0	13,75740	0,03391	-0,00476	2	1	1,81730	0,57974
2	0	1,69824	-0,00034	0,34844	2	1	3,44988	0,32352
2	0	2,48022	0,00241	0,60807	2	1	7,56484	0,01660
2	0	4,31196	-0,00486	0,25365				
2	0	5,86596	0,03681	-0,19183				
$E_b$			-20,66866	-1,24433				-0,63192

### 3.2.2. Funciones de Moccia

Las funciones de onda monocéntricas de Moccia [Moccia, 1964a,b] describen la estructura electrónica de ciertas moléculas que tienen un átomo central pesado como combinación lineal de STO centrados en este último. Algunas de estas moléculas son HF, CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PH<sub>3</sub>, PH<sub>4</sub><sup>+</sup>. En particular, para la molécula de agua se describen los diferentes orbitales mediante combinaciones lineales de STO centrados en el átomo de oxígeno. Para evaluar las funciones de onda electrónicas como determinantes de Slater únicos, se expresa cada orbital como combinación lineal de funciones todas centradas en un origen común y los coeficientes se optimizan mediante un procedimiento de *Roothaan* [Moccia, 1964a].

Tabla 3.4: Base de Moccia para el estado fundamental de la molécula de agua [Moccia, 1964b]. Las energías de los orbitales  $E_b$  están en unidades atómicas.

$n$	$l$	$m$	$\xi$	$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$
1	0	0	12,600	0,05167	0,01889	-0,00848		
1	0	0	7,450	0,94656	-0,25592	0,08241		
2	0	0	2,200	-0,01708	0,77745	-0,30752		
2	0	0	3,240	0,02497	0,09939	-0,04132		
2	0	0	1,280	0,00489	0,16359	0,14954		
2	1	0	1,510	0,00107	0,18636	0,79979		
2	1	0	2,440	-0,00244	-0,00835	0,00483		
2	1	0	3,920	0,00275	0,02484	0,24413		
3	2	0	1,600	0,00000	0,00695	0,05935		
3	2	0	2,400	0,00000	0,00215	0,00396		
3	2	2	1,600	-0,00004	-0,06403	-0,09293		
3	2	2	2,400	0,00003	-0,00988	0,01706		
4	3	0	1,950	-0,00004	-0,02628	-0,01929		
4	3	2	1,950	-0,00008	-0,05640	-0,06593		
2	1	-1	1,510				0,88270	
2	1	-1	2,440				-0,07083	
2	1	-1	3,920				0,23189	
3	2	-1	1,600				0,25445	
3	2	-1	2,400				-0,01985	
4	3	-1	1,950				0,04526	
4	3	-3	1,950				-0,06381	
2	1	1	1,510					0,72081
2	1	1	2,440					0,11532
2	1	1	3,920					0,24859
3	2	1	1,600					0,05473
3	2	1	2,440					0,00403
4	3	1	1,950					0,00935
4	3	3	1,950					-0,02691
$E_b$				-20,5249	-1,3261	-0,5561	-0,6814	-0,4954

De esta manera, se determinan las diferentes bases mediante un método de orbitales moleculares expandidos en un centro, de campo auto-consistente. Este método permite evaluar la configuración geométrica de equilibrio de la molécula, las frecuencias vibracionales y las componentes del momento dipolar eléctrico encontrando valores en acuerdo razonable con los conocidos de manera experimental. Se obtiene una distancia

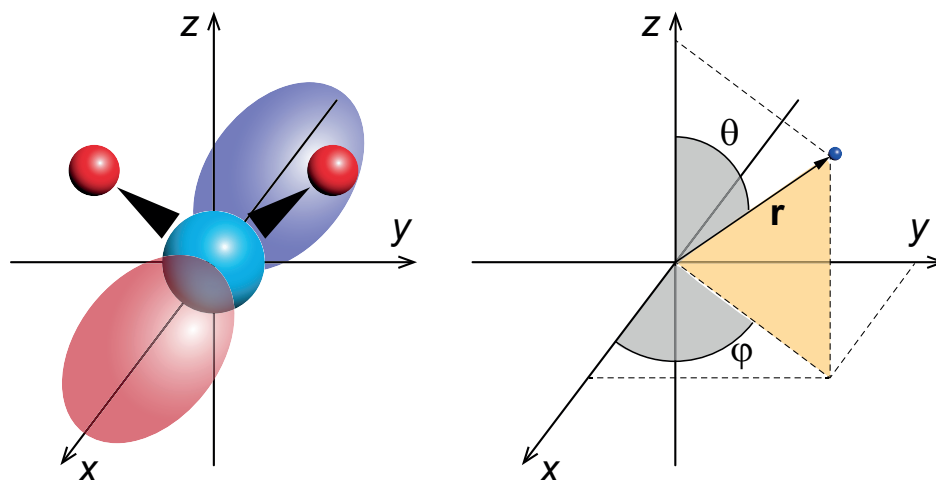


Figura 3.3: Orientación de la molécula de agua según las coordenadas utilizadas por Moccia [Moccia, 1964b]. La molécula se encuentra sobre el plano  $yz$  con los átomos de hidrógeno apuntando hacia arriba. A modo de referencia se muestra el orbital  $1b_1$  que está orientado sobre el eje  $x$ . El vector  $\mathbf{r}$  con coordenadas  $r$ ,  $\theta$  y  $\varphi$  indica la posición del electrón activo.

de enlace O-H de 1,8140 a.u. y un ángulo H-O-H de  $106,54^\circ$  [Moccia, 1964b].

Los STO que componen los elementos de las bases están dados por la ecuación (3.1) tomando los armónicos esféricos  $Y_{l,m}$  en su forma real. Los números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m$ , los exponentes  $\xi$  y los coeficientes para cada orbital de la molécula de agua se presentan en la tabla 3.4, junto con las energías de ligadura obtenidas  $E_b$ . Al tomar los armónicos esféricos en su forma real, la descripción de la estructura electrónica se corresponde con una orientación de la molécula como la dada en la figura 3.3. La molécula se encuentra sobre el plano  $yz$  con los átomos de hidrógeno apuntando hacia el sentido positivo del eje  $z$  y en consecuencia el orbital  $1b_1$  está orientado sobre el eje  $x$ , el cuál se muestra en la figura a modo de referencia. El vector  $\mathbf{r}$  con coordenadas  $r$ ,  $\theta$  y  $\varphi$  indica la posición del electrón activo.

Mediante el uso de las funciones de Moccia se han obtenido resultados en acuerdo razonable con experimentos y otras predicciones teóricas para un gran número de moléculas. Recientemente, se han utilizado en el estudio de reacciones de ionización múltiple de moléculas de agua por colisiones de iones pesados [Bachi et al., 2019].

Además, se han empleado para describir procesos simple y múltiple electrónicos en colisiones de moléculas de agua con haces de protones [Terekhin et al., 2018].

### 3.2.3. Funciones de onda multicéntricas

En el modelo de tres centros que utilizamos se obtienen funciones de onda *Hartree-Fock* aproximadas para el estado electrónico fundamental de la molécula de agua mediante el uso de diferentes bases compuestas por un número creciente de STO atómicos s, p y d multicéntricos [Aung, 1969; Aung et al., 1968]. Las distribuciones de carga correspondientes se testean en cada etapa al calcular diversos parámetros como el momento dipolar eléctrico y los gradientes de campo eléctrico en los núcleos de hidrógeno y el núcleo de oxígeno. Luego, los orbitales ligados iniciales ( $\psi^j$ ) de la molécula de agua en su estado fundamental se representan mediante combinaciones lineales de STO centrados en el átomo de oxígeno y en los átomos de hidrógeno,

$$\psi^j = \sum_i \sum_{\mu}^{\mathbb{N}} c_{i\mu}^j f_{\mu}(\mathbf{r}'_i). \quad (3.2)$$

En esta última expresión, el superíndice  $j$  indica los diferentes orbitales de la molécula de agua ( $j \equiv 1b_1, 3a_1, 1b_2, 2a_1$  y  $1a_1$ ). Los coeficientes  $c_{i\mu}^j$  son números reales e  $i$  identifica los centros de la molécula ( $i = 0, 1$  y  $2$  para los centros O, H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub> respectivamente, ver figura 3.4). El vector posición del electrón activo, medido desde el centro  $i$ , se denota como  $\mathbf{r}'_i$ ,  $f_{\mu}$  es una función de la base correspondiente a un orbital atómico donde  $\mu$  identifica los diferentes elementos que componen el conjunto de la base (en esta tesis,  $\mu \equiv 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3d_{z^2}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{xy}$ ) con un número total de elementos  $\mathbb{N}$ . Los orbitales atómicos  $f_{\mu}$  son expresados en función de los STO dados por la ecuación (3.1).

Empleamos cuatro conjuntos de bases [Aung, 1969; Aung et al., 1968]. El primer conjunto (base I) está dado por la base mínima, es decir una base compuesta por

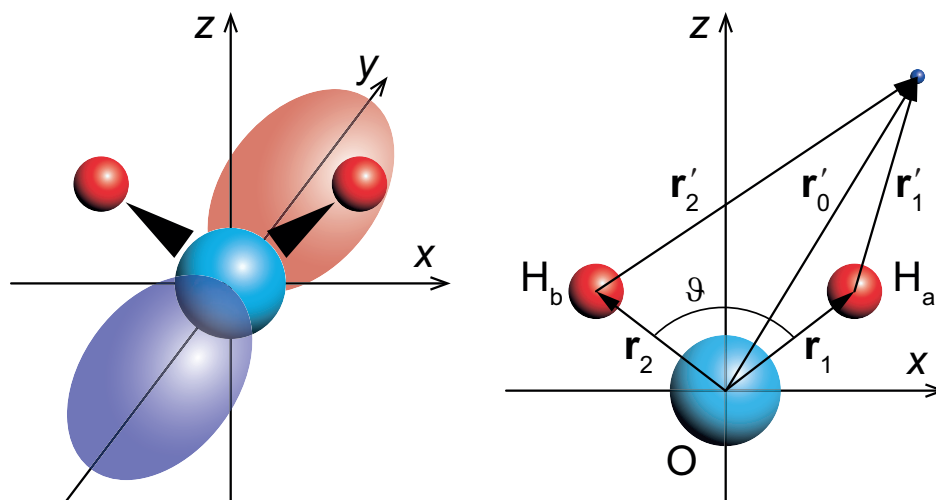


Figura 3.4: Geometría del estado fundamental de la molécula de agua. El origen de coordenadas se localiza en el núcleo de O y el plano de la molécula coincide con el plano  $xz$  con los átomos de H apuntando hacia arriba. A modo de referencia se muestra el orbital  $1b_1$  que está orientado sobre el eje  $y$ . Los vectores  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  señalan desde el origen los núcleos  $H_a$  y  $H_b$  respectivamente. El ángulo H-O-H es  $\vartheta = 104^\circ 27'$  y las distancias O-H son  $r_1 = r_2 = 1,811$  a.u.. Los vectores  $\mathbf{r}'_0$ ,  $\mathbf{r}'_1$  y  $\mathbf{r}'_2$  señalan la posición del electrón activo desde los núcleos O,  $H_a$  y  $H_b$ , respectivamente.

siete ( $N = 7$ ) funciones  $f_\mu$  que representan los orbitales ocupados de los átomos de hidrógeno y oxígeno. En el segundo conjunto (base II, compuesta por  $N = 10$  elementos), se agregan orbitales  $2p$  adicionales para el oxígeno. En el tercer conjunto (base III, compuesta por  $N = 17$  elementos), se incluyen un orbital  $1s$  adicional para los hidrógenos y orbitales  $2s$  y  $3d$  adicionales para el oxígeno. Finalmente, en el cuarto conjunto (base IV, compuesta por  $N = 26$  elementos), se consideran orbitales  $2p$  adicionales para los hidrógenos y para el oxígeno. Las funciones, los exponentes, los coeficientes y las energías de los orbitales, para las cuatro bases, I, II, III y IV se presentan en las tablas 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 respectivamente.

Se ha mostrado que una buena energía molecular total no implica necesariamente una descripción satisfactoria de la distribución de carga de la molécula [Mulliken, 1962]. Aung *et al.* encontraron que los potenciales de ionización predichos usando el teorema de Koopmans [Koopmans, 1934] aumentan monótonamente con el tamaño de las bases I, II, III y IV [Aung, 1969; Aung et al., 1968]. Esto resulta llamativo ya que

Tabla 3.5: Base I. La energía total obtenida con la base I es  $-75,703317$  a.u.. Las energías de los orbitales  $E_b$  también están en unidades atómicas.

Centro $i$	Función $f_\mu$	Exponente $\xi$	Coeficientes $c_{i\mu}^j$				
			$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$
H <sub>a</sub>	1s	1,27	-0,003634	-0,151676	-0,264407	0,423525	
H <sub>b</sub>	1s	1,27	-0,003634	-0,151676	-0,264407	-0,423525	
O	1s	7,66	0,996808	0,221858	-0,093444		
	2s	2,25	0,015189	-0,842535	0,515902		
	2p <sub>z</sub>	2,21	0,003159	-0,132019	-0,787220		
	2p <sub>x</sub>	2,21				0,624043	
	2p <sub>y</sub>	2,21					1,000000
	$E_b$		-20,5559	-1,2850	-0,4661	-0,6242	-0,4026

 Tabla 3.6: Base II. La energía total obtenida con la base II es  $-75,969347$  a.u.. Las energías de los orbitales  $E_b$  también están en unidades atómicas.

Centro $i$	Función $f_\mu$	Exponente $\xi$	Coeficientes $c_{i\mu}^j$				
			$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$
H <sub>a</sub>	1s	1,50	0,003658	-0,146790	0,160025	0,304599	
H <sub>b</sub>	1s	1,50	0,003658	-0,146790	0,160025	-0,304599	
O	1s	7,65	-0,996661	0,224840	0,083515		
	2s	2,26	-0,015427	-0,857229	-0,410603		
	2p <sub>z</sub>	1,56	-0,002251	-0,104478	0,641687		
	2p <sub>x</sub>	1,56				0,515880	
	2p <sub>y</sub>	1,56					0,753116
	2p' <sub>z</sub>	3,60	-0,001534	-0,060003	0,284225		
	2p' <sub>x</sub>	3,60				0,270071	
	2p' <sub>y</sub>	3,60					0,329345
		$E_b$		-20,5421	-1,3534	-0,5638	-0,7099

cada vez que se les da más libertad a los orbitales moleculares, la función de onda se varía para obtener una energía mínima para la molécula neutra. De las tablas se puede observar como las energías totales obtenidas se van acercando al valor experimental de  $-76,481$  a.u. [Benedict et al., 1956] a medida que se aumenta el número de elementos de la base. Sin embargo, los orbitales moleculares óptimos así determinados no son necesariamente óptimos para la molécula ionizada, cuya energía por lo tanto no necesariamente disminuye cada vez. La diferencia entre las energías de correlación de las moléculas neutras e ionizadas es independiente del tamaño de la base por lo que

Tabla 3.7: Base III. La energía total obtenida con la base III es  $-76,000440$  a.u.. Las energías de los orbitales  $E_b$  también están en unidades atómicas.

Centro $i$	Función $f_\mu$	Exponente $\xi$	Coeficientes $c_{i\mu}^j$				
			1a <sub>1</sub>	2a <sub>1</sub>	3a <sub>1</sub>	1b <sub>2</sub>	1b <sub>1</sub>
H <sub>a</sub>	1s	1,33	0,006306	0,018442	0,183026	0,179686	
	1s'	2,47	-0,002546	-0,081749	0,004649	0,049496	
H <sub>b</sub>	1s	1,33	0,006306	0,018442	0,183027	-0,179686	
	1s'	2,47	-0,002546	-0,081749	0,004649	-0,049496	
O	1s	7,65	0,992712	0,232232	0,073543		
	2s	1,74	-0,018319	-0,638333	-0,292621		
	2s'	2,90	0,027634	-0,365527	-0,136794		
	2p <sub>z</sub>	1,56	-0,004232	-0,157274	0,627205		
	2p <sub>x</sub>	1,56				0,592293	
	2p <sub>y</sub>	1,56					0,752629
	2p' <sub>z</sub>	3,60	0,003092	-0,030438	0,289972		
	2p' <sub>x</sub>	3,60				0,255533	
	2p' <sub>y</sub>	3,60					0,328185
	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	1,66	-0,000177	-0,011287	0,054568		
	3d <sub>xz</sub>	1,66				0,103600	
	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	1,66	-0,001558	-0,047446	0,006791		
	3d <sub>yz</sub>	1,66					0,053350
3d <sub>xy</sub>	1,66						
	$E_b$		-20,5541	-1,3356	-0,5840	-0,7153	-0,5130

se puede esperar un aumento en la distancia entre los dos niveles de energía. Como los potenciales de ionización predichos con la base mínima ya están bastante cerca de los valores experimentales, estos tienden a diverger de las mediciones a medida que se agregan más y más funciones a la base.

Estas representaciones para el estado fundamental de la molécula de agua se han empleado en diferentes trabajos de química cuántica y para estudiar diferentes reacciones por colisión obteniendo resultados que describen en acuerdo cuantitativo datos experimentales. En los últimos años, se han utilizado para analizar procesos de ionización, captura y fragmentación durante el impacto de Li<sup>3+</sup> [Luna et al., 2016] y He<sup>+</sup> [Murakami et al., 2012] con moléculas de agua.

Tabla 3.8: Base IV. La energía total obtenida con la base IV es  $-76,004682$  a.u.. Las energías de los orbitales  $E_b$  también están en unidades atómicas.

Centro $i$	Función $f_\mu$	Exponente $\xi$	Coeficientes $c_{i\mu}^j$				
			$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$
H <sub>a</sub>	1s	1,40	-0,002742	0,155823	0,178079	-0,288124	
	2s	2,33	0,002204	-0,009612	0,018268	-0,013111	
	2p <sub>z</sub>	1,85	-0,001112	-0,020014	0,001162	0,028743	
	2p <sub>x</sub>	1,85	-0,001095	-0,027048	-0,022159	0,020212	
	2p <sub>y</sub>	1,85					0,026725
H <sub>b</sub>	1s	1,40	-0,002742	0,155823	0,178079	0,288124	
	2s	2,33	0,002204	-0,009612	0,018268	0,013111	
	2p <sub>z</sub>	1,85	-0,001112	-0,020014	0,001162	-0,028743	
	2p <sub>x</sub>	1,85	0,001095	0,027048	0,022159	0,020212	
	2p <sub>y</sub>	1,85					0,026725
O	1s	7,65	-0,993078	-0,239640	0,072220		
	2s	1,74	0,010528	0,447181	-0,320504		
	2s'	2,90	-0,025587	0,410713	-0,132111		
	2p <sub>z</sub>	1,30	0,001520	0,014437	0,364844		
	2p <sub>x</sub>	1,30				-0,243358	
	2p <sub>y</sub>	1,30					0,469982
	2p' <sub>z</sub>	2,16	-0,001052	0,080842	0,323899		
	2p' <sub>x</sub>	2,16				-0,338790	
	2p' <sub>y</sub>	2,16					0,354678
	2p'' <sub>z</sub>	3,81	-0,001637	0,025196	0,219726		
	2p'' <sub>x</sub>	3,81				-0,190513	
	2p'' <sub>y</sub>	3,81					0,248775
	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	1,66	0,000238	0,007069	0,042325		
	3d <sub>xz</sub>	1,66				-0,058474	
	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	1,66	0,000329	0,018575	0,005437		
	3d <sub>yz</sub>	1,66					0,039069
3d <sub>xy</sub>	1,66						
		$E_b$	-20,5654	-1,3392	-0,5950	-0,7283	-0,5211

---

# Capítulo 4

## Fotoionización simple monocromática

Tomando en consideración que las reacciones de fotoionización asistidas por láseres, de interés para esta tesis, (y los modelos propuestos para estudiarlas) admiten una factorización en donde la etapa lenta (evolución en el láser asistente) es antecedida por una etapa rápida dada por la ionización del blanco por absorción de un fotón en el XUV, resulta entonces crucial poder describir, en primera instancia, la fotoionización simple monocromática.

### 4.1. Introducción

La ionización simple monocromática de moléculas de agua es de interés en muchos dominios como la radio-química y la radio-biología, al estar el tejido vivo compuesto mayoritariamente por agua. En particular, la ionización de moléculas de agua se estudió en numerosos trabajos experimentales y teóricos [Banna et al., 1986; Brion y Carnovale, 1985; de Reilhac y Damany, 1977; Gozem et al., 2015; Haddad y Samson, 1986; Phillips et al., 1977; Stener et al., 2000; Tan et al., 1978; Truesdale et al., 1982].

La obtención de las correspondientes amplitudes monocromáticas para el caso de un blanco molecular medianamente simple como el agua es una tarea teórica de gran esfuerzo. De hecho, no se conocen hasta el presente soluciones analíticas para las mismas. Esto se debe, en parte, a la naturaleza multielectrónica y multicéntrica de la molécula de agua, que junto a los grados de libertad asociados al movimiento nuclear, complican la descripción de sus estados electrónicos ligados y del continuo. De hecho, la descripción de estos últimos resulta particularmente difícil debido al largo alcance del potencial coulombiano del blanco residual y a su naturaleza multicéntrica de corto alcance. La correcta descripción de tales estados debe necesariamente incluir el uso de funciones coulombianas que presentan un comportamiento asintótico altamente oscilatorio. Por estos motivos, varios autores han desarrollado diversas aproximaciones para tener en cuenta la complejidad del problema obteniendo amplitudes de transición en forma numérica.

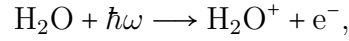
Se han realizado cálculos empleando la teoría de la funcional densidad (DFT, *Density Functional Theory*) intentando describir de la forma más adecuada posible los estados del continuo del fotoelectrón en el potencial multicéntrico molecular [Stener et al., 2000]. En los mismos, se presta especial atención a la elección de los denominados potenciales de “*exchange-correlation*” (intercambio y correlación) y las configuraciones electrónicas para describir de forma adecuada los efectos coulombianos de largo alcance así como los efectos de correlación y apantallamiento de los electrones de la molécula. Brevemente, utilizan dos potenciales “*exchange-correlation*” diferentes: VWN y LB94. El primero es la parametrización más común dentro de la aproximación de densidad local (LDA, *Local Density Approximation*), mientras que el segundo es un potencial modelo con el correcto comportamiento asintótico a largas distancias, es decir, decae como  $-1/r$ . Además, consideran la configuración de estado fundamental (GS, *ground-state*) donde se mantienen todos los electrones en los cálculos y la configuración de estado de transición (TS, *transition-state*) donde se remueve medio electrón del orbital

ionizado. La primera configuración consume menos tiempo computacional ya que las ionizaciones desde los diferentes orbitales se pueden obtener con el mismo potencial, mientras que en la última, el potencial depende del orbital que es ionizado y por lo tanto los estados del continuo se deben calcular separadamente. Con este método, Stener *et al.* [Stener et al., 2000] obtienen secciones eficaces hasta aproximadamente 70 eV en energía de fotón.

En un trabajo reciente por Gozem *et al.* [Gozem et al., 2015] en el que utilizan orbitales de Dyson para los estados ligados, representan los estados finales del continuo con ondas coulombianas que describen la interacción entre el electrón activo y el blanco residual. Esta representación es usual en métodos para altas energías [de Sanctis et al., 2015; Tachino et al., 2014]. La estructura vibracional es considerada mediante la aproximación Franck-Condon en la que se modela el estado nuclear inicial del ion residual como una combinación de autoestados vibracionales. Además, emplean expansiones en ondas parciales para obtener los elementos de matriz de transición. Asimismo, usan diferentes cargas efectivas  $Z_{\text{ef}}$  en las funciones de onda coulombianas para diferentes moléculas, como formaldehído, etileno, acetileno, 1-buteno, 1-butino, metanol y propino. El interés fue principalmente la obtención de secciones eficaces cerca del umbral de la reacción, es decir, a bajas energías. Sin embargo, son necesarios resultados para secciones eficaces a altas energías de fotón para contrastar con experimentos y aportar a la investigación en el campo de la irradiación de la materia y relacionados. En consecuencia, se deben prever otras estrategias para obtener observables de la reacción a altas energías de impacto.

En este capítulo desarrollamos un modelo sencillo para la obtención de las secciones monocromáticas que permite obtener resultados precisos a altas energías. Asimismo, a partir de dicho modelo es posible analizar las propiedades más relevantes de la reacción, que serán de utilidad para el posterior estudio de la fotoionización asistida por láseres. Estudiamos la reacción de fotoionización simple de moléculas de agua en fase gaseosa

por radiación monocromática de frecuencia  $\omega$ ,



y obtenemos resultados para secciones eficaces en función de la energía del fotón incidente y para distribuciones angulares, contrastando con resultados previos, teóricos y experimentales. Para esto, empleamos el modelo Coulomb Continuum en el que el estado final del electrón eyectado es descrito por una función de onda coulombiana [Yudin et al., 2006a]. Dicho modelo, válido a energías intermedias y altas, es desarrollado en detalle en la sección 4.2. Así, evitamos el uso de la ecuación de Lippman-Schwinger o cualquier técnica que podría complicar la obtención de los observables a altas energías de fotón. Primero, consideramos que para energías de impacto lo suficientemente grandes, podemos simplificar el problema asumiendo que la reacción ocurre en un lapso mucho menor que los tiempos típicos vibracionales y rotacionales. Por lo tanto, asumimos que la molécula está congelada en la configuración de equilibrio durante el tiempo que dura la colisión. De esta manera, se pueden obtener secciones eficaces para moléculas fijas en el espacio. Esta aproximación de núcleo fijo es razonable si uno no está interesado en un análisis vibracional del ion molecular residual excepto a energías muy cercanas al umbral o a estados resonantes [Fojón et al., 2004; Fojón et al., 2006]. Seguidamente, como en la mayoría de los experimentos las moléculas de agua están orientadas aleatoriamente, uno puede promediar sobre todas las orientaciones posibles de la molécula para contrastar las predicciones teóricas. Además, empleamos una aproximación de electrón activo en el marco de un modelo de electrones independientes. Dicha aproximación fue introducida originariamente por Rivarola y colaboradores con el objeto de simplificar el tratamiento teórico de los blancos multielectrónicos en la captura electrónica por impacto de protones sobre helio en estado fundamental [Rivarola et al., 1980] y luego utilizada en diversas reacciones con blancos multielectrónicos

[Fainstein et al., 1988, 1989; Fojón et al., 1997; Maidagan y Rivarola, 1983]. En la misma se considera que sólo un electrón del blanco (electrón activo) sufre la transición de interés mientras que el resto de los electrones del blanco (electrones pasivos) permanecen “congelados” en sus orbitales iniciales. Esto está justificado porque el tiempo efectivo de la reacción es muy corto comparado con el tiempo de relajación del blanco. De esta forma, el problema se reduce a un problema monoelectrónico. Así, nuestro modelo es diferente a los mencionados anteriormente donde se permite la relajación del blanco residual mediante el uso de los orbitales de Dyson [Gozem et al., 2015]. Todos estos supuestos fueron empleados exitosamente en trabajos anteriores [de Sanctis et al., 2015; Tachino et al., 2014], haciendo el problema tratable para obtener secciones eficaces confiables. Luego, los estados ligados de la molécula de agua se pueden describir correctamente mediante métodos químico-cuánticos. En particular, son de uso común las bases conformadas por combinaciones lineales de STO, presentados en la sección 3.2, o tipo gaussianas, ambas accesibles por medio de códigos disponibles. De esta manera, se pueden obtener energías para estados ligados con un alto grado de precisión. Además, aproximaciones como CNDO [Pople y Segal, 1965], desarrollada en la sección 3.2.1, pueden brindar auto-energías en acuerdo razonables. En los cálculos para las auto-energías de esta aproximación se desprecian por completo las integrales de solapamiento entre los orbitales atómicos. Finalmente y dadas las energías de impacto de fotones de interés, trabajamos en la aproximación dipolar.

En la sección 4.3 de este capítulo, obtenemos secciones eficaces totales representando los estados ligados iniciales de la molécula de agua en su estado fundamental utilizando las funciones de onda de Moccia [Moccia, 1964b]. Las mismas fueron presentadas en la sección 3.2.2 y describen el agua en término de orbitales monocéntricos. En un próximo paso, en la sección 4.4, calculamos secciones eficaces totales y secciones eficaces diferenciales o distribuciones angulares incluyendo de manera aproximada la geometría multicéntrica de la molécula de agua al describir su estado fundamental

mediante combinaciones lineales de STO centrados en cada uno de los núcleos moleculares. Con este modelo de tres centros, desarrollado en la sección 3.2.3, buscamos analizar el impacto producido por la estructura de la molécula de agua en el proceso de fotoionización, especialmente aquel generado por la emisión coherente desde los diferentes átomos pudiendo llevar a efectos de interferencia en los espectros de fotoelectrones. En ambos modelos, incluso si los estados ligados son accesibles mediante métodos estándar, los estados del continuo del electrón activo en el canal final siguen siendo un desafío para describir de manera realista la ionización de moléculas complejas. La naturaleza multicéntrica del blanco residual introduce complicaciones en las descripciones teóricas. Sin embargo, se pueden emplear aproximaciones que tengan en cuenta el apantallamiento del núcleo provocado por los electrones pasivos.

## 4.2. Modelo Coulomb Continuum

El modelo Coulomb Continuum es el que se obtiene cuando los estados del continuo son descritos mediante funciones de onda coulombianas [Boll y Fojón, 2014; Yudin et al., 2006a,b]. Además, de acuerdo al tipo de funciones de onda que sean utilizadas para describir los estados ligados, se tendrán diferentes versiones del mismo modelo.

A continuación describimos el procedimiento para obtener las amplitudes de transición desde un orbital inicial en bases de STO a un estado final del continuo descrito mediante una función de onda coulombiana (las bases teóricas y los detalles del procedimiento se muestran en los apéndices A y B respectivamente). Los STO considerados,  $\phi_{n,l,m}$ , tienen la forma presentada en la ecuación (3.1) [Slater, 1930], mientras que las funciones de onda coulombianas están dadas por [Yudin et al., 2006a] (ecuación (A.32))

$$\psi_f(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} N_p G(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

donde  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{p}$  son la coordenada y el momento asintótico del fotoelectrón respectiva-

mente, el factor de normalización está dado por  $N_p = e^{\pi\nu/2} \Gamma(1 + i\nu)$ , con  $\nu = Z_{\text{ef}}/p$  el parámetro de Sommerfeld siendo  $Z_{\text{ef}}$  la carga del blanco residual y donde la función hipergeométrica confluyente es  $G(\mathbf{r}) = {}_1F_1(-i\nu; 1; -i(pr + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}))$ . Esta función coulombiana se corresponde con la solución del problema de dos cuerpos con interacción coulombiana pura [McDowell y Coleman, 1970] y da cuenta de la interacción electrón-blanco residual cargado en la región asintótica de grandes distancias. Se ha mostrado que se debe tener en cuenta esta interacción para describir de manera realista las reacciones de fotoionización con blancos neutros [Boll y Fojón, 2016; Boll y Fojón, 2014; Gozem et al., 2015]. La elección  $Z_{\text{ef}} = 1$  se corresponde con el valor asintótico de la carga residual a distancias lo suficientemente grandes del blanco. En cambio, si  $Z_{\text{ef}}$  toma el valor cero, la función de onda final se reduce a una onda plana, lo que resulta poco realista considerando que el electrón eyectado se encuentra en presencia del blanco residual cargado. Alternativamente, se pueden tomar cargas distorsionadas diferentes de la unidad para incluir de manera aproximada, en la dinámica de la reacción, el apantallamiento producido por los electrones pasivos [Belkić Dž. et al., 1979; Gozem et al., 2015].

Dada la imposibilidad práctica actual para resolver de forma numéricamente exacta aquellos problemas que involucran más de dos electrones, consideramos las amplitudes de transición dentro de la aproximación de un único electrón activo en el marco de un modelo de electrones independientes como mencionamos anteriormente [Rivarola et al., 1980]. Asimismo, como la longitud de onda de la radiación incidente (del orden de los nanómetros, energías XUV) excede en varios órdenes de magnitud los tamaños característicos moleculares de interés, empleamos la aproximación dipolar eléctrica que consiste en despreciar las variaciones espaciales de la radiación [Joachain et al., 2012] (ver apéndice A.3).

El elemento de matriz en la aproximación dipolar eléctrica, correspondiente a la transición entre un estado inicial ligado,  $\psi_b(\mathbf{r})$ , y un estado final del continuo coulombiano,  $\psi_f(\mathbf{r})$ , para fotoionización por un fotón de frecuencia  $\omega$  en el *gauge* velocidad

viene dado por [Joachain et al., 2012; Yudin et al., 2006a] (ver apéndice A, ecuación (A.25))

$$M_{\text{ph}}^{\text{dip}} = \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{D}} | \psi_b(\mathbf{r}) \rangle, \quad (4.2)$$

donde  $\mathbf{e}$  representa el vector polarización de la radiación incidente y  $\hat{\mathbf{D}}$  es el operador dipolar cuya expresión en representación coordenada es  $-i\nabla_r$ . Trabajamos en el *gauge* velocidad, en vez del *gauge* longitud para el que la expresión de  $\hat{\mathbf{D}}$  en representación coordenada es  $\mathbf{r}$ , debido a que el primero permite la separabilidad del modelo que emplearemos en el próximo capítulo para estudiar la reacción de fotoionización asistida por láseres.

Luego, como consideramos descripciones de los estados electrónicos ligados iniciales,  $\psi_b(\mathbf{r})$ , que son combinaciones lineales de STO individuales,  $\phi_{n,l,m}$ , el elemento de matriz  $M_{\text{ph}}^{\text{dip}}$  se puede calcular como combinación lineal de amplitudes de transición entre un STO y una función de onda coulombiana, siendo

$$M_{\phi_{n,l,m}} = -i \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \mathbf{e} \cdot \nabla_r | \phi_{n,l,m}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (4.3)$$

que a su vez vienen dadas por (ver apéndices A y B)

$$M_{\phi_{n,l,m}} = -i (2\pi)^{-3/2} N_p^* \left[ \frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!} \right]^{1/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} G^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \left( r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \right). \quad (4.4)$$

En este caso es posible encontrar expresiones analíticas para  $M_{\phi_{n,l,m}}$ , las cuales se obtienen mediante la aplicación de operadores diferenciales sobre una función generatriz de Nordsieck [Boll y Fojón, 2014; Gravielle y Miraglia, 1992; Nordsieck, 1954; Yudin et al., 2006a, 2008]. Los detalles para resolver esta última expresión se encuentran en el apéndice B.

### 4.2.1. Secciones eficaces

Dentro de los observables que brindan información detallada de la reacción de fotoionización están las secciones eficaces diferenciales por electrón para una dada orientación de la molécula como función de la energía del fotón y del ángulo sólido de emisión del fotoelectrón. La sección eficaz diferencial correspondiente a una transición de estas características está dada por [Yudin et al., 2006a,b, 2008] (ecuación (A.36))

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega_e d\Omega_{\text{Euler}}} = \frac{4\pi^2 \alpha p}{\omega} |M_{\text{ph}}|^2, \quad (4.5)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $\omega$  es la frecuencia del fotón incidente,  $p$  es el módulo del momento del electrón eyectado,  $d\Omega_{\text{Euler}}$  define la orientación de la molécula en términos de los ángulos de Euler,  $d\Omega_e = \sin\theta d\theta d\varphi$  es el diferencial de ángulo sólido en el que es eyectado el electrón y  $M_{\text{ph}}$  es la amplitud de transición entre los estados electrónicos inicial y final. Para el caso de radiación incidente tipo onda plana, dicho momento asintótico satisface la ecuación de conservación de la energía  $\omega = p^2/2 + I_p$  siendo  $I_p$  el potencial de ionización correspondiente al orbital inicial.

Integrando sobre las direcciones de eyección, se obtienen las secciones eficaces para una dada orientación de la molécula en función de la energía del fotón (ecuación (A.35)),

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega_{\text{Euler}}} = \int d\Omega_e \left( \frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega_e d\Omega_{\text{Euler}}} \right). \quad (4.6)$$

En la mayoría de los experimentos, las moléculas se encuentran orientadas aleatoriamente. Entonces, es necesario realizar un promedio sobre los ángulos de Euler en la ecuación (4.6) para obtener secciones eficaces totales en función de la energía del fotón

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{8\pi^2} \int d\Omega_{\text{Euler}} \left( \frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega_{\text{Euler}}} \right). \quad (4.7)$$

En las secciones siguientes se estudian resultados de secciones eficaces para fotoio-

nización monocromática desde los diferentes orbitales de la molécula de agua.

### 4.3. Modelo monocéntrico, secciones eficaces totales

En esta sección calculamos secciones eficaces totales para fotoionización simple mediante fotones de frecuencia  $\omega$  linealmente polarizados para diferentes orbitales de la molécula de agua representados en bases monocéntricas. Comparamos nuestras predicciones con resultados teóricos y experimentales disponibles. Para comparar con experimentos, promediamos nuestras secciones eficaces sobre todas las orientaciones de la molécula de agua. Empleamos las funciones de onda monocéntricas de Moccia [Moccia, 1964b] (ver sección 3.2.2) para describir los estados ligados del blanco así como funciones de onda coulombianas para describir los estados del continuo del fotoelectrón. Guiados por interpretaciones físicas, consideramos diferentes cargas efectivas que permitan una mejor descripción de los experimentos, incluyendo a su vez la influencia de los electrones pasivos, en forma aproximada. Obtenemos nuestras secciones eficaces totales dentro de la aproximación dipolar en el *gauge* velocidad mediante el elemento de matriz para la amplitud de transición de la ecuación (4.2). El objetivo principal de esta sección es proveer secciones eficaces confiables para fotoionización de moléculas de agua para fotones de alta energía (aproximadamente mayores a 70 eV) donde métodos más complejos que funcionan bien a bajas energías de fotón se pueden volver prohibitivos desde un punto de vista computacional. Estas predicciones podrían resultar de interés en las áreas de investigación experimental que trabajan con fuentes de FEL, las cuales permiten obtener fotones altamente energéticos.

A continuación presentamos nuestros resultados para las secciones eficaces en función de la energía del fotón, de los diferentes orbitales y la contribución total, para distintas cargas efectivas  $Z_{ef}$  de la función de onda del fotoelectrón y comparamos con

resultado previos, teóricos y experimentales.

Comenzamos con el orbital  $1b_1$ , figura 4.1, para el cual se espera que el valor de carga asintótica  $Z_{\text{ef}} = 1$  sea la mejor elección. Esto es debido al carácter no-ligante del orbital  $1b_1$  que es mayoritariamente de carácter atómico (de hecho, ninguna componente “s” de los hidrógenos está presente en la función de onda de Moccia para este orbital). Desde un punto de vista físico,  $Z_{\text{ef}} = 1$  se corresponde a la carga asintótica del blanco residual con las cargas nucleares de los tres centros de la molécula de agua completamente apantalladas por los electrones pasivos. Por lo tanto, la emisión de un electrón desde el orbital más externo del agua puede ser vista como si el electrón fuese eyectado con los átomos de hidrógeno actuando como espectadores. De hecho, en la figura 4.1 podemos observar que la sección eficaz obtenida para el orbital  $1b_1$  con este valor de carga asintótica ( $Z_{\text{ef}} = 1$ ) presenta un muy buen acuerdo con los experimentos incluso a energías bajas de alrededor de 20 eV (hemos corroborado que cargas efectivas menores que la unidad dan un peor acuerdo con los experimentos). En lo que respecta a la comparación con resultados teóricos previos, podemos observar que nuestros cálculos acuerdan cualitativamente bien con aquellos de Stener *et al.* [Stener et al., 2000] para energías de fotón mayores a 30 eV, donde tienen casi la misma pendiente. En particular, el mejor acuerdo cuantitativo con nuestras secciones eficaces se observa para el potencial VWN con la configuración GS. Además, podemos ver que nuestras secciones eficaces presentan un muy buen acuerdo con los obtenidos mediante orbitales de Dyson [Gozem et al., 2015] para energías de fotón entre 40 y 60 eV, en tanto que se observan algunas discrepancias a menores energías. Nuestros cálculos acuerdan mejor con los resultados experimentales de Brion *et al.* [Brion y Carnovale, 1985] mientras que los obtenidos con orbitales de Dyson [Gozem et al., 2015] presentan un mejor acuerdo con los reportados por Truesdale *et al.* [Truesdale et al., 1982]. Finalmente, remarkamos que nuestros resultados presentan un excelente acuerdo con los únicos datos (experimentales) disponibles para energías del fotón mayores a 70 eV.

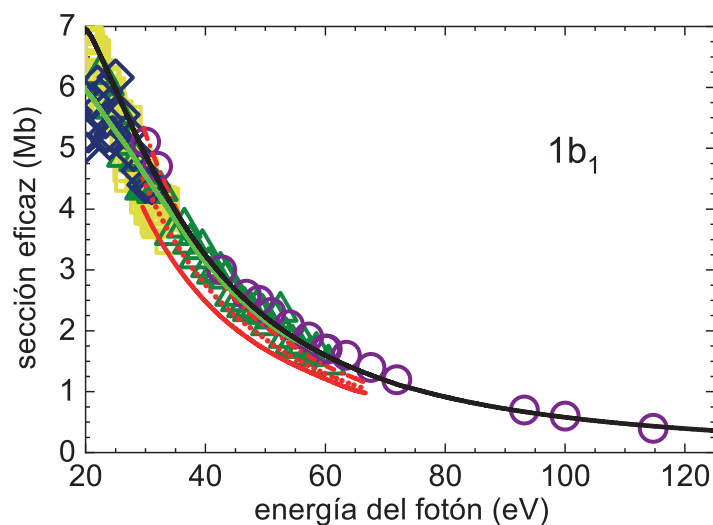


Figura 4.1: Secciones eficaces en función de la energía del fotón para fotoionización. Nuestros resultados (—) para el orbital  $1b_1$  con  $Z_{\text{ef}} = 1$ . Cálculos de [Gozem et al., 2015] (—) y de [Stener et al., 2000] para VWN GS (- · - ·), VWN TS (- · · -) y LB94 GS (—). Experimentos: [Brion y Carnovale, 1985] ( $\square$ ), [Tan et al., 1978] ( $\triangle$ ), [Truesdale et al., 1982] ( $\diamond$ ), [Banna et al., 1986] ( $\circ$ ).

Por el contrario, la eyección desde los orbitales ligantes  $3a_1$  y  $1b_2$  necesariamente involucra la influencia de las cargas nucleares de los tres centros de la molécula ya que los mismos no poseen un carácter atómico predominante. Si el electrón activo es emitido desde las inmediaciones del núcleo del oxígeno o del hidrógeno, este va a experimentar una carga efectiva asociada a la nuclear correspondiente apantallada por los electrones pasivos. En el caso de los núcleos de hidrógeno, esta carga efectiva es necesariamente menor que la unidad. Por consiguiente, una carga efectiva menor que la unidad tendría en cuenta la influencia de todas las cargas nucleares de la molécula de una manera aproximada en la ionización desde los orbitales  $3a_1$  y  $1b_2$ . Esto se puede relacionar con lo observado por Gozem *et al.* [Gozem et al., 2015] en la descripción de los estados ligados mediante orbitales de Dyson para diferentes moléculas donde utiliza cargas efectivas, en los centroides de cada orbital, menores a la carga correspondiente al catión poli-atómico. Hay que mencionar que en este método la carga efectiva para el agua siempre la toman como  $Z_{\text{ef}} = 1$  debido a que la misma responde a un análisis de población de Mulliken en el que las cargas de los hidrógenos están sumadas sobre los

átomos pesados y como el agua tiene un único átomo pesado (el átomo de oxígeno), se llega a ese valor. En consecuencia, sus secciones eficaces para estos orbitales sobrestiman las mediciones.

De esta manera, calculamos secciones eficaces para estos estados más internos del agua usando cargas efectivas adecuadas. Formalmente, se pueden obtener cargas efectivas optimizadas mediante métodos variacionales. Además del análisis de población de Mulliken, Gozem *et al.* [Gozem et al., 2015] desarrollaron un esquema variacional con una simulación unidimensional para un potencial modelo puntual que permite encontrar cargas efectivas optimizadas. Utilizaron soluciones numéricas de la ecuación de Schrödinger de una partícula con un potencial electrostático para optimizar la carga efectiva de una función de onda coulombiana. Como resultado, las cargas efectivas optimizadas son muy cercanas a las obtenidas mediante el mejor ajuste a las secciones eficaces medidas. Resulta evidente que un procedimiento variacional aplicado a un problema real tridimensional se puede tornar un poco largo y difícil de implementar debido al carácter multicéntrico y multielectrónico de la molécula. Sin embargo, aquí no estamos interesados en obtener cargas efectivas con una alta precisión numérica. En su lugar, preferimos determinar las cargas efectivas de manera aproximada y explorar su significado físico en conexión con los mecanismos involucrados en la reacción de ionización. Así, elegimos un método más práctico y simple. Después de la inspección de diferentes cargas menores a la unidad, concluimos que las mejores elecciones para los orbitales  $3a_1$  y  $1b_2$  son  $Z_{ef} = 0,6$  y  $Z_{ef} = 0,1$ , respectivamente. El menor valor de carga efectiva para el orbital  $1b_2$  se puede interpretar teniendo en cuenta la mayor contribución atómica por parte de los hidrógenos que emerge para este orbital de un análisis de la población de Mulliken como el utilizado en el método CNDO (tabla 3.2). Además, el orbital  $1b_2$  presenta una densidad electrónica más deslocalizada sobre los núcleos de la molécula que el orbital  $3a_1$  [Dunning et al., 1972], lo que podría implicar un mayor apantallamiento por parte de los electrones pasivos.

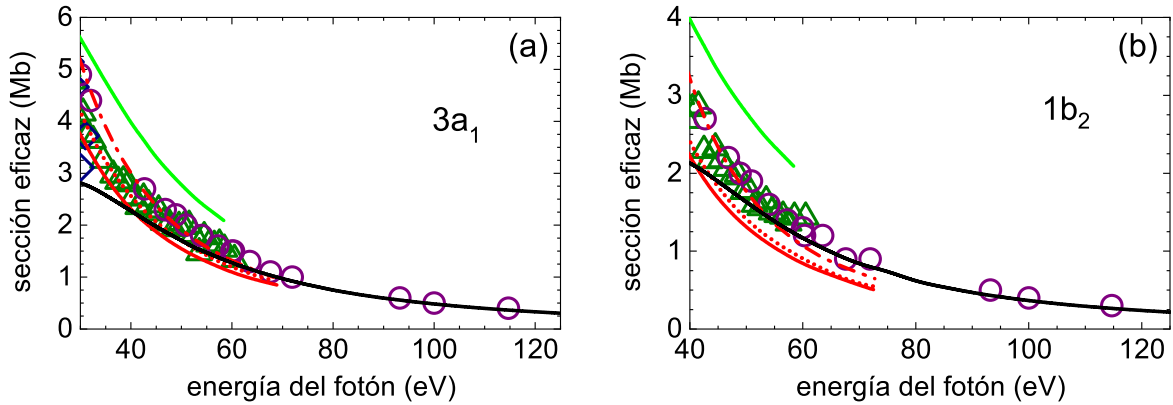


Figura 4.2: Secciones eficaces en función de la energía del fotón para fotoionización. Nuestros resultados (—) para el orbital (a)  $3a_1$  con  $Z_{ef} = 0,6$  y (b)  $1b_2$  con  $Z_{ef} = 0,1$ . Cálculos de [Gozem et al., 2015] (—) y de [Stener et al., 2000] para VWN GS (---), VWN TS (....) y LB94 GS (—). Experimentos: [Tan et al., 1978] ( $\Delta$ ), [Truesdale et al., 1982] ( $\diamond$ ), [Banna et al., 1986] ( $\circ$ ).

En la figura 4.2(a), mostramos nuestros resultados para el orbital  $3a_1$  junto con otras predicciones y experimentos. Nuestras secciones eficaces están calculadas con  $Z_{ef} = 0,6$ , obteniendo un muy buen acuerdo con los experimentos especialmente a altas energías de fotón (mayores a 70 eV). Como se puede ver, los cálculos de Gozem *et al.* [Gozem et al., 2015] con orbitales de Dyson y una carga efectiva  $Z_{ef} = 1$  sobrestiman las mediciones. Por el contrario, las secciones eficaces de Stener *et al.* [Stener et al., 2000] dan una mejor descripción. Los cálculos LB94 GS tienden a subestimar los resultados experimentales mientras que los VWN TS acuerdan bien con las mediciones de Tan *et al.* [Tan et al., 1978] hasta aproximadamente 50 eV. El modelo VWN GS acuerda bien con los experimentos de Banna *et al.* [Banna et al., 1986] a bajas energías y con los resultados de Tan *et al.* [Tan et al., 1978]; alrededor de los 60-70 eV están muy cercanos a nuestras predicciones que dan la tendencia correcta para los resultados de Banna *et al.* [Banna et al., 1986].

Se puede observar una situación similar para el orbital  $1b_2$  en la figura 4.2(b), donde mostramos nuestros resultados obtenidos con  $Z_{ef} = 0,1$ , junto con otras teorías y experimentos. Nuevamente, nuestras secciones eficaces reproducen bien los resultados

experimentales de Banna *et al.* [Banna et al., 1986] para energías de fotón mayores que 70 eV.

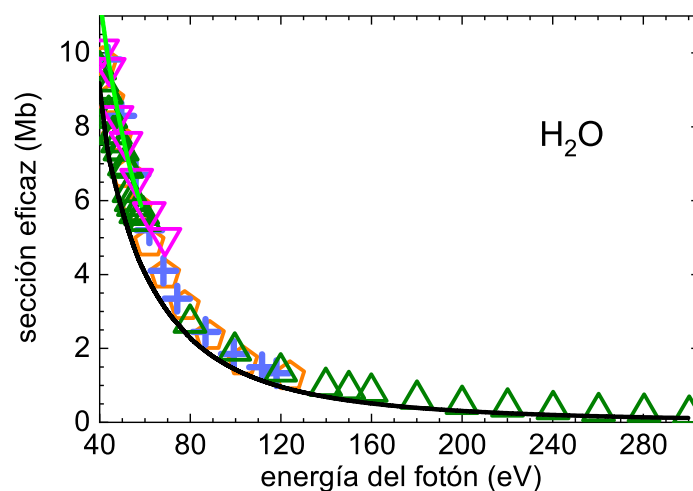


Figura 4.3: Secciones eficaces en función de la energía del fotón para fotoionización. Nuestros resultados (—) para la contribución total. Cálculos de [Gozem et al., 2015] (—). Experimentos: [Tan et al., 1978] ( $\triangle$ ), [Haddad y Samson, 1986] ( $\diamond$ ), [de Reilhac y Damany, 1977] ( $+$ ) and [Phillips et al., 1977] ( $\nabla$ ).

Por último, en la figura 4.3, presentamos nuestra sección eficaz total para agua, obtenida al sumar las contribuciones de los orbitales relevantes previamente analizados, en función de la energía del fotón. Observamos que los resultados obtenidos por Gozem *et al.* [Gozem et al., 2015] en general acuerdan con los experimentos a bajas energías de fotón. Sin embargo, se debe notar que este acuerdo se logra por una compensación que aparece entre sus resultados para el orbital  $1b_1$  que ligeramente subestiman los experimentos y los correspondientes a los demás orbitales que los sobrestiman. Por el contrario, nuestros resultados en esta región se encuentran por debajo de las mediciones debido a las contribuciones de los orbitales  $3a_1$  y  $1b_2$  que las subestiman, en contraste con los del orbital  $1b_1$  que describen correctamente las predicciones experimentales. Para altas energías de fotón, donde obtenemos buenos resultados para todos los orbitales, nuestras predicciones presentan un muy buen acuerdo con las mediciones de Tan *et al.* [Tan et al., 1978].

Es importante remarcar que nuestras secciones eficaces brindan la mejor descripción global de los resultados experimentales y en particular los reproducen muy bien a altas energías de fotón donde no hay secciones eficaces teóricas disponibles. De esta forma, nuestro trabajo busca llenar un hueco teórico al proveer secciones eficaces certeras en esta región. Así, nuestras predicciones podrían resultar de interés en el desarrollo de experiencias con fotones altamente energéticos como los proporcionados por las nuevas fuentes FEL de radiación intensa ultra-corta.

#### 4.4. Modelo de tres centros

En esta sección, el objetivo principal es analizar los efectos provocados por la estructura de tres centros de la molécula de agua en el proceso de fotoionización. En particular, estamos interesados en estudiar los efectos producidos por la emisión coherente, desde los centros moleculares, en las secciones eficaces totales y diferenciales.

La emisión coherente ha sido activamente estudiada desde los años '60, en particular para moléculas diatómicas [Belkić Dž. et al., 1979; Ciappina et al., 2014; Cohen y Fano, 1966; Fernández et al., 2007]. Aquí, exploramos el caso del agua como referencia para el análisis de interferencias en el espectro de fotoelectrones producidas por la emisión coherente. En trabajos previos, los autores Kazama y Yamazaki [Kazama et al., 2009; Yamazaki et al., 2009] estudiaron la fotoionización de agua desde el centro localizado del oxígeno y analizaron las interferencias por recoliciones de los electrones emitidos con los hidrógenos de la molécula. Estos procesos incluyen necesariamente términos de segundo orden para describir la emisión y la subsecuente dispersión por los centros de hidrógeno. Por el contrario, aquí nos enfocamos en los electrones de valencia, especialmente aquellos que ocupan orbitales ligantes en los que los electrones están compartidos por los átomos que componen la molécula de agua. Buscamos efectos de interferencia que provengan de la emisión coherente desde estos orbitales deslocaliza-

dos sobre los centros de la molécula para los cuales se pueden ignorar las recoliciones [Ciappina et al., 2014].

Partiendo de la teoría desarrollada en la sección 4.2 para el modelo Coulomb Continuum, obtenemos los elementos de matriz de transición dipolar en el *gauge* velocidad para un determinado orbital inicial del agua en el marco de una aproximación de centros efectivos [Ciappina et al., 2014]. En esta aproximación consideramos que la emisión del electrón se produce principalmente en las inmediaciones de cada centro molecular.

Los elementos de matriz, en la aproximación dipolar, se obtienen a partir de la ecuación (4.2) reemplazando el estado inicial  $\psi_b(\mathbf{r})$  por las funciones de onda multicéntricas  $\psi^j$  presentadas en la sección 3.2.3, en tanto que el estado del continuo  $\psi_f(\mathbf{r})$  es representado mediante funciones de onda coulombianas con diferentes cargas efectivas. Teniendo en cuenta que los estados iniciales provienen de un desarrollo tipo LCAO y aplicando la aproximación de centros efectivos (ver apéndice C) obtenemos la siguiente expresión para la amplitud de transición para un dado orbital inicial  $j$  del agua

$$M_{\text{ph}}^j \sim M_{\text{ph}}^{j,\text{O}}(Z_{\text{ef}}^{j,\text{O}}) + g_1 M_{\text{ph}}^{j,\text{H}_a}(Z_{\text{ef}}^{j,\text{H}_a}) + g_2 M_{\text{ph}}^{j,\text{H}_b}(Z_{\text{ef}}^{j,\text{H}_b}), \quad (4.8)$$

con

$$g_i(\mathbf{r}_i) = e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (4.9)$$

donde  $i$  identifica los centros de la molécula ( $i = 0, 1$  y  $2$  para los centros O, H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub> respectivamente, ver figura 3.4) y donde  $M_{\text{ph}}^{j,i}(Z_{\text{ef}}^{j,i})$  es el elemento de matriz de transición para el centro  $i$  dado por la ecuación (C.5)

$$M_{\text{ph}}^{j,i} = -i\langle\psi_f(\mathbf{r})|\mathbf{e}\cdot\nabla_r|\sum_{\mu}^{\text{N}}c_{i\mu}^j f_{\mu}(\mathbf{r}'_i)\rangle = \sum_{\mu}^{\text{N}}c_{i\mu}^j(-i\langle\psi_f(\mathbf{r})|\mathbf{e}\cdot\nabla_r|f_{\mu}(\mathbf{r}'_i)\rangle), \quad (4.10)$$

donde  $f_{\mu}(\mathbf{r}'_i)$  es una función de la base correspondiente a un orbital atómico. En consecuencia,  $M_{\text{ph}}^{j,i}$  se puede obtener nuevamente como una combinación lineal de elementos

de matriz de transición para STO individuales (en el apéndice B se dan expresiones analíticas para estos elementos de matriz de transición). Por último,  $Z_{\text{ef}}^{j,i}$  son las cargas efectivas para los estados finales del continuo las cuales se eligen de acuerdo al centro del cual asumimos que el fotoelectrón es ionizado.

Así, los elementos de matriz de transición para un determinado orbital ligado inicial del agua están dados por la ecuación (4.8) y se pueden interpretar como la suma coherente de tres elementos de matriz (multiplicados por un factor) que describen la emisión coherente desde cada centro molecular. Los factores  $g_i$  se pueden considerar entonces como factores traslacionales que tienen en cuenta los desplazamientos internucleares desde el centro O (origen de coordenadas) a los centros  $H_a$  y  $H_b$  (ver figura 3.4).

Sin considerar colisiones entre los centros moleculares, los mecanismos físicos involucrados en la reacción que dominan la fotoemisión van a depender de manera crucial del grado de localización del orbital desde el cual los electrones son emitidos. Por ejemplo, si la ionización ocurre desde un orbital localizado en solo un centro de la molécula, la suma no va a incluir los términos de los centros restantes. Este es el caso para la fotoionización desde el orbital no-ligante  $1b_1$  localizado en el átomo de oxígeno. Por el contrario, si la fotoemisión tiene lugar desde un orbital ligante donde los electrones están compartidos entre los átomos de oxígeno e hidrógeno y, en consecuencia, deslocalizados entre los correspondientes centros, los elementos de matriz van a incluir entonces términos para todos los centros llevando a fenómenos de emisión coherente [Ciappina et al., 2014].

#### 4.4.1. Secciones eficaces totales

A continuación, presentamos nuestras secciones eficaces totales multicéntricas para fotoionización simple de moléculas de agua mediante fotones de frecuencia  $\omega$  linealmente polarizados. Asimismo, comparamos nuestras predicciones con resultados teóricos y

experimentales disponibles. Como las mediciones se llevaron a cabo con blancos orientados aleatoriamente, para realizar dicha comparación es necesario promediar nuestras secciones eficaces sobre todas las orientaciones posibles de la molécula de agua, es decir, sobre todos los ángulos de Euler. Respecto a los estados electrónicos finales del continuo, consideramos diferentes cargas  $Z_{\text{ef}}^{j,\text{O}}$  y  $Z_{\text{ef}}^{j,\text{H}_{\text{a,b}}}$  para las funciones coulombianas que describen al fotoelectrón en el canal final. Por un lado, consideramos un valor de carga asintótica  $Z_{\text{ef}}^{j,\text{O}} = Z_{\text{ef}}^{j,\text{H}_{\text{a,b}}} = 1$ . Por otro lado, consideramos cargas distorsionadas obtenidas mediante la regla de Belkić [Belkić Dž. et al., 1979]  $Z_{\text{ef}}^{j,i} = \sqrt{2n_{j,i}^2 |E_{\text{b}}^j|}$ , donde  $n_{j,i}$  es el número cuántico predominante del  $i$ -ésimo centro del  $j$ -ésimo orbital y  $E_{\text{b}}^j$  es la energía experimental de  $j$ -ésimo orbital.

En las figuras 4.4(a), (c) y (e) comparamos los resultados experimentales con nuestros cálculos para las secciones eficaces correspondientes a la fotoionización (de un electrón) desde los orbitales  $1b_1$ ,  $3a_1$  y  $1b_2$ , respectivamente. Los estados del continuo se modelan mediante funciones coulombianas con cargas efectivas que satisfacen las prescripciones dadas en el párrafo anterior. En cuanto a los estados ligados (iniciales), los mismos se describen empleando las cuatro bases presentadas en la sección 3.2.3. Las mismas representan los diferentes orbitales del agua mediante combinaciones lineales de STO centrados en cada uno de los átomos de la molécula, siendo la base I la más simple y la base IV la más completa.

Lo primero que se puede observar de las figuras es que en general y para todas las bases los resultados con el valor de carga distorsionada obtenida por la regla de Belkić ofrecen una mejor descripción de los experimentos. Dichos valores de cargas son, para los diferentes orbitales y en función del centro desde el cual se ioniza el fotoelectrón,  $Z_{\text{ef}}^{\text{O}} = 1,9250$  y  $Z_{\text{ef}}^{\text{H}_{\text{a,b}}} = 1,9250$  para el  $1b_1$  (en este caso  $Z_{\text{ef}}^{\text{H}_{\text{a,b}}}$  solo es necesaria para la base IV),  $Z_{\text{ef}}^{\text{O}} = 2,0792$  y  $Z_{\text{ef}}^{\text{H}_{\text{a,b}}} = 1,0392$  para el  $3a_1$  y  $Z_{\text{ef}}^{\text{O}} = 2,3264$  y  $Z_{\text{ef}}^{\text{H}_{\text{a,b}}} = 1,1632$  para el  $1b_2$ . Estas cargas efectivas, a diferencia de las empleadas en el modelo monocéntrico que fueron elegidas luego de inspeccionar distintos valores, son tomadas

exactamente como resultan de utilizar el criterio de Belkić y al estar aplicadas a un modelo multicéntrico, en el que se considera que el electrón activo es emitido desde las inmediaciones de los diferentes núcleos, surge otra interpretación física. Uno esperaría que para el orbital más externo  $1b_1$ , las secciones obtenidas con  $Z_{\text{ef}}^{\text{O}} = Z_{\text{ef}}^{\text{H}_{\text{a,b}}} = 1$ , que se corresponde a la carga asintótica del blanco residual con las cargas nucleares completamente apantalladas por los electrones pasivos, sean las que mejor acuerden con las mediciones. Sin embargo, este no es el caso y el mejor acuerdo se obtiene para una carga mayor a la unidad. Se puede entender que a pesar de que el orbital  $1b_1$  es descrito con centro únicamente en el oxígeno por su alto carácter atómico (excepto para la base IV por una pequeña contribución de los hidrógenos), al ser el orbital más externo del agua, un fotoelectrón emitido desde el mismo se vería afectado por la totalidad de las cargas nucleares de la molécula y los electrones pasivos, en particular el que comparte el orbital, no logran apantallarlas completamente. Este razonamiento entra en conflicto con los resultados obtenidos para el orbital  $1b_1$  con las funciones monocéntricas de Moccia [Moccia, 1964b] y carga asintótica, que describen los experimentos adecuadamente. De todas formas las bases son diferentes lo que podría llevar a diferentes secciones totales. Para los orbitales  $3a_1$  y  $1b_2$ , se pueden realizar interpretaciones similares para las cargas efectivas de las funciones de onda del continuo de los fotoelectrones emitidos desde los diferentes centros. Debido al carácter ligante de estos orbitales, el análisis se puede complejizar pero sigue estando relacionado al apantallamiento parcial de las cargas nucleares por los electrones pasivos presentes en orbitales más internos y a tener en consideración las densidades electrónicas deslocalizadas propias de cada caso. Aunque no se muestra en la figura 4.4 por falta de experimentos para comparar, a mayores energías la tendencia correcta de las mediciones la dan los resultados con carga asintótica como veremos en las secciones eficaces para la contribución total.

En todos los casos, la mejor elección es la base IV con el valor de carga distorsionada obtenido por la regla de Belkić. Se puede notar como se produce una mejora al pasar de

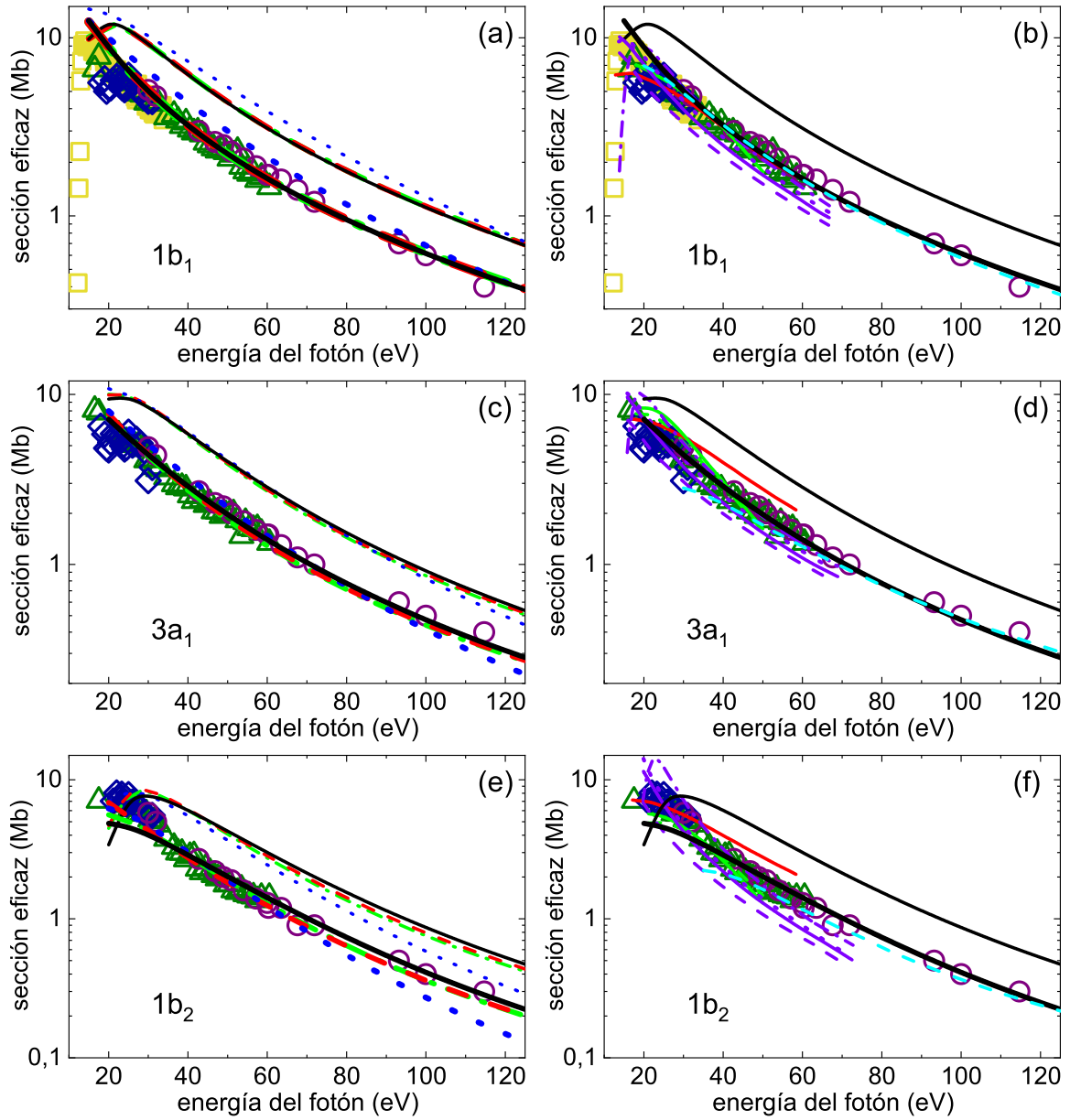


Figura 4.4: Secciones eficaces totales en función de la energía del fotón para fotoionización de tres orbitales del agua. Nuestros resultados: base IV, carga de Belkić (—) y carga asintótica (---); base III, carga de Belkić (- - -) y carga asintótica (- - -); base II, carga de Belkić (- - -) y carga asintótica (- - -); base I, carga de Belkić (· · ·) y carga asintótica (· · ·). En (b), (d) y (f) nuestros resultados monocéntricos de la sección 4.3 (—) y sin (---) estimación de los efectos de interferencia, de [Gozem et al., 2015] (—) y de [Stener et al., 2000] para LB94 GS (—), LB94 TS (---), VWN GS (· · ·) y VWN TS (· · ·). Experimentos: [Brion y Carnovale, 1985] (□), [Tan et al., 1978] (△), [Truesdale et al., 1982] (◇) y [Banna et al., 1986] (○).

la base I a la base II, luego entre las bases II y III no hay mucha diferencia y se vuelve a observar un progreso con la base IV. De forma general, esto se debe a que con cada base se incorporan orbitales con exponentes más grandes que introducen correcciones en la descripción cerca de los núcleos, lo cual es importante en todo el rango energético, y orbitales con exponentes más chicos que tienen una mayor extensión espacial, lo cual los hace relevantes en los resultados a bajas energías al proporcionar mayores intervalos de integración. A pesar de que la ganancia que se obtiene al emplear la base IV en lugar de la base II o III no es mucha, el costo computacional que implica, con nuestro modelo, no es significativamente mayor y es razonable de afrontar.

Habiendo demostrado que la base IV es la mejor elección para describir los diferentes orbitales del estado fundamental de la molécula de agua, en las figuras 4.4(b), (d) y (f) comparamos nuestros resultados con dicha base para los orbitales  $1b_1$ ,  $3a_1$  y  $1b_2$  respectivamente con cálculos teóricos y experimentos previos.

Inspeccionando la figura 4.4(b) para el orbital  $1b_1$ , se puede observar que nuestro modelo presenta un muy buen acuerdo con los experimentos. Debido al carácter cuasi atómico del orbital en cuestión no se espera que una descripción multicéntrica exhiba discrepancias sustanciales con el caso monocéntrico, como efectivamente se muestra en la gráfica. Por tal razón, el análisis comparativo con los resultados teóricos y experimentales previos es exactamente el mismo al presentado en la sección 4.3. En esta oportunidad se suma la comparación con los resultados de Hilton *et al.* [Hilton et al., 1979] en los que aplicaron un modelo simple basado en la superposición de procesos atómicos usando la forma molecular del método del potencial de inversión para el estado fundamental (GIPM, *ground state inversion potential method*). Para el  $1b_1$ , sus curvas con y sin estimación de los efectos de interferencia son virtualmente iguales. Podemos ver que nuestros cálculos con cargas de Belkić acuerdan cualitativamente con estos últimos en el rango de energías [30-40] eV. Nuevamente, nuestras predicciones concuerdan bien con los experimentos a altas energías, alrededor de 100 eV, donde no

existen resultados teóricos previos.

A diferencia de lo que sucede con el orbital  $1b_1$  el cual, por su carácter cuasi atómico, puede ser descrito con el mismo nivel de precisión usando enfoques mono- o multicéntricos, los orbitales no ligantes presentan densidades electrónicas deslocalizadas entre los diferentes núcleos atómicos y por lo tanto es esperable que al utilizar un formalismo multicéntrico los resultados muestren mejoras sustanciales. En las figuras 4.4(d) y (f), comparamos nuestros cálculos para los orbitales  $3a_1$  y  $1b_2$  respectivamente, con resultados teóricos y experimentales previos. En contraste con lo observado en la sección 4.3, ahora nuestras secciones para el orbital  $3a_1$  con cargas del Belkić logran un muy buen acuerdo con los experimentos en prácticamente todo el rango de energía. Para las correspondientes al orbital  $1b_2$  con cargas de Belkić, se puede observar una importante mejora en la descripción en el rango de energías intermedias, aproximadamente entre 40 y 60 eV. Esto demuestra la importancia de considerar enfoques multicéntricos a la hora de analizar orbitales no ligantes. Es esperable que a bajas energías los resultados para el orbital  $1b_2$  no presenten mucha o incluso ninguna mejoría. Esto se puede entender pensando que al ser un orbital más interno el mismo va a tener una menor extensión espacial y por lo tanto, a la hora de calcular las amplitudes de transición las características de corto alcance de las funciones de onda del continuo van a tener un rol más preponderante (características para las cuales tenemos más dificultades en su descripción). Para ambos orbitales, el análisis comparativo con los resultados teóricos previos de Gozem *et al.* [Gozem et al., 2015] y Stener *et al.* [Stener et al., 2000] es similar a los casos monocéntricos. En cuando a los resultados de Hilton *et al.* [Hilton et al., 1979], estos presentan discrepancias con nuestras curvas y los experimentos en general. Nuestros resultados, para el orbital  $3a_1$  y el orbital  $1b_2$ , dan la tendencia correcta para los resultados de Banna *et al.* [Banna et al., 1986] a altas energías donde no hay resultados teóricos previos.

En la figura 4.5 presentamos nuestras secciones eficaces totales para el agua obteni-

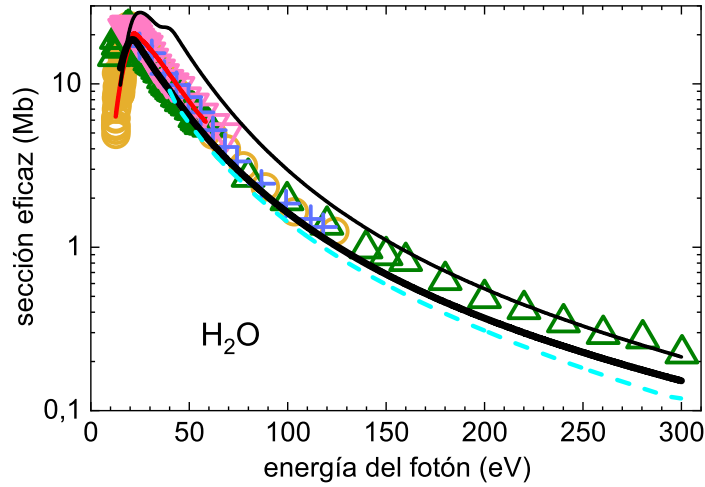


Figura 4.5: Secciones eficaces totales en función de la energía del fotón para fotoionización de agua. Nuestros resultados: base IV con carga de Belkić (—) y carga asintótica (—). Nuestros resultados monocéntricos de la sección 4.3 (---). Cálculos de [Gozem et al., 2015] (—). Experimentos: [Tan et al., 1978] ( $\triangle$ ), [Haddad y Samson, 1986] ( $\circ$ ), [de Reilhac y Damany, 1977] (+) y [Phillips et al., 1977] ( $\nabla$ ).

das al sumar las contribuciones de los orbitales relevantes previos. En correspondencia con lo observado para los diferentes orbitales, los resultados multicéntricos con cargas de Belkić mejoran la descripción de los experimentos respecto del caso monocéntrico en todo el rango de energías. Asimismo, para el agua se encuentran disponibles resultados experimentales a más altas energías aún. En esta región, los resultados multicéntricos con carga asintótica ofrecen una descripción más adecuada de las mediciones a partir de aproximadamente 170 eV en energía de fotón. A medida que uno se desplaza a mayores valores de energías, es esperable que una carga asintótica en la función de onda del canal final de la reacción ofrezca una mejor descripción del fotoelectrón en interacción con el blanco residual con cargas nucleares totalmente apantalladas.

Por último, nuestro modelo multicéntrico logra la mejor descripción global de los datos experimentales correspondientes a las secciones totales para fotoionización simple desde los diferentes orbitales de la molécula de agua y para la contribución total, en comparación con los otros cálculos teóricos. De todas formas, aún no hemos explotado la ventaja principal de este modelo. A continuación, estudiamos como esta represen-

tación multicéntrica permite analizar los efectos de emisión coherente e interferencia producidos por la estructura de la molécula de agua.

#### 4.4.2. Emisión coherente y efectos de interferencia

Luego de obtener una muy buena descripción de los experimentos con nuestras predicciones para las secciones totales al utilizar la base más elaborada para los orbitales del agua y las cargas de Belkić para los estados finales del continuo, estamos en posición de analizar si la emisión coherente juega algún rol, en primer lugar en las secciones eficaces totales y después en las secciones eficaces diferenciales o distribuciones angulares. Como está bien establecido [Ciappina et al., 2014], los efectos de interferencia provenientes de la emisión coherente desde los diferentes centros de la molécula no son detectables fácilmente en las secciones eficaces totales ya que los mismos decrecen rápidamente al incrementar la energía. En este caso, con el fin de aislar el efecto de las interferencias, se puede reescribir la sección eficaz total molecular promediada sobre todas las orientaciones  $\sigma(\omega)$ , dada por la ecuación (4.7), y para un determinado orbital  $j$  del agua, como

$$\sigma^j(\omega) = \sigma_{\text{ef}}^j(\omega) F^j(\omega), \quad (4.11)$$

con

$$F^j(\omega) = \frac{\sigma^j(\omega)}{\sigma_{\text{ef}}^j(\omega)}, \quad (4.12)$$

donde  $\sigma_{\text{ef}}^j(\omega)$  es una sección eficaz monocéntrica efectiva obtenida a partir de la suma incoherente de las secciones eficaces para los componentes atómicos de la molécula considerados como si estos fueran emisores incoherentes. De esta manera, la sección eficaz de la molécula se obtiene como un producto entre una sección eficaz monocéntrica efectiva y un factor de interferencia  $F^j$ . Este factor aísla los efectos de interferencia y provee información sobre la emisión coherente desde los diferentes centros de la molécula [Ciappina et al., 2014]. En trabajos previos, las secciones eficaces monocéntricas efectivas

se obtuvieron como sumas de secciones eficaces atómicas con cargas efectivas para los estados ligados del blanco [Ciappina et al., 2014]. Aquí, obtenemos las secciones eficaces monocéntricas efectivas para los diferentes orbitales utilizando la aproximación CNDO [Pople y Segal, 1965]. En esta aproximación, desarrollada en la sección 3.2.1, las secciones eficaces para cada orbital molecular se obtienen como combinaciones lineales de secciones eficaces atómicas donde los pesos correspondientes a los coeficientes de las combinaciones lineales dan cuenta del carácter atómico presente en cada orbital molecular. Por lo tanto, las secciones eficaces totales efectivas para los diferentes orbitales moleculares del agua, usando la aproximación CNDO, se obtienen como

$$\sigma_{\text{ef}}^j(\omega) = \sum_i a_i^j \sigma_i(Z_{\text{ef}}^i), \quad (4.13)$$

donde  $i \equiv \text{H}_{1s}, \text{O}_{1s}, \text{O}_{2s}, \text{O}_{2p}$  representa los diferentes orbitales atómicos involucrados y los coeficientes  $a_i^j$  están dados por los porcentajes atómicos especificados en la tabla 3.2 de la sección 3.2.1. Para los cálculos de las secciones eficaces totales de los orbitales atómicos individuales  $\sigma_i$ , usamos estados atómicos iniciales desarrollados en una base de STO mediante un método de RHF [Clementi y Roetti, 1974] (ver tabla 3.3). También, consideramos cargas distorsionadas para el continuo calculadas con la regla de Belkić [Belkić Dž. et al., 1979]  $Z_{\text{ef}}^i = \sqrt{2n_i^2|E_{\text{b}}^i|}$ , donde  $n_i$  es el número cuántico principal del orbital atómico y  $E_{\text{b}}^i$  es la energía del orbital obtenida por el método RHF ( $Z_{\text{ef}}^{\text{H}_{1s}} = 1$ ,  $Z_{\text{ef}}^{\text{O}_{2s}} = 3,1551$ ,  $Z_{\text{ef}}^{\text{O}_{2p}} = 2,2484$ ).

Este último desarrollo sobre secciones eficaces monocéntricas efectivas y en particular la aproximación CNDO, que presentamos para secciones eficaces totales, también lo empleamos para la obtención de distribuciones angulares o secciones eficaces diferenciales.

### Secciones eficaces totales

En primer lugar, en la figura 4.6 presentamos los resultados para las secciones eficaces totales para el orbital  $1b_1$  del agua. Para dicho orbital, no esperamos observar efectos de interferencia significativos debido al carácter atómico no-ligante del mismo. De hecho, en la figura 4.6(a) observamos que la sección eficaz molecular en función de la energía prácticamente no presenta desviaciones de la sección eficaz atómica efectiva obtenida con la aproximación CNDO (ecuación (4.13)), especialmente a medida que la energía aumenta. Esta ausencia de desviaciones se pueden ver en el correspondiente

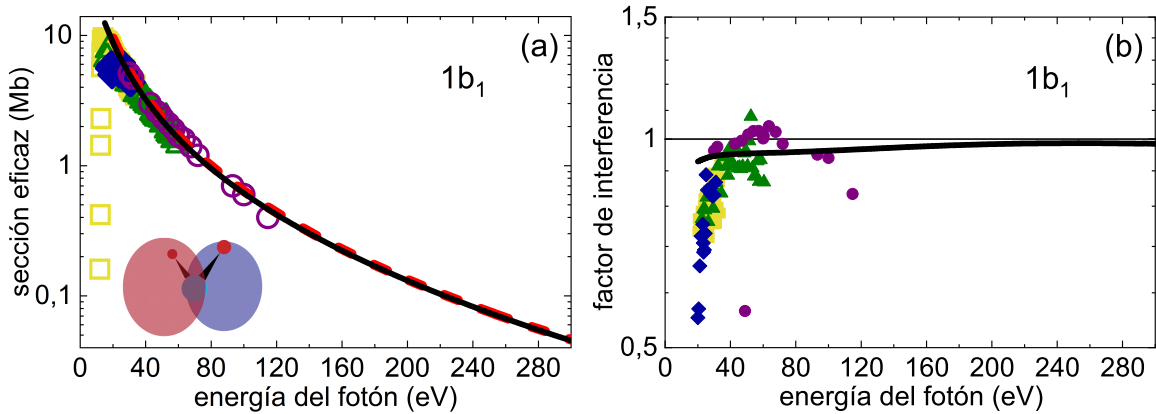


Figura 4.6: (a) Secciones eficaces totales en función de la energía del fotón para fotoionización del orbital  $1b_1$  del agua ( $\sigma^j(\omega)$ ) con la base IV y carga de Belkić (—), sección eficaz monocéntrica efectiva promediada sobre los sub-niveles magnéticos atómicos ( $\sigma_{\text{ef}}^j(\omega)$ ) (- - -) y experimentos de [Brion y Carnovale, 1985] ( $\square$ ), [Tan et al., 1978] ( $\triangle$ ), [Truesdale et al., 1982] ( $\diamond$ ) y [Banna et al., 1986] ( $\circ$ ). (b) Factor de interferencia  $F^j(\omega)$  (—) y cocientes entre los datos experimentales y la sección eficaz monocéntrica efectiva para [Brion y Carnovale, 1985] ( $\square$ ), [Tan et al., 1978] ( $\triangle$ ), [Truesdale et al., 1982] ( $\diamond$ ) y [Banna et al., 1986] ( $\bullet$ ).

factor de interferencia  $F^j$  de la figura 4.6(b) donde se obtiene una curva suave que tiende a la unidad a medida que aumenta la energía, en correspondencia con la ausencia de fenómenos de interferencia. Se muestra también el factor de interferencia para los resultados experimentales. Los mismos se obtuvieron de forma individual mediante los cocientes entre cada dato experimental disponible y los valores de las secciones eficaces atómicas efectivas a las energías para las cuales estos últimos fueron reportados.

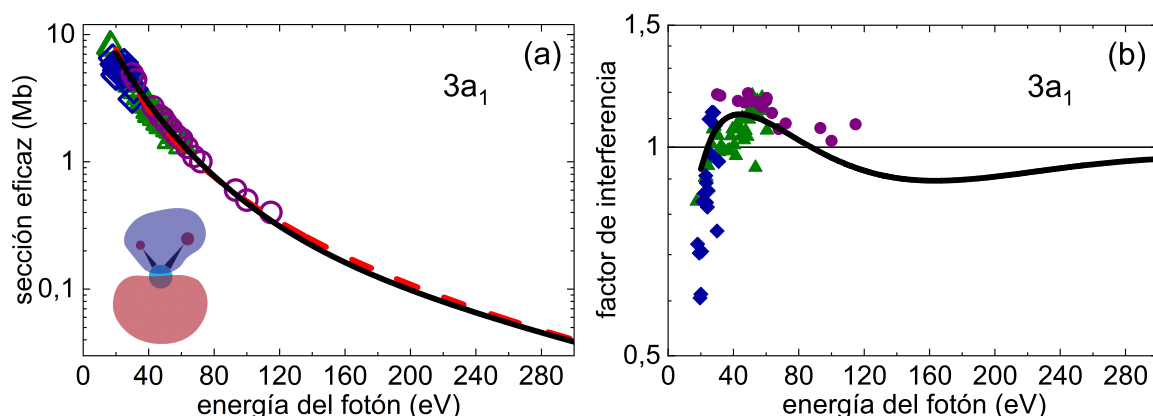


Figura 4.7: Análogo a la figura 4.6 para el orbital  $3a_1$  del agua.

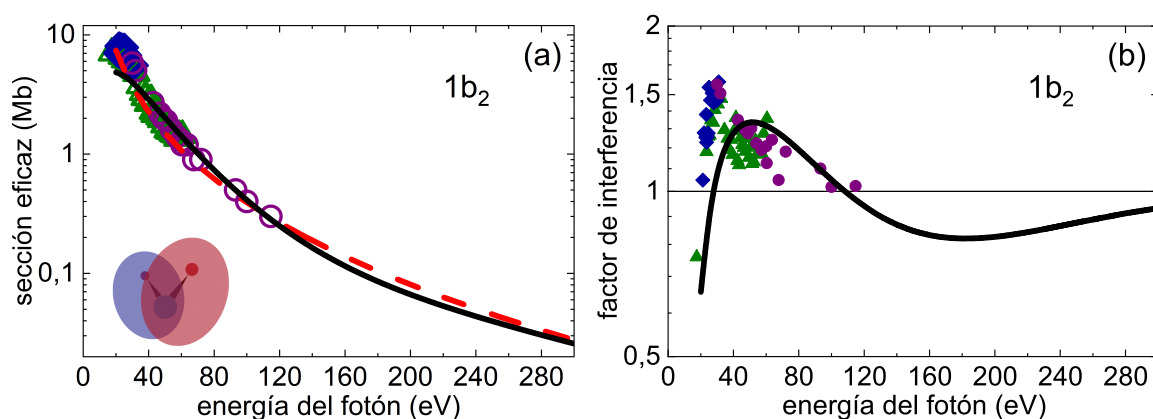


Figura 4.8: Análogo a la figura 4.6 para el orbital  $1b_2$  del agua.

Por el contrario, debido al carácter ligante de los orbitales  $3a_1$  y  $1b_2$  se espera que estos presenten efectos de interferencia de tres centros. En las figuras 4.7(a) y 4.8(a), donde presentamos los resultados para las secciones eficaces totales, podemos observar que las secciones eficaces moleculares presentan desviaciones de las secciones eficaces atómicas efectivas a medida que la energía varía llegando incluso a cruzarse en un cierto valor. Este hecho se ve reflejado en los factores de interferencia  $F^j$  mostrados en las figuras 4.7(b) y 4.8(b). Se observa como presentan considerables desviaciones de la unidad que se puede atribuir a la emisión coherente desde los diferentes centros de la molécula. Además, el factor de interferencia en función de la energía del fotón muestra un comportamiento oscilatorio típico de estos fenómenos [Ciappina et al., 2014]. También podemos observar que nuestras predicciones para  $F^j$  exhiben un buen acuerdo cuali-

tativo con los cocientes entre los resultados experimentales disponibles y las secciones eficaces atómicas efectivas. Sin embargo, para tener un contraste completo de nuestras predicciones para el factor  $F^j$  son necesarios experimentos a más altas energías. Por último, las desviaciones de la unidad en  $F^j$  para el orbital  $1b_2$  son significativamente mayores que aquellas para el orbital  $3a_1$  lo cual se puede explicar considerando que la densidad electrónica del primero está más deslocalizada sobre los tres centros de la molécula [Dunning et al., 1972].

### Distribuciones angulares

Como se mencionó antes, los efectos de interferencia en las secciones eficaces totales son difíciles de observar debido a que los mismos se desvanecen para mayores grados de integración y, en general, al aumentar la energía. Lo esperable es que el escenario ideal para observar tales efectos sean las secciones totalmente diferenciales, diferenciales en la orientación molecular y en la dirección de emisión del fotoelectrón. Por tal razón, analizamos como los efectos de interferencia encontrados en las secciones totales para los orbitales  $3a_1$  y  $1b_2$  afectan las distribuciones angulares [Ciappina et al., 2014; Yagishita, 2015]. Primero presentamos en la figura 4.9 distribuciones angulares para el orbital  $3a_1$  a una energía de impacto de fotón de 50 eV para diferentes orientaciones moleculares. La evolución de las distribuciones angulares exhiben un comportamiento interesante especialmente en la figura 4.9(c), donde aparecen varios lóbulos. Sin embargo, la intensidad obtenida para esta disposición es claramente menor que la observada en la figura 4.9(a), lo que dificultaría su medición. Si a lo anterior le sumamos el hecho de que la obtención simultánea de las distribuciones angulares y la determinación de la orientación de la molécula, aunque en principio es accesible mediante experiencias COLTRIMS sigue siendo una tarea experimental ardua, podemos entonces concluir que su verificación empírica resultará difícil, cuando no imposible, con las técnicas actuales. Por este motivo, en la figura 4.10 mostramos los resultados para las distribuciones angu-

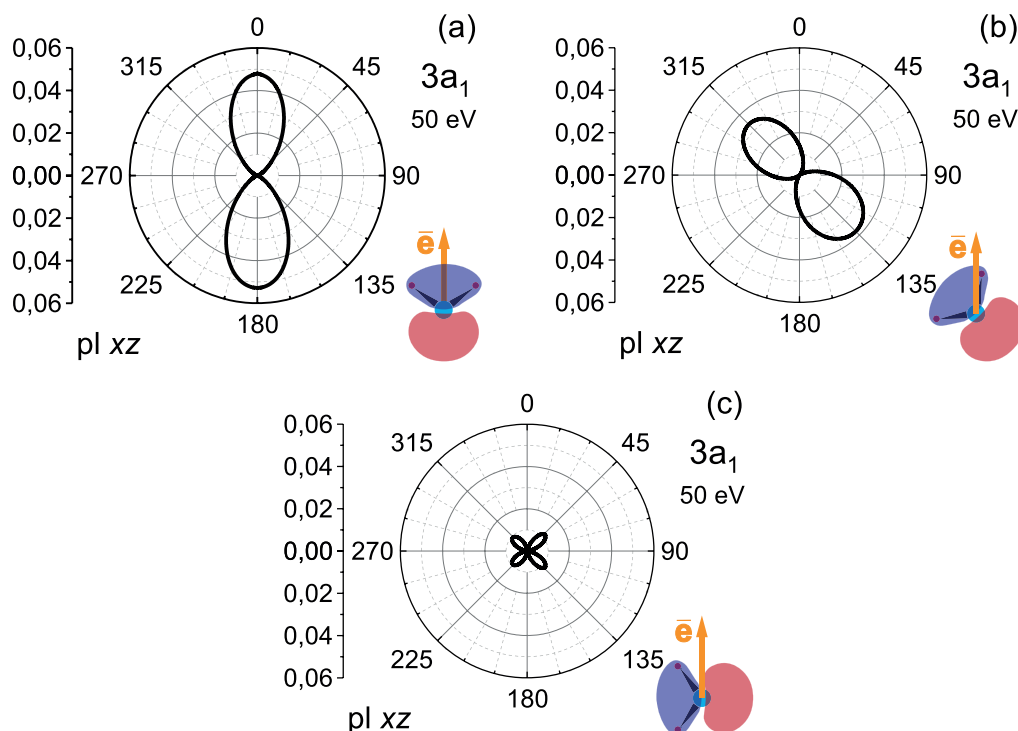


Figura 4.9: Distribuciones angulares para fotoionización desde el orbital  $3a_1$  del agua para diferentes orientaciones de la molécula. Resultados para una energía de fotón de 50 eV, con carga de Belkić y para el vector de polarización  $\vec{e}$  paralelo al eje  $z$ .

lares promediadas sobre todas las orientaciones moleculares correspondientes al orbital  $3a_1$  ionizado mediante fotones con energías de 50, 200 y 300 eV. Comparando la figura 4.10(a) con la figura 4.10(d) (ambas a una energía de fotón de 50 eV), se puede ver que la distribución angular promediada sobre todas las orientaciones de la molécula tiene una forma similar a la distribución angular correspondiente a la orientación molecular fija indicada en el esquema, por lo que esta orientación particular parece ser la más representativa. Además, en esta figura mostramos distribuciones angulares promediadas sobre todas las orientaciones obtenidas con la aproximación CNDO. Para esto, como en dicha aproximación se combinan secciones para estados iniciales atómicos, realizamos un promedio sobre los diferentes sub-niveles magnéticos correspondientes a cada componente. Al ser la aproximación CNDO un modelo monocéntrico, las respectivas distribuciones angulares no pueden exhibir efectos de interferencia provenientes de la

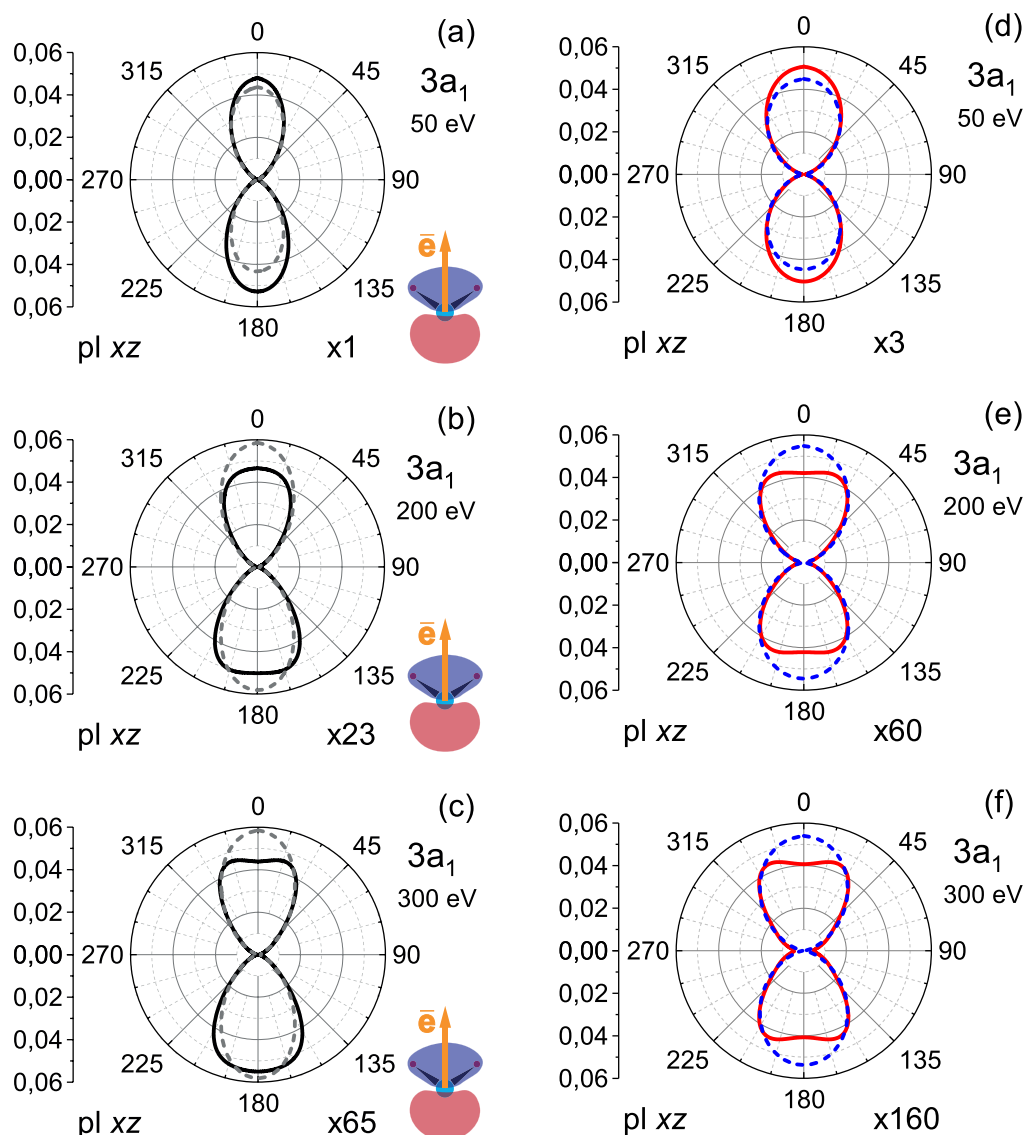


Figura 4.10: Distribuciones angulares para el orbital  $3a_1$  del agua para diferentes energías de fotón y con carga de Belkic. Resultados para moléculas fijas (—) y orientadas aleatoriamente (—). Cálculos CNDO con y sin promediar sobre los sub-niveles magnéticos atómicos (---) y (---), respectivamente.

naturaleza multicéntrica de la molécula y, por lo tanto, la comparación directa con los resultados multicéntricos nos permitiría identificar la presencia de tales efectos en estos últimos. A medida que aumenta la energía, se observa que las distribuciones angulares moleculares presentan una clara disminución en la dirección clásica de emisión, dada por el vector de polarización, que no se presenta en las distribuciones angulares mo-

nocéntricas. Este es un claro rastro de los efectos de interferencia provocados por la emisión coherente desde los centros de la molécula.

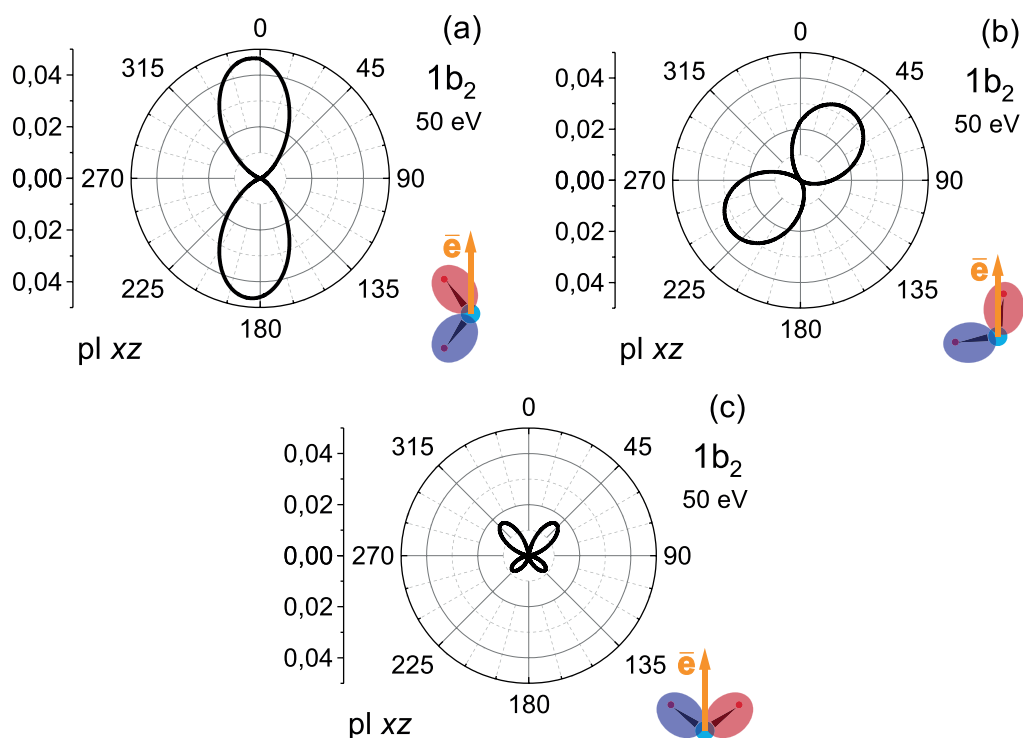


Figura 4.11: Análogo a la figura 4.9 para el orbital  $1b_2$  del agua.

Para el orbital  $1b_2$  se observa un escenario similar. En la figura 4.11 mostramos distribuciones angulares para diferentes orientaciones de la molécula a una energía de impacto de fotón de 50 eV. Nuevamente, la orientación representada en la figura 4.11(a) aparece como la más representativa. Esto se puede corroborar en la figura 4.12, donde mostramos distribuciones angulares promediadas sobre todas las orientaciones a energías de fotón de 50, 200 y 300 eV. En particular, a la energía de fotón de 50 eV, se puede ver que la forma de las distribuciones angulares promediadas en la figura 4.12(d) es similar a la de la presentada en la figura 4.12(a) para orientación fija. Resulta interesante notar que las distribuciones angulares moleculares para orientación fija presentan una asimetría respecto de la dirección del vector polarización y parecen seguir las simetrías impuestas por el sistema representado en el esquema. A 50 eV se

observa una inclinación de la distribución angular que parece apuntar en la dirección de los enlaces O-H, mientras que a 200 eV se advierte una disminución de la emisión en lo que parece ser nuevamente la dirección de dicho enlace. En la figura 4.12, además,

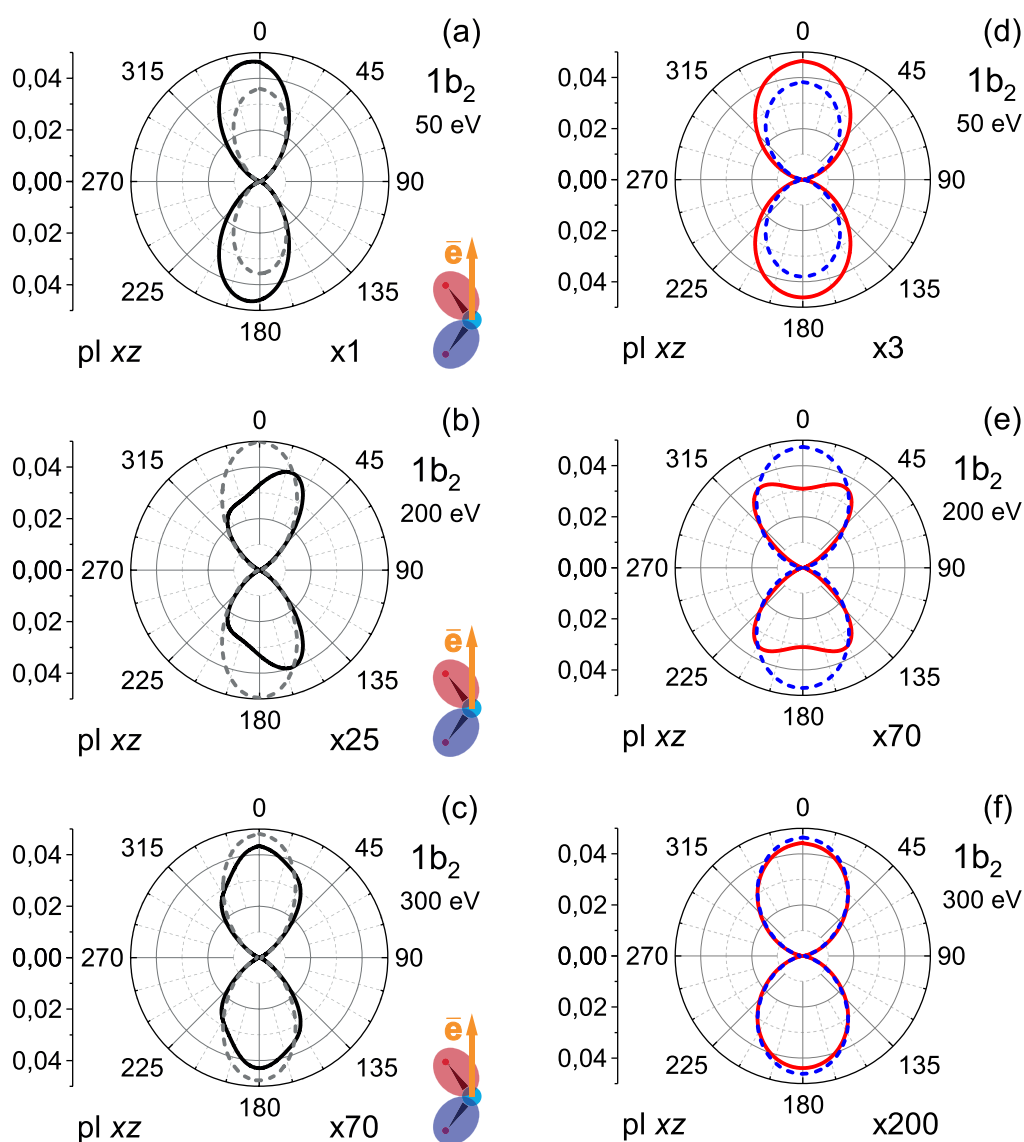


Figura 4.12: Análogo a la figura 4.10 para el orbital  $1b_2$  del agua.

comparamos las distribuciones angulares moleculares promediadas con las monocéntricas para identificar la presencia de efectos de interferencia. A diferencia del orbital  $3a_1$ , en este caso vemos que las distribuciones angulares moleculares promediadas presentan una supresión parcial de la emisión de fotoelectrones en la dirección clásica sólo a 200

eV, mientras que para el anterior esta supresión ocurre a 200 y 300 eV.

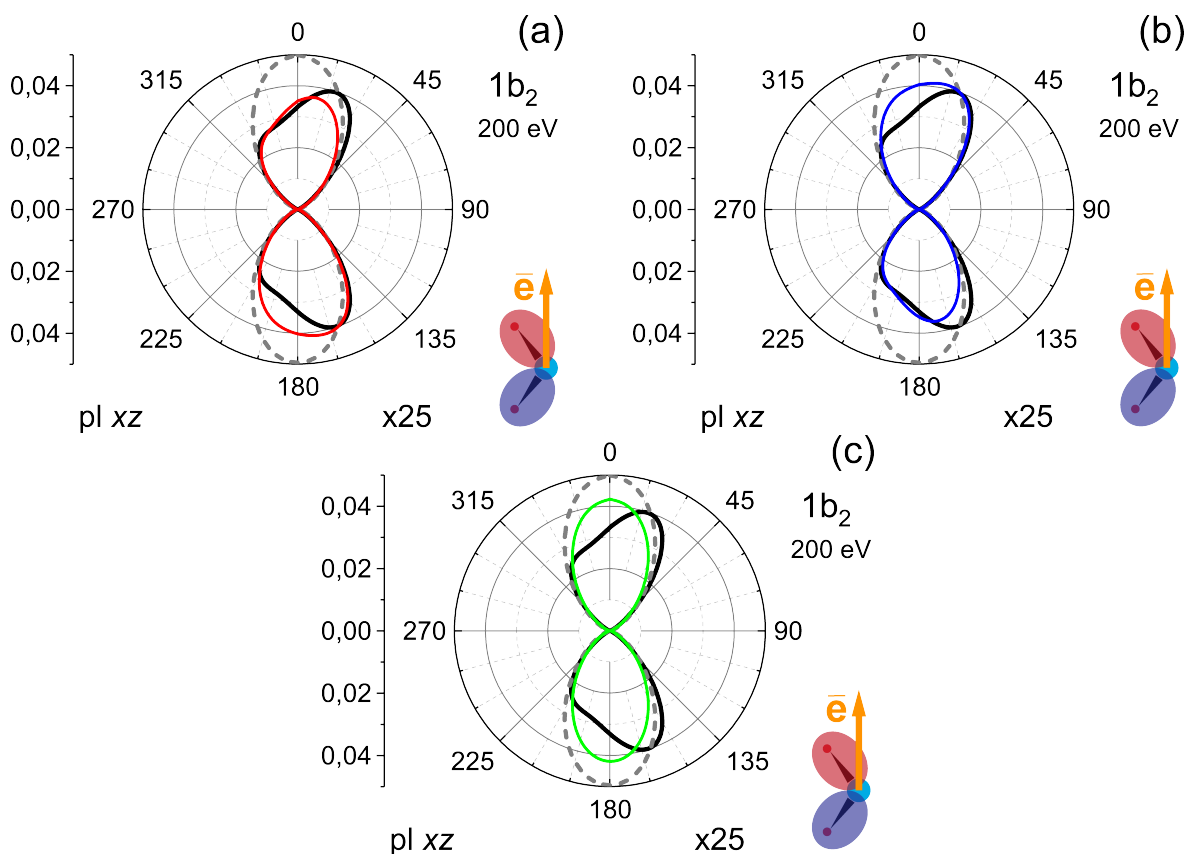


Figura 4.13: Mismos resultados que la figura 4.12(b). Cálculos modelo:  $g_1 = 1$  (—),  $g_2 = 1$  (—) y  $g_1 = g_2 = 1$  (—) en la ecuación (4.8).

Finalmente, en la figura 4.13 retomamos las distribuciones angulares para el orbital  $1b_2$  mostradas en la figura 4.12 para 200 eV donde los efectos de interferencia son más evidentes. En la figura 4.13, mostramos unos cálculos adicionales modelo de distribuciones angulares para una molécula ficticia donde reemplazamos por la unidad los factores traslacionales  $g_i$  correspondientes a cada centro  $H_{a,b}$  de la ecuación (4.8). Podemos observar que las distribuciones angulares de la molécula para orientación fija se ven considerablemente alteradas cuando se omite el factor  $g_i$  de alguno de los centros  $H_{a,b}$  (es decir, cuando  $g_1 = 1$  ó, alternativamente  $g_2 = 1$ ), desapareciendo la supresión parcial de la emisión en la dirección de uno de los enlaces O-H. Si se omiten ambos factores (es decir, cuando  $g_1 = g_2 = 1$ ), no se observa ninguna supresión de la emisión.

En las distribuciones angulares moleculares promediadas en orientación, la disminución o no de la emisión se visualiza en la dirección clásica dada por el vector polarización. Entonces, este simple cálculo muestra sin ambigüedades que las interferencias detectadas en las distribuciones angulares son resultado de la emisión coherente proveniente de los tres centros de la molécula actuando todos juntos de manera coherente. Si bien hemos hecho este análisis para el orbital  $1b_2$ , las conclusiones también son válidas para el orbital  $3a_1$ .

## 4.5. Conclusiones

Hemos estudiado la fotoemisión desde moléculas de agua mediante diferentes modelos de bajo costo computacional primero utilizando una representación monocéntrica para los estados ligados iniciales y luego utilizando una representación capaz de tener en cuenta la geometría molecular de tres centros. El estado final del continuo lo describimos empleando funciones coulombianas con cargas efectivas que tienen en cuenta el apantallamiento de las cargas nucleares por los electrones pasivos. Para ambas representaciones de los orbitales moleculares hemos calculado secciones eficaces totales para fotoionización en función de la energía del fotón dentro de la aproximación dipolar en el rango de energías [20-300] eV. Obtenemos un muy buen acuerdo con resultados previos más elaborados así como también con los experimentos excepto quizás a bajas energías incidentes donde no se espera que nuestro modelo sea válido. Nuestros resultados proporcionan la mejor descripción global de los experimentos en comparación con teorías de otros autores y en particular presentan un muy buen acuerdo con las mediciones en la región de energías de fotón lo suficientemente altas donde no se encuentran disponibles otras predicciones teóricas. En este sentido, nuestro trabajo busca llenar una brecha en el cálculo de secciones eficaces certeras en esta región.

Con la representación multicéntrica hemos analizado en detalle el efecto de la emi-

sión coherente desde los diferentes centros de la molécula. Hemos revelado efectos de interferencia en las secciones eficaces totales, provenientes de la emisión coherente desde los centros moleculares, al observar los cocientes entre dichas secciones con las secciones eficaces monocéntricas efectivas. Asimismo, hemos mostrado que estas interferencias podrían ser observadas más claramente en las distribuciones angulares de fotoelectrones para moléculas orientadas aleatoriamente. De esta forma, se podrían inferir rastros de emisión coherente sin la necesidad de calcular un observable adicional como son las secciones totales monocéntricas utilizadas para obtener los cocientes. Mostramos también en las distribuciones angulares, que en ciertas situaciones la emisión de fotoelectrones está parcialmente prohibida en la dirección clásica dada por el vector polarización y en la dirección dada por los enlaces O-H. El mecanismo físico básico responsable de esta supresión es la interferencia (parcialmente destructiva) producida por la emisión coherente desde los centros de la molécula. A su vez, esta supresión va a depender de manera crítica de la energía del fotoelectrón y la dirección de eyección.

Creemos que nuestros resultados podrían ser útiles en diferentes dominios. Por un lado, nuestras secciones eficaces se podrían emplear como entradas básicas para alimentar códigos Monte Carlo y obtener deposiciones de energía en medios biológicos. Además, el cálculo de secciones con el modelo Coulomb Continuum se puede aplicar fácilmente para otras moléculas. La versatilidad de nuestro modelo permite obtener sin mucho esfuerzo secciones eficaces para diferentes moléculas con un átomo central pesado para las cuales se encuentran disponibles las funciones de onda monocéntricas de Moccia, o se pueden estudiar otro tipo de moléculas para las que los orbitales moleculares se puedan describir en términos de bases de STO. Por último, se necesitan nuevos experimentos para comparar nuestras predicciones sobre efectos de interferencia en las distribuciones angulares. En este sentido, nuestro trabajo podría promover el diseño de nuevas experiencias básicas con fotones altamente energéticos interactuando con moléculas empleando las nuevas fuentes de radiación como láseres pulsados XUV

intensos e instalaciones XFEL (X-Ray Free-Electron Laser) [Yagishita, 2015].

---

# Capítulo 5

## Fotoionización simple asistida

En este capítulo estudiamos la fotoionización simple de moléculas de agua mediante un único pulso de attosegundos o un tren de pulsos de attosegundos XUV asistida por un láser en la región NIR, o sea con períodos en el rango del femtosegundo, con polarización lineal y circular. Analizamos los efectos sobre los observables para fotoionización desde el orbital más externo de la molécula de agua (orbital  $1b_1$ ) empleando diferentes desfasajes y polarizaciones relativas entre el attopulso o tren de attopulsos y el campo láser asistente. Por un lado, se comparan nuestras predicciones para el agua y el átomo de neón (isoelectrónico con dicha molécula) con otras correspondientes a trabajos previos para átomos de argón [Boll y Fojón, 2016] debido a las similitudes de los orbitales involucrados en la reacción. Por otro lado, se cotejarán nuestros resultados con aquellos obtenidos para agua por Torsten Leitner [Leitner et al., 2015; Leitner, 2012].

### 5.1. Introducción

Los resultados de este capítulo pertenecen al reciente campo de investigación denominado attofísica en el cuál están involucrados pulsos de duración extremadamente corta. En 2001, se obtuvieron los primeros attopulsos con una duración de cientos de

attosegundos [Hentschel et al., 2001; Paul et al., 2001]. Luego de esto, se desarrollaron innumerables trabajos teóricos y experimentales que abrieron la posibilidad de examinar la dinámica electrónica en su propia escala espacial y temporal, al ser los tiempos típicos (clásicos) de orbitación de los electrones en átomos y moléculas del orden de cientos de attosegundos. En este contexto, una de las perspectivas más fascinantes de este campo es que la attociencia tiene el potencial de manipular la dinámica electrónica al punto de lograr el control de reacciones químicas. Primero, fue posible controlar reacciones químicas en la escala temporal del movimiento nuclear mediante el uso de tecnología de femtosegundos [Zewail, 2000]. Seguidamente, el desarrollo de fuentes de radiación ultra-corta redujo la resolución temporal de varios cientos de attosegundos [Hentschel et al., 2001] a menos de cien attosegundos [Zhao et al., 2012], es decir, cercana a la escala temporal del movimiento electrónico en átomos y moléculas. De esta forma, surgieron diferentes técnicas como el control de la localización electrónica en estados moleculares disociativos [Kelkensberg et al., 2011] y los esquemas *parity mix* [Laurent et al., 2012] que han probado ser herramientas válidas para dirigir propiedades dinámicas en reacciones.

Usualmente, los pulsos de attosegundos aislados o trenes de pulsos de attosegundos se obtienen mediante HHG, presentada en la sección 2.1, al irradiar un gas noble con un pulso láser IR intenso ultra-corto [Dahlström et al., 2012]. Asimismo, la caracterización de estos pulsos se ha estudiado tanto teórica como experimentalmente [He et al., 2010; Mauritsson et al., 2006] siendo quizás el procedimiento experimental más común la fotoionización de átomos y moléculas en presencia de un campo láser NIR.

El tratamiento teórico de este problema no es para nada simple. Resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para reacciones como la fotoionización de blancos multicéntricos asistida por un láser NIR es un desafío para los recursos computacionales actuales [Fernández et al., 2009b; Galán et al., 2013; Guan et al., 2013; Hu et al., 2009; Palacios et al., 2014]. En consecuencia, el uso de modelos simplificados

que llevan a predicciones en acuerdo razonable con cálculos *ab-initio* y/o resultados experimentales, aparece como una alternativa valiosa para entender los procesos físicos involucrados, a diferencia de los resultados numéricos que generalmente no tienen interpretaciones sencillas. En este sentido, se han desarrollado varios modelos capaces de describir estas reacciones en diferentes condiciones físicas. Entre ellos, podemos mencionar la aproximación *soft-photon*, SPA, [Maquet y Taïeb, 2007], que se aplicó exitosamente para estudiar distribuciones angulares en fotoionización asistida de átomos mediante fotones generados por fuentes FEL [Meyer et al., 2008] o de HHG [Galán et al., 2013; Picard et al., 2014], y la aproximación *strong field* [Faisal, 1973; Joachain et al., 2012; Reiss, 1980], en la que el fotoelectrón en el canal final de la reacción se describe mediante una función de Volkov despreciando la presencia del campo coulombiano del blanco residual. Las funciones de onda de Volkov, como es sabido, describen a una partícula cargada no relativista, en este caso un electrón, en presencia de un campo electromagnético (descrito por una onda plana) (ver apéndice D.1).

Ahora bien, teniendo en cuenta que el proceso de ionización por absorción de un fotón de frecuencia  $\omega$  tendrá un tiempo característico dado por el principio de incerteza de Heisenberg del orden de  $\Delta t \simeq 1/\omega$ , se pueden hacer ciertas consideraciones. En particular, en el caso de un fotón XUV (frecuencias de aproximadamente  $8 \times 10^{14}$  -  $3 \times 10^{16}$  Hz), este lapso característico es menor al tiempo efectivo de interacción entre el sistema y el campo láser asistente, entonces será posible considerar la ionización del electrón y su interacción con el campo láser asistente como fenómenos independientes que suceden uno a continuación del otro [Dykhne y Yudin, 1978] en el marco de una aproximación “súbita” [Dykhne y Yudin, 1978; Yudin et al., 2007].

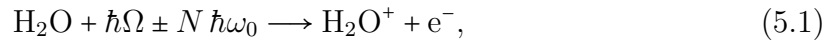
En ese marco, surge el modelo no perturbativo Separable de Coulomb-Volkov [Boll y Fojón, 2014; Yudin et al., 2006a,b] el cual establece que bajo ciertas condiciones es posible dividir la reacción de interés en tres etapas (las condiciones que se deben verificar se especifican en el apéndice D). En la primera etapa (rápida), la interacción

coulombiana domina sobre los efectos del campo láser asistente y se produce esencialmente la fotoionización del blanco por absorción de un fotón energético (rayos X o XUV) del attopulso o tren de attopulsos dando lugar a un espectro de fotoelectrones. Como la intensidad de cada attopulso es baja debido a las características intrínsecas de su generación, la ionización del blanco se producirá mediante la absorción de un único fotón [Paul et al., 2001] y por lo tanto esta primera etapa puede tratarse de forma perturbativa [Galán et al., 2013]. En la segunda etapa, luego de la ionización, se tiene un electrón en el potencial coulombiano del blanco residual con cierto momento  $\mathbf{p}$  que interactúa con el campo láser asistente y tanto los efectos del campo coulombiano como los del campo láser NIR son comparables en importancia. En la última etapa (lenta), el fotoelectrón eyectado interactúa con el campo láser NIR pudiendo absorber o emitir varios fotones, por lo tanto la misma debe considerarse de forma no perturbativa. Para tener en cuenta los procesos mencionados, el estado del fotoelectrón en el canal final de la reacción se representa mediante un continuo del modelo Separable de Coulomb-Volkov. El estado final se propone entonces como un producto de una función coulombiana y una función de Volkov describiendo así al electrón en la presencia simultánea del campo coulombiano del blanco residual y del campo láser asistente. De este modo, el modelo Separable de Coulomb-Volkov constituye una descripción más realista de la reacción al incluir la interacción coulombiana con el blanco residual, al mismo tiempo que ofrece una alternativa versátil para proveer resultados bastante precisos en ciertas situaciones o al menos en acuerdo cualitativo con cálculos *ab-initio* para blancos atómicos y moleculares [Boll y Fojón, 2016, 2017; Boll y Fojón, 2014; Yudin et al., 2006a, 2007].

A pesar de que los procesos y modelos presentados tienen más de una década desde el comienzo de su desarrollo, casi no se han hecho estudios con blancos de interés biológico. La deposición de energía en la materia viviente producida durante el tiempo de duración extremadamente corto de un pulso de attosegundos es un área práctica-

mente inexplorada al presente, y las consecuencias de tal deposición son desconocidas. Por lo tanto, son necesarios estudios básicos que consideren esta interacción ya que pueden ser útiles en el campo de la radio-biología y relacionados. Es por esto y debido a que la materia biológica está compuesta mayoritariamente por agua, que estudiamos la fotoionización simple asistida de moléculas de agua mediante pulsos de attosegundos.

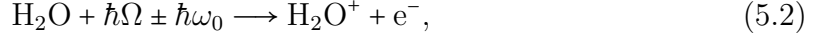
En la sección 5.2 estudiamos el caso donde la reacción es iniciada por un único pulso de attosegundos, asistida por un láser NIR con polarización lineal y circular, en el régimen de *streaking* [Krausz y Ivanov, 2009]. Como desarrollamos en la sección 2.3, cuando la probabilidad de que el láser NIR ionice al blanco es despreciable pero este es capaz de interactuar de manera notable con los fotoelectrones producidos por el pulso XUV ultra-corto, nos encontramos en el régimen de *streaking*. De esta manera, la reacción a estudiar es



donde  $\Omega$  es la frecuencia central del attopulso XUV,  $\omega_0$  es la frecuencia del láser asistente y  $N$  es el número de fotones NIR intercambiados, ya sean absorbidos o emitidos. Para describir las funciones de onda de los estados moleculares iniciales del agua usamos las funciones de onda monocéntricas de Moccia [Moccia, 1964b] presentadas en la sección 3.2.2, mientras que para los estados en el canal final de la reacción empleamos funciones de onda del modelo Separable de Coulomb-Volkov [Yudin et al., 2007].

En la sección 5.3 empleamos el modelo Separable de Coulomb-Volkov para estudiar la dinámica de los fotoelectrones producidos por un tren de attopulsos XUV asistido por un láser NIR actuando sobre moléculas de agua dentro del régimen RABBITT (presentado en la sección 2.2). En esta técnica la intensidad del láser asistente es baja de forma tal que las transiciones en el continuo que impliquen el intercambio de más

de un fotón del mismo sean despreciables. Así, la reacción a estudiar resulta



donde  $\Omega$  es la frecuencia del fotón XUV absorbido del tren de attopulsos y  $\omega_0$  es la frecuencia del láser asistente. Aquí, el número de fotones NIR intercambiados que aparece en la reacción (5.1) es  $N = 1$ , estando permitido únicamente la absorción o emisión de un solo fotón. Obtenemos secciones eficaces de fotoelectrones, diferenciales y totales, normalizadas empleando una fórmula analítica derivada previamente [Boll y Fojón, 2016]. Primero obtenemos resultados para diferentes desfasajes entre el tren de attopulsos y el campo láser NIR y luego para diferentes polarizaciones relativas entre los mismos. Encontramos que las secciones de fotoelectrones son muy sensibles a estos parámetros.

En todos los casos, consideramos el estado fundamental de la molécula de agua y despreciamos sus grados de libertad nucleares. Esto simplifica el tratamiento teórico y de cálculo, y según estimaciones hechas por otros autores [Cacelli et al., 1986, 1992; Machado et al., 1990; Stener et al., 2000], su inclusión no cambia significativamente los resultados de los fenómenos que nos interesan. Por otra parte, obtendremos resultados en el *gauge* velocidad dado que el mismo presenta ventajas de cálculo al permitir la separabilidad de las integrales temporales y espaciales involucradas en el cálculo de las amplitudes de transición en el modelo de Coulomb-Volkov.

## 5.2. Esquema Streaking

En esta sección, consideramos la fotoionización simple de moléculas de agua mediante un pulso de attosegundos asistida por un láser NIR monocromático, para el esquema particular denominado *streaking*. En este régimen los pulsos de radiación XUV producen la ionización de un electrón ligado al blanco en presencia del láser asistente

el cual se considera que no cambia sustancialmente durante esta etapa ni introduce perturbaciones en los estados correspondientes al canal inicial de la reacción. Sin embargo, el láser asistente es de una intensidad tal que las transiciones multifotónicas del fotoelectrón en el continuo tengan probabilidades no despreciables.

Dado que las características del proceso de *streaking* satisfacen las condiciones de aplicación para el modelo Separable de Coulomb-Volkov, a continuación desarrollamos el procedimiento para obtener los observables de interés en el marco de dicho modelo [Boll y Fojón, 2014; Yudin et al., 2007]. En estas condiciones, el elemento de matriz para la amplitud de transición dentro de la aproximación dipolar y en el *gauge* velocidad está dado por [Reiss, 1992]

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}) = -i \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Psi_f(\mathbf{r}, t) | \mathbf{A}(t) \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_b(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (5.3)$$

donde  $\hat{\mathbf{p}}$  es el operador momento asociado al momento del fotoelectrón, y  $\Psi_{b,f}(\mathbf{r}, t)$  son las funciones de onda ligada inicial y final correspondientes a los canales inicial y final de la reacción, respectivamente. El potencial vectorial  $\mathbf{A}(t)$  que representa los pulsos de attosegundos se puede escribir como

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{\Pi} A_0 \sum_k \zeta_k e^{-i\Omega t} e^{-(t-t_k)^2/(2\tau^2)} \quad (5.4)$$

$$= \mathbf{\Pi} A_0 \tau \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} R(\omega) e^{-i(\omega+\Omega)t} d\omega, \quad (5.5)$$

donde  $\mathbf{\Pi}$  y  $A_0$  representan el vector de polarización y la amplitud considerada constante, de los pulsos respectivamente y  $\Omega$  es la frecuencia central de cada attopulso. La duración de los attopulsos denotada por  $\tau$  está relacionada con su ancho a altura media (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) a través de la relación  $\tau_{\text{FWHM}} = 2\sqrt{2\ln 2} \tau$ . El

factor de interferencia representado por  $R(\omega)$  en la ecuación (5.5) está dado por

$$R(\omega) = \sum_k \zeta_k e^{i\omega t_k - \omega^2 \tau^2 / 2}, \quad (5.6)$$

donde  $t_k$  es el tiempo para el cual la envolvente del attopulso  $k$ -ésimo tiene su máxima amplitud y  $\zeta_k$  es un factor que puede asumir los valores  $\pm 1$  de acuerdo al tren que se quiera modelar.

Cuando el láser asistente NIR tiene intensidades bajas e intermedias ( $I_L < 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>) la ionización y polarización de los estados iniciales ligados, debidas al campo láser asistente, se pueden despreciar. El láser asistente solo puede ionizar el blanco mediante transiciones multifotónicas que son despreciables respecto de los canales donde se produce la absorción de un fotón XUV para iniciar la reacción. Luego, el estado del sistema en el canal inicial de la reacción se puede aproximar razonablemente mediante una función de onda “libre de láser” (*laser free*),

$$\Psi_b(\mathbf{r}, t) = \psi_b(\mathbf{r}) e^{iI_p t}, \quad (5.7)$$

donde  $I_p$  es el potencial de ionización asociado al estado molecular inicial ligado dado por  $\psi_b$ . En nuestro caso,  $\psi_b$  es el orbital  $1b_1$  del agua al cual describimos utilizando las funciones de onda monocéntricas de Moccia [Moccia, 1964b]. Como fue desarrollado en la sección 3.2.2, con esta representación se obtiene la estructura electrónica de la molécula en una base de STO centrados en el átomo más pesado (el átomo de oxígeno).

Para describir los estados finales asintóticos, empleamos el *ansatz* Coulomb-Volkov [Yudin et al., 2007] donde se tiene en cuenta la interacción del fotoelectrón eyectado tanto con el blanco residual como con el campo láser asistente

$$\Psi_f(\mathbf{r}, t) = \psi_f(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{2} \int^t [\mathbf{p} + \mathbf{A}_L(t')]^2 dt'}, \quad (5.8)$$

con  $\mathbf{p}$  el momento asintótico del fotoelectrón afectado por una fase de Volkov correspondiente a la presencia del campo láser asistente NIR que está representado por su potencial vectorial  $\mathbf{A}_L(t)$  (ver apéndice D.1). La función de onda  $\psi_f(\mathbf{r})$  que describe los estados del continuo y tiene en cuenta la interacción del fotoelectrón con el blanco iónico residual [Yudin et al., 2006a], está dada por la función de onda coulombiana de la ecuación (4.1)

$$\psi_f(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} N_p G(\mathbf{r}), \quad (5.9)$$

donde  $G(\mathbf{r}) = {}_1F_1(-i\nu; 1; -i(pr + \mathbf{p}\cdot\mathbf{r}))$  es la función hipergeométrica confluyente y  $N_p = e^{\pi\nu/2} \Gamma(1 + i\nu)$  es un factor de normalización con  $\nu = Z_{\text{ef}}/p$  el parámetro de Sommerfeld, donde  $Z_{\text{ef}}$  es la carga efectiva del blanco residual.

El potencial vectorial correspondiente al campo láser NIR en la ecuación (5.8) puede escribirse en forma general como

$$\mathbf{A}_L(t) \cong -\frac{\mathbf{E}_1}{\omega_0} \text{sen}(\omega_0 t) - \frac{\mathbf{E}_2}{\omega_0} \text{sen}(\omega_0 t - \phi_L), \quad (5.10)$$

donde  $\omega_0$  es la frecuencia del campo láser,  $\mathbf{E}_{1,2}$  son las componentes del campo eléctrico mutuamente perpendiculares y  $\phi_L$  es una fase arbitraria. El campo eléctrico correspondiente a dicho potencial vectorial viene dado por

$$\mathbf{E}_L(t) = -\frac{d\mathbf{A}_L}{dt} \approx \mathbf{E}_1 \cos(\omega_0 t) + \mathbf{E}_2 \cos(\omega_0 t - \phi_L). \quad (5.11)$$

Reemplazando las ecuaciones (5.5), (5.7), (5.8), y (5.10) en la ecuación (5.3), teniendo en cuenta que el *gauge* velocidad permite separar las integrales espaciales y temporales y finalmente desarrollando las fases de Volkov mediante los desarrollos de Jacobi-Anger [Yudin et al., 2008, 2007], la amplitud de transición dada por la ecuación

(5.3) puede escribirse como

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}) = A_0 \tau \sqrt{2\pi} M_{\text{ph}}(\mathbf{p}) \sum_{m_1, 2, n_1, 2 = -\infty}^{\infty} i^{n_1+n_2} (-1)^{m_1+m_2} R(\omega) \quad (5.12)$$

$$\times J_{m_1}(M_1) J_{m_2}(M_2) J_{n_1}(N_1) J_{n_2}(N_2) e^{i(2m_2+n_2)\phi_L},$$

donde hemos definido

$$M_{1,2} = E_{1,2}^2 / (2\omega_0)^3, \quad (5.13)$$

$$N_{1,2} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_{1,2} / \omega_0^2, \quad (5.14)$$

$$\omega = p^2/2 + I_p - \Omega + (2M_1 + 2m_1 + n_1)\omega_0 + (2M_2 + 2m_2 + n_2)\omega_0, \quad (5.15)$$

con  $p$  el módulo del momento asintótico del electrón eyectado y  $J_n$  la función de Bessel regular de orden  $n$ .  $M_{\text{ph}}$  es el elemento de matriz para la transición monocromática que describe la fotoionización simple, correspondiente a la etapa rápida de la reacción, el cual en la aproximación dipolar y en el *gauge* velocidad viene dado por

$$M_{\text{ph}}^{\text{dip}} = -i \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \mathbf{\Pi} \cdot \nabla_r | \psi_b(\mathbf{r}) \rangle. \quad (5.16)$$

El mismo se calcula mediante el modelo Coulomb Continuum de acuerdo a lo mostrado en la sección 4.2, en la que se obtienen expresiones analíticas para  $M_{\text{ph}}^{\text{dip}}$  para estados ligados iniciales desarrollados en bases de STO.

Antes de continuar, es conveniente analizar los resultados en la ecuación (5.12) para algunos casos particulares. Se puede notar que la suma cuádruple en la ecuación (5.12) se reduce a una suma doble en  $m_1$  y  $n_1$  ( $m_2$  y  $n_2$ ) cuando  $\mathbf{E}_2 = \mathbf{0}$  ( $\mathbf{E}_1 = \mathbf{0}$ ), o sea, cuando se considera un campo láser asistente con polarización lineal. Específicamente, considerando  $\mathbf{E}_2 = \mathbf{0}$  de forma tal que la suma cuádruple en la ecuación (5.12) colapse a una suma doble en  $m_1$  y  $n_1$  y suponiendo que  $\mathbf{E}_1$  es tal que  $|M_1| \ll 1$  en la ecuación (5.13), entonces  $J_0(M_1) \sim 1 \gg J_{m_1}(M_1) \sim 0$  para  $m_1 \neq 0$ . En las condiciones anteriores

se puede aproximar la suma en  $m_1$  por el término de orden cero y la amplitud de transición resulta

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}) \cong A_0 \tau \sqrt{2\pi} M_{\text{ph}}(\mathbf{p}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} i^{n_1} R(\omega) J_{n_1}(N_1), \quad (5.17)$$

que es válida para un láser asistente con polarización lineal y a partir de la cual podemos analizar en forma más sencilla la estructura de las soluciones obtenidas para la amplitud de transición en el esquema *streaking*.

Además, si consideramos un único pulso de attosegundos, el factor de la ecuación (5.6) resulta ser

$$R(\omega) = e^{i\omega t_0 - \omega^2 \tau^2 / 2}, \quad (5.18)$$

donde  $t_0$  es el retraso entre el attopulso XUV y el láser NIR.

Finalmente, obtenemos las secciones eficaces diferenciales (también referidas en el texto como espectro de fotoelectrones) en función de la energía del fotón y el ángulo sólido de emisión del electrón como (ecuación (4.5)) [Yudin et al., 2006a]

$$\frac{d\sigma_{\text{ph}}(\Omega)}{d\Omega_e d\Omega_{\text{Euler}}} = \frac{4\pi^2 \alpha p}{\Omega} |M_{\text{SCV}}|^2, \quad (5.19)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $d\Omega_e = \sin \theta_e d\theta_e d\varphi_e$  con  $\Omega_e$  el ángulo sólido de emisión en la dirección de eyección y  $d\Omega_{\text{Euler}} = \sin \beta d\beta d\alpha d\gamma$  define la orientación de la molécula en términos de los ángulos de Euler.

Integrando sobre todas las orientaciones moleculares posibles se obtienen las secciones eficaces diferenciales en función de la energía del fotón para moléculas orientadas aleatoriamente,

$$\frac{d\sigma_{\text{ph}}(\Omega)}{d\Omega_e} = \int d\Omega_{\text{Euler}} \left( \frac{d\sigma_{\text{ph}}(\Omega)}{d\Omega_e d\Omega_{\text{Euler}}} \right). \quad (5.20)$$

### 5.2.1. Control del desfase

Obtenemos los espectros de fotoelectrones para la ionización del orbital del agua  $1b_1$  de acuerdo a la descripción teórica antes presentada. Estudiamos la fotoionización simple mediante un pulso XUV asistida por un campo láser NIR en el régimen de *streaking*. Consideramos diferentes configuraciones de campos láser con polarización lineal y circular. En particular, estamos interesados en el proceso de control del desfase ( $\omega_0 t_0$ ), en el cual se controla experimentalmente el retraso  $t_0$  entre los dos campos XUV y NIR.

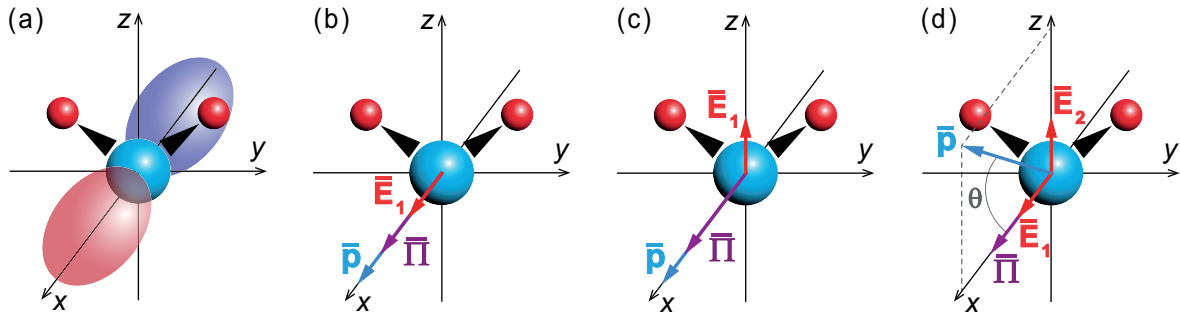


Figura 5.1: (a) Representación cualitativa de la densidad electrónica para el orbital  $1b_1$  del agua y su orientación según las coordenadas utilizadas por Moccia [Moccia, 1964b]. El plano  $yz$  coincide con el plano de la molécula con los átomos de hidrógeno apuntando hacia arriba y el orbital  $1b_1$  está orientado sobre el eje  $x$ . En (b), (c) y (d) se muestran las configuraciones *paralela*, *perpendicular* y *circular* respectivamente, donde  $\mathbf{\Pi}$  es el vector polarización del pulso de attosegundos,  $\mathbf{E}_{1,2}$  son los vectores polarización del láser NIR y  $\mathbf{p}$  es el momento asintótico del fotoelectrón.

En la figura 5.1(a), mostramos de manera cualitativa la forma de la densidad electrónica para el orbital  $1b_1$  del agua junto con su orientación en acuerdo con las coordenadas utilizadas por Moccia [Moccia, 1964b] (sección 3.2.2). El plano  $yz$  coincide con el plano de la molécula con los átomos de hidrógeno apuntado hacia arriba y el orbital  $1b_1$  está orientado a lo largo del eje  $x$ . En las figuras 5.1(b), 5.1(c) y 5.1(d), ilustramos las diferentes configuraciones usadas en los cálculos. En la configuración *paralela*, figura 5.1(b), el momento asintótico del fotoelectrón  $\mathbf{p}$ , el vector de polarización del pulso de attosegundos  $\mathbf{\Pi}$  y el vector de polarización del láser NIR  $\mathbf{E}_1$  son paralelos

al eje  $x$ . En la configuración *perpendicular*, figura 5.1(c), el momento asintótico del fotoelectrón  $\mathbf{p}$  y el vector de polarización del pulso de attosegundos  $\mathbf{\Pi}$  son paralelos al eje  $x$  mientras que el vector de polarización del láser NIR  $\mathbf{E}_1$  es perpendicular a estos últimos. Finalmente, en la configuración *circular*, figura 5.1(d), el vector de polarización del pulso de attosegundos  $\mathbf{\Pi}$  es paralelo al eje  $x$ , el láser NIR tiene polarización circular con los vectores  $\mathbf{E}_1$  y  $\mathbf{E}_2$  perpendiculares entre sí contenidos en el plano  $xz$  (plano de polarización) y el momento asintótico del fotoelectrón  $\mathbf{p}$  varía su dirección en el plano de polarización de acuerdo al ángulo  $\theta$  referido al eje  $x$ . Además, consideramos polarización circular derecha e izquierda. Es importante aclarar que obtenemos resultados para moléculas con orientación fija y orientadas aleatoriamente. Para el caso de orientación fija, los cálculos se realizan para la molécula orientada como se muestra en la figura 5.1. Para el caso de orientación aleatoria, integramos los resultados para todas las alineaciones posibles de la molécula preservando las posiciones de los vectores polarización y el momento asintótico del fotoelectrón referidas a los ejes coordinados como en la figura 5.1.

### Polarización lineal

Inicialmente estudiamos las reacciones tipo *streaking* para el caso de polarización lineal que como vimos pueden describirse mediante la amplitud de transición del modelo Separable de Coulomb-Volkov de la ecuación (5.17),  $M_{\text{SCV}}(\mathbf{p})$ . Esta última es proporcional al producto de la amplitud de transición para la fotoionización monocromática debida a la absorción de un fotón XUV del attopulso,  $M_{\text{ph}}(\mathbf{p})$ , por la sumatoria  $\sum_{n_1}$  que contiene la información de la interacción del fotoelectrón con el láser asistente. Por lo tanto, los espectros de fotoelectrones obtenidos mediante la ecuación (5.19), proporcionales al módulo cuadrado  $|M_{\text{SCV}}(\mathbf{p})|^2$ , serán proporcionales al producto del módulo cuadrado  $|M_{\text{ph}}(\mathbf{p})|^2$  por el módulo cuadrado  $|\sum_{n_1}|^2$ . Asimismo, para obtener resultados para moléculas orientadas aleatoriamente debemos integrar el espectro (5.19) en los

ángulos de Euler según la ecuación (5.20). Dicha integración solo tendrá efecto sobre  $|M_{ph}(\mathbf{p})|^2$  quedando  $|\Sigma_{n_1}|^2$  inalterado.

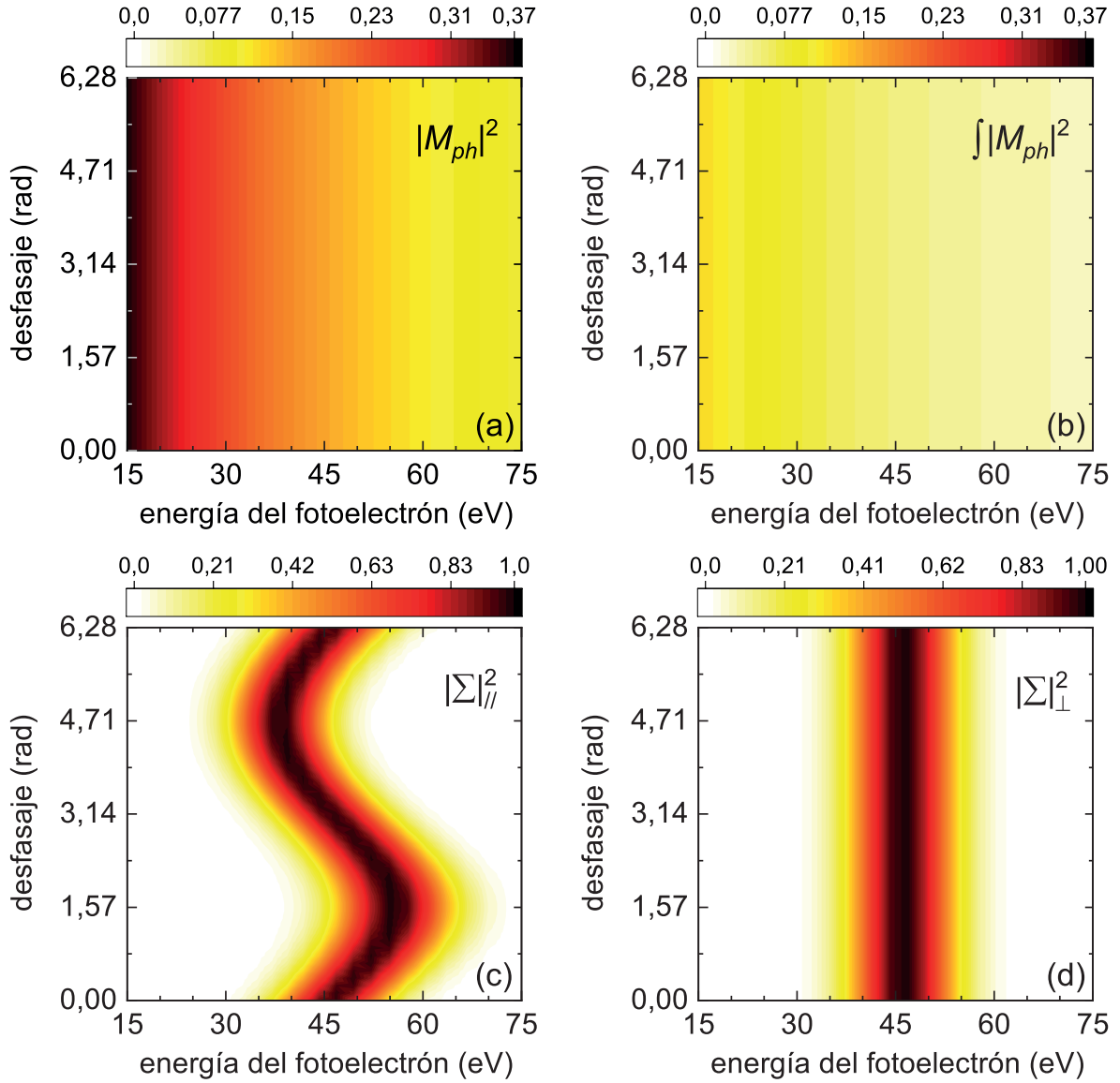


Figura 5.2: Módulos cuadrados de las amplitudes de transición monocromáticas,  $|M_{ph}(\mathbf{p})|^2$ , y de las sumatorias,  $|\Sigma_{n_1}|^2$ , de la ecuación (5.17) en función del desfasaje XUV-NIR y de la energía cinética asintótica de los fotoelectrones para el orbital  $1b_1$  del agua. En (a) y (b) módulos cuadrados de las amplitudes de transición monocromáticas para moléculas fijas y orientadas aleatoriamente,  $|M_{ph}|^2$  y  $\int |M_{ph}|^2$  respectivamente. En (c) y (d) módulos cuadrados de las sumatorias para las configuraciones *paralela* y *perpendicular*,  $|\Sigma_{||}^2$  y  $|\Sigma_{\perp}^2$  respectivamente.

En las figuras 5.2(a) y 5.2(b) presentamos los módulos cuadrados de las amplitudes

de transición monocromáticas en unidades atómicas para moléculas fijas y orientadas de forma aleatoria,  $|M_{\text{ph}}|^2$  y  $\int |M_{\text{ph}}|^2$  respectivamente. Dichas amplitudes describen la reacción de fotoionización por un fotón XUV del attopulsos. Las mismas no dependen del láser NIR por lo que son equivalentes para las configuraciones *paralela* y *perpendicular* y no varían con el desfase. En las figuras 5.2(c) y 5.2(d) presentamos los módulos cuadrados de las sumatorias de la ecuación (5.17) para las configuraciones *paralela* y *perpendicular*,  $|\sum_{j\parallel}^2$  y  $|\sum_{\perp}^2$  respectivamente. Todas las figuras 5.2, obtenidas para el orbital  $1b_1$  del agua, se encuentran en función del desfase entre el attopulso XUV y el láser NIR ( $\omega_0 t_0$ , desfase XUV-NIR) y la energía cinética asintótica de los fotoelectrones.

De esta forma, los espectro de fotoelectrones en función del desfase y la energía, para las configuraciones *paralela* y *perpendicular* para moléculas fijas y orientadas aleatoriamente, se pueden obtener haciendo los productos entre las figuras 5.2(a), 5.2(b), 5.2(c) y 5.2(d) según corresponda. Este análisis resulta interesante para entender que efectos provienen de la ionización por la absorción del fotón XUV y cuales provienen de la interacción del fotoelectrón con el láser asistente.

Los parámetros utilizados que detallamos a continuación son los mismos para todos los resultados de esta sección de *streaking*. En acuerdo con la representación de Moccia, utilizamos el valor  $I_p = 0,4954$  a.u. como potencial de ionización para el orbital  $1b_1$  del agua. Para la carga efectiva del blanco residual empleamos una carga asintótica  $Z_{\text{ef}} = 1$ . Consideramos un único pulso de attosegundos de energía  $\Omega = 2,2$  a.u. con una duración de pulso FWHM de 200 as ( $\tau = 3,5112$  a.u.) en presencia de un láser NIR linealmente polarizado de 800 nm ( $\omega_0 = 0,05695$  a.u.) con una intensidad  $I_L = 3,5 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> ( $E_1 = 0,01$  a.u.). Como para la intensidad del láser NIR elegida, la constante  $M_1$  es cercana a cero ( $M_1 = 0,06766$  a.u.), se justifica el empleo de la ecuación (5.17).

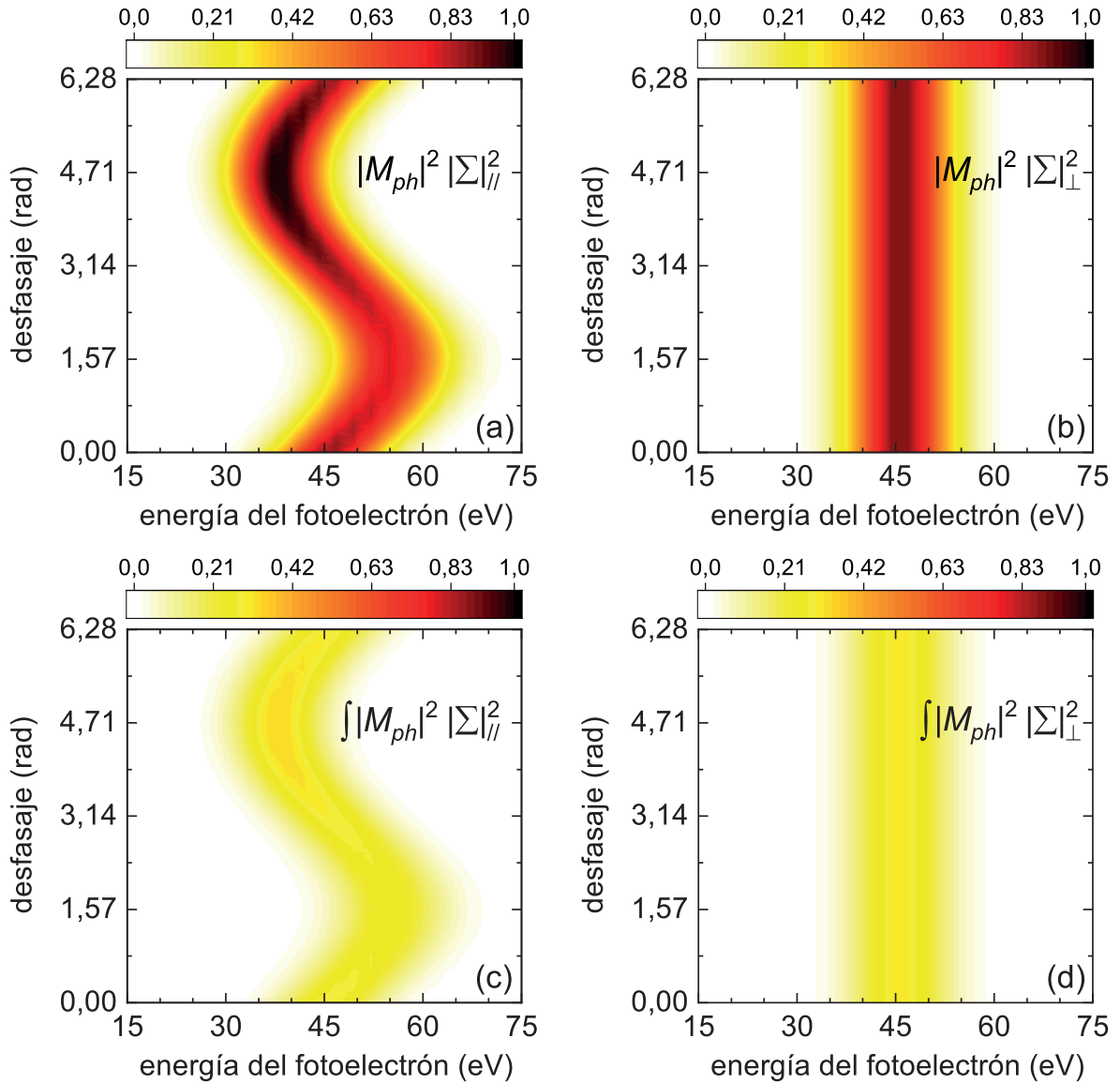


Figura 5.3: Espectros de fotoelectrones en función del desfasaje XUV-NIR y de la energía cinética asintótica de los fotoelectrones para el orbital  $1b_1$  del agua. En (a) y (b) resultados para moléculas de agua fijas para las configuraciones *paralela* y *perpendicular* respectivamente. En (c) y (d) resultados para moléculas de agua orientadas aleatoriamente para las configuraciones *paralela* y *perpendicular* respectivamente.

En la figura 5.3 presentamos los espectros de fotoelectrones en función del desfasaje XUV-NIR y la energía cinética asintótica de los fotoelectrones, para el orbital  $1b_1$  del agua, para las dos configuraciones lineales mostradas en la figura 5.1, para moléculas con orientación fija y aleatoria. Los resultados en las figuras 5.3(a) y 5.3(b),

corresponden a moléculas con orientación fija (ecuación (5.19)) en las configuraciones *paralela* y *perpendicular*, respectivamente, mientras que en las figuras 5.3(c) y 5.3(d) corresponden a moléculas orientadas aleatoriamente (ecuación (5.20)) en las mismas configuraciones, respectivamente. Sobre las figuras 5.3 se encuentra indicado como se obtienen las mismas a partir del producto entre las figuras 5.2(a), 5.2(b), 5.2(c) y 5.2(d) ( $|M_{\text{ph}}|^2$ ,  $\int |M_{\text{ph}}|^2$ ,  $|\Sigma|_{\parallel}^2$  y  $|\Sigma|_{\perp}^2$  respectivamente).

En la figura 5.3(a) se puede ver que el espectro de fotoelectrones en función del desfase XUV-NIR para la configuración *paralela* muestra una oscilación con el mismo período que el campo láser NIR. Del mismo se desprende que la probabilidad de emisión paralela a la dirección de polarización para una dada energía va a verse modificada con el desfase XUV-NIR,  $\omega_0 t_0$ . Asimismo, la amplitud de esta oscilación depende de la intensidad del láser NIR y del momento del fotoelectrón [Krausz y Ivanov, 2009]. También se puede observar que la sección eficaz decrece a medida que la energía asintótica del fotoelectrón aumenta. Por el contrario, para la configuración *perpendicular* en la figura 5.3(b) el espectro de fotoelectrones no muestra ninguna oscilación. Esto se debe a que cuando  $\mathbf{p}$  es perpendicular a  $\mathbf{E}_1$  tenemos  $N_1 = 0$ , entonces las sumatorias en los elementos de matriz para las amplitudes de transición colapsan, se hacen iguales a la unidad y en consecuencia se vuelven independientes del desfase. Sin embargo, el espectro conserva una variación tipo gaussiana con la energía del fotoelectrón que proviene del factor (5.18) y depende principalmente de la duración del pulso. Aunque resulta menos notorio en este caso, la sección eficaz decrece a medida que la energía asintótica del fotoelectrón aumenta, de la misma manera que ocurre para la configuración *paralela*, debido a la contribución del término para la fotoionización monocromática. En las figuras 5.3(c) y 5.3(d), donde las secciones eficaces son menos intensas debido a la integración sobre las orientaciones moleculares del orbital  $1b_1$ , se puede hacer un análisis similar. Es importante destacar que para moléculas orientadas aleatoriamente, resultados que se corresponden con la mayoría de las situaciones experimentales, se

conservan las asimetrías respecto del desfase en el espectro de fotoelectrones para la configuración *paralela*.

### Polarización circular

Ahora consideramos la configuración *circular* de la figura 5.1(d). Como en este caso tenemos dos componentes para la polarización del láser asistente,  $\mathbf{E}_1$  y  $\mathbf{E}_2$ , debemos emplear la ecuación (5.12). En la configuración *circular*, para el sistema de coordenadas elegido, si observamos solo la emisión en la dirección sobre el eje  $x$ , los espectros de fotoelectrones en función del desfase y la energía del fotoelectrón resultan similares a aquellos para la configuración *paralela* mostrados en la figura 5.3. Esto se puede ver de la ecuación (5.12), al ser el momento del fotoelectrón  $\mathbf{p}$  perpendicular al vector polarización  $\mathbf{E}_2$  entonces  $N_2 = 0$  y solo sobrevive  $J_0(N_2) \sim 1$ , recuperándose la ecuación (5.17) para polarización lineal. Alternativamente, presentamos los espectros de fotoelectrones en función del ángulo de emisión (como se indica en la figura 5.1(d)) y la energía del fotoelectrón, para diferentes valores del retraso XUV-NIR, al ser estos más interesantes a la hora de visualizar la aparición de nuevas estructuras. Aquí también se puede realizar un análisis de forma análoga al de la figura 5.2 desglosando los espectros de fotoelectrones como productos de los módulos cuadrados de las amplitudes de transición monocromáticas por los módulos cuadrados de las sumatorias, sin embargo presentamos directamente los resultados para los espectros.

En la figura 5.4 presentamos los espectros de fotoelectrones en función del ángulo de emisión ( $\theta$  en la figura 5.1(d)) y la energía cinética asintótica del fotoelectrón, para el orbital  $1b_1$  del agua en la configuración *circular*, para moléculas con orientación fija y aleatoria, con un retraso XUV-NIR nulo ( $t_0 = 0$ ). Para los diferentes parámetros consideramos los mismos valores que en las figuras 5.2 y 5.3. En las figuras 5.4(a) y 5.4(b) mostramos los resultados para moléculas de agua con orientación fija para polarización *circular* derecha e izquierda respectivamente y en las figuras 5.4(c) y 5.4(d) mostramos

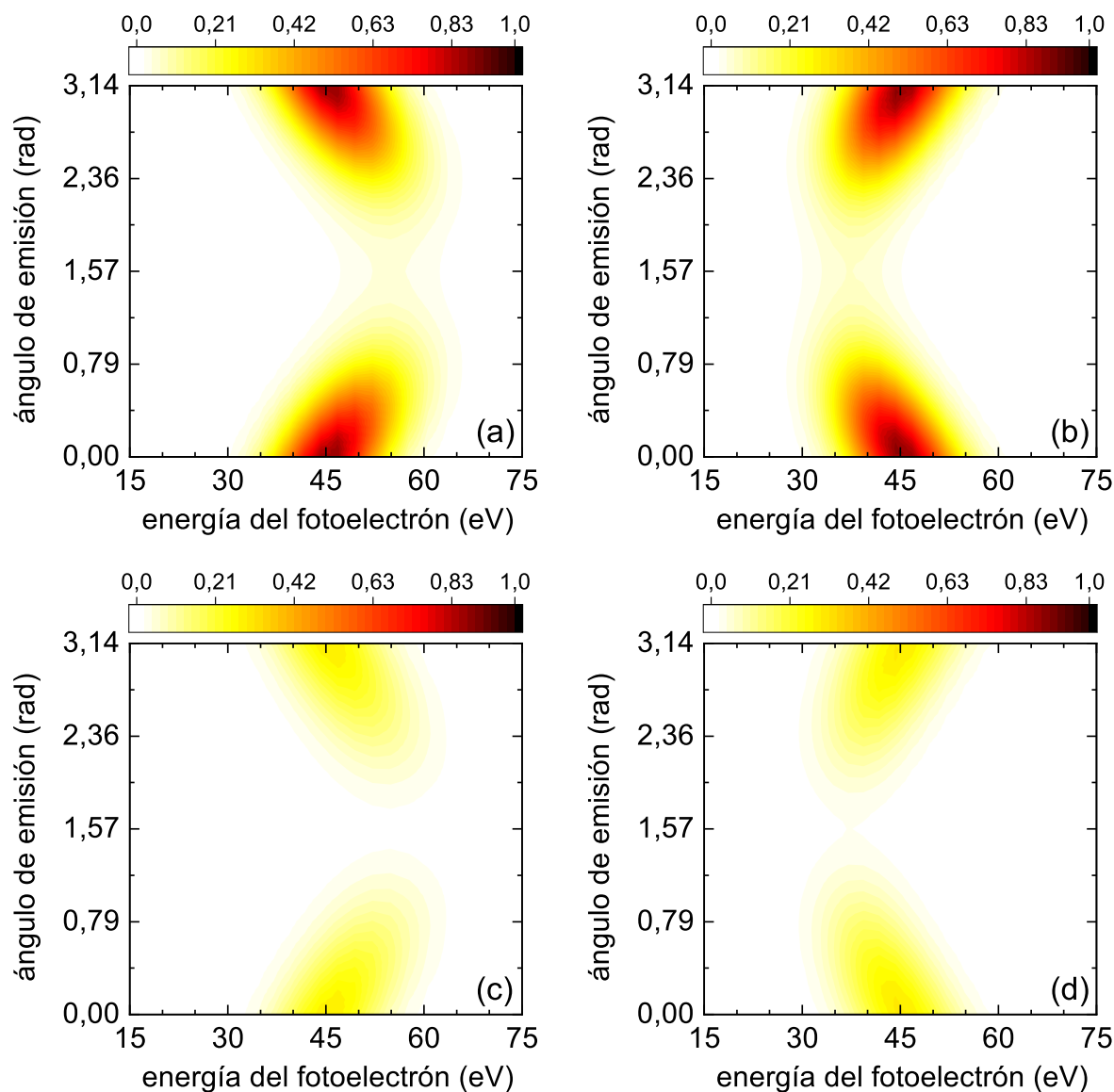


Figura 5.4: Espectros de fotoelectrones en función del ángulo de emisión y la energía cinética asintótica del fotoelectrón, para el orbital  $1b_1$  del agua con un retraso XUV-NIR de  $t_0 = 0$ . En (a) y (b) resultados para moléculas de agua fijas en el espacio para polarización *circular* derecha e izquierda respectivamente. En (c) y (d) resultados para moléculas de agua orientadas aleatoriamente para polarización *circular* derecha e izquierda respectivamente. Para los diferentes parámetros consideramos los mismos valores que en la figura 5.3.

los correspondientes a moléculas orientadas aleatoriamente para polarización *circular* derecha e izquierda respectivamente. Para obtener los dos sentidos de la polarización, la fase arbitraria  $\phi_L$  de la ecuación (5.10) se toma como  $-\pi/2$  para *circular* derecha y como  $+\pi/2$  para *circular* izquierda. De las figuras, se puede observar un corrimiento en los espectros de fotoelectrones según se cambie el sentido de la polarización. Esta diferencia se debe a que el potencial vectorial instantáneo del láser asistente,  $\mathbf{A}_L(t)$ , tiene direcciones opuestas para las polarizaciones derecha e izquierda cuando  $t_0 = 0$ , resultando en un corrimiento en  $\pi$  en los espectros de fotoelectrones.

En la figura 5.5 presentamos el caso de un retraso XUV-NIR no nulo de  $t_0 = \pi/2\omega_0$ . En esta situación las polarizaciones *circular* derecha e izquierda dan el mismo resultado por lo que en las figuras 5.5(a) y 5.5(b) se diferencian los espectros de fotoelectrones únicamente para moléculas de agua con orientación fija y aleatoria respectivamente. Siguiendo el análisis de la figura anterior, el potencial vectorial instantáneo del láser asistente,  $\mathbf{A}_L(t)$ , es el mismo para las polarizaciones derecha e izquierda cuando  $t_0 = \pi/2\omega_0$ , resultando en espectros de fotoelectrones idénticos. En cualquier caso, la fase arbitraria  $\phi_L$  que determina el sentido de la polarización siempre aparece en la función exponencial de la sumatoria en la ecuación (5.12). Sin embargo, este término no modifica el resultado al variar  $\phi_L = \pm\pi/2$  debido a las propiedades de paridad de las funciones de Bessel y a la simetría de las sumatorias.

En ambas figuras 5.4 y 5.5, los espectros se ven disminuidos en los mismos valores de  $\theta$  para los que las secciones eficaces monocromáticas para la configuración *circular* se ven suprimidas. De la misma manera que para la figura 5.3, la amplitud de la variación en energía de los espectros en las figuras 5.4 y 5.5 depende de la intensidad del láser NIR y del momento del fotoelectrón. Asimismo, las secciones eficaces decrecen a medida que aumenta la energía asintótica del fotoelectrón. En los casos para moléculas orientadas aleatoriamente de las figuras 5.4(c), 5.4(d) y 5.5(b), las secciones eficaces son menos intensas por la integración sobre las diferentes alineaciones del orbital  $1b_1$ .

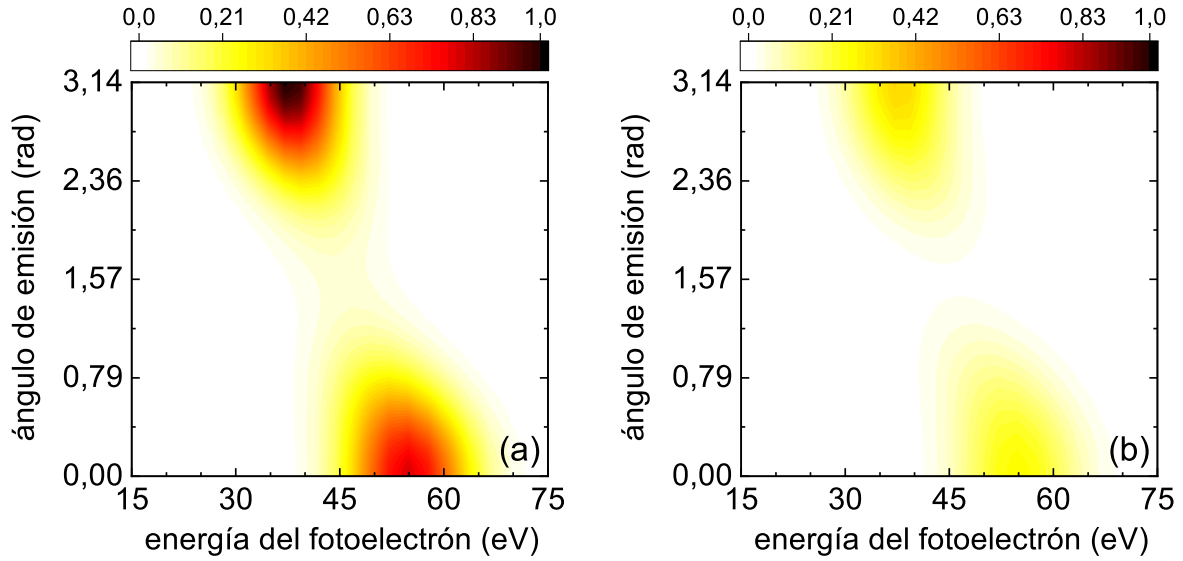


Figura 5.5: Espectros de fotoelectrones en función del ángulo de emisión y la energía cinética asintótica del fotoelectrón, para el orbital  $1b_1$  del agua para la configuración *circular* con un retraso XUV-NIR de  $t_0 = \pi/2\omega_0$ . En (a) y (b) resultados para moléculas de agua con orientación fija y aleatoria respectivamente. En este caso las polarizaciones *circular* derecha e izquierda dan el mismo resultado. Para los diferentes parámetros consideramos los mismo valores que en las figuras 5.3 y 5.4.

Nuevamente, es importante destacar que se conservan las mismas estructuras en los espectros de fotoelectrones para moléculas orientadas aleatoriamente al corresponderse estos con la mayoría de las situaciones experimentales.

En resumen, vale remarcar que una adecuada elección de la configuración y los parámetros de los campos láser, podría permitir acentuar y/o disminuir las asimetrías presentes en las secciones eficaces para lograr así seleccionar en dirección y/o intensidad la emisión de los fotoelectrones. Por consiguiente, estas experiencias pueden resultar útiles en el control de reacciones químicas que involucren a la molécula de agua.

### 5.3. Esquema RABBITT

El esquema RABBITT, presentado en la sección 2.2, es uno de los escenarios más comunes cuando se exponen blancos atómicos o moleculares a la acción simultánea de

un tren de attopulsos XUV, de armónicos impares de una dada frecuencia fundamental, y un campo láser asistente NIR de baja intensidad. Este esquema de medición se encuentra en el corazón de la física de attosegundos permitiendo la reconstrucción de la estructura temporal de los trenes de attopulsos [Paul et al., 2001] y la determinación del tiempo asociado a la ionización simple [Dahlström et al., 2012]. En tales condiciones, los espectros de fotoelectrones contienen líneas *dressed harmonic* pobladas principalmente por la absorción de un dado armónico del tren de attopulsos, y líneas *sideband* asociadas al intercambio adicional de un fotón NIR. En el límite de baja intensidad del láser asistente, las líneas *sideband* pueden ser pobladas mediante estados degenerados en energía que siguen dos caminos cuánticos diferentes, produciéndose así interferencias. Por un lado, estas están pobladas por la absorción de un fotón XUV más la absorción estimulada de un fotón adicional del láser NIR y por otro lado, por la absorción de un fotón XUV correspondiente al armónico inmediatamente superior más la emisión estimulada de un fotón adicional del láser NIR. En consecuencia, en los experimentos se observa que la magnitud de las líneas *sideband* oscila a dos veces la frecuencia del láser NIR cuando varía el desfase. Además, las mismas presentan una dependencia con el desfase del tren respecto del campo láser asistente, así como de las fases intrínsecas tanto de los armónicos del tren como de las amplitudes de transición monocromáticas asociadas a la absorción del fotón XUV [Paul et al., 2001]. Por el contrario, para baja intensidad del campo asistente, las transiciones correspondientes al intercambio de dos (o más) fotones de dicho láser que podrían dar lugar a la combinación de diferentes caminos cuánticos para las líneas *dressed harmonic* son despreciables. De esta forma, estas últimas no suelen presentar dependencia alguna con el desfase entre los campos.

El análisis anterior solo aplica cuando la intensidad del láser asistente es lo suficientemente baja, por lo tanto es esperable que con un aumento de la intensidad se produzcan interferencias también para las líneas *dressed harmonic* así como un aumento en la cantidad de contribuciones para las líneas *sideband*, que podrán ser pobladas

mediante transiciones adicionales. De hecho, en tal situación, la forma general de las distribuciones angulares para líneas *dressed harmonic* cambia significativamente con el desfase, a diferencia de las líneas *sideband* que después de la normalización son casi insensibles a un cambio del mismo [Picard et al., 2014], como sugieren los resultados experimentales [Guyétand et al., 2008, 2005; Picard et al., 2014; Remetter et al., 2006; Varjú et al., 2006; Weber et al., 2015]. Sin embargo, estas últimas son muy sensibles ante variaciones de la polarización relativa entre el tren de attopulsos y el láser NIR.

A continuación, presentamos el formalismo que empleamos para estudiar la fotoionización simple de moléculas de agua orientadas aleatoriamente por un tren de attopulsos XUV asistida por un campo láser NIR monocromático. En trabajos previos, se encontraron para este tipo de reacciones con blancos atómicos o moleculares, expresiones analíticas simples para las distribuciones angulares [Boll y Fojón, 2016]. Aquí, presentamos el cálculo de los elementos de matriz de transición y las secciones eficaces correspondientes al modelo no perturbativo Separable de Coulomb-Volkov [Boll y Fojón, 2014; Yudin et al., 2006a, 2007] y mostramos, bajo ciertas condiciones, la obtención de las mencionadas fórmulas analíticas.

Partimos de la misma expresión para el elemento de matriz de transición en la aproximación dipolar en el *gauge* velocidad de la ecuación (5.3)

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}) = -i \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Psi_f(\mathbf{r}, t) | \mathbf{A}(t) \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Psi_b(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (5.21)$$

donde aquí también  $\mathbf{p}$  es el momento del fotoelectrón, asociado al operador momento  $\hat{\mathbf{p}}$ ,  $\mathbf{r}$  describe la posición del electrón activo y  $\Psi_b(\mathbf{r}, t)$  y  $\Psi_f(\mathbf{r}, t)$  denotan las funciones de onda en los canales inicial y final de la reacción respectivamente. En este caso, el potencial vectorial  $\mathbf{A}(t)$  representando un tren de attopulsos con envolvente gaussiana

se puede escribir como

$$\mathbf{A}(t) = \boldsymbol{\Pi} \sum_j A_j e^{-ij\omega_0 t} e^{i\phi_j} e^{-t^2/(2\tau^2)}, \quad (5.22)$$

donde  $j$  suma sobre los impares y nuevamente  $\omega_0$  es la frecuencia del campo láser NIR a partir del cual se generan los armónicos en el tren de attopulsos con vector polarización  $\boldsymbol{\Pi}$ . La duración total del tren de attopulsos  $\tau$  sigue la misma relación con su ancho a altura media  $\tau_{\text{FWHM}} = 2\sqrt{2\ln 2} \tau$ . Los parámetros  $\phi_j$  y  $A_j$  representan respectivamente la fase y la amplitud de cada componente de frecuencia en el tren de attopulsos.

De forma similar a la sección anterior para reacciones tipo *streaking*, las intensidades NIR de interés son tales que permiten desprestigiar la ionización y polarización de los estados ligados iniciales debido a la acción del campo láser asistente. Así, la función de onda inicial  $\Psi_b(\mathbf{r}, t)$ , que describe el estado ligado del blanco en el canal inicial de la reacción, está dada por el estado *laser free* de la ecuación (5.7). Por otro lado, para representar la función de onda del canal final de la reacción  $\Psi_f(\mathbf{r}, t)$  empleamos el mismo *ansatz* Coulomb-Volkov de la ecuación (5.8) que tiene en cuenta la interacción del fotoelectrón eyectado tanto con el blanco residual como con el campo láser asistente.

La fase de Volkov en la ecuación (5.8) describe a todo orden la interacción del fotoelectrón de momento  $\mathbf{p}$  con el campo electromagnético del láser representado a través de su potencial vectorial  $\mathbf{A}_L$ . Por una cuestión de simplicidad, consideramos un campo láser NIR polarizado colinealmente al tren de attopulsos, y con un potencial vectorial dado por

$$\mathbf{A}_L(t) = -\frac{\mathbf{E}_1}{\omega_0} \text{sen}(\omega_0 t - \phi_L), \quad (5.23)$$

donde  $\mathbf{E}_1$  es la correspondiente amplitud del campo eléctrico y  $\phi_L = \omega_0 t_0$  es una fase arbitraria por la cual el retraso  $t_0$  entre el tren de attopulsos y el campo láser NIR puede ser modificado.

Se puede mostrar que reemplazando las expresiones de las ecuaciones (5.22), (5.7),

(5.8) y (5.23) correspondientes al potencial vectorial del tren de attopulsos, los estados iniciales, los estados finales y al potencial vectorial del campo láser respectivamente, en la ecuación para la amplitud de transición (5.21), arroja la siguiente expresión [Boll y Fojón, 2016; Galán et al., 2013],

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}) = -i\tau \sqrt{2\pi} M_{\text{ph}}(\mathbf{p}) \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} \sum_j i^n (-1)^m A_j \times J_m(M) J_n(N) e^{-i(2m+n)\phi_L} e^{i\phi_j} e^{-\omega_j^2 \tau^2 / 2}, \quad (5.24)$$

donde  $M = E_1^2 / (2\omega_0)^3$  y  $N = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_1 / \omega_0^2$  fueron definidos en la sección anterior y

$$\omega_j = p^2/2 + I_p + (2M + 2m + n - j) \omega_0, \quad (5.25)$$

con  $j\omega_0$  la frecuencia del amónico  $j$ -ésimo del tren,  $p = |\mathbf{p}|$  el módulo del momento asintótico del electrón eyectado y  $J_n$  la función regular de Bessel de orden  $n$ .  $M_{\text{ph}}(\mathbf{p})$  es el elemento de matriz de transición monocromático que describe la fotoionización simple por un fotón XUV desde el estado inicial  $\psi_b(\mathbf{r})$  al estado final  $\psi_f(\mathbf{r})$  en la aproximación dipolar que fue analizado en detalle en la sección 4.2, en el marco del modelo Coulomb Continuum.

Hasta donde sabemos, no se conocen expresiones cerradas generales para estas sumatorias. Sin embargo, bajo ciertas simplificaciones se pueden obtener expresiones analíticas para las distribuciones angulares de líneas *dressed harmonic* o *sideband* [Boll y Fojón, 2016]. De esta manera, si todas las componentes de frecuencia del tren de attopulsos se consideran con la misma intensidad  $A_j$  y misma fase  $\phi_j$  y para distribuciones angulares correspondientes a fotolíneas identificadas por el entero  $q$  que satisfagan la relación

$$p_q^2/2 + I_p + 2M\omega_0 = q\omega_0, \quad (5.26)$$

donde  $p_q = |\mathbf{p}_q|$  es el momento asintótico del fotoelectrón asociado a la línea  $q$ , se pueden

encontrar expresiones analíticas para la triple suma de la ecuación (5.24).

Para trenes de attopulsos de armónicos impares en fase, el índice  $j$  varía sobre los enteros impares. Como el parámetro  $q$  que describe la fotolínea de interés puede ser tanto par como impar, separamos los resultados de acuerdo a  $q$ . Las líneas *sideband* serán pobladas mediante estados degenerados en energía que corresponden a la absorción de diferentes armónicos del tren de attopulsos y el intercambio adicional de un número impar de fotones del láser asistente. Como vimos antes, dentro del régimen de baja intensidad, las líneas *sideband* están pobladas principalmente por transiciones correspondientes a la absorción de armónicos consecutivos del tren y el intercambio de un fotón adicional del láser asistente. De este modo, las líneas *sideband* pueden describirse mediante un número entero par  $q$  y las amplitudes de transición resultan de la forma (ver apéndice D)

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}_q) = i B_0 M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q) e^{iM \text{sen}(2\phi_L)} \text{sen}(N \cos \phi_L). \quad (5.27)$$

Por otro lado, las líneas *dressed harmonic* representan la interferencia entre estados degenerados en energía asociados a la absorción de un armónico del tren de attopulsos y el intercambio adicional de un número par de fotones del láser asistente. En el límite de baja intensidad del láser, estas líneas están pobladas principalmente por la transición correspondiente a la absorción de un fotón del tren con frecuencia  $(2q + 1)\omega_0$ . De esta forma, las mismas se describen por un número entero impar  $q$  y sus amplitudes de transición vienen dadas por (ver apéndice D)

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}_q) = B_0 M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q) e^{iM \text{sen}(2\phi_L)} \cos(N \cos \phi_L). \quad (5.28)$$

En ambos casos  $B_0 = -i\sqrt{2\pi}\tau A_0$  y la constante  $M$  aparece como una fase global indicando que, independientemente de la intensidad del campo láser NIR, el término oscilatorio que viene de  $A_L^2$  en la fase de Volkov se puede omitir.

Las secciones eficaces para las líneas *sideband* y *dressed harmonic* son proporcionales al módulo cuadrado de las amplitudes de transición correspondientes y pueden escribirse a partir de las ecuaciones (5.27) y (5.28) como

$$\frac{d\sigma_{\text{ph}}(\Omega)}{d\Omega_e} = \frac{4\pi^2\alpha p_q}{\Omega} |B_0|^2 |M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q)|^2 \text{sen}^2(N \cos \phi_L), \quad (5.29)$$

$$\frac{d\sigma_{\text{ph}}(\Omega)}{d\Omega_e} = \frac{4\pi^2\alpha p_q}{\Omega} |B_0|^2 |M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q)|^2 \text{cos}^2(N \cos \phi_L), \quad (5.30)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $\Omega$  es la frecuencia del fotón XUV absorbido y  $p_q$  es el módulo del momento del electrón eyectado en el diferencial de ángulo sólido  $d\Omega_e = \text{sen} \theta_e d\theta_e d\varphi_e$  medido respecto de la dirección de polarización  $\mathbf{\Pi}$ .

Ahora, una aproximación de primer orden sobre la función  $\text{sen}$  que aparece en la ecuación (5.29), a baja intensidad de láser NIR ( $N < 1$ ), da una dependencia como  $(1 + \cos(2\phi_L))$  [Boll y Fojón, 2016], es decir, da la oscilación a dos veces la frecuencia del láser NIR que se observa para las líneas *sideband* para armónicos en fase. De manera análoga, la función  $\text{cos}$  en la ecuación (5.30) lleva a la conclusión que las líneas *dressed harmonic* no varían con el desfase a bajas intensidades del láser NIR.

Recordando que  $N = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_1 / \omega_0^2$  y definiendo el parámetro  $\mathbf{R}$  (cuyo módulo tiene unidades de distancia),

$$\mathbf{R} = 2 \mathbf{E}_1 \cos(\phi_L) / \omega_0^2, \quad (5.31)$$

al reemplazar en las ecuaciones (5.29) y (5.30), obtenemos las siguientes expresiones para las secciones eficaces diferenciales para líneas *sideband*

$$\frac{d\sigma_{\text{ph}}(\Omega)}{d\Omega_e} = \frac{4\pi^2\alpha p_q}{\Omega} |B_0|^2 |M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q)|^2 \text{sen}^2(\mathbf{p}_q \cdot \mathbf{R}/2), \quad (5.32)$$

y para líneas *dressed harmonic*

$$\frac{d\sigma_{\text{ph}}(\Omega)}{d\Omega_e} = \frac{4\pi^2\alpha p_q}{\Omega} |B_0|^2 |M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q)|^2 \text{cos}^2(\mathbf{p}_q \cdot \mathbf{R}/2). \quad (5.33)$$

Resulta interesante notar la siguiente analogía. De acuerdo a los resultados dados por las ecuaciones (5.32) y (5.33), las distribuciones angulares de fotoionización de un blanco atómico por una secuencia de armónicos impares en fase en presencia de un campo láser NIR (esquema tipo RABBITT), son análogas a los diagramas de interferencia de dos fuentes separadas por una distancia  $\mathbf{R}$  emitiendo en anti-fase o en fase, respectivamente. Alternativamente, se pueden ver como las distribuciones angulares para la ionización monocromática de una molécula diatómica homonuclear orientada colinealmente con el campo láser NIR [Ciappina et al., 2014; Cohen y Fano, 1966] donde las líneas *dressed harmonic (sideband)* juegan el rol de una transición desde un estado ligado al continuo para la molécula en un estado inicial de simetría *gerade (ungerade)*. Curiosamente, la distancia  $\mathbf{R}$  puede interpretarse como el doble de la amplitud clásica de una partícula cargada oscilando en un campo eléctrico modulado por el factor  $\cos \phi_L$ . De este modo, la separación  $\mathbf{R}$  entre las fuentes virtuales puede determinarse modificando el desfase entre el tren de attopulsos y el campo láser NIR.

Para obtener secciones eficaces totales correspondientes a las líneas *sideband* y *dressed harmonic* se deben integrar las secciones de las ecuaciones (5.29) y (5.30), respectivamente, en el ángulo sólido de emisión de la forma (ver apéndice A.4)

$$\sigma_{\text{ph}}(\Omega) = \int d\Omega_e \left( \frac{d\sigma_{\text{ph}}(\Omega)}{d\Omega_e} \right), \quad (5.34)$$

donde en el caso de las líneas *sideband*, a las secciones totales también las llamaremos intensidades *sideband*.

Finalmente, para calcular las distribuciones angulares de fotoionización usando las ecuaciones (5.29) y (5.30) o las secciones totales mediante una posterior integración según la ecuación (5.34), necesitamos evaluar las correspondientes amplitudes de transición monocromáticas. La evaluación de las mismas se estudió en detalle en el capítulo 4 en el marco del modelo Coulomb Continuum para estados ligados iniciales

de la molécula de agua descriptos mediante las funciones de onda monocéntricas de Moccia [Moccia, 1964b], presentadas a su vez en la sección 3.2.2. De otro modo, vamos a describir de una forma diferente la fotoionización simple monocromática. Siempre y cuando los sub-niveles magnéticos de un blanco atómico estén igualmente poblados o cuando un blanco molecular está orientado aleatoriamente en el espacio, podemos describir la fotoionización simple por radiación monocromática linealmente polarizada de la forma general [Cooper y Zare, 1968a; Reid, 2003]

$$|M_{\text{ph}}(\mathbf{p})|^2 \propto \frac{\sigma_{\text{tot}}}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)], \quad (5.35)$$

donde  $\sigma_{\text{tot}}$  es la sección eficaz total de fotoionización,  $\beta$  es el parámetro de asimetría,  $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$  es el polinomio de Legendre de segundo orden y  $\theta$  es el ángulo polar entre el momento asintótico del fotoelectrón  $\mathbf{p}$  y el vector polarización del tren de attopulsos  $\bar{\Pi}$ .

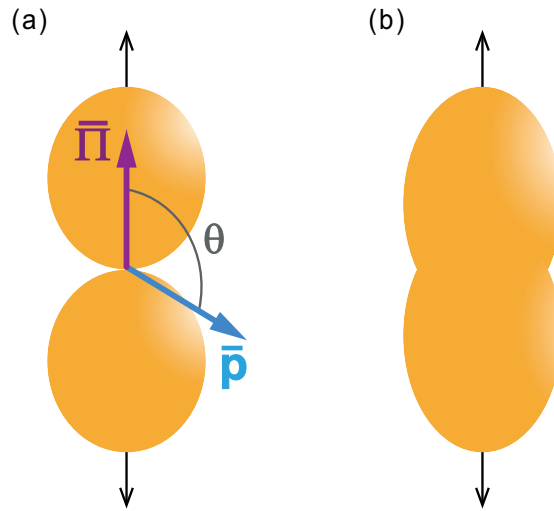


Figura 5.6: Idealización de distribuciones angulares de ionización simple para un grado de asimetría “grande” (a) y “mediano” (b),  $\beta = 1,5$  y  $\beta = 0,5$  respectivamente.

Cuando un sistema interactúa con un campo electromagnético se determina una dirección principal a lo largo de la polarización del campo, y si este último ioniza al sistema, se medirá una distribución angular característica para el fotoelectrón respecto

a dicha dirección. En el caso de fotoionización simple de átomos con distribución uniforme de sub-niveles magnéticos o moléculas en fase gaseosa orientadas isotrópicamente, la distribución angular tiene simetría cilíndrica alrededor del vector de polarización del campo ionizante y está caracterizada por el parámetro asimétrico adimensional  $\beta \in [-1; 2]$ , que es una medida de la asimetría en las dimensiones perpendicular y paralela de la distribución angular con respecto al vector polarización. En la figura 5.6 se pueden ver dos ejemplos de distribuciones angulares para diferentes grados de asimetría, por lo tanto diferentes valores de  $\beta$ .

En las secciones siguientes presentamos nuestras secciones eficaces, diferenciales y totales, para fotoionización simple mediante un tren de attopulsos XUV asistida por un campo láser NIR, ambos linealmente polarizados. Como referencia para nuestros cálculos, consideramos el caso de fotoionización desde el orbital más externo de moléculas de agua orientadas aleatoriamente (orbital  $1b_1$ ) y comparamos nuestras predicciones con resultados disponibles teóricos y experimentales. En primer lugar, estudiamos la dependencia de las distribuciones angulares con el desfase entre el tren de attopulsos y el campo láser asistente. En segundo lugar, analizamos situaciones de control de la polarización para las intensidades *sideband*, es decir, la influencia en la reacción de la polarización relativa entre el tren de attopulsos y el láser NIR.

### 5.3.1. Control del desfase

Analizamos las distribuciones angulares para fotoemisión desde los orbitales más externos de la molécula de agua ( $1b_1$ ), de átomos de Ne ( $2p$ ) y de átomos de Ar ( $3p$ ) para diferentes líneas *dressed harmonic* y para diferentes desfases entre el tren de attopulsos y el campo láser asistente. Para obtener las distribuciones angulares empleamos la ecuación (5.30) para las líneas *dressed harmonic* [Boll y Fojón, 2016] y utilizamos la ecuación (5.35) para calcular las secciones eficaces diferenciales monocromáticas. En el caso del agua, también calculamos las secciones eficaces monocromáticas de acuerdo al

modelo Coulomb Continuum y describiendo el orbital  $1b_1$  con las funciones de Moccia [Moccia, 1964b] como se hizo en el capítulo 4. Comparamos nuestros resultados para agua y átomos de Ne por pertenecer ambos a la misma serie isoelectrónica. Además, contrastamos nuestros cálculos con resultados teóricos y experimentales previos para átomos de Ar [Boll y Fojón, 2016] debido a las similitudes de los orbitales involucrados en la reacción. Por último, consideramos el tren de attopulsos y el láser NIR linealmente polarizados y obtenemos las distribuciones angulares normalizadas a 90 grados con el fin de compararlas con los experimentos disponibles.

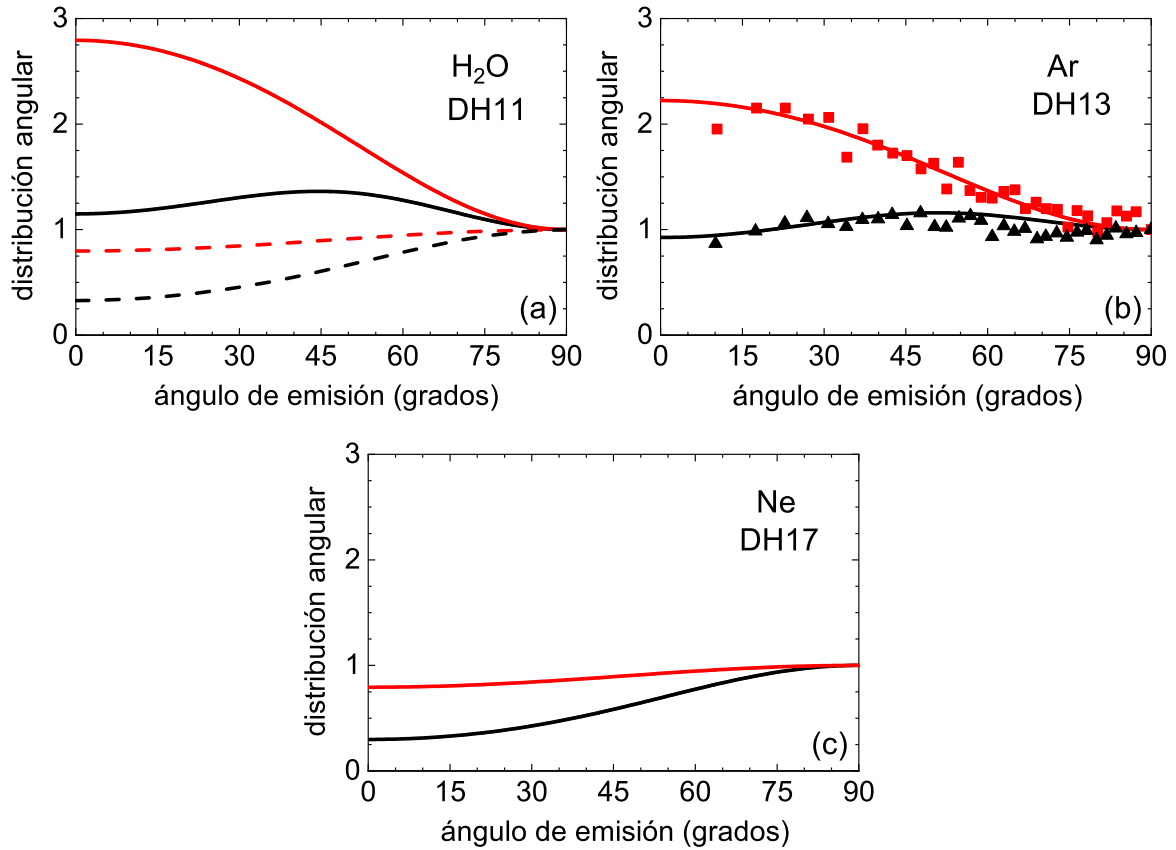


Figura 5.7: Distribuciones angulares normalizadas para fotoionización mediante un tren de attopulsos asistida por un láser NIR desde los orbitales más externos del agua, Ar y Ne en función del ángulo de emisión para las fotolíneas DH11 (a), DH13 (b) y DH17 (c) respectivamente, para los desfases  $\phi_L = 0,144\pi$  (—) y  $\phi_L = 0,644\pi$  (—). Resultados para agua con la representación de Moccia para los desfases  $\phi_L = 0,144\pi$  (---) y  $\phi_L = 0,644\pi$  (- - -). Experimentos de Picard *et al.* ( $\blacktriangle$  y  $\blacksquare$ ) [Picard et al., 2014].

En la figura 5.7, presentamos distribuciones angulares en unidades arbitrarias, en función del ángulo de emisión  $\theta$ , para las líneas *dressed harmonic*  $q = 11$  (DH11) del orbital  $1b_1$  del agua, DH13 del orbital  $3p$  del Ar y DH17 del orbital  $2p$  del Ne para dos desfases diferentes. De manera análoga, en la figura 5.8 mostramos distribuciones angulares para las líneas DH13 del orbital  $1b_1$  del agua, DH15 del orbital  $3p$  del Ar y DH19 del orbital  $2p$  del Ne. Para el agua, además de los resultados obtenidos al calcular la sección eficaz monocromática mediante la ecuación (5.35), presentamos resultados obtenidos a partir de calcular la sección eficaz monocromática según el modelo Coulomb Continuum y empleando las funciones de Moccia [Moccia, 1964b] para representar el orbital  $1b_1$ . Como no se encuentran disponibles experimentos para moléculas de agua, en las figuras 5.7(b) y 5.8(b) presentamos resultados experimentales correspondiente al orbital  $3p$  del Ar junto con los cálculos recientes de Boll y Fojón [Boll y Fojón, 2016]. Las diferentes líneas *dressed harmonic* para cada blanco, para una dada intensidad y una dada frecuencia del láser NIR ( $I_L$  y  $\omega_0$ ), las elegimos con el fin de comparar las distribuciones angulares para momentos de fotoelectrón similares (ecuación (5.26)). En ambas figuras, la frecuencia del láser es  $\omega_0 = 0,05685$  a.u. (801,4 nm) y los potenciales de ionización son 0,4632 a.u., 0,5794 a.u. y 0,7928 a.u. para los orbitales más externos del agua, Ar y Ne respectivamente. En la tabla 5.1, se muestran los valores para los momentos del fotoelectrón  $p_q$  correspondientes a las figuras 5.7 y 5.8 con  $I_L = 1,3 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> ( $E_1 = 0,0037$  a.u.) y  $I_L = 0,77 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> ( $E_1 = 0,0022$  a.u.) respectivamente. La tabla 5.1 también muestra los valores del parámetro de asimetría  $\beta$ , correspondientes a las diferentes energías de fotón incidente, utilizados en la ecuación (5.35).

Observamos que las distribuciones angulares dependen en gran medida del desfase, especialmente para ángulos de emisión pequeños. En un trabajo previo [Boll y Fojón, 2016], se observó esta sensibilidad extrema a la variación del desfase a cero grados respecto al vector de polarización para átomos y la misma se explicó en términos de interferencias. De hecho, la acción del campo láser y su interacción con el tren de

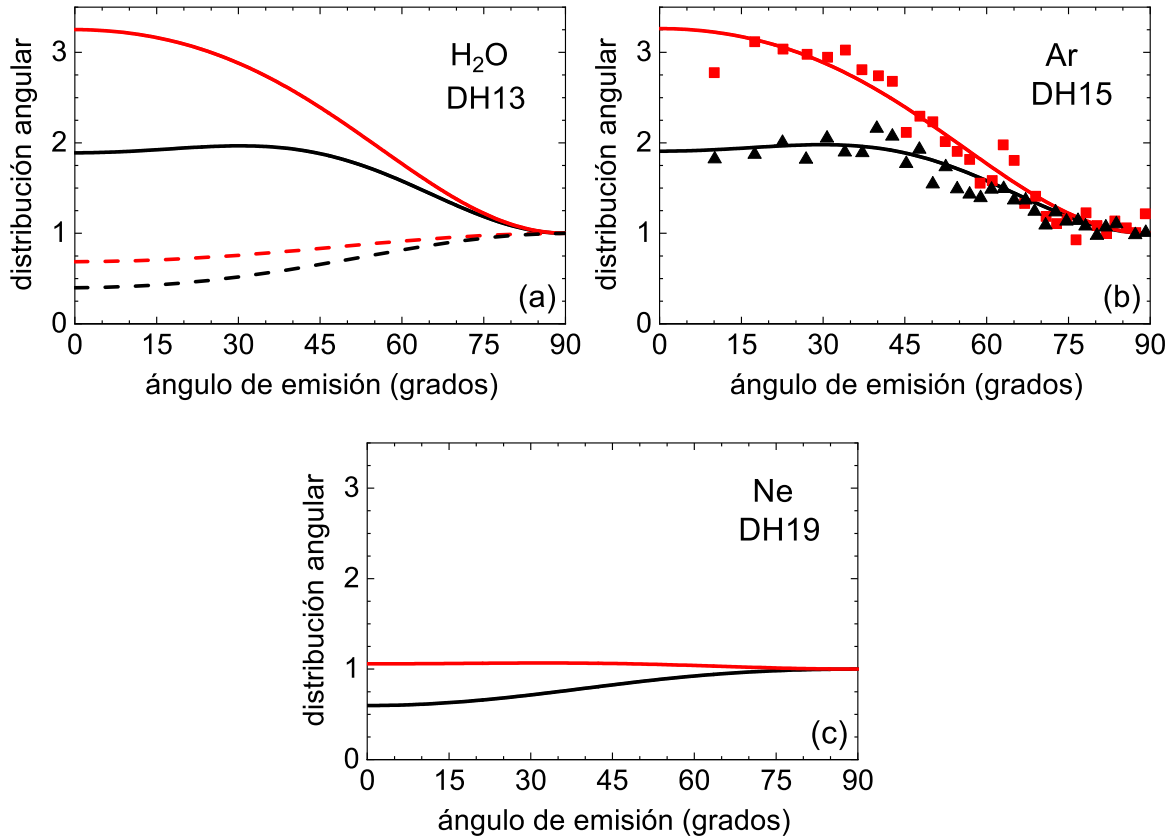


Figura 5.8: Distribuciones angulares normalizadas para fotoionización mediante un tren de attopulsos asistida por un láser NIR desde los orbitales más externos del agua, Ar y Ne en función del ángulo de emisión para las fotolíneas DH13 (a), DH15 (b) y DH19 (c) respectivamente, para los desfases  $\phi_L = 0,188\pi$  (—) y  $\phi_L = 0,688\pi$  (—). Resultados para agua con la representación de Moccia para los desfases  $\phi_L = 0,188\pi$  (---) y  $\phi_L = 0,688\pi$  (- - -). Experimentos de Weber *et al.* (▲ y ■) [Weber et al., 2015].

attopulsos están contempladas en la función  $\cos$  que aparecen en la ecuación (5.30). Esta función depende del desfase entre el tren de attopulsos y el láser NIR y es resultado de la superposición coherente de los diferentes caminos que llevan al mismo estado final del fotoelectrón. Como se puede ver en las figuras 5.7(b) y 5.8(b), nuestro modelo provee un muy buen acuerdo con los experimentos para este blanco atómico. Observamos en ambas figuras 5.7 y 5.8 que nuestras predicciones para moléculas de agua empleando la ecuación (5.35) presentan un comportamiento cualitativamente más cercano al del orbital 3p del Ar. Esto puede atribuirse al hecho de que el orbital 3p del Ar tiene valores

Tabla 5.1: Momento del fotoelectrón  $p_q$ , energía del fotón  $E_{\text{ph}}$  y parámetro de asimetría  $\beta$  para las correspondientes fotolíneas  $q$ . Valores obtenidos de \*[Cacelli et al., 1986] y \*\*[Johnson y Cheng, 1979].

	$p_q$ (a.u.)	$E_{\text{ph}}$ (eV)	$\beta$
H <sub>2</sub> O DH11	0,5677	17,01	0,91*
Ar DH13	0,5645	20,10	0,75**
Ne DH17	0,5888	26,30	0,0087**
H <sub>2</sub> O DH13	0,7423	20,10	1,11*
Ar DH15	0,7390	23,20	1,11**
Ne DH19	0,7577	29,38	0,32**

de energía de ligadura (-0,5794 a.u.) y parámetro de asimetría  $\beta$  más cercanos a los del orbital  $1b_1$  del agua que a aquellos correspondientes al átomo de Ne con una energía de ligadura de -0,7928 a.u.. Por el contrario, también en ambas figuras 5.7 y 5.8, nuestros resultados para agua con la representación de Moccia exhiben un comportamiento cualitativamente más cercano al orbital 2p del Ne. Esto podría deberse a que ambos blancos son isoelectrónicos y a una mayor similitud entre los orbitales comparados ya que el orbital  $1b_1$  del agua es prácticamente el orbital 2p atómico del oxígeno. Sin embargo, como no se encuentran disponibles experimentos para agua, no podemos avanzar más en nuestro objetivo de describir de una mejor manera el mecanismo de fotoemisión desde su orbital más externo. Es necesario más trabajo teórico así como también mediciones para establecer con seguridad la dinámica de los fotoelectrones en esta reacción. No obstante, resulta claro de nuestras predicciones que la emisión de los fotoelectrones desde moléculas de agua depende fuertemente del desfasaje.

### 5.3.2. Control de la polarización

Hasta ahora hemos presentado resultados para las líneas *dressed harmonic*, las cuales presentan distorsiones no despreciables con el desfasaje en su forma funcional, para intensidades levemente superiores a las usuales en un régimen RABBITT. Por el contrario, las líneas *sideband* no presentan tal comportamiento siendo prácticamente

insensibles ante un cambio en el desfase, luego de la normalización, para tales intensidades. En consecuencia, para obtener cambios en dichas líneas es necesario recurrir a esquemas diferentes. Mediciones recientes de líneas *sideband* para blancos atómicos confirmaron que la intensidad de los *sideband* depende notablemente del ángulo relativo entre los vectores polarización de la radiación XUV que produce la ionización y el láser NIR [Meyer et al., 2008, 2006; O’Keeffe et al., 2004]. Posteriormente, el mismo comportamiento fue medido y reportado para moléculas de agua para fotoionización asistida por láseres considerando un único armónico filtrado de un tren de pulsos ultracortos [Leitner et al., 2015]. En todos los casos, buscaron describir los experimentos con intensidades *sideband* teóricas obtenidas al emplear la SPA [Leitner et al., 2015; Maquet y Taïeb, 2007]. Por tales motivos, en esta sección nos proponemos estudiar la dependencia con la polarización relativa de las intensidades *sideband* en la reacción de fotoionización asistida de moléculas de agua dentro del régimen RABBITT y en el marco del modelo Separable de Coulomb-Volkov.

Si bien el próximo capítulo está dedicado específicamente a estudiar la mencionada reacción que fue medida y reportada para moléculas de agua [Leitner et al., 2015], aquí nuestro objetivo es investigar si la dependencia de la reacción con la polarización, observada para un único armónico, sobrevive en el caso en que actúa un tren de attopulsos sobre la molécula de agua. Para esto, calculamos intensidades *sideband* en función de la orientación relativa entre las polarizaciones del tren de attopulsos y el láser NIR asistente para moléculas de agua. Un ángulo de polarización relativa de 0 ó 180 grados indica una configuración de polarizaciones paralelas, es decir los vectores polarización del tren de attopulsos y el láser NIR son paralelos,  $\mathbf{\Pi} \parallel \mathbf{E}_1$ , mientras que un ángulo de polarización relativa de 90 grados indica una configuración de polarizaciones perpendicular, es decir los vectores polarización del tren de attopulsos y el láser NIR son perpendiculares,  $\mathbf{\Pi} \perp \mathbf{E}_1$ .

Para obtener nuestros resultados, empleamos las expresiones para secciones eficaces

correspondientes a líneas *sideband* de la ecuación (5.29) [Boll y Fojón, 2016], con el módulo cuadrado de la amplitud de transición monocromática dado por (5.35) [Cooper y Zare, 1968a], y las integramos en el ángulo de emisión según (5.34) para así calcular las intensidades *sideband*. La dependencia con la orientación relativa de las polarizaciones, está implícita en el producto escalar que aparece en el factor de interferencia de la ecuación (5.29) [Boll y Fojón, 2016]. Consideramos un tren de attopulsos polarizado linealmente y para comparar con las mediciones y resultados obtenidos por Leitner *et al.* [Leitner et al., 2015] empleamos un campo láser asistente con una longitud de onda de 785 nm ( $\omega_0 \simeq 1,58$  eV  $\simeq 0,0058$  a.u.) e intensidad  $I_L \simeq 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> ( $E_1 \simeq 0,0028$  a.u.), un parámetro de asimetría  $\beta = 1,08$  y obtenemos la intensidad *sideband* para la línea  $q = 16$  (SB16).

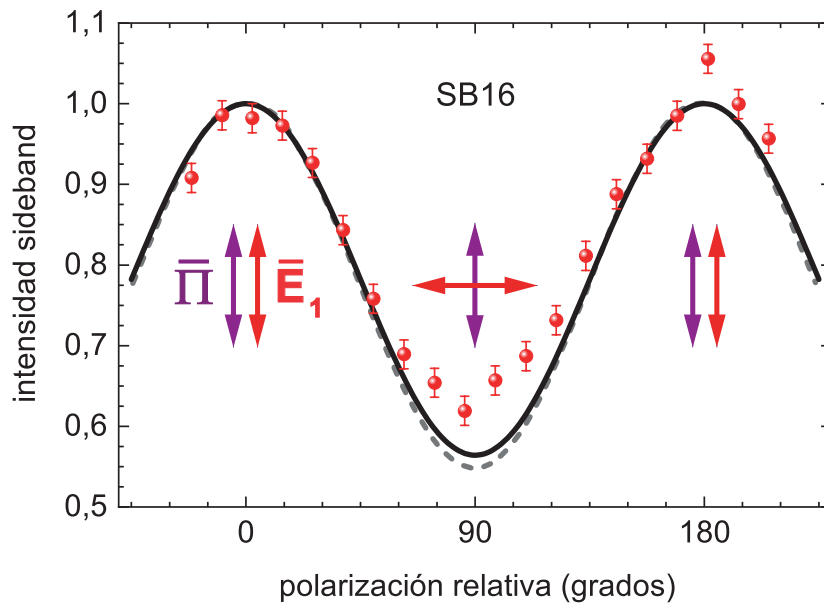


Figura 5.9: Intensidades *sideband* para el orbital  $1b_1$  de la molécula de agua, normalizadas a cero grados, en función del ángulo de polarización relativa. En negro nuestros resultados para fotoionización mediante un tren de attopulsos de armónicos impares asistida por un láser NIR. En gris a trazos resultados SPA para fotoionización mediante un único armónico asistida por un láser NIR [Leitner et al., 2015]. En rojo los experimentos correspondientes a la última reacción [Leitner et al., 2015].

En la figura 5.9, presentamos nuestros resultados para la intensidad *sideband* correspondientes a la línea  $q = 16$  en función de la polarización relativa. Comparamos con

los resultados teóricos de primer orden obtenidos en el marco de la SPA por Leitner *et al.* [Leitner et al., 2015] para fotoionización mediante un único armónico asistida por un campo láser y acompañamos con sus correspondientes resultados experimentales. Observamos que nuestro modelo para un tren de attopulsos de armónicos impares exhibe el mismo comportamiento oscilatorio que los resultados teóricos y experimentales previos para un único armónico [Leitner et al., 2015]. Las intensidades *sideband* presentan un máximo cuando las polarizaciones del tren de attopulsos y el láser NIR son paralelas y un mínimo cuando las polarizaciones son perpendiculares. Sin embargo, se encuentra una diferencia entre nuestros resultados y las predicciones SPA para ángulos de polarización relativa cercanos al caso de polarizaciones perpendiculares. Además, para estos valores ambos modelos teóricos fallan en describir los experimentos. Las diferencias se observan para estos ángulos al estar las curvas y las mediciones normalizadas a cero grados.

A bajas intensidades del láser asistente, las expresiones obtenidas en nuestro modelo para calcular las intensidades *sideband* partiendo de las ecuaciones (5.29) y (5.35) son equivalentes a las que se obtienen en el marco de la SPA, por lo que las discrepancias observadas entre nuestros resultados y los de Leitner *et al.* [Leitner et al., 2015] probablemente se deben a que ellos emplean solo un primer orden de dicha aproximación. Si bien nuestro modelo contiene muchas más contribuciones que las realmente presentes en el experimento, debido a que la intensidad del láser asistente es baja y el momento del fotoelectrón es relativamente chico ( $p_q \sim 0,96$ ), el parámetro  $N$  en la ecuación (5.29) resulta menor que uno ( $N \sim 0,8$ ) por lo que una aproximación a primer orden podría funcionar dentro de todo bien. De esta forma, la diferencia que se observa con los resultados de Leitner *et al.* [Leitner et al., 2015] es pequeña.

En el capítulo siguiente, vamos un paso adelante y tratamos el mismo problema experimental estudiado por Leitner *et al.* [Leitner et al., 2015] mediante el empleo de teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo para intentar

describir ahora de una forma cuantitativa más precisa las mediciones obtenidas para agua. Este nuevo modelo nos permitirá explicar y analizar en detalle las discrepancias entre los resultados SPA (equivalentes al modelo Separable de Coulomb-Volkov en este rango de parámetros) y los datos experimentales.

## 5.4. Conclusiones

En primer lugar, hemos estudiado la fotoemisión desde la molécula de agua por la acción conjunta de un único pulso de attosegundos XUV asistido por un campo láser NIR en el régimen de *streaking*. Hemos analizado en detalle diferentes configuraciones con polarizaciones lineales y circulares del campo láser asistente. Hemos calculado espectros de fotoelectrones, en función de la energía asintótica del fotoelectrón y del desfase XUV-NIR o del ángulo de emisión, en el marco del modelo Separable de Coulomb-Volkov. Nos hemos enfocado en las condiciones para las que se generan asimetrías en los observables. Estas asimetrías van a depender en forma crítica de la energía del fotoelectrón, la dirección de eyección y los parámetros de los campos láser. Además, hemos mostrado que estas estructuras también podrían ser detectadas en los espectros de fotoelectrones para moléculas orientadas aleatoriamente, resultados que se corresponden con la mayoría de las situaciones experimentales. Luego, se podrían explotar estas asimetrías para lograr una selectividad en dirección e intensidad de la emisión electrónica.

En segundo lugar, hemos estudiado para una configuración tipo RABBITT la fotoionización de moléculas de agua mediante un tren de attopulsos XUV asistida por un campo láser NIR, ambos con polarización lineal, también mediante el modelo Separable de Coulomb-Volkov. Por un lado, mostramos para distribuciones angulares de líneas *dressed harmonic* que la emisión de fotoelectrones podría ser controlada al ajustar el desfase entre el tren de attopulsos y el campo láser. Estos resultados varían

según la representación utilizada para el estado inicial de la molécula de agua por lo que se necesitan experimentos para contrastar y así avanzar en la descripción de la reacción. Por otro lado, observamos que las intensidades *sideband* dependen en gran medida de la polarización relativa entre el tren de attopulsos y el láser asistente. De hecho, la fotoionización se ve favorecida para polarizaciones paralelas mientras que se ve disminuida para polarizaciones perpendiculares. De esta manera, mediante una simple modificación de la polarización relativa, se podría acentuar o reducir la emisión de fotoelectrones.

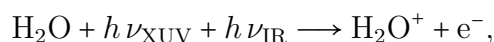
Finalmente, mediante el control del desfasaje y/o la polarización relativa, estos resultados podrían ayudar, en un futuro cercano, a controlar la reacción de fotoionización de moléculas de agua y la respuesta de la materia viviente a la acción de radiaciones ionizantes durante intervalos extremadamente cortos como los proveídos por los attopulsos. De esta forma, esperamos que nuestro trabajo promueva un progreso en el control de la reactividad química del agua resultando valioso para diferentes dominios de la radio-biología y la física médica. De todas maneras, siguen siendo necesarios nuevos resultados experimentales para poder contrastar nuestras predicciones. Hemos obtenido resultados prometedores al poder estos ser extendidos fácilmente para moléculas de interés biológico más complejas donde cálculos *ab-initio* son muy demandantes en tiempo computacional o incluso prohibitivos. Además, nuestro trabajo podría fomentar el diseño de nuevos experimentos con fotones altamente energéticos en interacción con moléculas empleando nuevas fuentes de radiación y podría contribuir para mejorar tecnologías láser así como también para desarrollar nuevos experimentos de control de la polarización y el desfasaje.

---

## Capítulo 6

# Fotoionización simple por dos fotones

El objetivo de este capítulo es el estudio de los procesos de ionización simple que involucran dos fotones de frecuencias distintas, uno en el XUV y otro en la región del IR, en el régimen perturbativo. Si bien el objetivo final es comprender la dinámica de tales procesos para el agua,



las características de su orbital más externo expuestas anteriormente sugieren que un estudio sobre blancos atómicos permitiría comprender el impacto que tienen las distintas aproximaciones sobre los observables de interés. Por esta razón, comenzamos haciendo un estudio exhaustivo para el caso del hidrógeno, donde los cálculos pueden hacerse en forma exacta. Para ello, recurrimos a la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo (SOTDPT, *Second Order Time Dependent Perturbation Theory*) y la aplicamos sobre un esquema de control de la polarización relativa, como el analizado al final del capítulo anterior. Estudiamos diferentes aproximaciones

y contrastamos con resultados obtenidos mediante la aproximación *soft-photon*, SPA. Luego, obtenemos nuestras predicciones para la molécula de agua y contrastamos con experimentos publicados recientemente [Leitner et al., 2015]. Estos experimentos fueron llevados a cabo a energías de fotoelectrones donde la SPA presenta discrepancias con las mediciones [Leitner et al., 2015]. Aquí mostramos que estas discrepancias podrían atribuirse a la naturaleza coulombiana del proceso de dispersión en las transiciones continuo-continuo.

## 6.1. Introducción

Las reacciones básicas que involucran a la molécula de agua son esenciales para entender la interacción entre la radiación y el tejido biológico al estar este compuesto mayoritariamente por agua. Es por esto que la ionización de agua líquida ha sido investigada en numerosos trabajos [Arrell et al., 2016]. También, el foco de interés se centró en el estudio de la fotoionización de moléculas de agua en fase gaseosa inducida por radiación XUV [Serov y Kheifets, 2017] e incluso rayos X [Inhester et al., 2012], lo que puede llevar a múltiples canales de ionización [Randazzo et al., 2020]. En la actualidad, la disponibilidad de una gran variedad de configuraciones experimentales de dos frecuencias que emplean pulsos ultra-cortos permiten nuevas perspectivas sobre la dinámica electrónica inducida en la molécula de agua.

En este capítulo, investigamos teóricamente la dinámica ultra-rápida de la molécula de agua en un esquema *pump-probe*, como los presentados en la sección 2.4, de empleo común en la femto- y atto-física: la combinación de un pulso ultra-corto XUV asistido por un láser IR. Luego de la obtención de los primeros attopulsos en 2001 [Hentschel et al., 2001; Paul et al., 2001], una gran cantidad de trabajo teórico y experimental se dedicó a estudiar la dinámica electrónica en su propia escala temporal al estar los tiempos típicos clásicos de orbitación en átomos y moléculas en el rango de los cientos

de attosegundos. Una de las perspectivas más fascinantes en el campo de la ciencia de attosegundos es el control coherente de la dinámica electrónica en la materia. Entre los métodos empleados para lograr este control se encuentran la manipulación de la localización electrónica en estados moleculares disociativos [Kelkensberg et al., 2011] o la técnica *parity mix* (mezcla de paridad) [Laurent et al., 2012] que mostraron ser eficaces a la hora de dirigir propiedades dinámicas en reacciones.

Las nuevas fuentes FEL le dieron un nuevo impulso a la investigación de procesos no lineales en la excitación e ionización de blancos atómicos y moleculares [Bostedt et al., 2009; Holzmeier et al., 2018]. Con este tipo de fuentes se ha logrado una sintonización muy precisa de las frecuencias, así como también una alta resolución espectral y un excelente ajuste en la configuración de las polarizaciones de la radiación. Como consecuencia, se abrieron nuevas posibilidades para el estudio de esquemas de control empleando campos de dos frecuencias diferentes [Giannessi et al., 2018; Meyer et al., 2010; Prince et al., 2016]. Uno de estos esquemas es el del control de la polarización que estudiamos en la sección 5.3.2, el cual consiste en modificar el ángulo de polarización relativa entre los campos. Un método similar a este había sido aplicado por Wuilleumier *et al.* [Wuilleumier y Meyer, 2006] para explorar la acentuación de resonancias en la ionización de átomos por dos fotones, mediante el uso de una fuente de sincrotrón débil en presencia de un haz láser continuo.

En 2016, en el laboratorio LCLS de Stanford California, se consiguieron altos niveles de precisión en la configuración de polarizaciones en láseres de rayos X. En estos experimentos también se manipularon distribuciones angulares de fotoelectrones mediante el control del desfase en un esquema con dos campos de diferentes frecuencias y polarizaciones [Lutman et al., 2016]. Previamente, ya se habían llevado a cabo experimentos con dos frecuencias en el laboratorio de *Free electron LASer en Hamburgo* (FLASH) Alemania, empleando pulsos XUV y campos IR para estudiar las dependencias con la polarización en la fotoionización por arriba de umbral de ionización de

gases nobles [Meyer et al., 2010, 2008]. Brevemente, como vimos en los capítulos 2 y 5, en estas reacciones el pulso XUV produce la ionización simple (*pump*) del blanco atómico o molecular llevando a una distribución suave de energías del fotoelectrón. Luego, el fotoelectrón puede intercambiar fotones adicionales con el campo láser IR (*probe*) produciendo picos secundarios en el espectro de energía conocidos como líneas *sideband*. Se ha encontrado que la intensidad medida de estas líneas *sideband* exhibe una modulación oscilatoria al variar el ángulo de polarización relativa entre los campos láser XUV e IR donde los máximos en las señales *sideband* corresponden a una polarización colineal de los campos mientras que los mínimos corresponden a campos con las polarizaciones mutuamente perpendiculares.

Este mismo comportamiento se reportó para la fotoionización asistida de moléculas de agua considerando un único armónico filtrado de un tren de pulsos XUV producidos por HHG en presencia de un campo IR [Leitner et al., 2015]. Teniendo en cuenta que la energía del láser asistente IR es sustancialmente menor que la energía de los fotoelectrones, estos experimentos pueden ser descritos mediante un modelo de primer orden simple desarrollado en el marco de la SPA [Leitner et al., 2015; Maquet y Taïeb, 2007; Meyer et al., 2008]. Sin embargo, la SPA falla para energías del fotoelectrón bajas y cercanas al umbral de ionización principalmente por la representación de los estados del continuo mediante ondas planas. Para estas situaciones, es que en este capítulo proponemos un modelo basado en la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo, que tiene en cuenta la naturaleza coulombiana del proceso de dispersión en las transiciones entre estados del continuo, para obtener así una descripción precisa de los experimentos.

## 6.2. Teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo

En el presente capítulo, consideramos la ionización de moléculas de agua por dos fotones de frecuencias diferentes, un fotón XUV y el otro en el IR. Para pulsos de intensidades lo suficientemente bajas, la reacción se puede estudiar dentro del marco de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo [Faisal, 1987]. El procedimiento para obtener los observables de interés en el marco de un segundo orden de esta teoría se encuentra desarrollado en el apéndice E. Si bien en el apéndice E el resultado final que se obtiene para la amplitud de transición es para pulsos en el límite de duración infinita, el método es igualmente válido para interacciones dependientes e independientes del tiempo, con la diferencia de que para las primeras, las expresiones de los factores que contienen la información temporal son más extensas como veremos a continuación. Asimismo, la amplitud para ionización se puede obtener para la absorción de dos fotones de frecuencias iguales o diferentes, con el cuidado de que si los fotones tienen frecuencias diferentes se debe considerar el orden en el que se absorben los mismos, tal es nuestro caso.

De esta manera, el elemento de matriz para la amplitud de transición del proceso de absorción de dos fotones de frecuencias diferentes desde un estado ligado inicial  $|i\rangle$  con energía  $\varepsilon_i$  hacia un estado final del continuo  $|f\rangle$  con energía  $\varepsilon_f$ , viene dado por la suma coherente de las amplitudes correspondientes a cada camino mostrado en la figura 6.1(a)

$$M_{fi}^{(2)} = M_{fi,I}^{(2)} + M_{fi,II}^{(2)}. \quad (6.1)$$

El camino I corresponde al orden de absorción de fotones XUV-IR, es decir, la reacción ocurre al absorber primero el fotón XUV y después el fotón IR y el camino II corresponde al orden de absorción de fotones IR-XUV, es decir, la reacción ocurre al

absorber primero el fotón IR y después el fotón XUV.

El elemento de matriz para la amplitud de transición dependiente del camino  $M_{fi,j}^{(2)}$ , en el marco de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo, se puede obtener como [Faisal, 1987] (apéndice E)

$$M_{fi,j}^{(2)} = \sum_{\nu} \langle f | \hat{D}_2 | \nu \rangle \langle \nu | \hat{D}_1 | i \rangle F_j^{(2)}, \quad (6.2)$$

donde  $|\nu\rangle$  son los estados intermedios con energías  $\varepsilon_{\nu}$  pertenecientes al espectro del blanco. Como mostramos en el apéndice A.3,  $\hat{D}_{1,2} = \mathbf{e}_{1,2} \cdot \mathbf{D}$  donde  $\mathbf{D}$  es el operador dipolar y  $\mathbf{e}_{1,2}$  son los vectores polarización correspondientes a los dos campos láser.

El factor  $F_j^{(2)}$  contiene la información temporal siendo

$$F_j^{(2)} = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^t dt' \exp(-i \Delta_{f\nu,2}^j t') g_2^j(t') \int_{-\infty}^{t'} dt'' \exp(-i \Delta_{\nu i,1}^j t'') g_1^j(t''), \quad (6.3)$$

donde  $g_1^j(t)$  ( $g_2^j(t)$ ) es la envolvente del campo con duración  $T_1^j$  ( $T_2^j$ ), amplitud  $E_1^j$  ( $E_2^j$ ) y frecuencia  $\omega_1^j$  ( $\omega_2^j$ ) que actúa primero (segundo) en la reacción de acuerdo al  $j$ -ésimo camino de la figura 6.1. La diferencia  $\Delta_{\nu i,1}^j = \varepsilon_i + \omega_1^j - \varepsilon_{\nu}$  ( $\Delta_{f\nu,2}^j = \varepsilon_{\nu} + \omega_2^j - \varepsilon_f$ ) es el parámetro de sintonización asociado a los estados  $|\nu\rangle$  y  $|i\rangle$  ( $|f\rangle$  y  $|\nu\rangle$ ) acoplados por el campo que oscila a la frecuencia  $\omega_1^j$  ( $\omega_2^j$ ).

En particular, si los pulsos tienen envolventes gaussianas dadas por

$$g_{1,2}^j(t) = E_{1,2}^j \exp\left[-\frac{t^2}{2(T_{1,2}^j)^2}\right], \quad (6.4)$$

la expresión anterior para  $F_j^{(2)}$  se puede evaluar de forma analítica. Cuando se satisface la condición *on-shell* para los estados del continuo del fotoelectrón ( $\varepsilon_f = \varepsilon_i + \omega_1^j + \omega_2^j$ ),

el resultado se simplifica a

$$F_j^{(2)} = \pi E_1^j E_2^j T_1^j T_2^j \left[ \exp(-x^2) - i \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt \right], \quad (6.5)$$

donde

$$x = \Delta_{\nu i, 1}^j \sqrt{\frac{(T_1^j)^2 + (T_2^j)^2}{2}}. \quad (6.6)$$

Además, si tomamos el límite  $T_{1,2}^j \rightarrow \infty$  en la ecuación (6.3) antes de la integración, para pulsos con envolvente gaussiana y para condiciones *on-shell*, obtenemos el factor  $F_j^{(2)}$  para dos pulsos en el límite de duración infinita [Faisal, 1987]

$$F_j^{(2)} = -i \frac{\pi}{2} E_1^j E_2^j \frac{\delta(\varepsilon_i + \omega_1^j + \omega_2^j - \varepsilon_f)}{(\varepsilon_i + \omega_1^j - \varepsilon_\nu)}. \quad (6.7)$$

El estado final del continuo  $|f\rangle$  está dado por una función de onda del continuo coulombiano como la empleada en los capítulos anteriores y presentada en (A.32)

$$\psi_f = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) N_p G(\mathbf{r}), \quad (6.8)$$

donde  $N_p = \exp(\pi\nu)\Gamma(1+i\nu)$  es el factor de normalización con  $\nu = Z_{\text{ef}}/p$  el parámetro de Sommerfeld y  $Z_{\text{ef}}$  la carga residual del blanco,  $\mathbf{p}$  es el momento electrónico del fotoelectrón y  $G(\mathbf{r}) = {}_1F_1(-i\nu; 1; -i(pr + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}))$  es la función hipergeométrica confluyente. Como ya vimos, las funciones de onda del continuo coulombiano tienen en cuenta la interacción coulombiana del electrón con el blanco residual en el canal final de la reacción. La elección  $Z_{\text{ef}} = 1$  corresponde al valor asintótico de la carga del blanco residual a distancias lo suficientemente grandes del blanco. En diferentes trabajos se ha mostrado que se debe incluir esta interacción para describir la reacción de fotoionización con blancos neutros apropiadamente [Boll y Fojón, 2016; Boll y Fojón, 2014; Gozem et al., 2015].

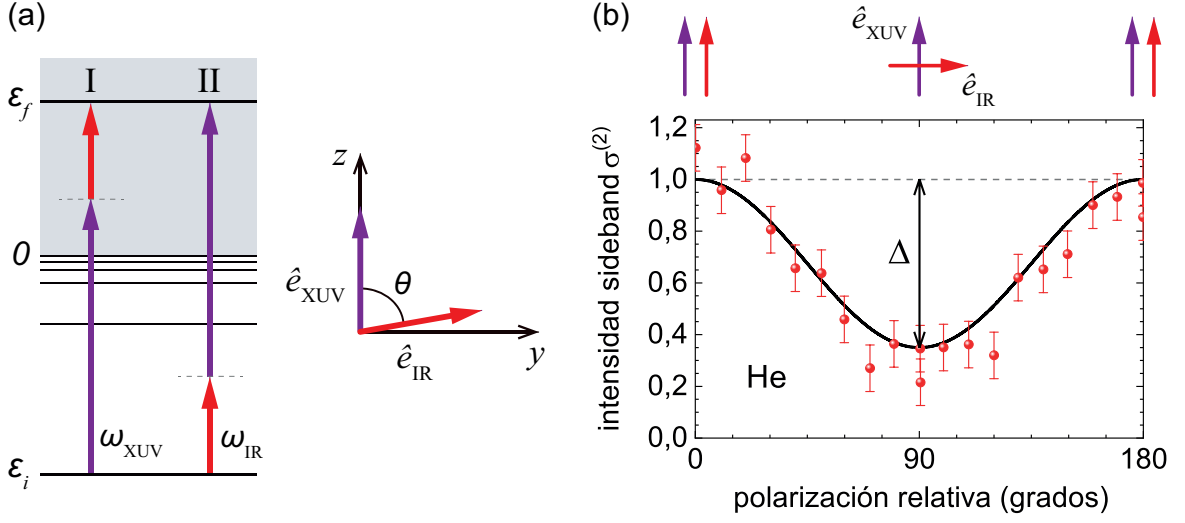


Figura 6.1: (a) A la izquierda, un esquema energético de la reacción. Consideramos la ionización mediante dos fotones de frecuencias diferentes desde un estado inicial con energía  $\epsilon_i$  hacia un estado final del continuo con energía  $\epsilon_f$ . Los campos láser XUV e IR tiene las frecuencias  $\omega_{\text{XUV}}$  y  $\omega_{\text{IR}}$  respectivamente. La reacción puede ocurrir absorbiendo primero el fotón XUV y después el fotón IR (I) ó vice versa (II). (a) A la derecha, la configuración geométrica del sistema. El campo láser XUV está linealmente polarizado sobre el eje  $z$  y el campo láser IR está linealmente polarizado sobre la dirección que forma un ángulo  $\theta$  con respecto a la dirección de polarización XUV. (b) Intensidad *sideband* normalizada para helio, en función del ángulo de polarización relativa entre los campos  $\theta$ , tomada de [Boll et al., 2020]. La curva negra, resultados para la teoría de perturbaciones de segundo orden [Boll et al., 2020]. Los círculos rojos, valores experimentales obtenidos por [Meyer et al., 2008].

Para proceder con la evaluación (numérica) de las amplitudes de transición indicadas en la ecuación (6.2) es conveniente realizar un desarrollo en ondas parciales de los estados inicial, intermedios y final, mediante el cual es posible reescribir dicho elemento de matriz como [Palacios et al., 2007]

$$M_{fi,j}^{(2)} = \sum_{LM} R_{LM,j} Y_{LM,j}, \quad (6.9)$$

donde  $R_{LM,j}$  son las componentes radiales del elemento de matriz e  $Y_{LM,j}$  son los armónicos esféricos asociados a una onda parcial con números cuánticos  $LM$ , permitida por las reglas de selección dipolar para un dado estado inicial  $|i\rangle$ . Asimismo, cada una

de estas componentes radiales se pueden escribir como

$$R_{LM,j} = T_{L,j} A_{LM,j}, \quad (6.10)$$

donde  $T_{L,j}$  es una función netamente radial y  $A_{LM,j}$  es un factor que se obtiene al resolver el álgebra angular. Para obtener las partes radiales  $T_{L,j}$  empleamos la técnica de suma explícita de Veniard [Véniard y Piraux, 1990]. En este método, las partes radiales se separan en dos términos,

$$T_{L,j} = T_{L,j}^D + T_{L,j}^C. \quad (6.11)$$

El primer término,  $T_{L,j}^D$ , corresponde a la suma sobre los estados intermedios (ligados) discretos, mientras que el segundo término,  $T_{L,j}^C$ , representa la integración sobre los estados intermedios en el continuo del espectro. A su vez, la contribución  $T_{L,j}^C$  está dividida en tres componentes para tener en cuenta con precisión la singularidad en los elementos de matriz dipolares para transiciones continuo-continuo cuando las energías inicial y final coinciden [Véniard y Piraux, 1990].

Finalmente, con las definiciones anteriores, el elemento de matriz para la amplitud de transición de la ecuación (6.2) queda

$$M_{fi,j}^{(2)} = \sum_{LM} A_{LM,j} (T_{L,j}^D + T_{L,j}^C) Y_{LM,j}. \quad (6.12)$$

Por lo tanto, para obtener los elementos de matriz de las amplitudes de transición, primero resolvemos el álgebra angular y calculamos los factores angulares asociados a cada onda parcial del electrón en el canal final. Luego, multiplicamos estos factores angulares por los elementos de matriz radiales correspondientes, obtenidos mediante el método de Veniard. Repitiendo este procedimiento para cada orden de absorción de fotones correspondientes a los caminos de la figura 6.1(a), podemos evaluar la ecuación

(6.1) para cualquier ángulo de polarización relativa entre los campos  $\theta$  (figura 6.1(a)).

Como comentario final sobre el procedimiento elegido para evaluar los observables de interés, cabe mencionar el hecho de que la estructura de las soluciones mostrada en las ecuaciones (6.1) y (6.12) permite remover discrecionalmente distintas partes del espectro del blanco. Para un blanco atómico monoeléctrico como el hidrógeno, este hecho cobra una relevancia adicional. Mientras que el cálculo completo es numéricamente exacto y, por lo tanto, comparable a la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE, *Time Dependent Schrödinger Equation*) en las mismas condiciones, el presente enfoque nos permite evaluar la pertinencia de múltiples aproximaciones usualmente invocadas en el estudio de los procesos de fotoionización asistida por láser, como se muestra en el capítulo 5.

### 6.2.1. Secciones eficaces

Para obtener las secciones eficaces totales, es necesario integrar el modulo cuadrado de las amplitudes de transición sobre el ángulo sólido de emisión  $\Omega_e \equiv (\theta_e, \varphi_e)$  (ver apéndice A.4). En este caso, como hemos desarrollado dichas amplitudes de transición en ondas parciales, y teniendo en cuenta las propiedades de ortonormalidad para los armónicos esféricos, la integración es inmediata y se obtiene

$$\sigma_j^{(2)} \propto \int |M_{fi,j}^{(2)}|^2 d\Omega_e = \sum_{LM} |T_{L,j}|^2 |A_{LM,j}|^2, \quad (6.13)$$

donde  $M_{fi,j}^{(2)}$ ,  $T_{L,j}$  y  $A_{LM,j}$  son los elementos de matriz para la amplitud de transición dependiente del camino de ionización, las funciones radiales y los factores angulares definidos en las ecuaciones (6.2), (6.11) y (6.10) respectivamente. Si consideramos la reacción completa, la suma de los dos caminos mostrados en la figura 6.1(a), es necesario integrar el módulo cuadrado de la amplitud de transición de la ecuación (6.1) para

obtener la sección eficaz total

$$\sigma^{(2)} \propto \int |M_{fi}^{(2)}|^2 d\Omega_e = \int |M_{fi,I}^{(2)} + M_{fi,II}^{(2)}|^2 d\Omega_e. \quad (6.14)$$

A esta sección eficaz total también la vamos a llamar como intensidad *sideband* y vamos a estudiar su variación con el ángulo de polarización relativa de los campos  $\theta$ .

Para esto, vamos a definir las secciones eficaces totales paralela y perpendicular,  $\sigma_{\parallel}^{(2)}$  y  $\sigma_{\perp}^{(2)}$ , como las secciones eficaces totales para la ionización por dos fotones cuando los vectores polarización para cada uno de ellos son paralelos o perpendiculares entre sí respectivamente.

Con el fin de cuantificar el grado de control de la polarización para la sección eficaz total, o intensidad *sideband*, obtenida en el proceso de ionización por dos fotones de frecuencias diferentes, resulta conveniente definir la modulación de la intensidad *sideband*, ó modulación *sideband*, como [Leitner et al., 2015]

$$\Delta = \frac{\sigma_{\parallel}^{(2)} - \sigma_{\perp}^{(2)}}{\sigma_{\parallel}^{(2)}}, \quad (6.15)$$

donde  $\sigma_{\parallel}^{(2)}$  y  $\sigma_{\perp}^{(2)}$  son las secciones eficaces totales para una polarización relativa paralela y perpendicular entre los campos. Como ejemplo, en la figura 6.1(b), mostramos los resultados obtenidos por Boll *et al.* [Boll et al., 2020] para la intensidad *sideband* para helio en función del ángulo de polarización relativa  $\theta$ . Junto con los cálculos para la teoría de perturbaciones de segundo orden de [Boll et al., 2020], mostramos los valores experimentales obtenidos por [Meyer et al., 2008] y resaltamos la modulación  $\Delta$ . De la figura, se puede ver la variación de la intensidad *sideband* con el ángulo de polarización relativa. La señal alcanza una intensidad máxima para la polarización paralela de los campos y tiene una intensidad mínima cuando los campos tienen polarización perpendicular.

### 6.3. Control de la polarización

En esta sección, evaluamos la validez del presente enfoque teórico y de otros métodos existentes, en particular la ampliamente utilizada SPA, a la hora de describir el esquema de control de la polarización. En primer lugar, investigamos la variación de las modulaciones *sideband* con respecto a la energía, usando solo blancos atómicos. Empleamos el escenario más simple de átomos para así clarificar los parámetros más relevantes involucrados para alcanzar este control. Entre dichos parámetros se encuentran por ejemplo la contribución de diferentes estados intermedios y las dependencias con la frecuencia del pulso IR. Asimismo, para corroborar nuestros cálculos realizamos una comparación de nuestros resultados para ionización simple por dos fotones de igual frecuencia para estados hidrogénicos con predicciones teóricas disponibles [Chan y Tang, 1969; Karule, 1978, 1985; Zernik, 1964], que se presentan en el apéndice F. Después de un estudio sistemático en átomos, presentamos nuestros resultados numéricos para la molécula de agua y comparamos con datos experimentales recientemente publicados.

Asumimos que los blancos son irradiados con una combinación de un pulso láser ultra-corto XUV y un campo asistente IR. Los resultados para la modulación *sideband* que se presentan en este capítulo, se corresponden con la condición *on-shell*  $p^2/2 = \omega_{\text{XUV}} + \omega_{\text{IR}} + \varepsilon_i$ , donde  $p$  es el momento del fotoelectrón,  $\omega_{\text{XUV}}$  y  $\omega_{\text{IR}}$  son las frecuencias de los pulsos XUV e IR respectivamente, y  $\varepsilon_i$  es la energía del estado ligado inicial. De este modo, es posible obtener diferentes energías finales para el fotoelectrón con solo variar la frecuencia central de la radiación XUV, manteniendo constante las características del IR. En general, empleamos un campo IR de 785 nm para comparar con los experimentos disponibles para agua [Leitner et al., 2015]. No obstante lo anterior, también estudiamos la dependencia de la modulación *sideband* con la longitud de onda IR. Por cuestiones de conveniencia práctica, asumimos que el vector de polarización del pulso XUV coincide

con el eje  $z$ , y variamos el ángulo de polarización relativo para el campo IR con el ángulo  $\theta$ , de acuerdo a lo mostrado en la figura 6.1. Finalmente, obtenemos resultados para moléculas de agua orientadas aleatoriamente para comparar con los experimentos.

### 6.3.1. Estudio de blancos atómicos

Para comenzar, en la figura 6.2 se presentan los resultados para la modulación *sideband*  $\Delta$  en función de la energía del fotoelectrón, correspondientes a estados iniciales  $|i\rangle$  del tipo s, p, d y f del átomo de hidrógeno. Los mismos se obtuvieron mediante el procedimiento explicitado en la sección anterior, en el límite de pulsos con duración infinita, considerando un campo láser IR con una longitud de onda fija en 785 nm y para una carga del estado final coulombiano igual a uno ( $Z_{\text{ef}} = 1$ ).

Por una cuestión de consistencia, presentamos nuestros resultados dentro de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo. Sin embargo, cabe notar que los resultados para la fotoionización por dos fotones por arriba del umbral de ionización son prácticamente idénticos si se asumen pulsos de duración finita o pulsos en el límite de duración infinita, siempre y cuando las contribuciones continuo-continuo dominantes sean suaves. En otras palabras, los resultados para la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente e independiente del tiempo son idénticos siempre que el proceso de absorción de un fotón no involucre una transición resonante con un estado intermedio. Este es el caso de la mayoría de los escenarios simulados, excepto los casos de los orbitales 2s y 2p del hidrógeno para los parámetros láser elegidos. En estos últimos, se puede encontrar una leve dependencia con la duración del pulso en la modulación de las líneas *sideband*. Sin embargo, las pequeñas desviaciones, producidas por emplear pulsos en el límite de duración infinita, no son relevantes para nuestras conclusiones y elegimos discutir la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo. Este comportamiento, analizado en trabajos previos [Boll et al., 2020], vamos a discutirlo en detalle en lo que sigue.

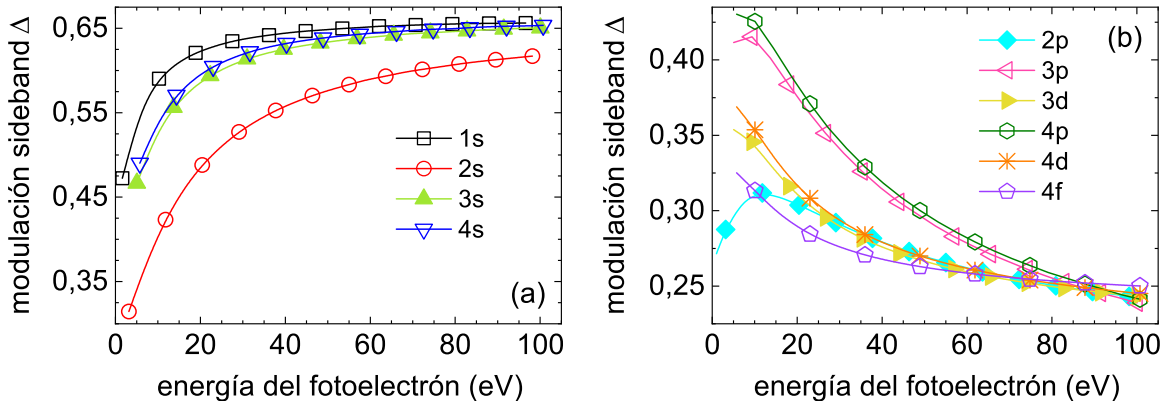


Figura 6.2: Modulación de la intensidad *sideband* para ionización por dos fotones de frecuencias diferentes en función de la energía del fotoelectrón para orbitales de hidrógeno tipo s (a) y tipo p, d y f (b) para la SOTDPT con una longitud de onda IR de 785 nm y  $Z_{ef} = 1$ .

Luego de este paréntesis, en la figura 6.2 encontramos en general un comportamiento cualitativo compartido entre los orbitales tipo s por un lado y los orbitales tipo p, d y f por otro lado. Se puede ver en la figura 6.2(a) que la modulación en los orbitales tipo s crece monótonamente hasta alcanzar de forma asintótica el máximo control de la reacción a altas energías. Sin embargo, resulta llamativo que los resultados para el orbital 2s se encuentren por debajo de los demás. Un análisis pormenorizado de las contribuciones en la ecuación (6.12), indica que este comportamiento podría estar relacionado con procesos cuasi-resonantes que tienen lugar para los parámetros del láser elegidos. En particular, la frecuencia del campo IR (energía de 1,58 eV aproximadamente) es casi resonante con las transiciones entre los estados 2s/2p y 3s/3p/3d (transiciones de aproximadamente 1,89 eV). Cuando analicemos las diferentes aproximaciones sobre el modelo, estudiaremos este fenómeno en mayor profundidad.

En lo que respecta a los orbitales iniciales tipo p, d y f, los resultados en la figura 6.2(b) muestran que el comportamiento es opuesto al encontrado para los orbitales tipo s. Específicamente, el máximo control de la reacción ocurre para bajas energías del fotoelectrón. En concordancia con lo observado para el estado inicial 2s, los resultados

para el orbital 2p se encuentran claramente por debajo de lo obtenido para los orbitales 3p y 4p. Esta coincidencia no hace más que reforzar nuestra interpretación de este comportamiento en términos de procesos cuasi-resonantes. En particular, el caso del orbital 2p es analizado minuciosamente a lo largo de esta sección.

A continuación buscamos comprobar la aclaración previa respecto de la duración de los pulsos. Hasta el momento hemos analizado los resultados que se obtienen para la modulación *sideband* en el caso límite de campos con duración infinita. No obstante nuestro objetivo es comprender estos fenómenos en el contexto de la dinámica ultrarápida impuesta por láseres en el rango de los femto- y atto-segundos. Por esta razón, analizaremos el impacto que tiene en los observables el empleo de láseres pulsados. Asimismo, este análisis se circunscribirá a los orbitales iniciales 1s y 2p ya que el orbital 1s resulta ser un punto de partida confiable para el cuál existen antecedentes y se conoce su comportamiento con mayor detalle [Boll et al., 2020]. Por otro lado, el orbital 2p es de crucial importancia para nuestro objetivo, ya que se trata de un ingrediente preponderante en la descripción del estado  $1b_1$  de la molécula de agua.

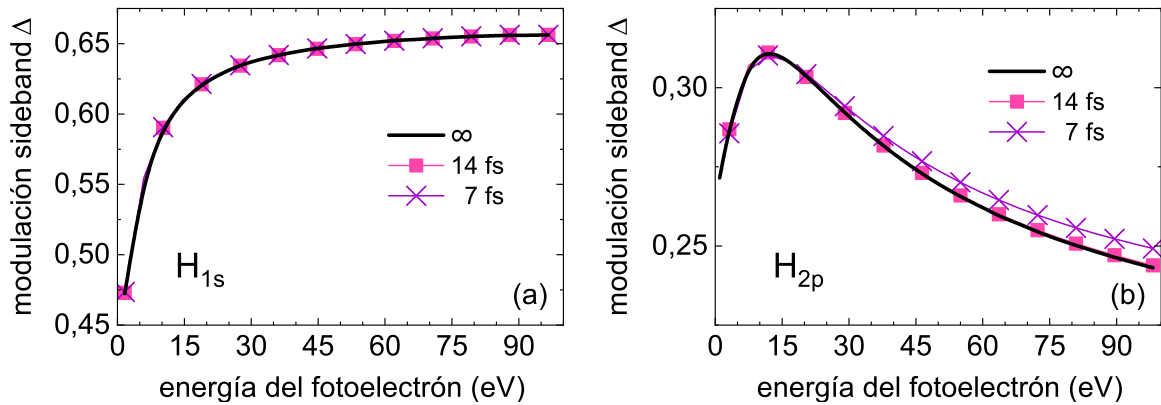


Figura 6.3: Modulación de la intensidad *sideband* para ionización por dos fotones de frecuencias diferentes en función de la energía del fotoelectrón para los orbitales de hidrógeno 1s (a) y 2p (b) para la SOTDPT con una longitud de onda IR de 785 nm y  $Z_{\text{ef}} = 1$ . Resultados para pulsos de duración ( $T_1^j$  y  $T_2^j$ ) infinita, 14 fs y 7 fs.

En la figura 6.3 se muestran los resultados para la modulación *sideband*, en función

de la energía del fotoelectrón, correspondiente a diferentes duraciones de los pulsos. Nuevamente, estos resultados se obtienen al aplicar la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo, detallada en la sección anterior, considerando un campo láser IR de 785 nm y una carga del estado final coulombiano  $Z_{\text{ef}} = 1$ . Para el orbital 1s no se observan prácticamente diferencias con la duración de los pulsos. Esto se debe al dominio de contribuciones suaves continuo-continuo libres de resonancias para las frecuencias de los láseres consideradas que no permiten acoplar en forma eficiente con los estados ligados. Por el contrario, para el orbital 2p se encuentra una leve diferencia para la duración de 7 fs a energías intermedias y altas. En este caso, la duración de los pulsos juega un rol debido a que como ya mencionamos, para las energías del láser IR consideradas, existen contribuciones cuasi-resonante causadas por transiciones entre los estados ligados 2l-3l. El pulso de menor duración tiene un mayor ancho espectral contribuyendo con frecuencias más cercanas a la necesaria para lograr una transición resonante, lo que se refleja en un achatamiento de la modulación *sideband* como vamos a analizar un poco más adelante cuando estudiemos la dependencia con la frecuencia IR.

Habiendo demostrado que en ausencia de resonancias con estados intermedios ligados la duración de los pulsos no juega un rol preponderante, en lo que resta del capítulo utilizaremos la ecuación (6.7) para evaluar el factor  $F_j^{(2)}$ . Más adelante veremos que el espectro del agua habilita a sacar conclusiones sobre la dinámica ultra-rápida generada por pulsos de femto- o atto-segundos, incluso cuando se considera el límite de pulsos con duración infinita.

Tomando en consideración los resultados anteriores, ahora procedemos a evaluar la precisión de varias aproximaciones utilizadas frecuentemente para estudiar procesos de fotoionización asistida por láser, en el contexto del esquema de control de la polarización. Nuevamente, dicho análisis se reduce a los estados iniciales 1s y 2p, considerando el límite de pulsos con duración infinita y un campo láser IR con una longitud de onda

fija en 785 nm. La característica distintiva de la mayor parte de los modelos (sino todos) empleados para estudiar estas reacciones, es que los mismos no tienen en cuenta la influencia de los estados intermedios ligados y solo consideran el camino de absorción XUV-IR. Esto es particularmente cierto para la SPA, donde además las transiciones continuo-continuo no tienen en cuenta el carácter coulombiano del proceso. Por esta razón, en la figura 6.4, además del cálculo completo (exacto), presentamos los resultados para la modulación *sideband* en función de la energía del fotoelectrón correspondientes a la omisión de los estados intermedios ligados (sin ligados) y al proceso de absorción XUV-IR (solo camino I en la figura 6.1). Asimismo, hemos incluido las predicciones obtenidas mediante la SPA, en dos versiones.

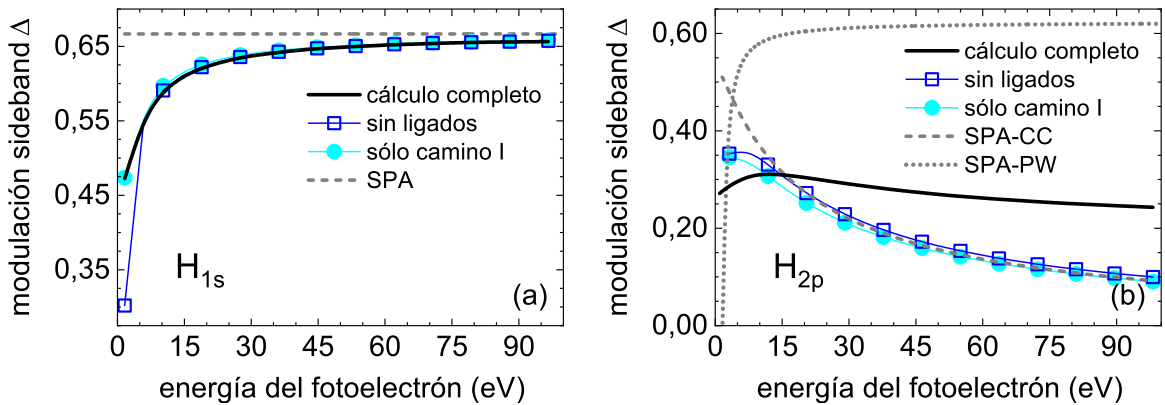


Figura 6.4: Modulación de la intensidad *sideband* para ionización por dos fotones de frecuencias diferentes en función de la energía del fotoelectrón para los orbitales de hidrógeno 1s (a) y 2p (b) para la SOTDPT con una longitud de onda IR de 785 nm y  $Z_{ef} = 1$ . Resultados para el cálculo completo, para el cálculo sin considerar las transiciones con los estados intermedios ligados, para el cálculo considerando solo el camino I (sin considerar el orden de absorción de fotones IR-XUV), y para cálculos SPA para funciones de onda del continuo tipo coulombiana (CC) u onda plana (PW).

Los resultados SPA los calculamos usando la expresión obtenida por Leitner *et al.* [Leitner et al., 2015],

$$\Delta = \frac{3\beta}{5 + 2\beta}, \quad (6.16)$$

donde el parámetro de asimetría  $\beta$  lo determinamos mediante la definición de Cooper-

Zare [Cooper y Zare, 1968a,b]. Según esta definición, para un dado estado inicial  $l$  ( $l \equiv s, p, d, f, \dots$ ), el parámetro de asimetría se calcula como

$$\beta = \frac{l(l-1)|T_{l-1}|^2 + (l+1)(l+2)|T_{l+1}|^2 - 6l(l+1)T_{l+1}T_{l-1}\cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}{(2l+1)(l|T_{l-1}|^2 + (l+1)|T_{l+1}|^2)}, \quad (6.17)$$

con  $L = l \pm 1$  y donde  $\delta_L$  y  $T_L$  son respectivamente la fase coulombiana de la onda parcial  $L$ -ésima y el elemento de matriz radial dipolar entre un estado inicial  $l$  y un estado del continuo  $L$ . Calculamos el parámetro  $\beta$  para estados del continuo representados por ondas planas o por funciones de onda del continuo coulombiano. Estas dos representaciones de los estados del continuo dan el mismo resultado SPA para el orbital 1s.

En la figura 6.4(a), se puede ver que para el orbital 1s la modulación crece monótonamente, alcanzando su límite asintótico de  $2/3$  [Boll et al., 2020]. En este límite, obtenido mediante la SPA [Maquet y Taïeb, 2007] para pulsos IR de baja intensidad, la relación entre las ondas parciales s y d de los estados finales del continuo es de uno a uno. Por el contrario, para energías bajas la modulación de la intensidad *sideband* es menor que el límite asintótico, indicando una emisión preferencial de electrones d. Además, se puede ver que la SPA sobrestima la modulación de la intensidad a bajas energías [Cionga et al., 1993].

La comparación de los resultados exactos con aquellos donde se omiten las contribuciones de los estados intermedios ligados (obtenidos sin considerar el término  $T_{L,j}^D$  en la ecuación (6.12)), demuestra que para el orbital 1s tales estados intermedios no contribuyen significativamente, salvo para energías cercanas al umbral de ionización. En cualquier caso, tal comportamiento se puede explicar analizando como afecta el factor  $1/(\varepsilon_i + \omega_1^j - \varepsilon_\nu)$  de la ecuación (6.7) a estas contribuciones en cada región de energía. Así, en la región de alta energía predominan las contribuciones de estados intermedios del continuo, asociados al orden de absorción XUV-IR (camino I), en tanto que para

energías menores a 5 eV se observa una contribución no despreciable de los estados intermedios ligados de Rydberg.

Por otra parte, los resultados que se obtienen al omitir el proceso de absorción IR-XUV (obtenidos al no considerar el segundo término en la ecuación (6.1) correspondiente al camino II de la figura 6.1) muestran que para el orbital 1s tal camino de la reacción es despreciable en todo el rango de energía analizado. Esto se puede entender recurriendo nuevamente al factor  $1/(\varepsilon_i + \omega_1^j - \varepsilon_\nu)$ , el cual explica que los fotones IR no permiten obtener acoplamientos sustanciales entre el estado 1s y cualquier otro orbital del hidrógeno. La combinación de aproximaciones sin ligados y considerando solo el camino XUV-IR produce resultados idénticos a los ya presentados para el caso sin ligados, por lo que no se incluyen en la figura.

Los resultados para el orbital 2p, en la figura 6.4(b), presentan marcadas diferencias respecto del 1s, lo que hace más interesante su análisis. En primer lugar, encontramos que alcanza el máximo control de la reacción a bajas energías y no converge al cálculo SPA. La SPA, para estados iniciales tipo p, da resultados diferentes cuando se calcula con el parámetro  $\beta$  obtenido para estados del continuo representados mediante ondas planas o mediante funciones de onda del continuo coulombiano. Los resultados para funciones de onda del continuo coulombiano reproducen cuantitativamente nuestras curvas con aproximaciones, excepto a energías cerca del umbral de ionización donde da valores sobrestimados, mientras que los resultados para ondas planas se comportan como el caso de orbitales tipo s fallando en todo el rango de energías. De hecho, es conocido que el cálculo del parámetro  $\beta$  con ondas planas como estados del continuo para estados iniciales p falla en el *gauge* longitud incluso a altas energías [Bethe y Salpeter, 1957].

Al igual que para el orbital 1s, los casos sin ligados y sólo camino I son casi idénticos entre sí en todo el rango de energías, pero ahora difieren del cálculo completo. Esta diferencia se debe a que para el camino de absorción IR-XUV, el conjunto de estados

intermedios ligados de Rydberg se sitúan lo suficientemente cerca de energías finales del fotoelectrón cuasi-resonantes como para ser amortiguados por el factor  $1/(\varepsilon_i + \omega_1^j - \varepsilon_\nu)$  de la ecuación (6.7). La frecuencia IR es cercana a la necesaria para producir una transición desde el orbital 2p a los estados intermedios ligados inmediatamente superiores. En consecuencia, la exclusión de los estados intermedios ligados y el camino II de absorción afecta profundamente los resultados, incluso a altas energías, ya que al quitar del cálculo alguna de estas dos componentes no se está considerando la contribución de estados resonantes. El caso en el que no se consideran ambos, los estados intermedios ligados y el camino II, lleva al mismo resultado y el análisis es análogo, por lo que al igual que para el orbital 1s, no se presenta en la figura.

Finalmente, atendiendo a las diferencias observadas entre la SPA y los cálculos aproximados, podemos concluir que las discrepancias que se observan a bajas energías entre el cálculo completo y la SPA provienen del carácter coulombiano de las transiciones continuo-contínuo y de la contribución de los estados intermedios ligados, tanto para el orbital 1s como para el 2p. En cuanto que para el orbital 2p, la diferencia se mantiene también a altas energías producto de la contribución de estados intermedios resonantes.

Para verificar la hipótesis planteada respecto de la contribución de transiciones resonantes, podemos omitir uno a uno estados intermedios ligados específicos en la sumatoria del elemento de matriz de transición y observar como esto modifica los resultados. Los mismos se presentan en las figuras 6.5(a) y 6.5(b) para los orbitales del hidrógeno 1s y 2p respectivamente, donde nuevamente consideramos el límite de pulsos infinitamente largos, un campo láser IR con una longitud de onda fija en 785 nm y una carga del estado final del continuo coulombiano  $Z_{ef} = 1$ . Siempre que hacemos referencia al cálculo completo, estamos considerando una suma sobre los estados intermedios ligados hasta estados con un número cuántico principal  $n = 350$ . Cuando hacemos referencia al cálculo sin estados intermedios ligados no estamos considerando la suma

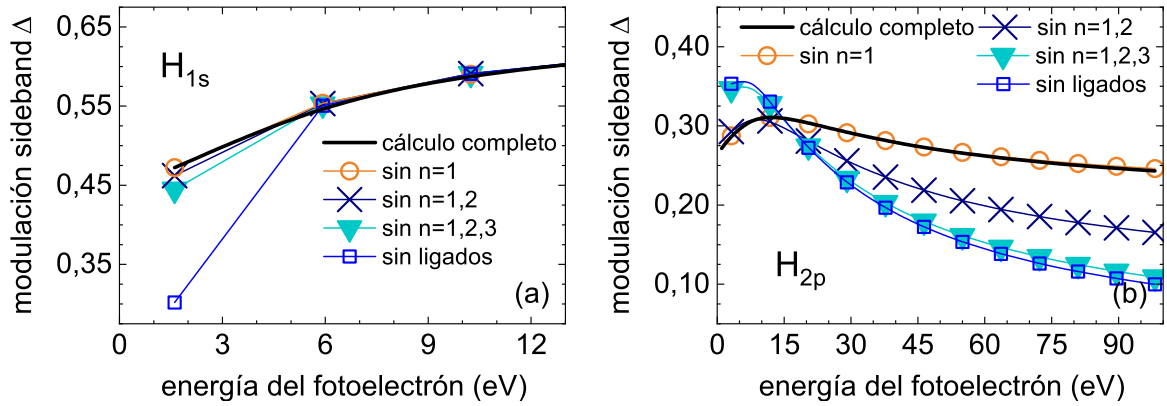


Figura 6.5: Modulación de la intensidad *sideband* para ionización por dos fotones de frecuencias diferentes en función de la energía del fotoelectrón para los orbitales de hidrógeno 1s (a) y 2p (b) para la SOTDPT con una longitud de onda IR de 785 nm y  $Z_{ef} = 1$ . Resultados para el cálculo completo, para el cálculo sin considerar las transiciones con los estados intermedios ligados con  $n = 1$ , con  $n = 1, 2$ , con  $n = 1, 2, 3$  y para el cálculo sin considerar las transiciones con ningún estado intermedio ligado.

de ninguno. En los casos intermedios que presentamos, tenemos las situaciones donde no se consideran en la suma los estados intermedios ligados con número cuántico principal  $n = 1$  (es decir, queda afuera el estado 1s), con  $n = 1$  y 2 (es decir, quedan afuera los estados 1s y 2s/p) y con  $n = 1, 2$  y 3 (es decir, quedan afuera los estados 1s, 2s/p y 3s/p/d). Se espera que los estados con números cuánticos principales más bajos sean los que más contribuyan en la suma por tener una mayor probabilidad de acoplar con el estado inicial para las frecuencias de los láseres dadas. En la figura 6.5(a) se puede ver que para el orbital 1s solo se encuentran diferencias para energías cerca del umbral de ionización. Si bien se cumple que los estados con números cuánticos principales más bajos son los que más afectan en el resultado, se necesitaría quitar aún más estados ligados intermedios para ver una diferencia significativa o valores intermedios entre el cálculo completo y el cálculo sin ligados. Esto indicaría que para el 1s no existe ninguna contribución cuasi-resonante con algún estado intermedio ligado. Por el contrario, en la figura 6.5(b) observamos que quitar de la suma los estados intermedios 2s/p y después también los 3s/p/d se lleva prácticamente la totalidad de la contribución al caso de no

considerar estados ligados en absoluto. Con esto se puede confirmar la existencia de una transición cuasi-resonante entre el estado inicial 2p y los estados intermedios 3s/d, para la frecuencia IR utilizada, que le confiere a la curva para el cálculo completo ese comportamiento casi constante.

También investigamos como el esquema de control de la polarización varía para diferentes láseres asistentes IR. En las figuras 6.6(a) y 6.6(b) mostramos la variación de la modulación de la intensidad *sideband* con la energía del fotoelectrón, para los orbitales del hidrógeno 1s y 2p respectivamente, para diferentes longitudes de onda IR en el límite de pulsos infinitamente largos y con una carga del estado final del continuo coulombiano  $Z_{ef} = 1$ . A partir de esto, estudiamos la convergencia de nuestros

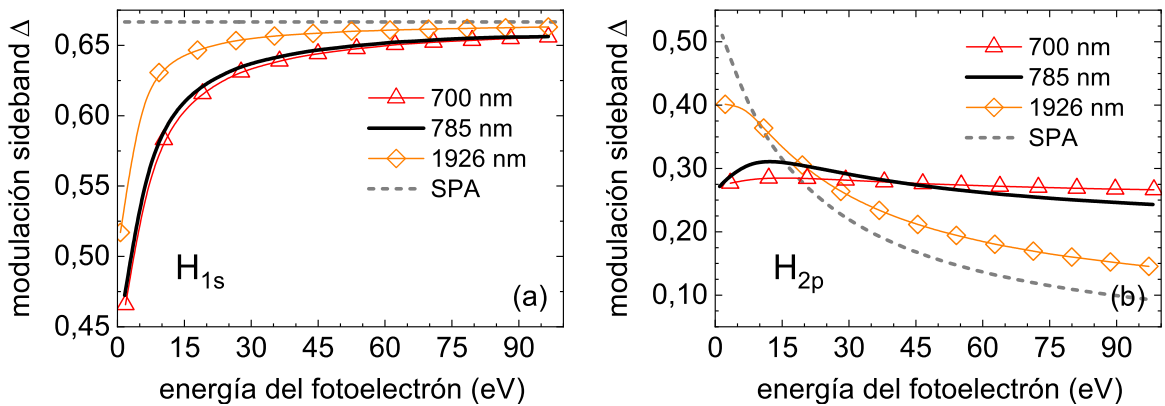


Figura 6.6: Modulación de la intensidad *sideband* para ionización por dos fotones de frecuencias diferentes en función de la energía del fotoelectrón para los orbitales de hidrógeno 1s (a) y 2p (b) para la SOTDPT con  $Z_{ef} = 1$ . Resultados para una longitud de onda IR de 700 nm, 785 nm y 1926 nm y cálculos SPA para funciones de onda del continuo tipo coulombiana.

cálculos de modulación *sideband* a los resultados SPA al variar la longitud de onda IR de menos a más. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que el límite *soft-photon* asume que la energía del fotón IR es considerablemente menor que la energía cinética de los fotoelectrones observados y además es pequeña comparada con la energía del fotón XUV ionizante. Se puede ver que la convergencia para el orbital 1s es monótona mientras que para el orbital 2p el comportamiento es diferente. En particular, cuando

el láser asistente IR tiene una longitud de onda de 700 nm obtenemos un resultado casi constante para la modulación de la intensidad. Esta falta de variación se debe al dominio de la contribución resonante 2p-3s/3d, que predomina para esta longitud de onda del láser en el orden de absorción de fotones IR-XUV. Este efecto de resonancia se podría encontrar para diferentes estados iniciales si elegimos las frecuencias de los láseres adecuadamente. De esta forma, nuestros cálculos demuestran la existencia de condiciones dónde las contribuciones de las distintas ondas parciales en el continuo se mantienen prácticamente inalteradas para un amplio rango de energías. Esto puede ser de interés para el control de la dinámica electrónica en condiciones donde la frecuencia de la radiación XUV no puede ser controlada en forma precisa.

Seguidamente, exploramos la modulación *sideband* que se encuentra para orbitales hidrogénicos 1s y 2p para diferentes cargas de los estados ligados iniciales  $Z_b$ . Hasta ahora estudiamos el esquema de control de la polarización para orbitales de hidrógeno como estados iniciales, es decir, para estados ligados con carga siempre igual a uno. En las figuras 6.7(a) y 6.7(b) mostramos nuestros resultados para la variación de la

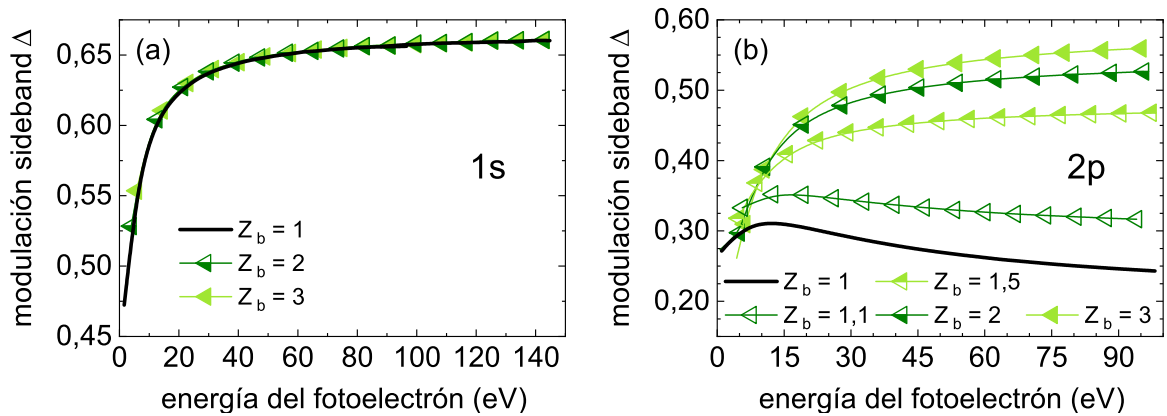


Figura 6.7: Modulación de la intensidad *sideband* para ionización por dos fotones de frecuencias diferentes en función de la energía del fotoelectrón para los orbitales hidrogénicos 1s (a) y 2p (b) para la SOTDPT con una longitud de onda IR de 785 nm y  $Z_{ef} = 1$ . Resultados para diferentes cargas efectivas de los estados ligados  $Z_b$  variando de 1 a 3.

modulación de la intensidad *sideband* con la energía del fotoelectrón, para orbitales

hidrogénicos 1s y 2p respectivamente, para diferentes cargas del estado ligado en el límite de pulsos infinitamente largos, para una longitud de onda del campo láser IR de 785 nm y una carga del estado final del continuo coulombiano asintótica  $Z_{\text{ef}} = 1$ . Para esto, variamos progresivamente las cargas de los estados ligados  $Z_b$  de 1 a 3. En la figura 6.7(a), presentamos menos cargas para el orbital hidrogénico 1s para evitar un solapamiento excesivo de las curvas. En este caso, obtenemos el mismo comportamiento para las diferentes cargas pero con un corrimiento en energía del estado inicial. Por el contrario, en la figura 6.7(b) se puede ver que a medida que aumentamos la carga de los estados ligados, los resultados para orbitales hidrogénicos 2p presentan un comportamiento más similar al de un orbital tipo s. Esto se puede entender teniendo en cuenta que para valores mayores de la carga de los estados ligados, la energía de los orbitales hidrogénicos 2p se acerca a valores correspondientes a orbitales s. Pudimos descartar que no haya otras contribuciones al calcular los parámetros de asimetría  $\beta$  para los diferentes valores de carga de los estados ligados 2p y obtener una variación suave de los mismos acompañando el comportamiento de las modulaciones *sideband*. Además, el resultado casi constante para  $Z_b = 1$  se pierde a medida que nos alejamos de la resonancia al variar la carga del estado inicial, para los parámetros del láser dados. Estos orbitales hidrogénicos 2p, así como los orbitales hidrogénicos en general, con cargas diferentes a la unidad, son ampliamente utilizados en conjuntos de bases para representar estados moleculares. A partir de esto, es importante considerar las cargas de los estados ligados iniciales así como también las correctas condiciones asintóticas cuando se analiza el comportamiento de la modulación de la intensidad dado que empleamos bases de orbitales hidrogénicos 2p para describir el estado molecular del agua de nuestro interés.

### 6.3.2. Ionización de moléculas de agua

En las observaciones anteriores para átomos encontramos diferencias significativas entre las aproximaciones consideradas para los orbitales 1s cerca del umbral de ionización y para los orbitales 2p en todo el rango de energía. Además, hemos estudiado la importancia de las cargas de los estados ligados y las condiciones asintóticas consideradas. Hemos observado que los resultados para orbitales 2p con cargas de los estados ligados mayores que  $Z_b = 1,5$  y cargas del estado final del continuo coulombiano igual a uno se comportan como para orbitales tipo s. Estas conclusiones nos permiten entender mejor un problema más complejo como es la ionización de una molécula. En particular, empleamos bases conformadas por orbitales hidrogénicos 2p con cargas ligadas diferentes de la unidad (y mayores que  $Z_b = 1,5$ ) para representar los estados moleculares.

Volvemos a aplicar el mismo esquema XUV-IR ahora en agua y obtenemos resultados para moléculas orientadas aleatoriamente. Para la descripción teórica, continuamos con el formalismo de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo. Para representar el orbital  $1b_1$  de la molécula de agua utilizamos las bases I y II, descritas en la sección 3.2.3. Ambas emplean una combinación lineal de orbitales atómicos centrados en el átomo de oxígeno, donde los exponentes  $\xi$ , hacen las veces de carga  $Z_b$ . Dichas bases las mostramos de forma resumida en la tabla 6.1. Mientras que la primera es una base mínima, es decir, describe el orbital  $1b_1$  mediante un único elemento de la base, la segunda utiliza dos orbitales hidrogénicos 2p.

Tabla 6.1: Extracto de las tablas 3.5 y 3.6 correspondientes a las bases I y II para el orbital  $1b_1$ . Las energías de los orbitales  $E_b$  se encuentran en unidades atómicas.

	Elementos (N)	Función ( $f_\mu$ )	Exponente ( $\xi$ )	Coficiente ( $c_\mu$ )	Energía ( $E_b$ )
Base I	1	2p	2,21	1,000000	-0,4026
Base II	2	2p	1,56	0,753116	-0,5077
		2p	3,60	0,329345	

Con el fin de verificar la fiabilidad y precisión de nuestra representación del estado  $1b_1$  del agua y del estado del continuo, primero comparamos el parámetro de asimetría  $\beta$  resultante con experimentos y otros resultados teóricos. Obtenemos nuestras predicciones mediante la definición de Cooper-Zare [Cooper y Zare, 1968a,b] (ecuación (6.17)) y las mostramos en la figura 6.8(a). Graficamos el parámetro  $\beta$  en función de la energía del fotoelectrón para las dos bases con la carga del estado del continuo coulombiano igual a uno ( $Z_{\text{ef}} = 1$ ) y contrastamos nuestros cálculos con resultados más elaborados [Stener et al., 2002] y experimentos [Banna et al., 1986; Truesdale et al., 1982]. Estos resultados teóricos y experimentales son los mismos con los que comparamos nuestros resultados del capítulo 4. De la observación de la figura, se puede concluir que los resultados para la base I en general acuerdan bien con los experimentos y predicciones teóricas de [Stener et al., 2002]. Alcanzamos, con un enfoque más simple, resultados similares a los cálculos obtenidos con la teoría de la funcional densidad dependiente del tiempo (TD-DFT, *Time Dependent Density Funtional Theory*) [Stener et al., 2002]. Además, incluimos el valor del parámetro  $\beta$  tomado de la literatura por Leitner *et al.* [Leitner et al., 2015] para emplear en sus cálculos SPA de intensidades *sideband*. Alrededor de esta energía de fotoelectrón, nuestros resultados presentan un buen acuerdo cuantitativo con los datos experimentales.

Habiendo demostrado que las representaciones elegidas para el estado  $1b_1$  de la molécula de agua permiten obtener resultados satisfactorios para el proceso de ionización mediante un único fotón, ahora podemos avanzar hacia nuestro objetivo. En la figura 6.8(b) presentamos los resultados para la modulación de la intensidad *sideband* obtenida mediante la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo correspondiente a una longitud de onda IR de 785 nm, junto con los resultados SPA calculados mediante la ecuación (6.16). Mostramos predicciones para las dos bases y para cargas del estado final del continuo coulombiano igual a la unidad ( $Z_{\text{ef}} = 1$ ). Suponiendo que la reacción ocurre en un lapso mucho menor que los tiempos

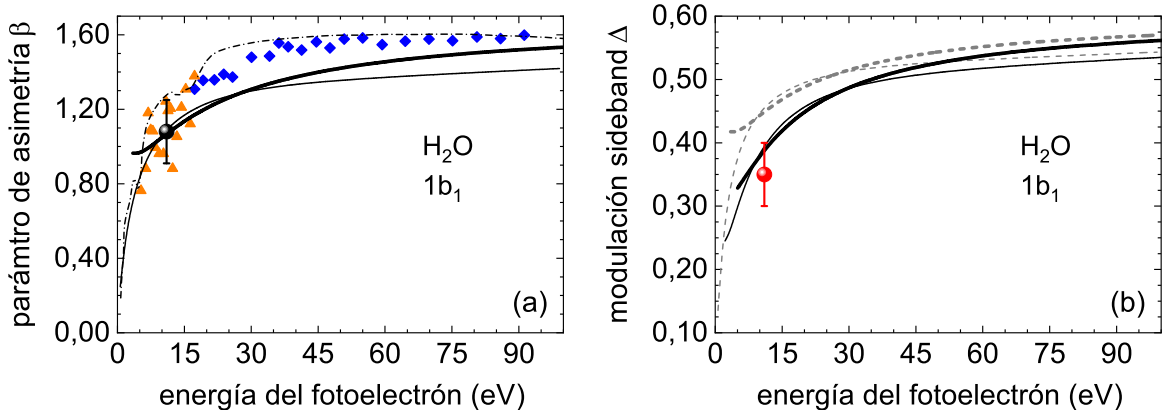


Figura 6.8: (a) Parámetro  $\beta$  en función de la energía del fotoelectrón para el orbital  $1b_1$  de la molécula de agua con  $Z_{\text{ef}} = 1$ . Nuestros resultados para la base I (—) y la base II (—). Resultados para TD-DFT de [Stener et al., 2002] (- · -). Parámetro  $\beta$  usado por [Leitner et al., 2015] (●). Experimentos de [Truesdale et al., 1982] (▲) y de [Banna et al., 1986] (◆). (b) Modulación de la intensidad *sideband* para ionización por dos fotones de frecuencias diferentes en función de la energía del fotoelectrón para el orbital  $1b_1$  del agua para la SOTDPT con una longitud de onda IR de 785 nm y  $Z_{\text{ef}} = 1$ . Nuestros resultados usando la base I (—) y la base II (—). Resultados SPA con el parámetro  $\beta$  calculado para la base I (- - -) y para la base II (- · -). Valor experimental de la modulación obtenido por [Leitner et al., 2015] (●).

típicos vibracionales, rotacionales y de relajación de la molécula (tiempos típicos de la reacción del orden de  $5 \times 10^{-17}$  -  $3 \times 10^{-16}$  s frente a tiempos típicos de vibración del orden de  $9 \times 10^{-15}$  -  $5 \times 10^{-14}$  s), consideramos que la fotoionización se produce para una orientación fija en el espacio. Esta aproximación de núcleo fijo es razonable si uno no está interesado en un análisis vibracional del ion molecular residual. Luego, a fin de comparar con los experimentos disponibles, promediamos sobre todas las orientaciones posibles para obtener resultados para moléculas orientadas aleatoriamente. Aunque no los mostramos aquí, cabe aclarar que los resultados para la simulación completa son virtualmente idénticos a los obtenidos sin los estados intermedios ligados y a los que solo consideran el orden de absorción XUV-IR (camino I). Esto se puede entender al tener en cuenta que el conjunto de estados intermedios ligados excitados se sitúa lejos de las energías finales del fotoelectrón para las frecuencias láser involucradas, además de que dichas frecuencias no permiten tener un acoplamiento (cuasi) resonante con

esos estados y así las contribuciones mencionadas no necesitan ser consideradas. Igualmente, los resultados para ambas bases tienen el comportamiento que se obtiene para orbitales tipo  $s$  como el encontrado en la figura 6.7(b) para orbitales hidrogénicos  $2p$  con cargas diferentes de la unidad. En estos casos, la modulación crece monótonamente, proporcionando un máximo control de la reacción a altas energías. En la figura 6.8(b), también mostramos el valor experimental de la modulación *sideband* obtenido por Leitner *et al.* [Leitner et al., 2015] a una energía de fotón de 23,7 eV. Este valor de energía corresponde a un fotón incidente XUV asociado a la línea *sideband* 16. De la figura, se puede ver que nuestros cálculos para las dos bases reproducen el experimentos dentro de su incerteza. Esto es lo que esperábamos al estar nuestros resultados para el parámetro  $\beta$  en buen acuerdo con los datos experimentales cerca de este valor de energía. Por el contrario, la SPA para las dos bases, sobrestima los experimentos y la presente simulación, especialmente a energías cerca del umbral de ionización.

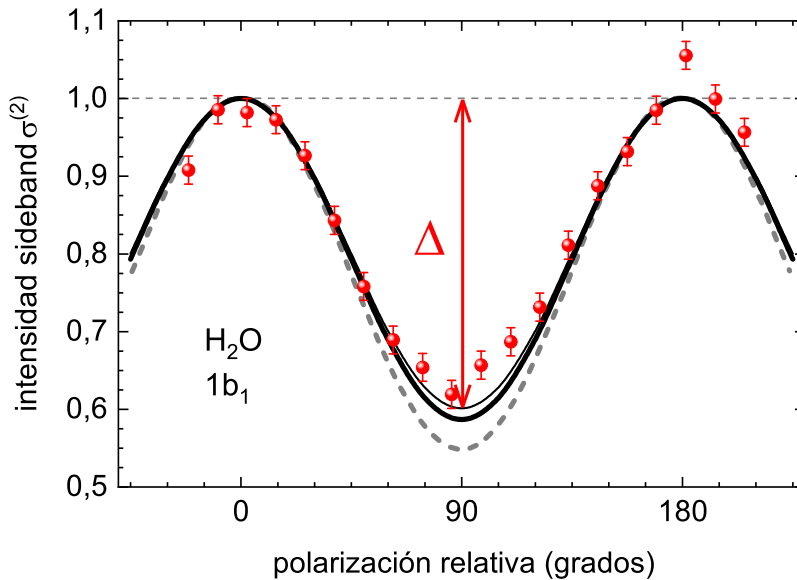


Figura 6.9: Intensidad *sideband* en función del ángulo de polarización relativa para el orbital  $1b_1$  del agua para la SOTDPT para una energía de fotón de 23,7 eV, con una longitud de onda IR de 785 nm y  $Z_{ef} = 1$ . Nuestros resultados usando la base I (—) y la base II (—). Cálculos SPA de [Leitner et al., 2015] (---). Valores experimentales obtenidos por [Leitner et al., 2015] (●).

Finalmente, en la figura 6.9, mostramos nuestros resultados para la intensidad *si-*

*deband* (sección eficaz normalizada de la ecuación (6.14)) en función del ángulo de polarización relativa XUV-IR  $\theta$  para el orbital  $1b_1$  del agua. Presentamos los cálculos para la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo para las dos bases a un energía de fotón de 23,7 eV, una longitud de onda IR de 785 nm y para  $Z_{\text{ef}} = 1$ . Nuevamente, la simulación completa es prácticamente idéntica a las obtenidas sin los estados intermedios ligados y considerando solo el camino I. Comparamos nuestras predicciones con resultados teóricos y experimentales de Leitner *et al.* [Leitner et al., 2015]. En correspondencia con la figura 6.8(b), nuestros resultados acuerdan mejor con los datos experimentales que el modelo SPA usado por Leitner. Esta discrepancia se podría explicar considerando que nuestro modelo tiene en cuenta la naturaleza coulombiana del proceso de dispersión en las transiciones continuo-continuo. Además, se puede observar una leve mejoría en los resultados al pasar de la base I a la II. En esta última, se pasa de tener un único orbital 2p con exponente 2,21 a tener dos orbitales 2p con exponentes 1,56 y 3,60. Al igual que como se analizó en el capítulo 4 para el estudio de las diferentes bases, en general, incorporar orbitales con exponentes mayores introduce correcciones en la descripción cerca de los núcleos, lo cual es relevante para todas las energías, mientras que la adición de orbitales con exponentes menores, que tienen una extensión espacial más amplia, es importante a bajas energías. Es esperable que los resultados sigan mejorando para las bases III y IV, al añadir estas otros tipos de orbitales que en su conjunto proporcionan una descripción más adecuada de los estados moleculares, sin embargo, como vimos en el capítulo 4 el cambio más sustancial en los resultados se produce al pasar de la base I a la II. De forma general, la intensidad *sideband* exhibe un comportamiento oscilatorio con el ángulo de polarización relativo. Tiene un máximo cuando los vectores polarización XUV e IR son paralelos y un mínimo cuando las polarizaciones son perpendiculares. Este comportamiento oscilatorio podría permitir controlar la reacción mediante la manipulación del ángulo de polarización relativa. Se podría acentuar o disminuir la emisión electrónica mediante

el control de las polarizaciones de los pulsos involucrados a la vez que se modifican las contribuciones relativas de las ondas parciales en el estado final.

## 6.4. Conclusiones

Hemos estudiado la influencia de distintas aproximaciones en un esquema de control de la polarización para la ionización mediante dos fotones de frecuencias diferentes en el marco de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo. Hemos encontrado que para orbitales de hidrógeno tipo p, d y f el máximo control de la reacción se alcanza para bajas energías, un comportamiento opuesto al de los orbitales de hidrógeno tipo s. Hemos verificado que la fotoionización mediante fotones por arriba del umbral de ionización es prácticamente independiente de la duración de los pulsos. Hemos observado diferencias significativas entre las aproximaciones consideradas para el orbital de hidrógeno 1s a energías cinéticas bajas y para el orbital de hidrógeno 2p en todo el rango de energías. Estas diferencias pudimos explicarlas por contribuciones de procesos resonantes para el orbital de hidrógeno 2p que afectan sensiblemente los resultados. Además, hemos visto que nuestros resultados para el orbital 1s convergen a la SPA a altas energías mientras que nuestros resultados para el orbital 2p no convergen a la SPA en general. Dicha convergencia depende de la longitud de onda considerada para el láser IR. Este análisis para las diferentes aproximaciones fue posible gracias a la estructura del elemento de matriz para la amplitud de transición de las ecuaciones (6.1) y (6.12). Nos permitió controlar los procesos físicos considerados en la reacción llevando a una interpretación más directa de los resultados. En general, una interpretación así no es accesible con cálculos puramente numéricos. Luego, hemos mostrado la importancia de las cargas de los estados ligados junto con las condiciones asintóticas al verificar que los resultados para los orbitales hidrogénicos 2p con cargas mayores que la unidad y cargas del estado final del continuo coulombiano igual a uno, se com-

portan como los correspondientes a orbitales tipo s. Estos hallazgos fueron esenciales para entender nuestros resultados para agua ya que describimos los estados moleculares de interés con bases conformadas por estos tipos de orbitales 2p. Finalmente, hemos puesto en evidencia que algunas discrepancias entre experimentos para moléculas de agua y resultados teóricos recientes obtenidos mediante la SPA, se pueden disminuir considerablemente con nuestra descripción. Esto se podría explicar considerando que nuestro modelo tiene en cuenta la naturaleza coulombiana en el proceso de dispersión para las transiciones continuo-continuo.

---

# Capítulo 7

## Reacciones con la molécula de adenina

En este capítulo presentamos algunas predicciones para un blanco molecular de interés biológico más complejo que el agua como es el caso de la adenina, con el objetivo de mostrar las potencialidades de los modelos desarrollados para describir las reacciones asistidas por láser.

### 7.1. Introducción

Hasta aquí hemos estudiado diferentes reacciones de fotoionización de la molécula de agua, constituyendo la misma el objeto de estudio principal de esta tesis. Los análisis y conclusiones que fuimos desarrollando para esta, nos permiten abordar un problema más complicado como es la investigación de diferentes reacciones de fotoionización asistida para la molécula de adenina, base nitrogenada constituyente del ADN. Este estudio es un paso clave para alcanzar una descripción más realista de la irradiación del tejido biológico a nivel del ADN, ya que se conoce que el daño por deposición de energía resulta más severo cuando se actúa a este nivel, es decir a escalas del nanómetro

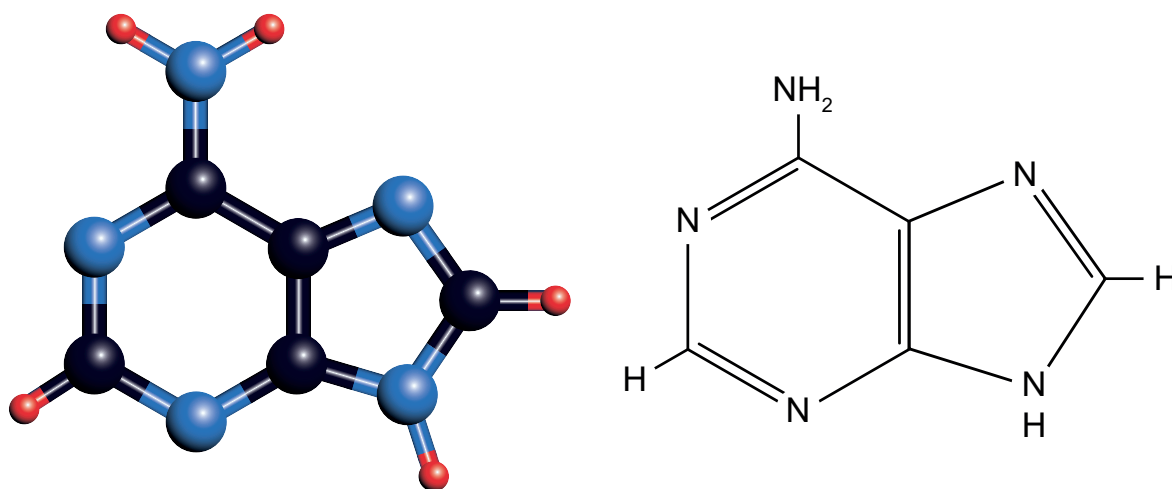


Figura 7.1: Representación de la geometría de equilibrio de la molécula de adenina. En gris los átomos de carbono, en celeste los átomos de nitrógeno y en rojo los átomos de hidrógeno.

[Golubev y Kuleff, 2015; Kato et al., 2004; Krausz y Ivanov, 2009]. Además, resulta particularmente interesante la interacción de dicha molécula con attopulsos o trenes de attopulsos al desconocerse casi por completo que efectos podrían causar los mismos sobre la materia biológica.

La molécula de adenina ( $C_5H_5N_5$ , figura 7.1) es una de las cuatro bases nitrogenadas junto a la citosina, timina y guanina que componen al ácido desoxirribonucleico, ADN, de doble hélice. Estas bases son las que proporcionan el código genético para la información celular. Una quinta base nitrogenada, el uracilo, se encuentra en el ácido ribonucleico, ARN, de hélice simple en reemplazo de la timina.

La irradiación de la materia biológica produce especies secundarias a lo largo de la trayectoria de la radiación que pueden reaccionar aún más dentro de las células irradiadas para provocar lesiones críticas en el ARN o el ADN. Se pueden producir daños en las bases nitrogenadas o roturas simples/dobles de las hélices que pueden a su vez inducir efectos por radiación como imposibilitar la división celular, generar aberraciones en los cromosomas, mutaciones e incluso la muerte celular. De hecho, las lesiones del ADN se consideran hoy en día de primordial importancia para describir

la supervivencia celular tras la irradiación. Bajo estas condiciones, resultan esenciales modelos teóricos elaborados así como también datos experimentales en irradiación a nivel del ADN, especialmente para ir más allá de la aproximación que consiste en describir a la materia biológica mediante agua.

El estudio del espectro de fotoelectrones de la molécula de adenina resulta complicado y ambiguo porque en muchos casos se combina la ionización de más de un orbital formando una sola banda [Lin et al., 1980; Urano et al., 1989]. En consecuencia, el progreso experimental se ha visto obstaculizado debido a este solapamiento de las contribuciones de orbitales con energías de ligadura similares. Sin embargo, trabajos experimentales demostraron que el comportamiento del parámetro de asimetría asociado a orbitales  $\pi$  difiere del parámetro de asimetría asociado a orbitales  $\sigma$  [Holland et al., 2001; Piancastelli et al., 1983]. Estas diferencias proveen un método experimental para distinguir entre tipos de orbitales y resultan particularmente útiles en regiones de energía que contienen bandas de fotoelectrones solapadas. Más recientemente, se combinó esta técnica con predicciones teóricas de energías de ligadura e intensidades para interpretar el espectro de fotoelectrones [Trofimov et al., 2005]. De esta forma, obtuvieron valores experimentales para el parámetro de asimetría  $\beta$  para diferentes orbitales de la molécula de adenina a una energía de fotón incidente de 40 eV.

En este capítulo estudiamos para la molécula de adenina reacciones de fotoionización simple asistidas dentro del esquema RABBITT como las analizadas en el capítulo 5. Para ello, obtenemos las distribuciones angulares para líneas *sideband* y *dressed harmonic* calculando el elemento de matriz de transición monocromático mediante los parámetros de asimetría  $\beta$  experimentales medidos por Trofimov *et al.* [Trofimov et al., 2005]. Luego, estudiamos para la molécula de adenina reacciones de fotoionización simple por dos fotones mediante la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo, SOTDPT, como la desarrollada en el capítulo 6. Para describir los estados iniciales ligados de la molécula utilizamos la aproximación CNDO presentada en la

sección 3.2.1. En la tabla 7.1 se encuentran los valores del parámetro de asimetría  $\beta$  así como también los porcentajes atómicos de la aproximación CNDO, para los cuatro orbitales moleculares más externos de la adenina (MO por *Molecular Orbital* siendo MO1 el más externo u HOMO).

Tabla 7.1: Porcentajes atómicos  $a_i^j$  (normalizados a la unidad) y potenciales de ionización ( $I_p$ ) de los cuatro orbitales más externos de la molécula de adenina obtenidos a través del método CNDO [Galassi et al., 2012]. \*Los parámetros de asimetría  $\beta$  fueron medidos a una energía de fotón de 40 eV con una incerteza de  $\sim 0,2$  [Trofimov et al., 2005].

Orbital Molecular (MO)	Porcentajes $a_i^j$			Potenciales de ionización (eV)	Parámetro de asimetría $\beta^*$
	Carbono 2p	Nitrógeno 2s	Nitrógeno 2p		
1	0,51	-	0,49	8,44	1,61
2	0,40	-	0,59	9,98	0,77
3	0,15	0,05	0,77	10,55	0,95
4	0,18	-	0,82	11,39	0,85

Tabla 7.2: Base de Clementi y Roetti para el estado fundamental de los átomos de carbono y nitrógeno [Clementi y Roetti, 1974]. Las energías de los orbitales  $E_b$  están en unidades atómicas.

Carbono				Nitrógeno							
$n$	$l$	$\xi$	2p	$n$	$l$	$\xi$	2s	$n$	$l$	$\xi$	2p
2	1	0,98073	0,28241	1	0	6,45739	-0,21677	2	1	1,16068	0,26639
2	1	1,44361	0,54697	1	0	11,17200	-0,00846	2	1	1,70472	0,52319
2	1	2,60051	0,23195	2	0	1,36405	0,17991	2	1	3,03935	0,27353
2	1	6,51003	0,01025	2	0	1,89734	0,67416	2	1	7,17482	0,01292
				2	0	3,25291	0,31297				
				2	0	5,08238	-0,14497				
$E_b$			-0,43335				-0,94531				-0,56758

Los porcentajes atómicos de los orbitales moleculares de la adenina, en el marco de la aproximación CNDO, se obtuvieron mediante un análisis de población de Mulliken estándar [Galassi et al., 2012]. Asimismo, los orbitales atómicos individuales del carbono

y del nitrógeno involucrados en la aproximación CNDO para describir los orbitales moleculares de la adenina, los calculamos en una base de STO obtenida mediante el método RHF [Clementi y Roetti, 1974]. Los STO que componen los elementos de la base empleada están dados por la ecuación (3.1). En la tabla 7.2 presentamos los números cuánticos, los exponentes  $\xi$  y los coeficientes para los orbitales del átomo de carbono y del átomo de nitrógeno, junto con las energías de ligadura obtenidas  $E_b$ .

## 7.2. Fotoionización simple asistida, esquema RABBITT

En esta sección estudiamos la dependencia de las distribuciones angulares con el desfase entre el tren de attopulsos y el láser NIR en la fotoionización asistida de moléculas de adenina orientadas aleatoriamente. Para ello, vamos a explotar la simplicidad del modelo presentado en la sección 5.3 que permite obtener en forma casi inmediata, siempre que se pueda acceder a los parámetros de asimetría  $\beta$ , las distribuciones angulares correspondientes a esquemas tipo RABBITT para moléculas más complejas. Si los parámetros  $\beta$  se encuentran disponibles, por medio de valores experimentales o mediante cálculos teóricos, nuestro modelo describe las reacciones asistidas por láseres con una precisión comparable a cálculos más elaborados, como es la resolución de la TDSE para átomos de hidrógeno y helio [Boll, 2021]. De esta forma, nos encontramos ante un adecuado punto de partida para contrastar o interpretar valores experimentales, teniendo en cuenta que no se halla en la literatura técnicas más elaboradas asequibles que proporcionen resultados para procesos multifotónicos y que además puedan tratar blancos de la complejidad de la molécula de adenina.

Analizamos distribuciones angulares para fotoemisión desde los cuatro orbitales más externos de la molécula de adenina para las líneas *dressed harmonic*  $q = 25$  (DH25) y *sideband*  $q = 26$  (SB26) para diferentes desfases  $\phi_L$  entre el tren de attopulsos de

armónicos impares y el campo láser asistente. Las distribuciones angulares para las líneas *dressed harmonic* y *sideband* las obtenemos mediante las ecuaciones (5.30) y (5.29) respectivamente [Boll y Fojón, 2016], empleando la ecuación (5.35) para calcular las secciones eficaces monocromáticas con los valores experimentales de  $\beta$  de la tabla 7.1 [Trofimov et al., 2005]. Comparamos nuestros resultados para el HOMO de la adenina con el HOMO del agua. Consideramos el tren de attopulsos y el láser NIR linealmente polarizados y en el caso de las líneas *dressed harmonic* las distribuciones angulares están normalizadas a 90 grados.

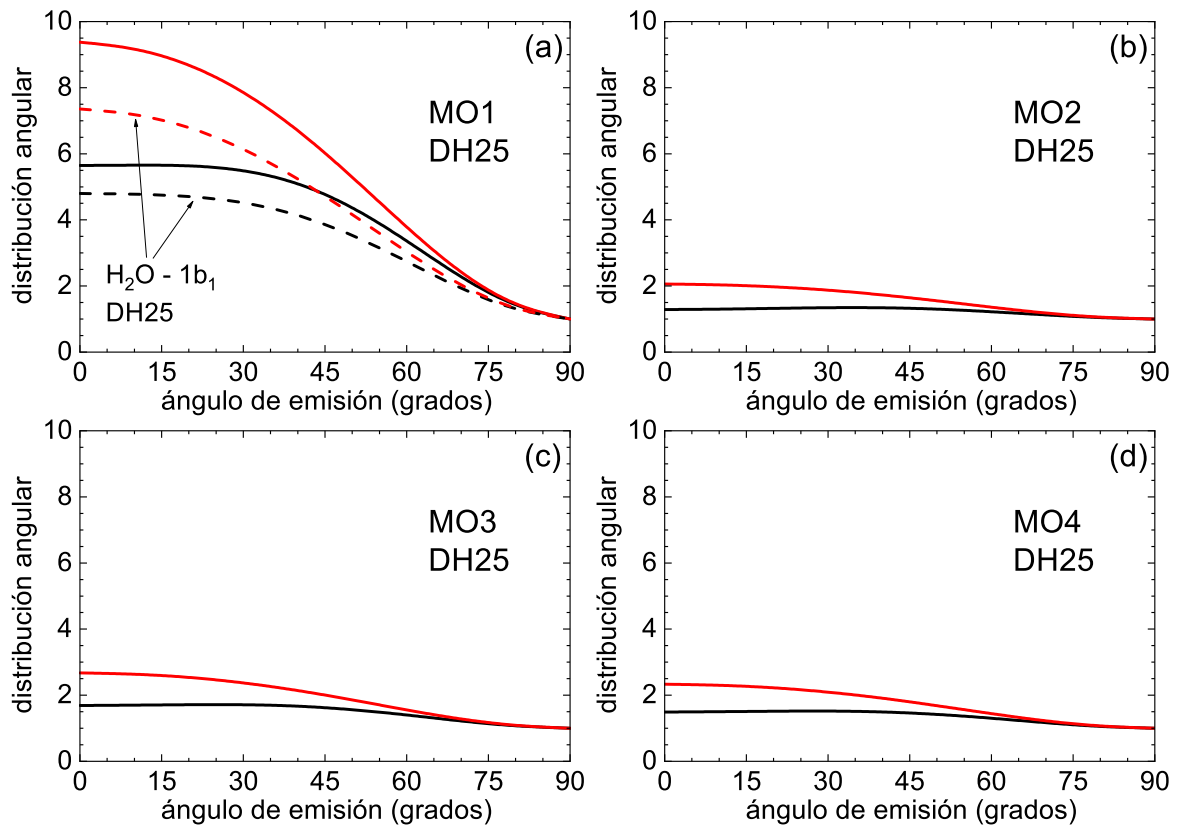


Figura 7.2: Distribuciones angulares normalizadas para fotoionización mediante un tren de attopulsos asistida por un láser NIR desde los orbitales MO1, MO2, MO3 y MO4 de la adenina en función del ángulo de emisión para la fotolínea DH25 para los desfases  $\phi_L = 0, 188\pi$  (—) y  $\phi_L = 0, 688\pi$  (—). Resultados para el orbital 1b<sub>1</sub> del agua para los desfases  $\phi_L = 0, 188\pi$  (- -) y  $\phi_L = 0, 688\pi$  (- -).

En las figuras 7.2 y 7.3, presentamos distribuciones angulares en unidades arbitrarias correspondientes a un esquema tipo RABBITT, en función del ángulo de emisión

$\theta$ , para las líneas DH25 y SB26 de los orbitales MO1, MO2, MO3 y MO4 de la adenina para dos diferentes desfasajes. Las líneas *dressed harmonic* y *sideband*, para una dada intensidad y frecuencia del láser NIR ( $I_L = 0,77 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> y  $\omega_0 = 0,05685$  a.u.), las elegimos de acuerdo a una energía de fotón de 40 eV que es para la cuál se disponen los valores del parámetro de asimetría  $\beta$  [Trofimov et al., 2005] (tabla 7.1). De forma similar a los resultados obtenidos en la sección 5.3.1, en las figuras 7.2 y 7.3 observamos que las distribuciones angulares presentan una dependencia con el desfasaje, especialmente para ángulos de emisión pequeños. Sin embargo, la dependencia es más notoria para las líneas *dressed harmonic* que para las líneas *sideband*, teniendo en cuenta las escalas empleadas en cada caso. Esto se encuentra en acuerdo con mediciones que registraron la variación de distribuciones angulares de fotoelectrones con el desfasaje entre el tren de attopulsos y el láser NIR [Guyétand et al., 2008, 2005; Picard et al., 2014; Remetter et al., 2006; Varjú et al., 2006; Weber et al., 2015]. Para intensidades intermedias del láser asistente, es esperable que las líneas *dressed harmonic* estén pobladas por estados degenerados en energía correspondientes a diferentes caminos cuánticos y que las líneas *sideband* contengan aún más contribuciones asociadas a transiciones adicionales a las ya presentes para intensidades menores. En este caso, la forma general de las distribuciones angulares en las líneas *dressed harmonic* cambia significativamente para distintos desfasajes, a diferencia de las líneas *sideband* que, después de la normalización, son casi insensibles a un cambio del desfasaje [Picard et al., 2014].

En las figuras 7.2(a) y 7.3(a) encontramos que nuestras predicciones para el orbital  $1b_1$  de la molécula de agua presentan un comportamiento cualitativo similar al del orbital MO1 de la adenina. Los resultados para agua los calculamos con un parámetro de asimetría  $\beta = 1,5$  obtenido para una energía de fotón de 40 eV por Cacelli *et al.* [Cacelli et al., 1986]. Este comportamiento puede atribuirse a la similitud de los parámetros de asimetría  $\beta$  de los dos orbitales, los HOMO  $1b_1$  del agua y MO1 de la adenina. Por el contrario, el comportamiento del orbital  $1b_1$  del agua difiere del comportamiento del

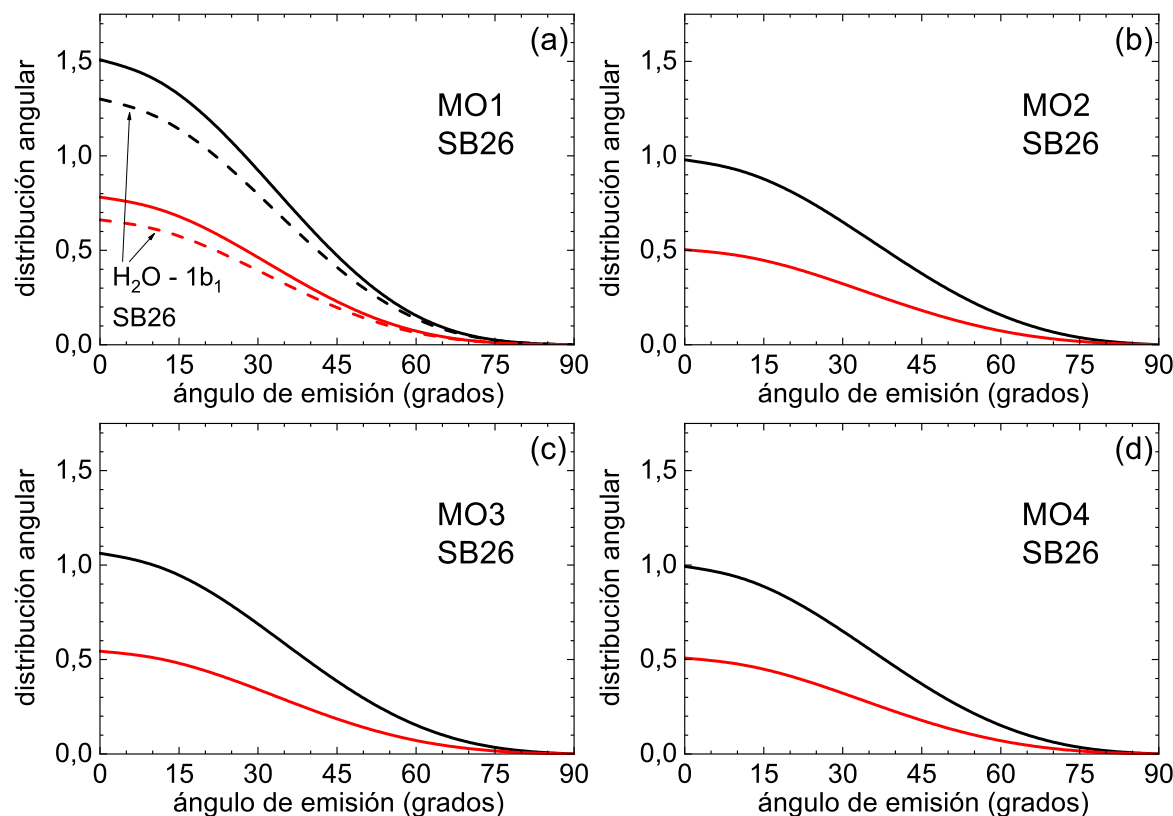


Figura 7.3: Distribuciones angulares para fotoionización mediante un tren de attopulsos asistida por un láser NIR desde los orbitales MO1, MO2, MO3 y MO4 de la adenina en función del ángulo de emisión para la fotolínea SB26 para los desfases  $\phi_L = 0, 188\pi$  (—) y  $\phi_L = 0, 688\pi$  (—). Resultados para el orbital  $1b_1$  del agua para los desfases  $\phi_L = 0, 188\pi$  (---) y  $\phi_L = 0, 688\pi$  (---).

orbital de la adenina más cercano a este último en energía, el MO4. Teniendo en cuenta la dispersión presente en los valores experimentales que se obtiene para átomos de Ar (figuras 5.7 y 5.8), no pareciera posible que se pueda diferenciar fácilmente mediante los experimentos entre resultados para agua y adenina. Además, con este esquema tampoco resultaría sencillo distinguir entre los mismos orbitales de la adenina, excepto quizás entre el HOMO y el resto. Para ampliar las diferencias que se observan entre los orbitales MO2, MO3 y MO4, se podrían obtener resultados para regiones de energía en las que se maximicen las distancias entre los  $\beta$  de dichos orbitales, siempre y cuando los diferentes parámetros involucrados no se vayan de los límites del modelo. De todas formas, por el momento no se conocen los parámetros de asimetrías para otras

energías. En cualquier caso, resultan necesarios experimentos u otros trabajos teóricos para establecer con mayor seguridad la dinámica de los fotoelectrones en esta reacción.

### 7.3. Fotoionización simple por dos fotones, control de la polarización

En esta sección estudiamos la fotoionización simple de moléculas de adenina mediante dos fotones de frecuencias diferentes, uno en el XUV y otro en el rango del IR. Empleamos la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo en un esquema de control de la polarización relativa al igual que en el capítulo 6. En primer lugar investigamos la variación de las modulaciones *sideband*  $\Delta$  y los parámetros de asimetría  $\beta$  con respecto a la energía. Asumimos que las moléculas de adenina son irradiadas con una combinación de un campo XUV y un campo asistente IR, ambos en el límite de duración infinita, lo cuál como vimos en el capítulo 6 no difiere sustancialmente del caso donde se consideran láseres pulsados. Mostramos resultados para moléculas orientadas aleatoriamente, en función de la energía del fotón para la condición *on-shell* y empleamos un campo IR de 785 nm. Luego, estudiamos la variación de la intensidad *sideband*  $\sigma^{(2)}$  con el ángulo de polarización relativa de los campos actuantes.

Para comenzar, en las figuras 7.4(a), 7.4(c), 7.4(e) y 7.4(g) mostramos la variación de la modulación de la intensidad *sideband* con la energía del fotón para los orbitales MO1, MO2, MO3 y MO4 de la molécula de adenina, respectivamente. Empleamos la ecuación (6.15) donde las secciones eficaces totales para las polarizaciones paralelas y perpendicular fueron calculadas en el marco de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo y de la aproximación CNDO según los porcentajes atómicos de la tabla 7.1 (SOTDPT-CNDO). Además, empleamos para la carga del estado final del continuo coulombiano un valor asintótico igual a uno y un valor dado por la regla de Belkić para las diferentes componentes atómicas como se procedió en la

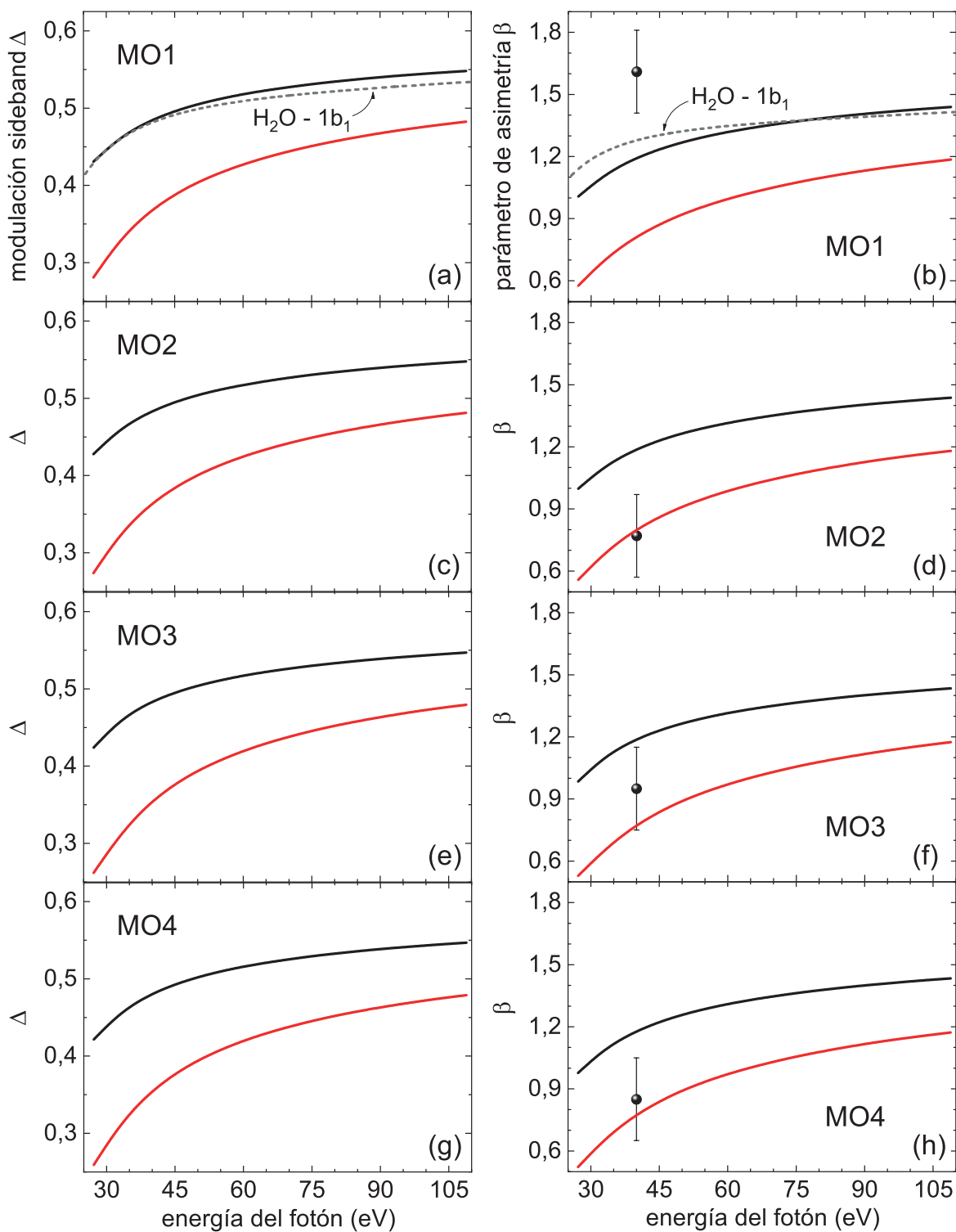


Figura 7.4: Modulación *sideband* (a,c,e,g) y parámetro  $\beta$  (b,d,f,h) en función de la energía del fotón XUV para los diferentes orbitales de la adenina con carga asintótica (—) y carga de Belkić (—). Resultados para el orbital  $1b_1$  de la molécula de agua con la base II y carga asintótica (---). Experimentos (●) [Trofimov et al., 2005].

sección 4.4.2. En general, encontramos un mismo comportamiento cualitativo compartido entre los cuatro orbitales. Se puede ver que la modulación crece monótonamente alcanzando un máximo control de la reacción a altas energías. En todos los casos los resultados para la carga asintótica se encuentran por arriba de los resultados para la carga de Belkić. Comparamos los resultados para el HOMO de la adenina con las predicciones para el HOMO del agua, orbital  $1b_1$ , obtenidas en la sección 6.3.2 para la base II (tabla 6.1) con una carga del continuo asintótica. Se observa que el comportamiento es cualitativamente muy parecido e incluso cuantitativamente similar para energías de fotón hasta aproximadamente 40 eV.

En las figuras 7.4(b), 7.4(d), 7.4(f) y 7.4(h) mostramos la variación del parámetro de asimetría  $\beta$  con la energía del fotón para los orbitales MO1, MO2, MO3 y MO4 de la molécula de adenina, respectivamente. Para el modelo CNDO, que se basa en la obtención de secciones eficaces para orbitales moleculares como combinaciones lineales de secciones eficaces de orbitales atómicos, no se puede utilizar la expresión (6.17) para calcular el parámetro de asimetría  $\beta$  como lo hicimos en el capítulo 6. En este caso, calculamos el parámetro  $\beta$  despejándolo de la ecuación (6.16) para la SPA y utilizando los valores de la modulación *sideband*  $\Delta$  obtenidos mediante el modelo SOTDPT-CNDO. De esta forma, obtenemos resultados para el parámetro  $\beta$  con cargas del estado del continuo coulombiano asintóticas y según la regla de Belkić y comparamos con los valores experimentales disponibles [Trofimov et al., 2005]. En el capítulo 6, encontramos que la diferencia entre el cálculo para la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo y la SPA, alrededor de la energía de fotón de 40 eV para la cuál se conocen los valores experimentales, es menor del 7%. Así, considerando las incertezas de los resultados experimentales, esta aproximación puede resultar útil para una primera comparación con las mediciones. Al igual que para la modulación *sideband*, observamos el mismo comportamiento cualitativo entre los diferentes orbitales y se conserva la misma relación para los resultados con carga asintótica y carga de

Belkić. Se puede ver que para el orbital MO1 nuestros resultados subestiman el valor experimental mientras que para los otros orbitales nuestros resultados para cargas del continuo según la regla de Belkić logran describir, dentro de la incerteza, las mediciones de Trofimov *et al.* [Trofimov et al., 2005]. Se puede interpretar que para el orbital MO1 los resultados para una carga del continuo asintótica están más cerca de describir el experimento ya que el fotoelectrón al ser emitido desde el orbital más externo de la adenina siente el campo coulombiano de las cargas nucleares completamente apantallado por los electrones pasivos. En cambio, para los orbitales más internos la mejor descripción se da para una carga del continuo según la regla de Belkić (cargas mayores a la unidad) ya que los electrones pasivos no llegan a apantallar por completo la carga nuclear para los fotoelectrones emitidos desde los orbitales MO2, MO3 y MO4. En este caso, para el parámetro de asimetría, también comparamos los resultados para el HOMO de la adenina con las predicciones para el HOMO del agua, orbital  $1b_1$ , obtenidas en la sección 6.3.2 con la ecuación (6.17) para la base II (tabla 6.1) con una carga del continuo asintótica. De la figura, se puede observar que el comportamiento para ambos orbitales es similar.

Finalmente, en la figura 7.5, mostramos nuestros resultados para intensidad *sideband* en función del ángulo de polarización relativa XUV-IR entre el attopulso y el láser asistente para los diferentes orbitales de la molécula de adenina. Presentamos resultados normalizados de la ecuación (6.14) para una energía de fotón de 40 eV donde calculamos las secciones eficaces de la misma forma que para la modulación *sideband*, en el marco de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo y de la aproximación CNDO empleando cargas del estado final coulombiano asintóticas y según la regla de Belkić para las diferentes componentes atómicas. Al comparar los resultados para el HOMO de la adenina con las predicciones para el HOMO del agua (obtenidos con la base II de la tabla 6.1 y para la misma energía), ambos con carga asintótica, se puede observar un comportamiento para el agua casi indistinguible al del

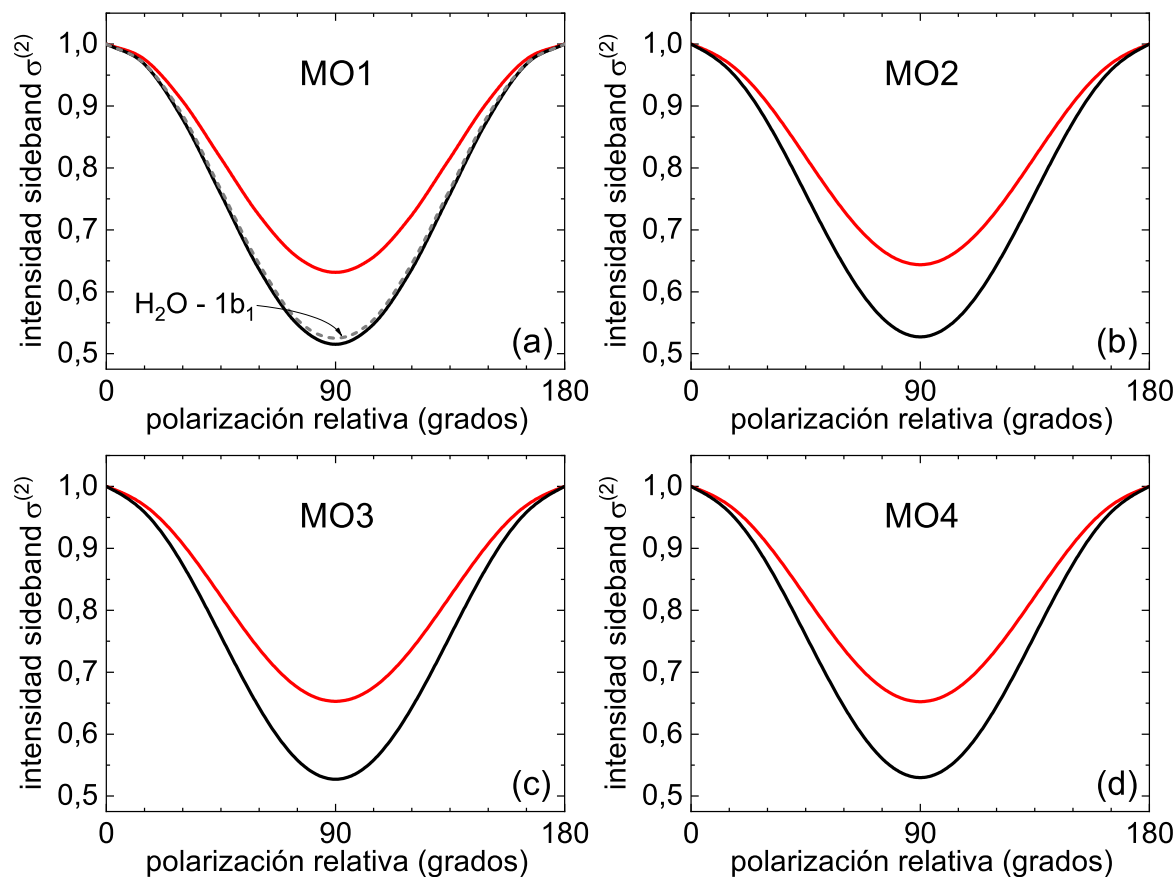


Figura 7.5: Intensidad *sideband* en función del ángulo de polarización relativa para diferentes orbitales de la molécula de adenina para el modelo SOTDPT-CNDO a una energía de fotón de 40 eV, con carga asintótica (—) y carga de Belkić (—). Resultados para el orbital 1b<sub>1</sub> de la molécula de agua con la base II y carga asintótica (---).

orbital de la adenina. Esto concuerda con la casi superposición de los resultados para adenina y agua con carga asintótica a la energía de fotón de 40 eV de la figura 7.4(a). Al igual que para la fotoionización en el esquema RABBITT, parece difícil poder distinguir a partir de estos resultados entre los blancos agua y adenina y entre los mismo orbitales de esta última.

## 7.4. Conclusiones

En este capítulo hemos analizado dos esquemas diferentes de procesos de ionización multifotónicos con moléculas de adenina para los que no se encuentran precedentes. De esta forma, hemos establecido un adecuado punto de partida para estudiar este tipo de reacciones incorporando incluso la descripción de algunos experimentos.

En primer lugar, hemos estudiado las distribuciones angulares de electrones eyectados en la fotoionización de moléculas de adenina mediante un tren de attopulsos XUV asistida por un campo láser NIR, ambos polarizados linealmente, para una configuración tipo RABBITT. Luego, hemos estudiado un esquema de control de la polarización para la ionización mediante dos fotones de frecuencias diferentes en el marco de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo y la aproximación CNDO. Con un modelo aproximado hemos descripto, para la mayoría de los orbitales, datos experimentales para el parámetro de asimetría dentro de su incerteza.

En ambos desarrollos, hemos contrastado resultados para la molécula de adenina con resultados para agua y hemos encontrado comportamientos similares cualitativa y cuantitativamente. Dichos predicciones resultan difíciles de diferenciar en algunas regiones de energías, más aun si se consideran las dispersiones que usualmente tienen los datos experimentales. En ese sentido, modelizar la materia biológica como agua en primera aproximación puede proporcionar resultados muy útiles para predecir e interpretar diferentes reacciones.

---

## Capítulo 8

# Conclusiones generales

En esta tesis estudiamos de forma teórica distintos mecanismos en la fotoionización de moléculas de agua mediante pulsos con duraciones en el rango de los attosegundos y en presencia de un campo láser asistente infrarrojo.

Como primer paso, hemos estudiado la fotoionización simple de moléculas de agua mediante radiación monocromática en el marco del modelo Coulomb Continuum utilizando una representación monocéntrica para los estados ligados iniciales y luego una representación capaz de tener en cuenta la geometría molecular de tres centros. Para ambas representaciones de los orbitales moleculares hemos calculado secciones eficaces totales en el rango de energías de fotón de [20-300] eV obteniendo un muy buen acuerdo con resultados previos más elaborados así como también con experimentos. Nuestros resultados proveen la mejor descripción global teórica (entre las comparadas) de los resultados experimentales y en particular describen muy bien las mediciones en la región de altas energías en donde no existen resultados teóricos previos. De este modo, nuestro trabajo contribuye con resultados pioneros certeros para secciones eficaces en esta región. Empleando la representación multicéntrica hemos investigado metódicamente efectos de interferencias provenientes de la emisión coherente desde los diferentes centros de la molécula y hemos evidenciado dichos efectos en las secciones eficaces totales.

Asimismo, hemos mostrado que estas interferencias podrían ser detectadas también en las distribuciones angulares de fotoelectrones para moléculas orientadas aleatoriamente. Encontramos que en ciertas situaciones, la emisión de fotoelectrones está parcialmente prohibida en la dirección clásica dada por el vector polarización y en las direcciones de los enlaces O-H como consecuencia de la interferencia (parcialmente destructiva) producida por la emisión coherente desde los centros de la molécula. Sin embargo, es necesario que se desarrollen nuevas experiencias para mediciones de distribuciones angulares y así poder comparar nuestras predicciones sobre efectos de interferencia.

Posteriormente, hemos estudiado la fotoemisión desde la molécula de agua por la acción conjunta de un único pulso de attosegundos en el extremo ultravioleta asistido por un campo láser en el infrarrojo cercano en el régimen de *streaking* y analizamos en detalle la dependencia con el desfase entre los pulsos para un láser asistente con polarización lineal y circular. Calculamos espectros de fotoelectrones en el marco del modelo Coulomb-Volkov enfocándonos en las condiciones para las que se generan asimetrías en los observables y mostramos que estas estructuras también podrían ser detectadas para moléculas orientadas aleatoriamente, condición que se corresponde con la mayoría de las situaciones experimentales. Por otra parte, hemos estudiado también en el marco del modelo Coulomb-Volkov las distribuciones angulares de electrones eyectados en la fotoionización de moléculas de agua mediante un tren de attopulsos en el extremo ultravioleta asistida por un campo láser en el rango del infrarrojo cercano, ambos polarizados linealmente, para una configuración tipo RABBITT. Mostramos que la emisión de fotoelectrones podría ser controlada tanto al ajustar el desfase entre el tren de attopulsos y el campo láser, como al ajustar la polarización relativa entre los mismos. En el último caso, la fotoionización se ve favorecida para polarizaciones paralelas mientras que se ve disminuida para polarizaciones perpendiculares.

Luego, hemos estudiado un esquema de control de la polarización para la ionización de moléculas de agua mediante dos fotones de frecuencias diferentes en el marco de la

teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo. Antes de estudiar la molécula de agua, hicimos un análisis sistemático para estados iniciales atómicos hidrogénicos lo que nos permitió entender con mayor profundidad diferentes aproximaciones en el esquema de control. Hemos encontrado diferencias importantes entre las aproximaciones consideradas, causadas por la presencia de contribuciones de procesos resonantes, y hemos comparado nuestros resultados con la aproximación *soft-photon*. Los hallazgos para blancos atómicos fueron esenciales para entender nuestros resultados para agua, al describir sus estados moleculares con bases conformadas por orbitales hidrogénicos 2p. Con nuestro modelo, hemos mejorado considerablemente la descripción de los experimentos para moléculas de agua en comparación con los resultados teóricos recientes para la aproximación *soft-photon* que presentan algunas discrepancias con las mediciones. Este progreso lo hemos explicado al considerar que nuestra descripción tiene en cuenta la naturaleza coulombiana en el proceso de dispersión para las transiciones continuo-continuo. Al igual que los resultados encontrados para el esquema RABBITT, el comportamiento oscilatorio de la intensidad *sideband* podría permitir el control de la reacción de fotoionización de la molécula de agua mediante una adecuada configuración de las polarizaciones relativas.

Finalmente, hemos obtenido resultados completamente novedosos para diferentes reacciones de fotoionización asistida con un blanco molecular de interés biológico más complejo que el agua como es la molécula de adenina, comparando incluso satisfactoriamente con valores experimentales disponibles. Hemos calculado, para una configuración tipo RABBITT, distribuciones angulares de fotoelectrones para la ionización de moléculas de adenina mediante un tren de attopulsos en el extremo ultravioleta asistida por un campo láser en el infrarrojo cercano, en el marco del modelo Coulomb-Volkov. Por otro lado, hemos estudiado un esquema de control de la polarización para la ionización mediante dos fotones de frecuencias diferentes en el marco de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo y la aproximación CNDO.

Para ambas reacciones hemos contrastado con resultados para la molécula de agua encontrando notables similitudes, lo que permite pensar que la modelización en primer orden de la materia biológica como agua puede proporcionar predicciones muy acertadas para interpretar diferentes procesos de irradiación.

Creemos que nuestros resultados pueden ser valiosos para diferentes dominios de la radio-biología y la física médica. Nuestras secciones eficaces podrían ser utilizadas para alimentar códigos Monte Carlo para calcular deposiciones de energía en tejidos biológicos. Asimismo, nuestros resultados podrían ser extendidos fácilmente para moléculas de interés biológico más complejas donde cálculos *ab-initio* consumen mucho tiempo computacional al punto de incluso volverse prohibitivos. Las experiencias de control del desfase y de control de la polarización podrían permitir dirigir, en primera instancia, las reacciones de fotoionización de moléculas de interés biológico y, en un próximo paso, la respuesta de la materia viviente ante la interacción con radiaciones ionizantes durante intervalos extremadamente cortos como los proveídos por los attopulsos. Para entender el mecanismo de deposición de energía en la materia biológica por efecto de las radiaciones ionizantes es fundamental la comprensión cabal del proceso de radiólisis del agua. Dado que en la etapa física de la misma (intervalos del orden del femtosegundo), los electrones ionizados por efecto de las radiaciones transfieren su energía al medio, mediante el control de la polarización se podría lograr también un control de la deposición de la energía cinética de los mismos. Esto es, se podría incidir sobre la producción de electrones secundarios producto de la fotoionización, obteniendo un valor máximo o mínimo de transferencia de energía al medio según se desee. De aquí la importancia de estos estudios dado que los attopulsos y láseres involucrados actúan dentro de los lapsos propios de la etapa física de la radiólisis del agua. Naturalmente, las tareas aquí presentadas son sólo el inicio de investigaciones vinculadas a esta temática y requieren de mucho más trabajo en el futuro para poder ser comprendidos y explotados en su plenitud. A más corto plazo, esperamos que nuestro trabajo fomente el diseño de

nuevos experimentos con fotones altamente energéticos en interacción con moléculas empleando nuevas fuentes de radiación y que estos estudios contribuyan para mejorar tecnologías láser así como también para desarrollar nuevos experimentos de control de la polarización y el desfasaje.

---

## Apéndice A

# Interacción de la materia con radiación electromagnética

Cuando consideramos la interacción de un sistema atómico o molecular con radiación, existen tres procesos a analizar. En primer lugar, así como una carga oscilante clásica emite espontáneamente, un sistema puede hacer una transición espontánea desde un estado excitado hacia un estado de menor energía emitiendo un fotón. Este proceso se conoce como *emisión espontánea*. En segundo lugar, un sistema puede absorber un fotón de un haz de radiación, haciendo una transición desde un estado de menor energía hacia un estado de mayor energía. Este proceso se conoce como *absorción estimulada* y la tasa de absorción es proporcional a la intensidad del campo aplicado. Finalmente, los sistemas también pueden emitir fotones bajo la influencia de un campo de radiación aplicado. A esto se lo llama *emisión estimulada* y se distingue de la emisión espontánea porque la tasa de transición, al igual que para el caso de absorción, es proporcional a la intensidad del campo aplicado.

Entre las reacciones que nos interesan en esta tesis, se encuentran algunos procesos de *absorción estimulada*. En particular, si el sistema de interés absorbe radiación electromagnética de una frecuencia lo suficientemente alta para que se produzca una

transición desde un estado de menor energía ligado hacia un estado de mayor energía del continuo, uno o varios electrones pueden ser eyectados del sistema. A esto se lo conoce como *fotoionización*. Específicamente, estudiamos casos de *fotoionización simple* que resultan cuando un solo electrón es emitido en el proceso de absorción.

A continuación presentamos un modelo semi-clásico en el que el campo de radiación se trata clásicamente mientras que el sistema de interés es descrito mediante mecánica cuántica [Bransden y Joachain, 1983]. Además, se aproxima que la influencia del sistema sobre el campo externo se puede despreciar. Tratamos el caso en el que el sistema es un átomo hidrogénico, por un lado por su simplicidad y por otro lado porque nos resultará útil ya que en esta tesis representamos sistemas moleculares en bases de estados atómicos.

## **A.1. Partículas cargadas en un campo electromagnético**

El Hamiltoniano de una partícula sin spin, de carga  $q$  y masa  $m$  en un campo electromagnético es

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi, \quad (\text{A.1})$$

donde  $\mathbf{p}$  es el momento generalizado de la partícula y  $\mathbf{A}$  y  $\phi$  son los potenciales vectorial y escalar de dicho campo. Despreciando el spin, el Hamiltoniano de un electrón de masa  $m$  en un campo electromagnético está dado por (A.1) con  $q = -e$ .

Para describir un átomo hidrogénico en un campo electromagnético debemos tener en cuenta la presencia del núcleo, de carga  $Ze$  y masa  $M$ . Como  $M$  es muy grande comparada con la masa del electrón  $m$ , la interacción entre el campo y el núcleo se puede despreciar con un alto nivel de precisión. También despreciamos los efectos de masa reducida y tomamos el núcleo como origen de coordenadas. Sin embargo, debemos

incluir en el Hamiltoniano el potencial de Coulomb electrostático  $-Ze^2/(4\pi\epsilon_0)r$  entre el electrón y el núcleo. Es conveniente tener en cuenta esta interacción electrostática como un término de energía potencial adicional, mientras que el campo que perturba al átomo se describe en términos de un potencial vectorial  $\mathbf{A}$ . Escribiendo  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  y teniendo en cuenta que debido a la condición de *gauge* de Coulomb ( $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ )  $\nabla$  y  $\mathbf{A}$  conmutan, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para un átomo hidrogénico en un campo electromagnético resulta

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \right] \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (\text{A.2})$$

Vamos a tratar el caso de un campo débil en el que el término en  $\mathbf{A}^2$  es pequeño comparado con el término lineal en  $\mathbf{A}$ , y a este último lo vamos a tratar como una perturbación pequeña. En términos de fotones, esto significa que tratamos solamente la emisión o absorción de un fotón por vez.

## A.2. Tasas de transición

Despreciando el término en  $\mathbf{A}^2$ , la ecuación de Schrödinger (A.2) se puede escribir como

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [H_0 + H'(t)] \Psi, \quad (\text{A.3})$$

donde

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}, \quad (\text{A.4})$$

es el Hamiltoniano hidrogénico independiente del tiempo que describe un átomo de un electrón en ausencia del campo externo y

$$H'(t) = -\frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla, \quad (\text{A.5})$$

es una perturbación que depende explícitamente de la variable temporal a través del potencial vectorial  $\mathbf{A}$ .

Para estudiar este problema empleamos la *teoría de perturbaciones dependiente del tiempo*. Las autofunciones no perturbadas  $\psi_k$ , soluciones de

$$H_0\psi_k = E_k\psi_k, \quad (\text{A.6})$$

son funciones de onda hidrogénicas ortonormales normalizadas y conocidas junto con sus autovalores  $E_k$ . Como el conjunto de funciones  $\psi_k$  (incluyendo el conjunto discreto y el conjunto continuo correspondiente a estados no ligados) es completo, la solución general  $\Psi$  de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (A.3), que asumimos normalizada, se puede expandir como

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \psi_k(\mathbf{r}) \exp(-iE_k t/\hbar), \quad (\text{A.7})$$

donde la suma es sobre el conjunto discreto y el conjunto continuo de autofunciones hidrogénicas  $\psi_k$  y los coeficientes desconocidos  $c_k(t)$  claramente dependen del tiempo. Al estar  $\Psi$  normalizada a la unidad, la cantidad  $|c_k(t)|^2$  se puede interpretar como la probabilidad de encontrar el sistema en el estado  $k$  al tiempo  $t$ , y  $c_k(t)$  como la correspondiente amplitud de probabilidad.

Insertando la expansión (A.7) en la ecuación de Schrödinger (A.3), teniendo en cuenta (A.6) y tomando el producto escalar con una función particular  $\psi_b$  perteneciente al conjunto  $\{\psi_k\}$  tal que  $\langle \psi_b | \psi_k \rangle = \delta_{bk}$ , llegamos a que los coeficientes  $c_k(t)$  satisfacen las ecuaciones acopladas

$$\dot{c}_b(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_k H'_{bk}(t) c_k(t) \exp(i\omega_{bk}t), \quad (\text{A.8})$$

donde

$$H'_{bk}(t) = \langle \psi_b | H'(t) | \psi_k \rangle = \int \psi_b^*(\mathbf{r}) H' \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.9})$$

y donde se define la frecuencia angular de Bohr  $\omega_{bk} = (E_b - E_k)/\hbar$ .

El sistema de ecuaciones diferenciales acopladas (A.8) es completamente equivalente a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo original y hasta acá no se hizo ninguna aproximación. Sin embargo, si la perturbación  $\lambda H'$  es débil, se pueden expandir los coeficientes  $c_k$  en potencias del parámetro  $\lambda$  como

$$c_k = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \dots \quad (\text{A.10})$$

En este caso  $\lambda = 1$ . Sustituyendo esta expansión en el sistema (A.8) se encuentra que

$$\dot{c}_b^{(0)} = 0, \quad (\text{A.11})$$

$$\dot{c}_b^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \sum_k H'_{bk}(t) \exp(i\omega_{bk}t) c_k^{(0)}, \quad (\text{A.12})$$

$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$

$$\dot{c}_b^{(s+1)} = (i\hbar)^{-1} \sum_k H'_{bk}(t) \exp(i\omega_{bk}t) c_k^{(s)} \quad s = 0, 1, \dots \quad (\text{A.13})$$

Así, el sistema original (A.8) se desacopló de manera tal que las ecuaciones (A.11-A.13) ahora pueden en principio integrarse sucesivamente a cualquier orden.

Las constantes  $c_k^{(0)}$  definen las condiciones iniciales del problema y la cantidad  $|c_k^{(0)}|^2$  da la probabilidad de encontrar el sistema en el estado estacionario  $\psi_k$  antes de que se aplique la perturbación. A continuación, asumimos que inicialmente el sistema está en un estado estacionario discreto bien definido  $\psi_a$  de energía  $E_a$  y que el pulso de radiación se enciende en  $t = 0$ , entonces para  $t \leq 0$  tenemos  $c_k^{(0)} = \delta_{ka}$ . Sustituyendo esto en (A.12) resulta

$$\dot{c}_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} H'_{ba}(t) \exp(i\omega_{ba}t), \quad (\text{A.14})$$

donde  $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$ . Resolviendo tenemos

$$c_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \int_0^t H'_{ba}(t') \exp(i\omega_{ba}t') dt' = -\frac{e}{m} \int_0^t \langle \psi_b | \mathbf{A} \cdot \nabla | \psi_a \rangle \exp(i\omega_{ba}t') dt', \quad (\text{A.15})$$

donde

$$\langle \psi_b | \mathbf{A} \cdot \nabla | \psi_a \rangle = \int \psi_b^*(\mathbf{r}) \mathbf{A} \cdot \nabla \psi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.16})$$

y donde las constantes de integración se eligieron de manera tal que  $c_b^{(1)}(t)$  se desvanezca cuando  $t = 0$ , es decir, antes de que se aplique la perturbación.

Para continuar, consideramos un pulso de radiación general que se puede describir representando su potencial vectorial  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  como una superposición de ondas planas. Tomando cada componente de onda plana con la misma dirección de propagación  $\hat{\mathbf{k}}$  y una dada dirección de polarización lineal  $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ , tal que  $\mathbf{A}_0(\omega) = A_0(\omega) \hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ , resulta

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \int_{\Delta\omega} A_0(\omega) \hat{\boldsymbol{\epsilon}} [\exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)] + \text{c.c.}] d\omega, \quad (\text{A.17})$$

donde  $\delta_\omega$  es una fase real y c.c. denota el complejo conjugado. En el caso en el que la radiación es prácticamente monocromática, la amplitud  $A_0(\omega)$  tiene un pico alrededor de alguna frecuencia angular  $\omega_0$ , diferente de cero en una región de ancho  $\Delta\omega$ . De esta forma, podemos obtener

$$c_b^{(1)}(t) = -\frac{e}{m} \int_{\Delta\omega} d\omega A_0(\omega) \left[ e^{i\delta_\omega} \langle \psi_b | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{ba} - \omega)t'} + e^{-i\delta_\omega} \langle \psi_b | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle \int_0^t dt' e^{-i(\omega_{ba} + \omega)t'} \right]. \quad (\text{A.18})$$

En general, la duración del pulso es mucho más larga que el período ( $2\pi/\omega_{ba}$ ). Entonces, la primera integral en  $t'$  es despreciable a no ser que  $\omega_{ba} \simeq \omega$ , es decir a no ser que  $E_b \simeq E_a + \hbar\omega$ . Por lo tanto, vemos que en este caso el estado final del átomo tiene una mayor energía que el estado inicial lo que significa que se absorbió un fotón de energía

$\hbar\omega$  de la radiación. Por otro lado, la segunda integral en  $t'$  es despreciable a no ser que  $\omega_{ba} \simeq -\omega$ , es decir a no ser que  $E_b \simeq E_a - \hbar\omega$ . En este caso, el estado inicial del átomo tiene una mayor energía que el estado final lo que significa que se emitió un fotón de energía  $\hbar\omega$ . Como solo puede ser satisfecha una de estas condiciones para un par de estados  $a$  y  $b$ , se pueden tratar los dos términos separadamente. A continuación estudiamos el caso de absorción que es el cual resulta de nuestro interés.

### A.2.1. Absorción

Partimos del primer término de (A.18) que describe la absorción. Usando el hecho de que la radiación es incoherente (no ocurren términos de interferencia) encontramos que la probabilidad para que el sistema esté en el estado  $b$  al tiempo  $t$  es

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = 2 \int_{\Delta\omega} d\omega \left[ \frac{eA_0(\omega)}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega)|^2 F(t, \omega - \omega_{ba}), \quad (\text{A.19})$$

donde hemos definido el *elemento de matriz*  $M_{ba}$  como

$$M_{ba} = \langle \psi_b | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle = \int \psi_b^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \nabla \psi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.20})$$

con  $\omega = kc$ . Tomando  $\tilde{\omega} = \omega - \omega_{ba}$ , la función  $F(t, \tilde{\omega})$  tiene un pico agudo alrededor del valor  $\tilde{\omega} = 0$  y la altura del pico es proporcional a  $t^2$  mientras que su ancho es aproximadamente  $2\pi/t$ . Entonces, como para valores grandes de  $t$  la función  $F(t, \tilde{\omega})$  tiene un máximo muy pronunciado en  $\tilde{\omega} = 0$ , es decir cuando  $\omega = \omega_{ba}$ , podemos tomar  $\omega = \omega_{ba}$  en las cantidades  $A_0^2(\omega)$  y  $|M_{ba}(\omega)|^2$  de variación lenta, sacar estos factores fuera de la integral en (A.19) y extender los límites de integración en  $\omega$  a  $\pm\infty$ . Luego, la integral se resuelve fácilmente dando como solución  $\pi t$ , por lo tanto

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = 2\pi \left[ \frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 t. \quad (\text{A.21})$$

Encontramos que la probabilidad  $|c_b^{(1)}(t)|^2$  se incrementa linealmente con el tiempo y se puede definir una tasa de transición para absorción como

$$W_{ba} = \frac{d}{dt}|c_b^{(1)}(t)|^2 = 2\pi \left[ \frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2. \quad (\text{A.22})$$

La tasa de absorción de energía proveniente del haz, por átomo, es  $(\hbar\omega_{ba})W_{ba}$ . Resulta conveniente definir una *sección eficaz de absorción*  $\sigma_{ba}$  que es la tasa de absorción de energía (por átomo) dividida por la intensidad de la radiación  $I(\omega_{ba}) = 2\varepsilon_0\omega_{ba}^2 c A_0^2(\omega_{ba})$ . Esto es,

$$\sigma_{ba} = \frac{4\pi^2\alpha\hbar^2}{m^2\omega_{ba}} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2, \quad (\text{A.23})$$

donde  $\alpha = (e^2/4\pi\varepsilon_0)/\hbar c \simeq 1/137$  es la constante de estructura fina.

### A.3. La aproximación dipolar

En numerosos casos de interés práctico, el elemento de matriz  $M_{ba}$  definido en (A.20) se puede simplificar expandiendo la exponencial  $\exp(\mathbf{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$  como

$$\exp(\mathbf{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = 1 + (\mathbf{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + \frac{1}{2!}(\mathbf{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (\text{A.24})$$

Consideremos por ejemplo el caso de transiciones ópticas. Las funciones de onda atómicas se extienden sobre distancias del orden del primer radio de Bohr del átomo, es decir alrededor de  $1 \text{ \AA}$  ( $= 10^{-8} \text{ cm}$ ). Por el contrario, las longitudes de onda asociadas con transiciones ópticas son del orden de varios miles de Ångströms, por lo que el correspondiente número de onda  $k = 2\pi/\lambda$  es del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Por lo tanto, la cantidad  $(kr)$  es pequeña para  $r < 1 \text{ \AA}$  y podemos reemplazar  $\exp(\mathbf{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$  por la unidad en (A.20). A esto se lo conoce como aproximación dipolar eléctrica. En esta aproximación, (A.20)

queda

$$M_{ba} = \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \langle \psi_b | \nabla | \psi_a \rangle = \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \frac{i}{\hbar} \langle \psi_b | \mathbf{p} | \psi_a \rangle, \quad (\text{A.25})$$

al ser  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ .

En este punto es conveniente introducir el momento dipolar eléctrico

$$\mathbf{D} = \frac{ie\mathbf{p}}{m\omega_{ba}}, \quad (\text{A.26})$$

en términos del cual (A.25) resulta

$$M_{ba} = \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \frac{m\omega_{ba}}{\hbar e} \langle \psi_b | \mathbf{D} | \psi_a \rangle, \quad (\text{A.27})$$

Notemos que aplicar  $\hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{D}$  da la componente del momento dipolar eléctrico en la dirección  $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ , entre los estados  $b$  y  $a$ . Si la cantidad resultante de aplicar  $\mathbf{D}$  no se desvanece, se dice que la transición está permitida; si se desvanece la transición está prohibida. Cuando la transición está prohibida, los términos superiores de la serie (A.24), que se corresponden con transiciones dipolares magnéticas, cuadripolares eléctricas, y así sucesivamente, pueden no desvanecerse, pero la tasa de transición es mucho más pequeña que las de las transiciones permitidas. Si  $M_{ba}$  en su forma no aproximada (A.20) se desvanece, se dice que la transición está estrictamente prohibida, pero todavía podría ocurrir la absorción simultánea de dos fotones o procesos incluso de mayor orden en la teoría de perturbaciones.

## A.4. Fotoionización

Si un sistema atómico  $A$  absorbe radiación electromagnética de frecuencia suficientemente alta, el estado final puede caer en el continuo y uno o varios electrones pueden ser eyectados de  $A$ . A esto se lo conoce como fotoionización.

Vamos a obtener la sección eficaz para un proceso de fotoionización particular (simple), en el que el electrón es eyectado desde un átomo hidrogénico (ion). Asumimos que este átomo (ion) está inicialmente en su estado fundamental, descrito por una función de onda  $\psi_a(\mathbf{r})$  y tiene una energía  $E_a$ . Denotamos con  $E = h\nu = \hbar\omega$  a la energía del fotón absorbido y con  $\mathbf{k}_e$  al vector de onda del electrón en el estado final tal que  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}_e$  es su momento. Consideramos que el electrón eyectado no es relativista, su energía cinética en el estado final está dada por  $\hbar^2 k_e^2/2m$ , y la conservación de energía resulta

$$\hbar\omega + E_a = \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m}, \quad (\text{A.28})$$

una relación que es válida en el régimen no relativista, para el que

$$\hbar\omega \text{ (ó } \hbar^2 k_e^2/2m) \ll mc^2. \quad (\text{A.29})$$

El estado final  $\psi_b(\mathbf{k}_e, \mathbf{r})$  representa un estado del continuo correspondiente a un electrón con vector de onda  $\mathbf{k}_e$  y una energía (positiva)  $\hbar^2 k_e^2/2m$  moviéndose en el campo de un núcleo de carga  $Ze$  (que asumimos como infinitamente pesado). Entonces  $\psi_b(\mathbf{k}_e, \mathbf{r})$  es una *función de onda de Coulomb* que satisface la ecuación

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m} \right) \psi_b(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) = 0. \quad (\text{A.30})$$

Dicha *función de onda coulombiana* normalizada está dada por

$$\psi_b(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}} N_{k_e} G(\mathbf{r}), \quad (\text{A.31})$$

donde  $G(\mathbf{r}) = {}_1F_1(-i\nu; 1; -i(k_e r + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}))$  es la función hipergeométrica confluyente y el factor de normalización está dado por  $N_{k_e} = e^{\pi\nu/2} \Gamma(1 + i\nu)$  con  $\nu = mZe^2/\hbar^2 k_e$  y  $\Gamma(z)$  la función gamma de Euler. La función de onda coulombiana la utilizamos ampliamente a lo largo de la tesis para representar el estado final del continuo del electrón eyecta-

do pero en la versión de unidades atómicas. En general, en los diferentes desarrollos matemáticos y en la realización de cálculos trabajamos en unidades atómicas, al estas simplificar notablemente los procedimientos. Cuando nos referimos a unidades atómicas estamos considerando que los valores numéricos de las siguientes constantes físicas se definen como la unidad: la masa  $m$  y carga  $q$  del electrón, el radio de Bohr  $a_0$ , la constante de Plank reducida  $\hbar$ , y la constante de la ley de Coulomb  $1/(4\pi\epsilon_0)$ . De esta manera, la función de onda coulombiana en unidades atómicas que empleamos en el resto de este trabajo resulta

$$\psi_f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} N_p G(\mathbf{r}), \quad (\text{A.32})$$

donde la etiquetamos con el subíndice  $f$  haciendo referencia al estado final, sustituimos  $\mathbf{k}_e$  por  $\mathbf{p}$  al ser indistinguibles en unidades atómicas y donde ahora la función hipergeométrica confluyente tiene la forma  $G(\mathbf{r}) = {}_1F_1(-i\nu; 1; -i(pr + \mathbf{p}\cdot\mathbf{r}))$  junto al factor de normalización  $N_p = e^{\pi\nu/2} \Gamma(1 + i\nu)$  con  $\nu = Z/p$ .

Luego, dentro de los observables de interés de la reacción se encuentra la *sección eficaz de fotoionización* que se puede obtener mediante (A.23) sumando sobre los estados del continuo del electrón eyectado. De esta manera encontramos

$$\sigma = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar k_e}{m\omega} \int |M_{ba}(\omega)|^2 d\Omega_e, \quad (\text{A.33})$$

donde  $\Omega_e \equiv (\theta_e, \varphi_e)$  denota las coordenadas angulares del electrón eyectado. También, puede resultar de interés la *sección eficaz diferencial* para un electrón eyectado en el ángulo sólido  $d\Omega_e$  en la dirección  $(\theta_e, \phi_e)$ , siendo la misma

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_e} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar k_e}{m\omega} |M_{ba}(\omega)|^2. \quad (\text{A.34})$$

De manera análoga a la función de onda coulombiana, a lo largo de la tesis em-

pleamos estas últimas dos expresiones en sus versiones en unidades atómicas. Así, las secciones eficaces (totales) y las secciones eficaces diferenciales para fotoionización en unidades atómicas resultan

$$\sigma = \frac{4\pi^2\alpha p}{\omega} \int |M_{ba}(\omega)|^2 d\Omega_e, \quad (\text{A.35})$$

y

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_e} = \frac{4\pi^2\alpha p}{\omega} |M_{ba}(\omega)|^2. \quad (\text{A.36})$$

En el transcurso de los capítulos y principalmente en los siguientes Apéndices se desarrolla en detalle la obtención del elemento de matriz  $M_{ba}$  para las diferentes reacciones de fotoionización estudiadas. En el resto del trabajo elegimos hacer referencia a este elemento de matriz con la notación subíndice ph ( $M_{\text{ph}}$ ) por fotoionización en inglés (*photoionization*).

---

## Apéndice B

# Desarrollo del modelo Coulomb Continuum

En este apéndice se presentan los cálculos correspondientes a la obtención de los elementos de matriz de transición correspondientes al modelo Coulomb Continuum presentado en la sección 4.2.

Consideramos para ello la expresión de las amplitudes de transición en su forma general,

$$M_{\text{ph}} = \langle \psi_f(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{D}} | \psi_b(\mathbf{r}) \rangle, \quad (\text{B.1})$$

donde  $\psi_b(\mathbf{r})$  es el estado electrónico ligado inicial,  $\psi_f(\mathbf{r})$  el estado electrónico final,  $\mathbf{e}$  y  $\mathbf{k}$  representan el vector polarización y el vector de onda de la radiación incidente y donde  $\hat{\mathbf{D}}$  es el operador dipolar cuya expresión en representación coordenada es  $-i\nabla_r$  y  $\mathbf{r}$  en los *gauge* velocidad y longitud respectivamente.

Luego, como la longitud de onda de la radiación incidente (del orden de los nanómetros, energías XUV) excede en varios órdenes de magnitud los tamaños característicos moleculares de interés, empleamos la aproximación dipolar eléctrica que consiste en despreciar las variaciones espaciales de la radiación [Joachain et al., 2012]. Esto es, para la aproximación dipolar, retenemos el orden cero de  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + \mathcal{O}(k)$ . Entonces, en

el marco de la aproximación dipolar y en el *gauge* velocidad obtenemos

$$M_{\text{ph}}^{\text{dip}} = -i \langle \psi_{\text{f}}(\mathbf{r}) | \mathbf{e} \cdot \nabla_r | \psi_{\text{b}}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (\text{B.2})$$

Notamos que el elemento de matriz en aproximación dipolar se obtiene de la expresión general (B.1) evaluando esta última en  $k = 0$ .

El estado final viene dado por una función de onda del continuo coulombiano de la forma (ecuación (4.1))

$$\psi_{\text{f}}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} N_p G(\mathbf{r}), \quad (\text{B.3})$$

siendo el factor de normalización  $N_p = e^{\pi\nu/2} \Gamma(1 + i\nu)$ , donde  $\nu = Z_{\text{ef}}/p$  es el parámetro de Sommerfeld siendo  $Z_{\text{ef}}$  la carga efectiva del blanco residual,  $\mathbf{p}$  es el momento asintótico electrónico y  $G(\mathbf{r}) = {}_1F_1(-i\nu; 1; -i(pr + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}))$  es la función hipergeométrica confluyente.

A lo largo de esta tesis, para describir los diferentes estados iniciales involucrados  $\psi_{\text{b}}(\mathbf{r})$ , empleamos bases conformadas por combinaciones lineales de STO dados por (ecuación (3.1)) [Slater, 1930]

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \left[ \frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!} \right]^{1/2} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (\text{B.4})$$

donde  $n, l, m$  son los números cuánticos usuales,  $r, \theta, \varphi$  representan las coordenadas esféricas,  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  son los armónicos esféricos y  $\xi$  es un parámetro tabulado para cada base.

Luego, por la linealidad de los cálculos, la amplitud de transición  $M_{\text{ph}}^{\text{dip}}$  para un dado estado inicial  $\psi_{\text{b}}(\mathbf{r})$  resulta de una combinación lineal de amplitudes de transición obtenidas para STO individuales  $\phi_{n,l,m}(\mathbf{r})$  como estados iniciales. Estas amplitudes individuales se obtienen, en la aproximación dipolar y en el *gauge* velocidad, como (ecuación (4.3))

$$M_{\phi_{n,l,m}} = -i \langle \psi_{\text{f}}(\mathbf{r}) | \mathbf{e} \cdot \nabla_r | \phi_{n,l,m}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (\text{B.5})$$

que a su vez vienen dadas por (ecuación (4.4))

$$M_{\phi_{n,l,m}} = -i (2\pi)^{-3/2} N_p^* \left[ \frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!} \right]^{1/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} G^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} (r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}(\theta, \varphi)). \quad (\text{B.6})$$

Por esta razón y a modo de ejemplo, a continuación presentamos los cálculos correspondientes al elemento de matriz para la amplitud de transición entre el orbital de Slater más simple,  $\phi_{100}(\mathbf{r})$ , y el estado final del continuo descrito por una función de onda coulombiana. Dicho orbital de Slater viene dado por

$$\phi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{\xi^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi r}. \quad (\text{B.7})$$

Reemplazando las ecuaciones (B.7) y (B.3) en la ecuación (B.5), o de forma análoga tomando  $n = 1$ ,  $l = 0$  y  $m = 0$  en la ecuación (B.6), se tiene

$$M_{\phi_{100}} = -i (2\pi)^{-3/2} N_p^* \frac{\xi^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} G^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} (e^{-\xi r}). \quad (\text{B.8})$$

Como  $\nabla_{\mathbf{r}} (e^{-\xi r}) = -\xi e^{-\xi r} \frac{\mathbf{r}}{r}$  resulta

$$M_{\phi_{100}} = i (2\pi)^{-3/2} N_p^* \frac{\xi^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \int \frac{d\mathbf{r}}{r} e^{-\xi r - i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} G^*(\mathbf{r}) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}). \quad (\text{B.9})$$

Ahora, si consideramos el versor de polarización  $\mathbf{e}$  paralelo al eje  $z$

$$M_{\phi_{100}} = i (2\pi)^{-3/2} N_p^* \frac{\xi^{5/2}}{\sqrt{\pi}} I_1, \quad (\text{B.10})$$

donde hemos definido

$$I_1 = \int \frac{d\mathbf{r}}{r} e^{-\xi r - i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} G^*(\mathbf{r}) r_z, \quad (\text{B.11})$$

con  $r_z$  la componente  $z$  del vector posición  $\mathbf{r}$ .

Para resolver esta integral, introducimos un vector  $\mathbf{v}$  paralelo al eje  $z$  y definimos

la integral

$$I_2 = \int \frac{d\mathbf{r}}{r} e^{-\xi r - i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{v}\cdot\mathbf{r}} G^*(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{r}}{r} e^{-\xi r - i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} e^{i\nu r_z} G^*(\mathbf{r}), \quad (\text{B.12})$$

que satisface

$$I_1 = -i \frac{\partial}{\partial \nu} (I_2)_{\nu=0}. \quad (\text{B.13})$$

Por lo tanto,

$$M_{\phi_{100}} = (2\pi)^{-3/2} N_p^* \frac{\xi^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial \nu} (I_2)_{\nu=0}. \quad (\text{B.14})$$

Luego, empleando el método de Nordsieck [Boll y Fojón, 2014; Gravielle y Miraglia, 1992; Nordsieck, 1954; Yudin et al., 2006a, 2008], se puede aproximar la integral  $I_2$  como

$$J(\lambda, \mathbf{q}, \mathbf{v}) = \int \frac{d\mathbf{r}}{r} e^{-\lambda r + i(\mathbf{q} + \mathbf{v} - \mathbf{p})\cdot\mathbf{r}} G^*(\mathbf{r}) = 4\pi f(\lambda, \mathbf{q}, \mathbf{v}), \quad (\text{B.15})$$

donde

$$f(\lambda, \mathbf{q}, \mathbf{v}) = \frac{[(\mathbf{q} + \mathbf{v})^2 + (\lambda - ip)^2]^{-i\nu}}{[\lambda^2 + (\mathbf{q} + \mathbf{v} - \mathbf{p})^2]^{1-i\nu}}. \quad (\text{B.16})$$

En consecuencia,

$$I_2 = 4\pi f(\xi, \mathbf{0}, \mathbf{v}), \quad (\text{B.17})$$

el elemento de matriz de transición resulta

$$M_{\phi_{100}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} N_p^* \xi^{5/2} \frac{\partial}{\partial \nu} f(\xi, \mathbf{0}, \mathbf{v})_{\nu=0}. \quad (\text{B.18})$$

Finalmente, calculando la derivada de acuerdo a la ecuación (B.18) obtenemos la amplitud de transición en aproximación dipolar correspondiente al orbital de Slater  $\phi_{100}$ ,

$$M_{\phi_{100}} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} N_p^* \xi^{5/2} \frac{(1 - i\nu)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})}{(\xi^2 + p^2)^2} e^{-2\nu \arctg(p/\xi)}. \quad (\text{B.19})$$

Los elementos de matriz para los otros STO se pueden calcular de manera similar.

Aquellos correspondientes a los orbitales de Slater  $\phi_{200}$  y  $\phi_{210}$  están dados respectivamente por

$$M_{\phi_{200}} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\pi} N_p^* \xi^{5/2} \frac{(1 - i\nu) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})}{(\xi^2 + p^2)^2} \left[ \frac{3\xi^2 - p^2 - 2\nu\xi p}{(\xi^2 + p^2)} \right] e^{-2\nu \arctg(p/\xi)}, \quad (\text{B.20})$$

y

$$M_{\phi_{210}} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} i N_p^* \xi^{5/2} \left[ \frac{i\nu\xi (\xi + ip)^2}{(\xi^2 + p^2)^3} - \frac{2\xi (2 - i\nu) (1 - i\nu) (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})^2}{(\xi^2 + p^2)^3} + \frac{\nu p - \xi}{(\xi^2 + p^2)^2} + \frac{\xi (1 - i\nu)}{(\xi^2 + p^2)^2} \right] e^{-2\nu \arctg(p/\xi)}. \quad (\text{B.21})$$

En este punto es conveniente aclarar que se obtuvieron los mismos resultados que [Yudin et al., 2006a] para las amplitudes de transición.

---

## Apéndice C

# Desarrollo del modelo de tres centros

En este apéndice obtenemos los elementos de matriz de transición para un determinado orbital inicial del agua en el marco de la aproximación de centros efectivos [Ciappina et al., 2014]. En la sección 3.2.3 desarrollamos funciones de onda de tres centros que describen los estados ligados del agua,  $\psi^j$ , mediante combinaciones lineales de STO centrados en cada uno de los átomos de la molécula, siendo (ecuación (3.2))

$$\psi^j = \sum_i \sum_{\mu}^{\mathbb{N}} c_{i\mu}^j f_{\mu}(\mathbf{r}'_i). \quad (\text{C.1})$$

En esta última expresión, el superíndice  $j$  indica los diferentes orbitales de la molécula de agua ( $j = 1b_1, 3a_1, 1b_2, 2a_1$  y  $1a_1$ ) y el subíndice  $i$  identifica los centros de la molécula ( $i = 0, 1$  y  $2$  para los centros O, H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub> respectivamente, ver figura 3.4). El vector posición del electrón activo, medido desde el centro  $i$ , se denota como  $\mathbf{r}'_i$ ,  $f_{\mu}$  es una función de la base correspondiente a un orbital atómico donde  $\mu$  identifica los diferentes elementos que componen el conjunto de la base (para nosotros,  $\mu \equiv 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3d_{z^2}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{xy}$ ) con un número total de elementos  $\mathbb{N}$ .

Las funciones  $f_\mu$  pueden ser expresadas como combinaciones lineales de STO dados por la ecuación (3.1).

Luego, para obtener los elementos de matriz de transición para un dado orbital del agua en el marco del modelo de tres centros, partimos de la amplitud de transición entre un estado ligado inicial  $\psi_b(\mathbf{r})$  y una función de onda del continuo coulombiano  $\psi_f(\mathbf{r})$  (ecuación (4.1)) en la aproximación dipolar en el *gauge* velocidad desarrollada en la sección 4.2 para el modelo Coulomb Continuum dada por (ecuación (4.2))

$$M_{\text{ph}}^{\text{dip}} = -i\langle\psi_f(\mathbf{r})|\mathbf{e}\cdot\nabla_r|\psi_b(\mathbf{r})\rangle, \quad (\text{C.2})$$

y reemplazamos  $\psi_b(\mathbf{r})$  por la representación del modelo de tres centros  $\psi^j$ . De esta manera, la amplitud de transición para un dado orbital  $j$  resulta

$$M_{\text{ph}}^j = -i\langle\psi_f(\mathbf{r})|\mathbf{e}\cdot\nabla_r|\sum_i\sum_\mu^{\text{N}}c_{i\mu}^jf_\mu(\mathbf{r}'_i)\rangle, \quad (\text{C.3})$$

que se puede reescribir como

$$M_{\text{ph}}^j = \sum_i M_{\text{ph}}^{j,i}, \quad (\text{C.4})$$

donde definimos el elemento de matriz de transición para el centro  $i$

$$M_{\text{ph}}^{j,i} = -i\langle\psi_f(\mathbf{r})|\mathbf{e}\cdot\nabla_r|\sum_\mu^{\text{N}}c_{i\mu}^jf_\mu(\mathbf{r}'_i)\rangle. \quad (\text{C.5})$$

Ahora, con el fin de simplificar los cálculos aplicamos la aproximación de centros efectivos [Ciappina et al., 2014]. Brevemente, para cada elemento de matriz dado por la ecuación (C.5), la función hipergeométrica que aparece en la función de onda para el estado final  $\psi_f(\mathbf{r})$  se evalúa en el centro  $i$  correspondiente. Entonces, para el centro

$i = O$ , tenemos

$$M_{\text{ph}}^{j,O} = -i \int d\mathbf{r}'_0 (2\pi)^{-3/2} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'_0} N_p^* G^*(\mathbf{r}'_0) (\mathbf{e} \cdot \nabla_r) \sum_{\mu}^{\text{N}} c_{O\mu}^j f_{\mu}(\mathbf{r}'_0), \quad (\text{C.6})$$

y para los centros  $i = H_a, H_b$  tenemos respectivamente

$$M_{\text{ph}}^{j,H_a} = -i \int d\mathbf{r}'_1 (2\pi)^{-3/2} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'_1} N_p^* G^*(\mathbf{r}'_1) (\mathbf{e} \cdot \nabla_r) \sum_{\mu}^{\text{N}} c_{H_a\mu}^j f_{\mu}(\mathbf{r}'_1), \quad (\text{C.7})$$

$$M_{\text{ph}}^{j,H_b} = -i \int d\mathbf{r}'_2 (2\pi)^{-3/2} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'_2} N_p^* G^*(\mathbf{r}'_2) (\mathbf{e} \cdot \nabla_r) \sum_{\mu}^{\text{N}} c_{H_b\mu}^j f_{\mu}(\mathbf{r}'_2). \quad (\text{C.8})$$

Luego, teniendo en cuenta que  $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}'_0 = \mathbf{r}_{1,2} + \mathbf{r}'_{1,2}$ , obtenemos

$$M_{\text{ph}}^{j,H_a} \sim -i \int d\mathbf{r}'_1 (2\pi)^{-3/2} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'_1} N_p^* G^*(\mathbf{r}'_1) (\mathbf{e} \cdot \nabla_r) \sum_{\mu}^{\text{N}} c_{H_a\mu}^j f_{\mu}(\mathbf{r}'_1), \quad (\text{C.9})$$

$$M_{\text{ph}}^{j,H_b} \sim -i \int d\mathbf{r}'_2 (2\pi)^{-3/2} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'_2} N_p^* G^*(\mathbf{r}'_2) (\mathbf{e} \cdot \nabla_r) \sum_{\mu}^{\text{N}} c_{H_b\mu}^j f_{\mu}(\mathbf{r}'_2). \quad (\text{C.10})$$

Finalmente,

$$M_{\text{ph}}^j \sim M_{\text{ph}}^{j,O} + e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_1} M_{\text{ph}}^{j,H_a} + e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_2} M_{\text{ph}}^{j,H_b}. \quad (\text{C.11})$$

---

## Apéndice D

# Desarrollo del modelo Separable de Coulomb-Volkov

En este apéndice desarrollamos los lineamientos teóricos del modelo Separable de Coulomb-Volkov que empleamos para describir el proceso de fotoionización asistida. Previamente, presentamos los resultados correspondientes a la resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para el caso de una partícula cargada en presencia de un campo láser asistente, cuyas soluciones son conocidas como funciones de onda de Volkov.

### D.1. Funciones de onda de Volkov

El Hamiltoniano  $H_0$  correspondiente a un átomo hidrogénico en presencia de un campo electromagnético puede escribirse como [Joachain et al., 2012]

$$H_0 = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{1}{r} + H_{\text{int}}, \quad (\text{D.1})$$

donde el Hamiltoniano  $H_{\text{int}}$  describe la interacción entre el átomo y el campo electromagnético. Para el caso un fotoelectrón en el continuo, una aproximación que permite

obtener funciones de onda en forma analítica es la que corresponde a omitir en  $H_0$  el potencial coulombiano. El Hamiltoniano  $H_{\text{int}}$ , en el *gauge* velocidad, viene dado por [Joachain et al., 2012]

$$H_{\text{int}} = -i \mathbf{A}_L \cdot \nabla + \frac{1}{2} \mathbf{A}_L^2, \quad (\text{D.2})$$

siendo  $\mathbf{A}_L$  el potencial vectorial que describe el campo electromagnético en la aproximación dipolar.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que se obtiene al omitir el potencial coulombiano del Hamiltoniano  $H_0$  queda

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_V(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - i \mathbf{A}_L \cdot \nabla + \frac{1}{2} \mathbf{A}_L^2 \right] \psi_V(\mathbf{r}, t). \quad (\text{D.3})$$

El término  $\mathbf{A}_L^2$  puede ser eliminado mediante la transformación unitaria

$$T_1 = \exp \left[ \frac{i}{2} \int^t \mathbf{A}_L^2(t') dt' \right], \quad (\text{D.4})$$

que representa un cambio de fase dependiente del tiempo. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que obtenemos luego de dicha transformación unitaria es

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi'_V(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - i \mathbf{A}_L \cdot \nabla \right] \psi'_V(\mathbf{r}, t), \quad (\text{D.5})$$

y cuyo Hamiltoniano conmuta con el operador  $\hat{\mathbf{p}}$  asociado al momento asintótico del fotoelectrón  $\mathbf{p}$ . En estas condiciones, es razonable plantear soluciones de la forma

$$\psi'_V(\mathbf{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) f_{\mathbf{p}}(t), \quad (\text{D.6})$$

donde  $\mathbf{p}$  es un autovalor del operador  $\hat{\mathbf{p}}$ . Reemplazando esta solución propuesta en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo correspondiente (D.5), obtenemos una

ecuación diferencial para  $f_{\mathbf{p}}(t)$  cuyas soluciones son

$$f_{\mathbf{p}}(t) \propto \exp[-ip^2t/2 - i\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha}(t)], \quad (\text{D.7})$$

donde  $\boldsymbol{\alpha}(t)$  es el vector de excursión clásico dado por

$$\boldsymbol{\alpha}(t) = \int^t \mathbf{A}_L(t') dt'. \quad (\text{D.8})$$

De esta forma, la expresión final, normalizada en momento, para las funciones de onda de Volkov queda

$$\psi_V(\mathbf{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \exp[-ip^2t/2 - i\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha}(t)], \quad (\text{D.9})$$

que puede escribirse como

$$\psi_V(\mathbf{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \exp\left\{-\frac{i}{2} \int^t [\mathbf{p} + \mathbf{A}_L(t')]^2 dt'\right\}, \quad (\text{D.10})$$

donde la fase que multiplica a la onda plana se conoce como fase de Volkov.

## D.2. Condiciones de separabilidad del modelo

En el modelo Separable de Coulomb-Volkov, se acepta que es posible separar en tres etapas el proceso de fotoionización asistida por láseres de un blanco atómico o molecular. En la primera etapa (rápida), se produce la absorción de un fotón X o XUV de frecuencia  $\Omega$ . En la segunda etapa (intermedia), el fotoelectrón evoluciona en presencia del campo coulombiano del blanco residual y del láser. En la tercera etapa (lenta), el fotoelectrón intercambia uno o más fotones con el láser. Este último posee una frecuencia  $\omega_0$  y está descrito por un campo de intensidad  $E_1$ .

En la primera etapa, se supone que se absorbe un fotón energético de frecuencia  $\Omega$

en un instante  $t^*$ , siendo todos los instantes de tiempos  $t^*$  pertenecientes al intervalo  $[-\infty, \infty]$  igualmente probables. La “duración” de esta etapa es del orden de  $1/\Omega$ . Dicha frecuencia debe cumplir:

$$\Omega \gg I_p,$$

esto es, la energía del fotón es mucho mayor que el potencial de ionización  $I_p$  del blanco.

Además,

$$\Omega \gg \omega_0,$$

para que la absorción ocurra en un lapso muy pequeño comparado con las variaciones del láser.

Por otra parte, para poder considerar estados iniciales muy poco afectados por la presencia del láser (estados “*laser free*”), la interacción coulombiana en las inmediaciones del núcleo del blanco debe ser mucho más intensa que el campo eléctrico del láser:

$$E_1 \ll Z,$$

esto es un campo láser poco intenso comparado con la interacción coulombiana en las inmediaciones de los núcleos de carga nuclear  $Z$ .

La tercera etapa se produce en el instante  $t^{**}$  y la etapa intermedia se desarrolla en el intervalo aproximadamente dado por

$$[t^* + 1/\Omega, t^{**}].$$

La separabilidad de las funciones de Coulomb y Volkov se resuelve en la etapa intermedia donde la forma asintótica de las primeras impone condiciones adicionales a satisfacer. Las mismas se deben cumplir para garantizar una correcta separabilidad en espacio y tiempo de las funciones de onda de Coulomb-Volkov y obtener una buena

aproximación a la solución exacta. Siendo  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{r}$  el momento asintótico del fotoelectrón y su vector posición respectivamente, dichas condiciones están dadas por [Yudin et al., 2008, 2007]:

- el módulo del momento del fotoelectrón  $p \gg Z$ ;
- para un tiempo  $t'' \approx \sqrt{Z/p^2 E_1}$ , se satisface que  $\omega_0 t'' \ll 1$ ;
- existe un tiempo  $t^* + t'$  (con  $0 < t' < t''$ ) tal que
  - $pr + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \gg 1$ ,
  - $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \gg (Z_{\text{ef}}/p) \ln(pr)$ ,
  - y  $p \gg E_1 t'$ ,
 con  $r \approx pt'$  y  $Z_{\text{ef}}$  la carga efectiva del ion residual;
- $E_1 \ll \Omega^{3/2}$  cuando  $pE_1 \gg \omega_0^2$ .

### D.3. Desarrollo matemático del modelo

Se presentan los puntos más relevantes del desarrollo matemático para la obtención de los resultados del trabajo de Boll y Fojón [Boll y Fojón, 2016; Boll y Fojón, 2014] que fueron analizados en el sección 5.3. En particular, se detalla la obtención de las ecuaciones (5.29) y (5.30).

La matriz de la amplitud de transición para la fotoionización asistida por láseres de blancos atómicos con un peine de armónicos en el *gauge* velocidad, y considerando la aproximación dipolar, puede escribirse como

$$\begin{aligned}
 M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}) = & -i\tau \sqrt{2\pi} M_{\text{ph}}(\mathbf{p}) \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} \sum_j i^n (-1)^m A_j \\
 & \times J_m(M) J_n(N) e^{-i(2m+n)\phi_L} e^{i\phi_j} e^{-\omega_j^2 \tau^2 / 2},
 \end{aligned} \tag{D.11}$$

donde  $J_m$  ( $J_n$ ) es la función de Bessel regular de orden  $m$  ( $n$ ). Para estas sumatorias no se conocen expresiones cerradas generales. Sin embargo, al asumir algunas simplificaciones, se pueden proveer expresiones analíticas. El primer paso para esto es notar que el factor gaussiano es el único que impide la factorización en series independientes ya que  $\omega_j = p^2/2 + I_p + (2M + 2m + n - j)\omega_0$ .

Además, como estamos interesados en las distribuciones angulares de las líneas *dressed harmonic* o *sideband*, donde se satisface la relación de energías  $p_q^2/2 + I_p + 2M\omega_0 = q\omega_0$ , el factor  $\omega_j$  asume la forma final  $\omega_j = (2m + n + q - j)\omega_0$ , donde se explicitan las dependencias mezcladas de cada término con los índices en la triple suma y también con el parámetro  $q$ .

Ahora, si  $\tau \gg \sqrt{2}/\omega_0$ , lo cual es cierto para trenes de attopulsos con muchos pulsos, entonces el factor gaussiano se comporta como

$$e^{-\omega_j^2 \tau^2 / 2} = \begin{cases} 1 & \text{si } j = 2m + n + q \\ \mathcal{O} & \text{si } j \neq 2m + n + q \end{cases}, \quad (\text{D.12})$$

donde  $\tau|2m + n + q - j| \gg 1$ . Bajo estas condiciones, los términos con  $j \neq 2m + n + q$  pueden ser omitidos, es decir, el factor gaussiano puede ser reemplazado por la delta de Kronecker  $\delta_{j,2m+n+q}$ . Esta operación transforma la triple suma en la ecuación (D.11) en una doble suma, donde las dependencias mezcladas de cada término sobre los índices independientes  $m$  y  $n$  quedan insertas en las fases  $\phi_{2m+n+q}$  y en las amplitudes  $A_{2m+n+q}$ . Asimismo, el enfoque teórico generalizado considera solo armónicos en fase [Galán et al., 2013], que resulta en la factorización de las fases anteriores como una fase global. Finalmente, si las amplitudes  $A_{2m+n+q}$  se consideran todas iguales, la factorización de la triple suma de la ecuación (D.11) en dos series independientes se puede escribir como

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}_q) = B_0 M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q) \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-1)^m J_m(M) e^{-i2m\phi_L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n(N) e^{-in\phi_L}, \quad (\text{D.13})$$

donde  $B_0 = -i\sqrt{2\pi\tau}A_0$  y  $A_0$  es la amplitud constante de cada armónico.

Curiosamente, estas series pueden ser evaluadas analíticamente evocando las expansiones de *Jacobi-Anger* [Abramowitz y Stegun, 1964], dadas por

$$e^{iz \sin \theta} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-1)^m J_m(z) e^{-im\theta}, \quad (\text{D.14})$$

$$e^{iz \cos \theta} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n(z) e^{in\theta}. \quad (\text{D.15})$$

Como las subseries que definen las partes real e imaginaria de la última expansión serán útiles más adelante, las escribimos como

$$\cos(z \cos \theta) = \sum_{n \text{ pares}} i^n J_n(z) e^{in\theta}, \quad (\text{D.16})$$

$$i \sin(z \cos \theta) = \sum_{n \text{ impares}} i^n J_n(z) e^{in\theta}. \quad (\text{D.17})$$

Antes de seguir, es necesario separar los casos a estudiar. Como mostramos más abajo, las condiciones en la paridad entre los números  $j$ ,  $n$  y  $q$  juegan un rol crucial. Por el contrario, el índice  $m$  no juega ningún rol, ya que no tiene posibilidad de cambiar la paridad en la relación  $j = 2m + n + q$  al estar multiplicado por dos.

En primer lugar, si el tren de attopulsos es una combinación de armónicos pares e impares, el índice  $j$  varía sobre los enteros pares e impares. Además, como el parámetro  $q$  puede ser también par o impar, la delta de Kronecker no impone restricciones sobre los valores que puede asumir  $n$ . En este caso, el elemento de matriz de la amplitud de transición queda,

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}_q) = B_0 M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q) e^{iM \sin(2\phi_L)} e^{iN \cos \phi_L}, \quad (\text{D.18})$$

donde hicimos uso de las ecuaciones (D.14) y (D.15) para obtener la suma analítica de cada serie independiente en la ecuación (D.13).

Por lo tanto, si un blanco es ionizado con una combinación par-impar de armónicos en fase de igual intensidad, el fotoelectrón en el continuo no reacciona a la presencia del campo láser asistente, excepto para un cambio de fase. Por supuesto, este resultado no abarca las fotolíneas cerca de los bordes del espectro, sin embargo, puede ser posible observar el comportamiento esperado de las fotolíneas en la parte media del espectro como una oscilación atenuada (o incluso ausente) de la fotolínea dada como función del desfase entre el tren de attopulsos y el campo láser NIR.

En segundo lugar, si el tren de pulsos de attosegundos es una combinación de armónicos impares, el índice  $j$  varía sobre los enteros impares. Como el parámetro  $q$  que describe la fotolínea de interés pueden ser un entero par o impar, las condiciones de paridad en la relación  $j = 2m + n + q$  imponen restricciones sobre los valores que puede asumir el índice  $n$ . Por lo que separamos los resultados para  $q$  par e impar.

Para  $q$  par (líneas *sideband*), el índice  $n$  solo puede asumir valores impares para satisfacer condiciones de paridad, en acuerdo con la imagen física de los *sideband* poblados solo por transiciones que involucren un intercambio total de un número impar de fotones NIR. En esta caso, la matriz de la amplitud de transición está dada por

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}_q) = i B_0 M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q) e^{iM \text{sen}(2\phi_L)} \text{sen}(N \cos \phi_L), \quad (\text{D.19})$$

donde se hizo uso de las ecuaciones (D.14) y (D.17) para obtener la suma analítica de cada serie independiente en la ecuación (D.13).

Por otro lado, para  $q$  impar (líneas *dressed harmonic*), el índice  $n$  solo puede asumir valores pares para satisfacer las condiciones de paridad, en acuerdo con la imagen física de los *dressed harmonic* poblados solo por transiciones que involucren un intercambio total de un número par de fotones NIR. En este caso, la matriz de la amplitud de

transición está dada por

$$M_{\text{SCV}}(\mathbf{p}_q) = B_0 M_{\text{ph}}(\mathbf{p}_q) e^{iM \text{sen}(2\phi_L)} \cos(N \cos \phi_L), \quad (\text{D.20})$$

donde se hizo uso de las ecuaciones (D.14) y (D.16) para obtener la suma analítica de cada serie independiente en la ecuación (D.13).

En ambos casos, la constante  $M$  aparece como un factor global indicando que, independientemente de la intensidad de campo láser NIR, el término oscilatorio que viene de  $A_L^2$  en la fase de Volkov puede ser omitido.

---

# Apéndice E

## Teoría de perturbaciones de segundo orden

En este apéndice presentamos el tratamiento de la teoría de perturbaciones de segundo orden empleado en el capítulo 6 para estudiar la ionización de moléculas de agua por dos fotones de frecuencias diferentes. El formalismo que presentamos a continuación es la versión más simple de la teoría de perturbaciones para procesos multi-fotónicos desarrollada originalmente por Dirac [Dirac, 1927] para describir, entre otras cosas, la interacción de la radiación con la materia. Este método además es adecuado para interacciones tanto dependientes como independientes del tiempo. En el mismo se derivan las amplitudes de transición multi-fotónicas utilizando una interacción semi-clásica dependiente del tiempo [Faisal, 1987].

## E.1. Desarrollo de la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo

La ecuación de Schrödinger para una interacción dependiente del tiempo arbitraria  $V(t)$  se escribe como

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = [H_0 + V(t)] \Psi(t), \quad (\text{E.1})$$

donde  $H_0$  es el Hamiltoniano no perturbado. Con esta definición, los estados del Hamiltoniano total,  $H = H_0 + V(t)$ , tienden a los estados de  $H_0$  de forma asintótica para separaciones temporales (ó espaciales) grandes. Por lo tanto, desarrollamos la teoría de perturbaciones asumiendo que  $V(t)$  se enciende y apaga adiabáticamente cuando  $t \rightarrow \pm\infty$ .

Escribiendo la función de onda total como

$$\Psi(t) = \exp(-iH_0t/\hbar) \psi(t), \quad (\text{E.2})$$

y sustituyéndola en la ecuación (E.1), obtenemos una nueva ecuación de Schrödinger para  $\psi(t)$  de la forma

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{V}(t) \psi(t), \quad (\text{E.3})$$

con  $\hat{V}(t)$  una interacción modificada dada por

$$\hat{V}(t) = \exp(iH_0t/\hbar) V(t) \exp(-iH_0t/\hbar). \quad (\text{E.4})$$

Asumiendo que se conocen los estados de referencia  $|j\rangle$  de  $H_0$ , con energías  $\varepsilon_j = \hbar\omega_j$ , los elementos de matriz de la interacción modificada resultan

$$\langle j | \hat{V}(t) | i \rangle = \exp[i(\omega_j - \omega_i)t] \langle j | V(t) | i \rangle. \quad (\text{E.5})$$

Luego, una solución de la ecuación (E.3) correspondiente al estado de referencia inicial  $|i\rangle$  se obtiene como

$$\psi_i(t) = |i\rangle + (-i/\hbar) \int_{-\infty}^t dt_1 V(t_1) |\psi_i(t_1)\rangle. \quad (\text{E.6})$$

Sin embargo, la cantidad de interés principal no es la función de onda sino que es la amplitud de probabilidad para la transición desde el estado inicial  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ , donde  $|f\rangle$  es el estado final de interés. Esta última viene dada por la proyección de  $\psi_i(t)$  sobre  $|f\rangle$  tal que

$$\langle f|\psi_i(t)\rangle \equiv \langle f|A(t)|i\rangle, \quad (\text{E.7})$$

donde  $A(t)$  es el operador amplitud. Según esta definición, la amplitud de transición para un dado tiempo  $t$  entre dos estados de referencia cualesquiera  $|i\rangle$  y  $|f\rangle$  es el elemento de matriz de  $A(t)$  entre estos dos estados. Otra forma de interpretar al operador  $A(t)$  puede ser como

$$\psi_i(t) = A(t) |i\rangle, \quad (\text{E.8})$$

con  $A(t)$  haciendo evolucionar al estado inicial no perturbado  $|i\rangle$  hacia el estado perturbado correspondiente  $\psi_i(t)$ , de este modo  $A(t)$  es el operador evolución. Utilizando la ecuación (E.8) en ambos lados de la igualdad de (E.6) obtenemos la siguiente expresión para determinar el operador amplitud

$$A(t) = 1 + (-i/\hbar) \int_{-\infty}^t dt_1 V(t_1) A(t_1). \quad (\text{E.9})$$

Resolviendo la ecuación (E.9) por iteración se obtiene como solución una serie dada por

$$A(t) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} A^{(N)}(t), \quad (\text{E.10})$$

donde

$$A^{(1)}(t) = -i/\hbar \int_{-\infty}^t dt_1 V(t_1), \quad (\text{E.11})$$

$$A^{(2)}(t) = (-i/\hbar)^2 \int_{-\infty}^t dt_1 V(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V(t_2), \quad (\text{E.12})$$

$$A^{(N)}(t) = (-i/\hbar)^N \int_{-\infty}^t dt_1 V(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V(t_2) \cdots \int_{-\infty}^{t_{N-1}} dt_N V(t_N). \quad (\text{E.13})$$

En particular, si consideramos la interacción dipolar semi-clásica en el *gauge* longitud, su expresión viene dada por

$$\hat{V}(t) = \exp(iH_0 t/\hbar) [\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{D}] \exp(-iH_0 t/\hbar), \quad (\text{E.14})$$

donde

$$\mathbf{E}(t) = \left( \frac{\mathbf{E}}{2} e^{-i\omega t} + \frac{\mathbf{E}^*}{2} e^{i\omega t} \right), \quad (\text{E.15})$$

con  $\mathbf{E}(t)$  el campo eléctrico de amplitud máxima  $E$ ,  $\varepsilon_\lambda$  el vector polarización del modo  $\lambda$ , y  $\mathbf{D}$  el operador dipolar tal que  $D_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot \mathbf{D}$ .

Para resolver el problema de dicha interacción a segundo orden de la teoría de perturbaciones consideramos el término  $A^{(2)}(t)$  de la ecuación (E.12). Tomando el elemento de matriz entre los estados inicial  $|i\rangle$  y final  $|f\rangle$  e insertando un conjunto completo de estados estacionarios no perturbados de  $H_0$  ( $\mathcal{f}_j |j\rangle \langle j| = 1$ ) entre las dos interacciones, se obtiene

$$\begin{aligned} \langle f | A^{(2)}(t) | i \rangle = & \\ & (-i/\hbar)^2 \sum_j \int_{-\infty}^t dt_1 \exp[i(\omega_f - \omega_j)t_1] \langle f | D_\lambda \left[ \frac{E}{2} \exp(-i\omega t_1) + \frac{E^*}{2} \exp(i\omega t_1) \right] | j \rangle \\ & \times \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \exp[i(\omega_j - \omega_i)t_2] \langle j | D_\lambda \left[ \frac{E}{2} \exp(-i\omega t_2) + \frac{E^*}{2} \exp(i\omega t_2) \right] | i \rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

Se pueden evaluar sucesivamente las integrales temporales desde la derecha, hacer cero

los términos dependientes del tiempo en el límite  $t \rightarrow -\infty$  (condición de encendido adiabático), tomar el límite  $t \rightarrow +\infty$  en la integral final (asumiendo que el tiempo de interacción con el campo  $t$  es mucho mayor que los tiempos atómicos característicos), y por último agrupar los términos correspondientes a las mismas funciones delta. Resolviendo de este modo queda

$$\begin{aligned}
 \langle f|A^{(2)}(\infty)|i\rangle = & \\
 & -2\pi i (1/\hbar)^2 \left\{ \delta(\omega_i - \omega_f + 2\omega) \sum_j \frac{(E/2) \langle f|D_\lambda|j\rangle (E/2) \langle j|D_\lambda|i\rangle}{(\omega_i + \omega - \omega_j)} \right. \\
 & + \delta(\omega_i - \omega_f) \left[ \sum_j \frac{(E^*/2) \langle f|D_\lambda|j\rangle (E/2) \langle j|D_\lambda|i\rangle}{(\omega_i + \omega - \omega_j)} \right. \\
 & \quad \left. + \sum_j \frac{(E/2) \langle f|D_\lambda|j\rangle (E^*/2) \langle j|D_\lambda|i\rangle}{(\omega_i - \omega - \omega_j)} \right] \\
 & \left. + \delta(\omega_i - \omega_f - 2\omega) \sum_j \frac{(E^*/2) \langle f|D_\lambda|j\rangle (E^*/2) \langle j|D_\lambda|i\rangle}{(\omega_i - \omega - \omega_j)} \right\}. \tag{E.17}
 \end{aligned}$$

Interpretando las funciones delta para la conservación de la energía se puede ver que el primer término de la ecuación (E.17) se corresponde con la amplitud de absorción de dos fotones, el segundo término es una amplitud sin emisión o absorción real de fotones y el tercer término es la amplitud de emisión de dos fotones. Asimismo, las tres amplitudes son completamente independientes una de la otra ya que corresponden a tres funciones delta de conservación de energía diferentes. El primer término, para la amplitud de absorción de dos fotones, es distinto de cero solo para  $\varepsilon_i - \varepsilon_f = 2\hbar\omega$ , lo que muestra que la transición  $i \rightarrow f$  ocurre solo si el átomo absorbe la cantidad discreta de energía  $2\hbar\omega$  del campo externo. El segundo término, sin intercambio real de fotones, es distinto de cero cuando  $\omega_i = \omega_f$ , por lo que el estado final  $|f\rangle$  debe ser idéntico al estado inicial  $|i\rangle$  tratándose entonces de una amplitud de dispersión elástica. También puede suceder que  $|f\rangle$  sea diferente de  $|i\rangle$  y que esté degenerado con este último, en ese caso se trata de una amplitud de mezcla entre el par degenerado de estados debido al

campo de radiación. De forma similar, el tercer término, para la amplitud de emisión de dos fotones, es distinto de cero para  $\varepsilon_i - \varepsilon_f = -2\hbar\omega$ , lo que muestra que en esta transición el átomo contribuye con una cantidad de energía  $2\hbar\omega$  al campo.

El primer término para la absorción de dos fotones de la ecuación (E.17) es equivalente al elemento de matriz para la amplitud de transición  $M_{fi,j}^{(2)}$  de la ecuación (6.2), donde el factor  $F_j^{(2)}$  para el límite de pulsos con duración infinita está dado por la expresión (6.7), con la salvedad de que  $j$  indica ahora el orden de absorción de los dos fotones con frecuencias diferentes y los estados  $|j\rangle$  se denotan como  $|\nu\rangle$ .

---

## Apéndice F

# Tablas para ionización por dos fotones de igual frecuencia

En este apéndice presentamos un conjunto de tablas con resultados para ionización mediante dos fotones de igual frecuencia para diferentes orbitales de hidrógeno. Estas pruebas se obtuvieron como paso previo al estudio de la fotoionización por dos fotones de diferentes frecuencias presentado en el capítulo 6. Comparamos nuestros resultados para la teoría de perturbaciones de segundo orden dependiente del tiempo, introducida en la sección 6.2, con otros resultados teóricos [Chan y Tang, 1969; Karule, 1978, 1985; Zernik, 1964] con el objetivo de validar nuestro modelo.

La teoría de procesos de dos fotones en general nunca presentó dificultades, sin embargo no se había reportado un estudio detallado de la misma y cálculos exactos hasta el trabajo de Zernik [Zernik, 1964]. Este presentó la teoría general para la ionización por dos fotones de estados hidrogénicos en la aproximación dipolar no relativista. Resuelve para la teoría de perturbaciones de segundo orden y aplica una técnica para evaluar implícitamente la suma sobre los estados intermedios para el átomo de hidrógeno en el proceso de absorción de dos fotones. Unos años más tarde, sus resultados fueron confirmados por Chan y Tang [Chan y Tang, 1969] que emplearon un método de cálculo

diferente. Luego, Karule extiende el método para los cálculos de ionización por dos fotones para que sea válido para todas las energías de fotones [Karule, 1978]. La mayor parte de los métodos existentes hasta ese entonces eran apropiados solo para frecuencias de fotones por debajo del umbral de ionización por un fotón. Posteriormente, obtiene

Tabla F.1: Secciones eficaces totales  $\sigma^{(2)}$  para ionización por dos fotones de longitud de onda  $\lambda$  para el orbital 1s del hidrógeno. Comparamos con resultados de [Karule, 1978] y [Chan y Tang, 1969].

$\lambda$ (nm)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) [Karule, 1978]	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) [Chan y Tang, 1969]
0,9750E+03	0,49130886E-32	49,1E-34	5,152E-33
0,9800E+03	0,11406627E-32		1,149E-33
0,9900E+03	0,37971490E-33		3,772E-34
0,9950E+03	0,25915830E-33		2,564E-34
0,1000E+04	0,19232760E-33		1,892E-34
0,1005E+04	0,19177206E-33		1,870E-34
0,1010E+04	0,35623497E-33		3,456E-34
0,1020E+04	0,70884747E-32	70,9E-34	6,752E-33
0,1035E+04	0,53595038E-32		5,450E-33
0,1040E+04	0,29838250E-32		3,015E-33
0,1060E+04	0,10505233E-32		1,055E-33
0,1080E+04	0,61534574E-33		6,174E-34
0,1100E+04	0,40012510E-33	4,00E-34	4,013E-34
0,1110E+04	0,33526835E-33		3,359E-34
0,1120E+04	0,30420559E-33		3,042E-34
0,1130E+04	0,32650924E-33		3,256E-34
0,1140E+04	0,44402932E-33		4,415E-34
0,1160E+04	0,14252823E-32		1,413E-33
0,1180E+04	0,67241543E-32		6,654E-33
0,1200E+04	0,64227449E-31	642E-34	6,303E-32
0,1240E+04	0,56261204E-31		5,671E-32
0,1250E+04	0,34492182E-31		3,467E-32
0,1300E+04	0,12741926E-31	127E-34	1,276E-32
0,1350E+04	0,94049941E-32		9,413E-33
0,1400E+04	0,84460644E-32	84,5E-34	8,450E-33
0,1450E+04	0,82407410E-32		8,243E-33
0,1500E+04	0,83789707E-32		8,380E-33
0,1600E+04	0,91585455E-32	91,5E-34	9,154E-33
0,1700E+04	0,10285466E-31	103E-34	1,025E-32

expresiones analíticas para los elementos de matriz de transición radiales para la absorción de dos fotones para estados hidrogénicos a energías en el umbral de ionización y por arriba del mismo [Karule, 1985]. También obtiene resultados para estados excitados del átomo de hidrógeno hasta  $n = 9$ .

Tabla F.2: Secciones eficaces totales  $\sigma^{(2)}$  para ionización por dos fotones de longitud de onda  $\lambda$  para el orbital 2s del hidrógeno. Comparamos con resultados de [Zernik, 1964].

$\lambda$ (nm)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) [Zernik, 1964]
0,71192000E+04	0,32879670E-28	3,278E-29
0,70000000E+04	0,44421096E-28	4,437E-29
0,69435000E+04	0,53519397E-28	5,346E-29
0,68004000E+04	0,10737692E-27	1,073E-29
0,66613000E+04	0,47248121E-27	4,719E-29
0,64720000E+04	0,39813216E-27	3,987E-29
0,63000000E+04	0,29899369E-28	2,991E-29
0,62000000E+04	0,11598476E-28	1,160E-29
0,60751000E+04	0,41442979E-29	4,140E-30
0,60000000E+04	0,22899006E-29	2,288E-30
0,59000000E+04	0,10267412E-29	1,026E-30
0,58000000E+04	0,44272085E-30	4,422E-31
0,56954000E+04	0,18845729E-30	1,882E-31
0,56000000E+04	0,12664896E-30	1,266E-31
0,55000000E+04	0,16503155E-30	1,650E-31
0,53604000E+04	0,34598767E-30	3,460E-31
0,53000000E+04	0,47390382E-30	4,734E-31
0,52000000E+04	0,79519992E-30	7,948E-31
0,51000000E+04	0,14312669E-29	1,432E-30
0,50000000E+04	0,33651135E-29	3,364E-30
0,49151000E+04	0,16157797E-28	1,613E-29
0,48730000E+04	0,24122101E-27	2,380E-28
0,48523000E+04	0,59258270E-27	5,970E-28
0,48113000E+04	0,11702397E-28	1,171E-29
0,47000000E+04	0,37755168E-30	3,774E-31
0,46493000E+04	0,10846709E-30	1,084E-31
0,46000000E+04	0,55853141E-31	5,590E-32
0,45563000E+04	0,84761515E-31	8,519E-32

En la tabla F.1 presentamos nuestros resultados para las secciones eficaces totales

$\sigma^{(2)}$  (ecuación (6.13)) para ionización por dos fotones de longitud de onda  $\lambda$  para el orbital 1s del hidrógeno y comparamos con resultados calculados por [Karule, 1978] y [Chan y Tang, 1969]. Consideramos el límite de pulsos infinitamente largos y una carga del estado final del continuo coulombiano igual a uno. De la tabla F.1, se puede ver que el mejor acuerdo se da con los resultados más recientes para los que obtenemos total coincidencia con todas las cifras significativas reportadas por [Karule, 1978]. En la tabla F.2 presentamos los resultados correspondientes al orbital 2s del hidrógeno y comparamos con resultados calculados por [Zernik, 1964]. En este caso el acuerdo también es muy bueno con pequeñas diferencias en la cuarta o quinta cifra significativa reportada por [Zernik, 1964] y con coincidencia total para algunos valores de energía.

Tabla F.3: Secciones eficaces totales  $\sigma^{(2)}$  para ionización por dos fotones de longitud de onda  $\lambda$  para el orbital 2s del hidrógeno. Comparamos con resultados de [Karule, 1985].

$\lambda/n^2$ (Å)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) [Karule, 1985]
100	0,26046516E-36	2,60E-37
300	0,19905880E-33	1,98E-34
500	0,41554629E-32	4,14E-33
700	0,29971920E-31	2,99E-32
800	0,65164254E-31	6,50E-32

Tabla F.4: Secciones eficaces totales  $\sigma^{(2)}$  para ionización por dos fotones de longitud de onda  $\lambda$  para el orbital 2p del hidrógeno. Comparamos con resultados de [Karule, 1985].

$\lambda/n^2$ (Å)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) [Karule, 1985]
100	0,11888886E-37	1,19E-38
300	0,25185117E-34	2,51E-35
500	0,85193386E-33	8,49E-34
700	0,86628945E-32	8,63E-33
800	0,21820057E-31	2,17E-32

En las tablas F.3 a F.6 presentamos nuestros resultados para los orbitales 2s, 2p, 3s y

3p del hidrógeno para la longitud de onda de los fotones  $\lambda$  dividida por el cuadrado del número cuántico principal del estado inicial, es decir  $n = 2$  para los orbitales 2s y 2p y  $n = 3$  para los orbitales 3s y 3p, y comparamos con resultados calculados por [Karule, 1985]. En estos casos, para algunos valores de energía, encontramos discrepancias

Tabla F.5: Secciones eficaces totales  $\sigma^{(2)}$  para ionización por dos fotones de longitud de onda  $\lambda$  para el orbital 3s del hidrógeno. Comparamos con resultados de [Karule, 1985].

$\lambda/n^2$ (Å)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) [Karule, 1985]
100	0,10472857E-34	1,04E-35
300	0,71434470E-32	7,12E-33
500	0,13635622E-30	1,36E-31
700	0,90813852E-30	9,05E-31
800	0,19031333E-29	1,90E-30

Tabla F.6: Secciones eficaces totales  $\sigma^{(2)}$  para ionización por dos fotones de longitud de onda  $\lambda$  para el orbital 3p del hidrógeno. Comparamos con resultados de [Karule, 1985].

$\lambda/n^2$ (Å)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) [Karule, 1985]
100	0,11217147E-35	1,12E-36
300	0,18879928E-32	1,88E-33
500	0,54259320E-31	5,41E-32
700	0,47473890E-30	4,73E-31
800	0,11103063E-29	1,11E-30

en las últimas cifras reportadas por [Karule, 1985] correspondientes como máximo a una diferencia de 5 ‰. Tanto para las comparaciones con [Zernik, 1964] como con [Karule, 1985] resulta difícil dilucidar el origen de las discrepancias que presentan con nuestros resultados por la falta de información en sus publicaciones sobre los métodos que emplearon. Sin embargo, al momento de obtener los resultados para el orbital 3d encontramos al menos una diferencia con los cálculos de [Karule, 1985]. Este empleó en sus cálculos la constante de Rydberg para el hidrógeno  $R_H = 1,0967758341 \times 10^7 \pm$

Tabla F.7: Secciones eficaces totales  $\sigma^{(2)}$  para ionización por dos fotones de longitud de onda  $\lambda$  para el orbital 3d del hidrógeno usando la constante de Rydberg  $R_\infty$  (a) y  $R_H$  (b). Comparamos con resultados de [Karule, 1985].

$\lambda/n^2$ (Å)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) (a)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) (b)	$\sigma^{(2)}$ (cm <sup>4</sup> /W) [Karule, 1985]
100		0,26204437E-37	2,62E-38
300	0,15160503E-33	0,15097276E-33	1,51E-34
500	0,78513853E-32	0,78172352E-32	7,82E-33
700	0,10261832E-30	0,10218774E-30	1,02E-31
800	0,28298972E-30	0,28180188E-30	2,82E-31

0,001 m<sup>-1</sup> mientras que nosotros empleamos la constante de Rydberg del infinito  $R_\infty = 1,0973731568539(55) \times 10^7$  m<sup>-1</sup>. Una vez salvada esta diferencia, nuestros resultados para el orbital 3d coinciden completamente con los de [Karule, 1985]. En la tabla F.7 se presentan sus resultados y los presentes cálculos para las dos constantes.

---

# Bibliografía

- Abramowitz, M. y Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover, 1964.
- Agostini, P. y DiMauro, L. F. The physics of attosecond light pulses. *Reports on Progress in Physics*, 67(6):813–855, 2004. doi:10.1088/0034-4885/67/6/r01.
- Akoury, D., Kreidi, K., Jahnke, T., Weber, T., Staudte, A., Schöffler, M., Neumann, N., Titze, J., Schmidt, L. P. H., Czasch, A., Jagutzki, O., Fraga, R. A. C., Grisenti, R. E., Muiño, R. D., Cherepkov, N. A., Semenov, S. K., Ranitovic, P., Cocke, C. L., Osipov, T., Adaniya, H., Thompson, J. C., Prior, M. H., Belkacem, A., Landers, A. L., Schmidt-Böcking, H., y Dörner, R. The simplest double slit: Interference and entanglement in double photoionization of H<sub>2</sub>. *Science*, 318(5852):949–952, 2007. doi:10.1126/science.1144959.
- Antoine, P., L’Huillier, A., y Lewenstein, M. Attosecond pulse trains using high-order harmonics. *Phys Rev Lett.*, 77(7):1234–1237, 1996. doi:10.1103/PhysRevLett.77.1234.
- Arbó, D. G., Persson, E., y Burgdörfer, J. Time double-slit interferences in strong-field tunneling ionization. *Phys. Rev. A*, 74:063407, 2006. doi:10.1103/PhysRevA.74.063407.
- Arndt, M. Coherence in molecular nitrogen. *Nature Phys.*, 1:19–20, 2005. doi:10.1038/nphys118.
- Arrell, C. A., Ojeda, J., Mewes, L., Grilj, J., Frassetto, F., Poletto, L., van Mourik, F., y Chergui, M. Laser-assisted photoelectric effect from liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 117:143001, 2016. doi:10.1103/PhysRevLett.117.143001.
- Arrighini, G., Maestro, M., y Moccia, R. Electric polarizability of polyatomic molecules. *Chemical Physics Letters*, 1(5):242 – 245, 1967. doi:10.1016/0009-2614(67)85063-2.
- Aung, S. *Part I Approximate Hartree-Fock Wavefunctions One-electron Properties and Electronic Structure of the Water Molecule. Part II Perturbation-Variational Calculation of the Nuclear Spin-Spin Isotropic Coupling Constant in HD*. Tesis Doctoral, California Institute of Technology, Pasadena, California, 1969.

- Aung, S., Pitzer, R. M., y Chan, S. I. Approximate Hartree–Fock wavefunctions, one-electron properties, and electronic structure of the water molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 49(5):2071–2080, 1968. doi:10.1063/1.1670368.
- Bachi, N., Otranto, S., Otero, G. S., y Olson, R. E. The role of multiple ionization of H<sub>2</sub>O in heavy ion collisions. *Physics in Medicine & Biology*, 64(20):205020, 2019. doi:10.1088/1361-6560/ab41db.
- Bandrauk, A. D., Chelkowski, S., y Shon, N. H. Measuring the electric field of few-cycle laser pulses by attosecond cross correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 89:283903, 2002. doi:10.1103/PhysRevLett.89.283903.
- Banna, M. S., McQuaide, B. H., Malutzki, R., y Schmidt, V. The photoelectron spectrum of water in the 30 to 140 eV photon energy range. *The Journal of Chemical Physics*, 84(9):4739–4744, 1986. doi:10.1063/1.450008.
- Belkić Dž., Gayet, R., y Salin, A. Electron capture in high-energy ion-atom collisions. *Physics Reports*, 56(6):279 – 369, 1979. doi:10.1016/0370-1573(79)90035-8.
- Benedict, W. S., Gailar, N., y Plyler, E. K. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *The Journal of Chemical Physics*, 24(6):1139–1165, 1956. doi:10.1063/1.1742731.
- Bethe, H. A. y Salpeter, E. E. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*. Springer-Verlag, 1957.
- Bishop, D. M. y Randić, M. A theoretical investigation of the water molecule. *Molecular Physics*, 10(6):517–527, 1966. doi:10.1080/00268976600101451.
- Boll, D. I. R. Comunicación privada. 2021.
- Boll, D. I. R. y Fojón, O. A. Atomic RABBITT-like experiments framed as diatomic molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(18):185601, 2016. doi:10.1088/0953-4075/49/18/185601.
- Boll, D. I. R. y Fojón, O. A. Parity mix interferences and pairwise channel cancellation in the attosecond control of electron emission from H<sub>2</sub><sup>+</sup>. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(5):055604, 2017. doi:10.1088/1361-6455/aa5255.
- Boll, D. I. R., Martini, L., Fojón, O. A., y Palacios, A. Off-resonance-enhanced polarization control in two-color atomic ionization. *Phys. Rev. A*, 101:013428, 2020. doi:10.1103/PhysRevA.101.013428.
- Boll, D. I. R. y Fojón, O. A. Interferences and asymmetries in laser-assisted photoionization of diatomic molecules. *Phys. Rev. A*, 90:053414, 2014. doi:10.1103/PhysRevA.90.053414.
- Bonham, R. A. Relations connecting molecular properties and electron and x-ray diffraction intensities. *J. Phys. Chem.*, 71(4):856–862, 1967. doi:10.1021/j100863a012.

- Bostedt, C., Chapman, H. N., Costello, J. T., Crespo López-Urrutia, J. R., Düsterer, S., Epp, S. W., Feldhaus, J., Föhlich, A., Meyer, M., Möller, T., Moshhammer, R., Richter, M., Sokolowski-Tinten, K., Sorokin, A., Tiedtke, K., Ullrich, J., y Wurth, W. Experiments at FLASH. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 601(1):108 – 122, 2009. doi:10.1016/j.nima.2008.12.202.
- Boys, S. F., Cook, G. B., Reeves, C. M., y Shanvitt, I. Automatic fundamental calculations of molecular structure. *Nature*, 178:1207–1209, 1956. doi:10.1038/1781207a0.
- Bransden, B. H. y Joachain, C. J. *Physics of Atoms and Molecules*. Longman Scientific & Technical, 1983. ISBN 0–582–44401–2.
- Brion, C. y Carnovale, F. The absolute partial photoionization cross section for the production of the  $X^2B_1$  state of  $H_2O^+$ . *Chemical Physics*, 100(2):291 – 296, 1985. doi:10.1016/0301-0104(85)85012-6.
- Cacelli, I., Carravetta, V., y Moccia, R. Molecular photoionization cross sections and asymmetry parameters by  $L^2$  basis functions calculations:  $H_2O$ . *The Journal of Chemical Physics*, 85(12):7038–7045, 1986. doi:10.1063/1.451391.
- Cacelli, I., Carravetta, V., y Moccia, R. Molecular differential photoionization cross-section calculations with  $L^2$  basis functions in the random-phase approximation. results for  $H_2O$ . *The Journal of Chemical Physics*, 97(1):320–326, 1992. doi:10.1063/1.463630.
- Cavaleri, A. L., Müller, N., Uphues, T., Yakovlev, V. S., Baltuska, A., Horvath, B., Schmidt, B., Blümel, L., Holzwarth, R., Hendel, S., Drescher, M., Kleineberg, U., Echenique, P. M., Kienberger, R., Krausz, F., y Heinzmann, U. Attosecond spectroscopy in condensed matter. *Nature*, 449:1029–1032, 2007. doi:10.1038/nature06229.
- Champion, C., Quinto, M. A., Monti, J. M., Galassi, M. E., Weck, P. F., Fojón, O. A., Hanssen, J., y Rivarola, R. D. Water versus DNA: new insights into proton track-structure modelling in radiobiology and radiotherapy. *Physics in Medicine and Biology*, 60(20):7805–7828, 2015. doi:10.1088/0031-9155/60/20/7805.
- Chan, F. T. y Tang, C. L. Multiphoton ionization of atomic hydrogen. *Phys. Rev.*, 185:42–44, 1969. doi:10.1103/PhysRev.185.42.
- Chatterjee, S., Agnihotri, A. N., Stia, C. R., Fojón, O. A., Rivarola, R. D., y Tribedi, L. C. Bethe binary-encounter peaks in the double-differential cross sections for high-energy electron-impact ionization of  $H_2$  and He. *Phys. Rev. A*, 82:052709, 2010. doi:10.1103/PhysRevA.82.052709.
- Chatterjee, S., Kasthurirangan, S., Kelkar, A. H., Stia, C. R., Fojón, O. A., Rivarola, R. D., y Tribedi, L. C. Fast-electron impact ionization of molecular hydrogen: energy and angular distribution of double and single differential cross sections and Young-type interference. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(6):065201, 2009. doi:10.1088/0953-4075/42/6/065201.

- Chatterjee, S., Misra, D., Kelkar, A. H., Tribedi, L. C., Stia, C. R., Fojón, O. A., y Rivarola, R. D. Young-type interference effect on angular distribution of secondary electrons emitted from  $H_2$  in collisions with fast electrons. *Phys. Rev. A*, 78:052701, 2008. doi:10.1103/PhysRevA.78.052701.
- Chesnel, J.-Y., Hajaji, A., Barrachina, R. O., y Frémont, F. Young-type experiment using a single-electron source and an independent atomic-size two-center interferometer. *Phys. Rev. Lett.*, 98:100403, 2007. doi:10.1103/PhysRevLett.98.100403.
- Ciappina, M. F., Fojón, O. A., y Rivarola, R. D. Coherent electron emission from simple molecules by impact of energetic charged particles. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(4):042001, 2014. doi:10.1088/0953-4075/47/4/042001.
- Ciappina, M. F., Pérez-Hernández, J. A., Landsman, A. S., Okell, W. A., Zherebtsov, S., Förg, B., Schötz, J., Seiffert, L., Fennel, T., Shaaran, T., Zimmermann, T., Chacón, A., Guichard, R., Zair, A., Tisch, J. W. G., Marangos, J. P., Witting, T., Braun, A., Maier, S. A., Roso, L., Krüger, M., Hommelhoff, P., Kling, M. F., Krausz, F., y Lewenstein, M. Attosecond physics at the nanoscale. *Reports on Progress in Physics*, 80(5):054401, 2017. doi:10.1088/1361-6633/aa574e.
- Cionga, A., Florescu, V., Maquet, A., y Taïeb, R. Target dressing effects in laser-assisted x-ray photoionization. *Phys. Rev. A*, 47(3):1830–1840, 1993. doi:10.1103/physreva.47.1830.
- Clementi, E. y Roetti, C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms,  $Z \leq 54$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14(3):177 – 478, 1974. doi:10.1016/S0092-640X(74)80016-1.
- Cohen, H. D. y Fano, U. Interference in the photo-ionization of molecules. *Phys. Rev.*, 150:30–33, 1966. doi:10.1103/PhysRev.150.30.
- Cooper, J. y Zare, R. N. Angular distribution of photoelectrons. *The Journal of Chemical Physics*, 48(2):942–943, 1968a. doi:10.1063/1.1668742.
- Cooper, J. y Zare, R. N. Erratum: Angular distribution of photoelectrons. *The Journal of Chemical Physics*, 49:4252, 1968b. doi:10.1063/1.1670761.
- Corkum, P. B. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1994–1997, 1993. doi:10.1103/PhysRevLett.71.1994.
- Corkum, P. y Staudte, A. Attosecond light pulses. *Physics in Canada*, 66(4):271–275, 2010.
- Dahlström, J. M., L’Huillier, A., y Maquet, A. Introduction to attosecond delays in photoionization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(18):183001, 2012. doi:10.1088/0953-4075/45/18/183001.

- de Reilhac, L. y Damany, N. Photoabsorption cross-section measurements of some gases, from 10 to 50 nm. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 18(1):121 – 131, 1977. doi:10.1016/0022-4073(77)90132-7.
- de Sanctis, M. L., Politis, M.-F., Vuilleumier, R., Stia, C. R., y Fojón, O. A. Theoretical study of the ionization of liquid water from its several initial orbitals by fast electron impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 48(15):155201, 2015. doi:10.1088/0953-4075/48/15/155201.
- Dimopoulou, C., Moshhammer, R., Fischer, D., Höhr, C., Dorn, A., Fainstein, P. D., Crespo López Urrutia, J. R., Schröter, C. D., Kollmus, H., Mann, R., Hagmann, S., y Ullrich, J. Breakup of H<sub>2</sub> in singly ionizing collisions with fast protons: Channel-selective low-energy electron spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 93:123203, 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.93.123203.
- Dirac, P. A. M. The physical interpretation of the quantum dynamics. *Proc. R. Soc. London. A*, 113:621–641, 1927. doi:10.1098/rspa.1927.0012.
- Dörner, R., Mergel, V., Jagutzki, O., Spielberger, L., Ullrich, J., Moshhammer, R., y Schmidt-Böcking, H. Cold target recoil ion momentum spectroscopy: a “momentum microscope” to view atomic collision dynamics. *Physics Reports*, 330(2):95–192, 2000. doi:10.1016/S0370-1573(99)00109-X.
- Drescher, M., Hentschel, M., Kienberger, R., Tempea, G., Spielmann, C., Reider, G. A., Corkum, P. B., y Krausz, F. X-ray pulses approaching the attosecond frontier. *Science*, 291(5510):1923–1927, 2001. doi:10.1126/science.1058561.
- Dunning, T. H., Pitzer, R. M., y Aung, S. Near Hartree-Fock calculations on the ground state of the water molecule: Energies, ionization potentials, geometry, force constants, and one-electron properties. *The Journal of Chemical Physics*, 57(12):5044–5051, 1972. doi:10.1063/1.1678187.
- Dykhne, A. M. y Yudin, G. L. “Jarring” of a quantum system and the corresponding stimulated transitions. *Soviet Physics Uspekhi*, 21(7):549–565, 1978. doi:10.1070/pu1978v021n07abeh005663.
- Ellison, F. O. y Shull, H. Molecular calculations. I. LCAO MO self-consistent field treatment of the ground state of H<sub>2</sub>O. *The Journal of Chemical Physics*, 23(12):2348–2357, 1955. doi:10.1063/1.1741879.
- Fainstein, P. D., Ponce, V. H., y Rivarola, R. D. Ionisation of helium by antiproton and proton impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(17):2989–2998, 1988. doi:10.1088/0953-4075/21/17/012.
- Fainstein, P. D., Ponce, V. H., y Rivarola, R. D. Electron emission from multielectronic atoms by ion impact at intermediate and high energies. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 22(8):1207–1215, 1989. doi:10.1088/0953-4075/22/8/013.

- Faisal, F. H. M. Multiple absorption of laser photons by atoms. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 6(4):L89–L92, 1973. doi:10.1088/0022-3700/6/4/011.
- Faisal, F. H. M., ed. *Theory of multiphoton processes*. Springer Science + Business Media, 1987.
- Farkas, G. y Tóth, C. Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced multiple-harmonic conversion processes in rare gases. *Physics Letters A*, 168(5):447 – 450, 1992. doi:10.1016/0375-9601(92)90534-S.
- Fernández, J., Fojón, O., y Martín, F. Double-slit, confinement, and non-Franck-Condon effects in photoionization of  $H_2$  at high photon energy. *Phys. Rev. A*, 79:023420, 2009a. doi:10.1103/PhysRevA.79.023420.
- Fernández, J., Fojón, O., Palacios, A., y Martín, F. Interferences from fast electron emission in molecular photoionization. *Phys. Rev. Lett.*, 98:043005, 2007. doi:10.1103/PhysRevLett.98.043005.
- Fernández, J., Yip, F. L., Rescigno, T. N., McCurdy, C. W., y Martín, F. Two-center effects in one-photon single ionization of  $H_2^+$ ,  $H_2$ , and  $Li_2^+$  with circularly polarized light. *Phys. Rev. A*, 79:043409, 2009b. doi:10.1103/PhysRevA.79.043409.
- Ferray, M., L’Huillier, A., Li, X. F., Lompre, L. A., Mainfray, G., y Manus, C. Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(3):L31–L35, 1988. doi:10.1088/0953-4075/21/3/001.
- Fojón, O. A., Fernández, J., Palacios, A., Rivarola, R. D., y Martín, F. Interference effects in  $H_2$  photoionization at high energies. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(15):3035–3042, 2004. doi:10.1088/0953-4075/37/15/003.
- Fojón, O. A., Rivarola, R. D., Gayet, R., Hanssen, J., y Hervieux, P. A. High-energy positronium formation in positron - hydrogenic ion collisions: scaling laws. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30(9):2199–2208, 1997. doi:10.1088/0953-4075/30/9/020.
- Fojón, O., Palacios, A., Fernández, J., Rivarola, R., y Martín, F. Interferences in the photoelectron spectrum of  $H_2^+$  molecules at high energy. *Physics Letters A*, 350(5):371 – 374, 2006. doi:10.1016/j.physleta.2005.10.032.
- Galán, Á. J., Argenti, L., y Martín, F. The soft-photon approximation in infrared-laser-assisted atomic ionization by extreme-ultraviolet attosecond-pulse trains. *New Journal of Physics*, 15(11):113009, 2013. doi:10.1088/1367-2630/15/11/113009.
- Galassi, M. E., Champion, C., Weck, P. F., Rivarola, R. D., Fojón, O., y Hanssen, J. Quantum-mechanical predictions of DNA and RNA ionization by energetic proton beams. *Physics in Medicine and Biology*, 57(7):2081–2099, 2012. doi:10.1088/0031-9155/57/7/2081.

- Giannessi, L., Allaria, E., Prince, K. C., Callegari, C., Sansone, G., Ueda, K., Morishita, T., Liu, C. N., Grum-Grzhimailo, A. N., Gryzlova, E. V., Douguet, N., y Bartschat, K. Coherent control schemes for the photoionization of neon and helium in the extreme ultraviolet spectral region. *Scientific Reports*, 8(1):7774, 2018. doi:10.1038/s41598-018-25833-7.
- Golubev, N. V. y Kuleff, A. I. Control of charge migration in molecules by ultrashort laser pulses. *Phys. Rev. A*, 91:051401, 2015. doi:10.1103/PhysRevA.91.051401.
- Goodhead, D. T. The initial physical damage produced by ionizing radiation. *Int. J. Radiat. Biol.*, 56(5):623–634, 1989. doi:10.1080/09553008914551841.
- Goulielmakis, E., Uiberacker, M., Kienberger, R., Baltuska, A., Yakovlev, V., Scrinzi, A., Westerwalbesloh, T., Kleineberg, U., Heinzmann, U., Drescher, M., y Krausz, F. Direct measurement of light waves. *Science*, 305(5688):1267–1269, 2004. doi:10.1126/science.1100866.
- Gozem, S., Gunina, A. O., Ichino, T., Osborn, D. L., Stanton, J. F., y Krylov, A. I. Photoelectron wave function in photoionization: Plane wave or coulomb wave? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(22):4532–4540, 2015. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01891.
- Gravielle, M. y Miraglia, J. Some Nordsieck integrals of interest in radiation and atomic collision theories. *Computer Physics Communications*, 69(1):53 – 58, 1992. doi:10.1016/0010-4655(92)90127-K.
- Guan, X., DuToit, R. C., y Bartschat, K. Photoionization of the  $H_2^+$  ion by ultrashort elliptically polarized laser pulses. *Phys. Rev. A*, 87:053410, 2013. doi:10.1103/PhysRevA.87.053410.
- Guyétand, O., Gisselbrecht, M., Huetz, A., Agostini, P., Taïeb, R., Maquet, A., Carré, B., Breger, P., Gobert, O., Garzella, D., Hergott, J.-F., Tcherbakoff, O., Merdji, H., Bougeard, M., Rottke, H., Böttcher, M., Ansari, Z., y Antoine, P. Evolution of angular distributions in two-colour, few-photon ionization of helium. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41(5):051002, 2008. doi:10.1088/0953-4075/41/5/051002.
- Guyétand, O., Gisselbrecht, M., Huetz, A., Agostini, P., Taïeb, R., Vénier, V., Maquet, A., Antonucci, L., Boyko, O., Valentin, C., y Douillet, D. Multicolour above-threshold ionization of helium: quantum interference effects in angular distributions. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(22):L357–L363, 2005. doi:10.1088/0953-4075/38/22/L01.
- Haddad, G. N. y Samson, J. A. R. Total absorption and photoionization cross sections of water vapor between 100 and 1000 Å. *The Journal of Chemical Physics*, 84(12):6623–6626, 1986. doi:10.1063/1.450715.

- Harris, S., Macklin, J., y Hänsch, T. Atomic scale temporal structure inherent to high-order harmonic generation. *Optics Communications*, 100(5):487 – 490, 1993. doi:10.1016/0030-4018(93)90250-9.
- Harrison, J. F. Some one-electron properties of H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 47(8):2990–2996, 1967. doi:10.1063/1.1712326.
- Hayashi, M. Electron collision cross-sections for atoms and molecules determined from beam and swarm data. *Atomic and Molecular Data for Radiotherapy IAEA-TECDOC-506*, págs. 193–199, 1989.
- He, X., Dahlström, J. M., Rakowski, R., Heyl, C. M., Persson, A., Mauritsson, J., y L’Huillier, A. Interference effects in two-color high-order harmonic generation. *Phys. Rev. A*, 82:033410, 2010. doi:10.1103/PhysRevA.82.033410.
- Hentschel, M., Kienberger, R., Spielmann, C., Reider, G. A., Milosevic, N., Brabec, T., Corkum, P. B., Heinzmann, U., Drescher, M., y Krausz, F. Attosecond metrology. *Nature*, 414:509–513, 2001. doi:10.1038/35107000.
- Hilton, P. R., Hordholm, S., y Hush, N. Photoionization cross section of water by an atomic extrapolation method. *Chemical Physics Letters*, 64(3):515 – 518, 1979. doi:10.1016/0009-2614(79)80235-3.
- Holland, D., Karlsson, L., y von Niessen, W. The identification of the outer valence shell  $\pi$ -photoelectron bands in furan, pyrrole and thiophene. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 113(2):221–239, 2001. doi:10.1016/S0368-2048(00)00427-8.
- Holzmeier, F., Bello, R. Y., Hervé, M., Achner, A., Baumann, T. M., Meyer, M., Finetti, P., Di Fraia, M., Gauthier, D., Roussel, E., Plekan, O., Richter, R., Prince, K. C., Callegari, C., Bachau, H., Palacios, A., Martín, F., y Dowek, D. Control of H<sub>2</sub> dissociative ionization in the nonlinear regime using vacuum ultraviolet free-electron laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 121:103002, 2018. doi:10.1103/PhysRevLett.121.103002.
- Hu, S. X., Collins, L. A., y Schneider, B. I. Attosecond photoelectron microscopy of H<sub>2</sub><sup>+</sup>. *Phys. Rev. A*, 80:023426, 2009. doi:10.1103/PhysRevA.80.023426.
- Inhester, L., Burmeister, C. F., Groenhof, G., y Grubmüller, H. Auger spectrum of a water molecule after single and double core ionization. *The Journal of Chemical Physics*, 136(14):144304, 2012. doi:10.1063/1.3700233.
- Itatani, J., Quéré, F., Yudin, G. L., Ivanov, M. Y., Krausz, F., y Corkum, P. B. Attosecond streak camera. *Phys. Rev. Lett.*, 88:173903, 2002. doi:10.1103/PhysRevLett.88.173903.
- Joachain, C. J., Kylstra, N. J., y Potvliege, R. M. *Atoms in Intense Laser Fields*. Cambridge University Press, 2012.

- Johnson, W. R. y Cheng, K. T. Photoionization of the outer shells of neon, argon, krypton, and xenon using the relativistic random-phase approximation. *Phys. Rev. A*, 20:978–988, 1979. doi:10.1103/PhysRevA.20.978.
- Karule, E. Two-photon ionisation of atomic hydrogen simultaneously with one-photon ionisation. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 11(3):441–447, 1978. doi:10.1088/0022-3700/11/3/015.
- Karule, E. Two-photon ionisation of excited atomic hydrogen at the photoelectric threshold and above. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 18(11):2207–2218, 1985. doi:10.1088/0022-3700/18/11/014.
- Kato, H. S., Furukawa, M., Kawai, M., Taniguchi, M., Kawai, T., Hatsui, T., y Koguchi, N. Electronic structure of bases in DNA duplexes characterized by resonant photoemission spectroscopy near the Fermi level. *Phys. Rev. Lett.*, 93:086403, 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.93.086403.
- Kazama, M., Shinotsuka, H., Yamazaki, M., Adachi, J., Yagishita, A., y Fujikawa, T. Theoretical study of focusing and double slit effects in x-ray photoelectron diffraction. *Journal of Physics: Conference Series*, 190:012048, 2009. doi:10.1088/1742-6596/190/1/012048.
- Kelkensberg, F., Siu, W., Pérez-Torres, J. F., Morales, F., Gademann, G., Rouzée, A., Johnsson, P., Lucchini, M., Calegari, F., Sanz-Vicario, J. L., Martín, F., y Vrakking, M. J. J. Attosecond control in photoionization of hydrogen molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 107:043002, 2011. doi:10.1103/PhysRevLett.107.043002.
- Kienberger, R., Goulielmakis, E., Uiberacker, M., Baltuska, A., Yakovlev, V., Bammer, F., Scrinzi, A., Westerwalbesloh, T., Kleineberg, U., Heinzmann, U., Drescher, M., y Krausz, F. Atomic transient recorder. *Nature*, 427:817–821, 2004. doi:10.1038/nature02277.
- Kienberger, R., Hentschel, M., Uiberacker, M., Spielmann, C., Kitzler, M., Scrinzi, A., Wieland, M., Westerwalbesloh, T., Kleineberg, U., Heinzmann, U., Drescher, M., y Krausz, F. Steering attosecond electron wave packets with light. *Science*, 297(5584):1144–1148, 2002. doi:10.1126/science.1073866.
- Kim, Y.-K. y Rudd, M. E. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Phys. Rev. A*, 50:3954–3967, 1994. doi:10.1103/PhysRevA.50.3954.
- Kitzler, M., Milosevic, N., Scrinzi, A., Krausz, F., y Brabec, T. Quantum theory of attosecond XUV pulse measurement by laser dressed photoionization. *Phys. Rev. Lett.*, 88:173904, 2002. doi:10.1103/PhysRevLett.88.173904.
- Klünder, K., Dahlström, J. M., Gisselbrecht, M., Fordell, T., Swoboda, M., Guénot, D., Johnsson, P., Caillat, J., Mauritsson, J., Maquet, A., Taïeb, R., y L’Huillier, A. Probing single-photon ionization on the attosecond time scale. *Phys. Rev. Lett.*, 106:143002, 2011. doi:10.1103/PhysRevLett.106.143002.

- Koopmans, T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, 1(1):104–113, 1934. doi:10.1016/S0031-8914(34)90011-2.
- Krauss, M. Calculation of the geometrical structure of some  $AH_n$  molecules. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, 68:635, 1964.
- Krausz, F. y Ivanov, M. Attosecond physics. *Rev. Mod. Phys.*, 81:163–234, 2009. doi:10.1103/RevModPhys.81.163.
- Laurent, G., Cao, W., Li, H., Wang, Z., Ben-Itzhak, I., y Cocke, C. L. Attosecond control of orbital parity mix interferences and the relative phase of even and odd harmonics in an attosecond pulse train. *Phys. Rev. Lett.*, 109:083001, 2012. doi:10.1103/PhysRevLett.109.083001.
- Leitner, T., Taïeb, R., Meyer, M., y Wernet, P. Probing photoelectron angular distributions in molecules with polarization-controlled two-color above-threshold ionization. *Phys. Rev. A*, 91:063411, 2015. doi:10.1103/PhysRevA.91.063411.
- Leitner, T. *Ultrafast processes in molecules visualized with femtosecond pump-probe photoelectron spectroscopy*. Tesis Doctoral, Faculty II - Mathematics and Natural Sciences, Technical University Berlin, Berlin, Germany, 2012.
- Lewenstein, M., Balcou, P., Ivanov, M. Y., L’Huillier, A., y Corkum, P. B. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A*, 49:2117–2132, 1994. doi:10.1103/PhysRevA.49.2117.
- Lin, J., Yun, C., Peng, S., Akiyama, I., Li, K., Lee, L. K., y LeBreton, P. R. Ultraviolet photoelectron studies of the ground-state electronic structure and gas-phase tautomerism of purine and adenine. *Journal of the American Chemical Society*, 102(14):4627–4631, 1980. doi:10.1021/ja00534a010.
- Lindner, F., Schätzel, M. G., Walther, H., Baltuška, A., Goulielmakis, E., Krausz, F., Milošević, D. B., Bauer, D., Becker, W., y Paulus, G. G. Attosecond double-slit experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 95:040401, 2005. doi:10.1103/PhysRevLett.95.040401.
- Luna, H., Wolff, W., Montenegro, E. C., Tavares, A. C., Lüdde, H. J., Schenk, G., Horbatsch, M., y Kirchner, T. Ionization and electron-capture cross sections for single- and multiple-electron removal from  $H_2O$  by  $Li^{3+}$  impact. *Phys. Rev. A*, 93:052705, 2016. doi:10.1103/PhysRevA.93.052705.
- Lutman, A. A., MacArthur, J. P., Ilchen, M., Lindahl, A. O., Buck, J., Coffee, R. N., Dakovski, G. L., Dammann, L., Ding, Y., Dürr, H. A., Glaser, L., Grünert, J., Hartmann, G., Hartmann, N., Higley, D., Hirsch, K., Levashov, Y. I., Marinelli, A., Maxwell, T., Mitra, A., Moeller, S., Osipov, T., Peters, F., Planas, M., Shevchuk, I., Schlotter, W. F., Scholz, F., Seltmann, J., Viefhaus, J., Walter, P., Wolf, Z. R., Huang, Z., y Nuhn, H.-D. Polarization control in an X-ray free-electron laser. *Nature Photonics*, 10(7):468–472, 2016. doi:10.1038/nphoton.2016.79.

- Mabbs, R., Pichugin, K., y Sanov, A. Dynamic molecular interferometer: Probe of inversion symmetry in  $I_2$  photodissociation. *The Journal of Chemical Physics*, 123(5):054329, 2005. doi:10.1063/1.1997131.
- Machado, L. E., Brescansin, L. M., Lima, M. A. P., Braunstein, M., y McKoy, V. Cross sections and photoelectron asymmetry parameters for photoionization of  $H_2O$ . *The Journal of Chemical Physics*, 92(4):2362–2366, 1990. doi:10.1063/1.457977.
- Macklin, J. J., Kmetec, J. D., y Gordon, C. L. r. High-order harmonic generation using intense femtosecond pulses. *Phys Rev Lett.*, 70(6):766–769, 1993. doi:10.1103/PhysRevLett.70.766.
- Maidagan, J. M. y Rivarola, R. D. The use of static potentials in atomic collisions. Application to the excitation of hydrogen atoms by helium ions at intermediate energies. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 16(7):1211–1223, 1983. doi:10.1088/0022-3700/16/7/013.
- Maquet, A. y Taïeb, R. Two-colour IR+XUV spectroscopies: The “soft-photon approximation”. *Journal of Modern Optics*, 54(13-15):1847–1857, 2007. doi:10.1080/09500340701306751.
- Mauritsson, J., Johnsson, P., Gustafsson, E., L’Huillier, A., Schafer, K. J., y Gaarde, M. B. Attosecond pulse trains generated using two color laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 97:013001, 2006. doi:10.1103/PhysRevLett.97.013001.
- McDowell, M. R. C. y Coleman, J. P. *Introduction to the theory of ion-atom collisions*. North-Holland Pub. Co., 1970.
- McPherson, A., Gibson, G., Jara, H., Johann, U., Luk, T. S., McIntyre, I. A., Boyer, K., y Rhodes, C. K. Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(4):595–601, 1987. doi:10.1364/JOSAB.4.000595.
- McWeeny, R., Ohno, K. A., y Coulson, C. A. A quantum-mechanical study of the water molecule. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 255(1282):367–381, 1960. doi:10.1098/rspa.1960.0072.
- Merrifield, D. P. *A configuration interaction study of the electronic states of the water molecule*. Tesis Doctoral, Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Physics, Massachusetts, USA, 1962.
- Meyer, M., Costello, J. T., Düsterer, S., Li, W. B., y Radcliffe, P. Two-colour experiments in the gas phase. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(19):194006, 2010. doi:10.1088/0953-4075/43/19/194006.
- Meyer, M., Cubaynes, D., Glijer, D., Dardis, J., Hayden, P., Hough, P., Richardson, V., Kennedy, E. T., Costello, J. T., Radcliffe, P., Düsterer, S., Azima, A., Li, W. B., Redlin, H., Feldhaus, J., Taïeb, R., Maquet, A., Grum-Grzhimailo, A. N., Gryzlova,

- E. V., y Strakhova, S. I. Polarization control in two-color above-threshold ionization of atomic helium. *Phys. Rev. Lett.*, 101:193002, 2008. doi:10.1103/PhysRevLett.101.193002.
- Meyer, M., Cubaynes, D., O’Keeffe, P., Luna, H., Yeates, P., Kennedy, E. T., Costello, J. T., Orr, P., Taïeb, R., Maquet, A., Düsterer, S., Radcliffe, P., Redlin, H., Azima, A., Plönjes, E., y Feldhaus, J. Two-color photoionization in xuv free-electron and visible laser fields. *Phys. Rev. A*, 74:011401, 2006. doi:10.1103/PhysRevA.74.011401.
- Miller, D. W. A review of proton beam radiation therapy. *Med. Phys.*, 22:1943–1954, 1995. doi:10.1118/1.597435.
- Milne-Brownlie, D. S., Foster, M., Gao, J., Lohmann, B., y Madison, D. H. Young-type interference in  $(e, 2e)$  ionization of  $H_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 96:233201, 2006. doi:10.1103/PhysRevLett.96.233201.
- Misra, D., Kelkar, A., Kadhane, U., Kumar, A., Tribedi, L. C., y Fainstein, P. D. Influence of Young-type interference on the forward-backward asymmetry in electron emission from  $H_2$  in collisions with 80-MeV bare C ions. *Phys. Rev. A*, 74:060701, 2006. doi:10.1103/PhysRevA.74.060701.
- Moccia, R. One-Center Basis Set SCF MO’s. I. HF,  $CH_4$ , and  $SiH_4$ . *The Journal of Chemical Physics*, 40(8):2164–2176, 1964a. doi:10.1063/1.1725489.
- Moccia, R. One-Center Basis Set SCF MO’s. III.  $H_2O$ ,  $H_2S$ , and HCl. *The Journal of Chemical Physics*, 40(8):2186–2192, 1964b. doi:10.1063/1.1725491.
- Moskowitz, J. W. y Harrison, M. C. Gaussian wavefunctions for the 10-electron systems. III.  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $H_3O^+$ . *The Journal of Chemical Physics*, 43(10):3550–3555, 1965. doi:10.1063/1.1696516.
- Muller, H. G. Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions. *Appl. Phys. B*, 74:s17—s21, 2002. doi:10.1007/s00340-002-0894-8.
- Mulliken, R. S. Criteria for the construction of good self-consistent-field molecular orbital wave functions, and the significance of LCAO-MO population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 36(12):3428–3439, 1962. doi:10.1063/1.1732476.
- Murakami, M., Kirchner, T., Horbatsch, M., y Lüdde, H. J. Quantum-mechanical calculation of multiple electron removal and fragmentation cross sections in  $He^+ - H_2O$  collisions. *Phys. Rev. A*, 86:022719, 2012. doi:10.1103/PhysRevA.86.022719.
- Nordsieck, A. Reduction of an Integral in the Theory of Bremsstrahlung. *Phys. Rev.*, 93:785–787, 1954. doi:10.1103/PhysRev.93.785.

- O’Keeffe, P., López-Martens, R., Mauritsson, J., Johansson, A., L’Huillier, A., Vénier, V., Taïeb, R., Maquet, A., y Meyer, M. Polarization effects in two-photon nonresonant ionization of argon with extreme-ultraviolet and infrared femtosecond pulses. *Phys. Rev. A*, 69:051401, 2004. doi:10.1103/PhysRevA.69.051401.
- Palacios, A., González-Castrillo, A., y Martín, F. Electron streaking and dissociation in laser-assisted photoionization of molecular hydrogen. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(12):124013, 2014. doi:10.1088/0953-4075/47/12/124013.
- Palacios, A., McCurdy, C. W., y Rescigno, T. N. Extracting amplitudes for single and double ionization from a time-dependent wave packet. *Phys. Rev. A*, 76:043420, 2007. doi:10.1103/PhysRevA.76.043420.
- Paul, P. M., Toma, E. S., Breger, P., Mullot, G., Augé, F., Balcou, P., Muller, H. G., y Agostini, P. Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. *Science*, 292(5522):1689–1692, 2001. doi:10.1126/science.1059413.
- Phillips, E., Lee, L., y Judge, D. Absolute photoabsorption cross sections for H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O from  $\lambda$  180–790 Å. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 18(3):309 – 313, 1977. doi:10.1016/0022-4073(77)90061-9.
- Piancastelli, M. N., Keller, P. R., y Taylor, J. W. Angular distribution parameter as a function of photon energy for some mono- and diazabenzenes and its use for orbital assignment. *Journal of the American Chemical Society*, 105(13):4235–4239, 1983. doi:10.1021/ja00351a019.
- Picard, Y. J., Manschwetus, B., Géléoc, M., Böttcher, M., Casagrande, E. M. S., Lin, N., Ruchon, T., Carré, B., Hergott, J.-F., Lepetit, F., Taïeb, R., Maquet, A., y Huetz, A. Attosecond evolution of energy- and angle-resolved photoemission spectra in two-color (XUV + IR) ionization of rare gases. *Phys. Rev. A*, 89:031401, 2014. doi:10.1103/PhysRevA.89.031401.
- Pimblott, S. M., LaVerne, J. A., Mozumder, A., y Green, N. J. B. Structure of electron tracks in water. 1. Distribution of energy deposition events. *J. Phys. Chem.*, 94(1):488–495, 1990. doi:10.1021/j100364a084.
- Pople, J. A. y Segal, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap. *The Journal of Chemical Physics*, 43(10):S136–S151, 1965. doi:10.1063/1.1701476.
- Prince, K. C., Allaria, E., Callegari, C., Cucini, R., De Ninno, G., Di Mitri, S., Diviacco, B., Ferrari, E., Finetti, P., Gauthier, D., Giannessi, L., Mahne, N., Penco, G., Plekan, O., Raimondi, L., Rebernik, P., Roussel, E., Svetina, C., Trovò, M., Zangrando, M., Negro, M., Carpeggiani, P., Reduzzi, M., Sansone, G., Grum-Grzhimailo, A. N., Gryzlova, E. V., Strakhova, S. I., Bartschat, K., Douguet, N., Venzke, J., Iablonskyi, D., Kumagai, Y., Takanashi, T., Ueda, K., Fischer, A., Coreno, M., Stienkemeier, F.,

- Ovcharenko, Y., Mazza, T., y Meyer, M. Coherent control with a short-wavelength free-electron laser. *Nature Photonics*, 10(3):176–179, 2016. doi:10.1038/nphoton.2016.13.
- Randazzo, J. M., Turri, G., Bolognesi, P., Mathis, J., Ancarani, L. U., y Avaldi, L. Photo-double-ionization of water at 20 eV above threshold. *Phys. Rev. A*, 101:033407, 2020. doi:10.1103/PhysRevA.101.033407.
- Reid, K. L. Photoelectron angular distributions. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54(1):397–424, 2003. doi:10.1146/annurev.physchem.54.011002.103814. PMID: 12574491.
- Reiss, H. R. Effect of an intense electromagnetic field on a weakly bound system. *Phys. Rev. A*, 22:1786–1813, 1980. doi:10.1103/PhysRevA.22.1786.
- Reiss, H. Theoretical methods in quantum optics: S-matrix and Keldysh techniques for strong-field processes. *Progress in Quantum Electronics*, 16(1):1 – 71, 1992. doi:10.1016/0079-6727(92)90008-J.
- Remetter, T., Johnsson, P., Mauritsson, J., Varjú, K., Ni, Y., Lépine, F., Gustafsson, E., Kling, M., Khan, J., López-Martens, R., Schafer, K. J., Vrakking, M. J. J., y L’Huillier, A. Attosecond electron wave packet interferometry. *Nature Physics*, 2:323–326, 2006. doi:10.1038/nphys290.
- Ríos Rubiano, C. A., Della Picca, R., Mitnik, D. M., Silkin, V. M., y Gravielle, M. S. Induced-field enhancement of band-structure effects in photoelectron spectra from Al surfaces by ultrashort laser pulses. *Phys. Rev. A*, 95:033401, 2017. doi:10.1103/PhysRevA.95.033401.
- Ritchie, C. D. y King, H. F. Gaussian basis SCF calculations for OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, and CH<sub>4</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 47(2):564–570, 1967. doi:10.1063/1.1711932.
- Rivarola, R. D., Piacentini, R. D., Salin, A., y Belkić, D. The influence of the static potential in high-energy K-shell electron capture collisions. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 13(13):2601–2609, 1980. doi:10.1088/0022-3700/13/13/018.
- Rolles, D., Braune, M., Cvejanović, S., Geszner, O., Hentges, R., Korica, S., Langer, B., Lischke, T., Prümper, G., Reinköster, A., Viefhaus, J., Zimmermann, B., McKoy, V., y Becker, U. Isotope-induced partial localization of core electrons in the homonuclear molecule N<sub>2</sub>. *Nature*, 437:711–715, 2005. doi:10.1038/nature04040.
- Sanov, A. Coherence and symmetry breaking at the molecular level. *Science*, 315(5812):610–611, 2007. doi:10.1126/science.1138234.
- Serov, V. V. y Kheifets, A. S. Time delay in XUV/IR photoionization of H<sub>2</sub>O. *The Journal of Chemical Physics*, 147(20):204303, 2017. doi:10.1063/1.4993493.

- Siegbahn, K., Nordling, C., Johansson, G., Hedman, J., Heden, P. F., Hamrin, K., Gelius, U., Bergmark, T., Werme, L. O., Manne, R., y Baer, Y., eds. *ESCA applied to free molecules*. North-Holland Publishing Company, 1969.
- Slater, J. C. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, 36:57–64, 1930. doi:10.1103/PhysRev.36.57.
- Spence, D. E., Kean, P. N., y Sibbett, W. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser. *Opt. Lett.*, 16(1):42–44, 1991. doi:10.1364/OL.16.000042.
- Stener, M., Fronzoni, G., Toffoli, D., y Decleva, P. Time dependent density functional photoionization of CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O and HF. *Chemical Physics*, 282(3):337–351, 2002. doi:10.1016/S0301-0104(02)00726-7.
- Stener, M., Furlan, S., y Decleva, P. Density functional calculations of photoionization with an exchange-correlation potential with the correct asymptotic behaviour. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33(5):1081–1102, 2000. doi:10.1088/0953-4075/33/5/321.
- Stia, C. R., Fojón, O. A., Weck, P. F., Hanssen, J., y Rivarola, R. D. Interference effects in single ionization of molecular hydrogen by electron impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 36(17):L257–L264, 2003. doi:10.1088/0953-4075/36/17/101.
- Stia, C. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura - Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina, 2004.
- Stolterfoht, N., Sulik, B., Hoffmann, V., Skogvall, B., Chesnel, J. Y., Rangama, J., Frémont, F., Hennecart, D., Cassimi, A., Husson, X., Landers, A. L., Tanis, J. A., Galassi, M. E., y Rivarola, R. D. Evidence for interference effects in electron emission from H<sub>2</sub> colliding with 60 MeV/u Kr<sup>34+</sup> ions. *Phys. Rev. Lett.*, 87:023201, 2001. doi:10.1103/PhysRevLett.87.023201.
- Strickland, D. y Mourou, G. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 55(6):447 – 449, 1985. doi:10.1016/0030-4018(85)90151-8.
- Szabó, A. y Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, Mineola (N.Y.), 1996.
- Tachino, C. A., Galassi, M. E., Martín, F., y Rivarola, R. D. Coherence in collisionally induced electron emission from diatomic heteronuclear molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(7):075203, 2009. doi:10.1088/0953-4075/42/7/075203.
- Tachino, C. A., Monti, J. M., Fojón, O. A., Champion, C., y Rivarola, R. D. Ionization of water molecules by ion beams. On the relevance of dynamic screening and the influence of the description of the initial state. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(3):035203, 2014. doi:10.1088/0953-4075/47/3/035203.

- Tan, K., Brion, C., Van der Leeuw, P., y Van der Wiel, M. Absolute oscillator strengths (10–60 eV) for the photoabsorption, photoionisation and fragmentation of H<sub>2</sub>O. *Chemical Physics*, 29(3):299 – 309, 1978. doi:10.1016/0301-0104(78)85080-0.
- Terekhin, P. N., Quinto, M. A., Monti, J. M., Fojón, O. A., y Rivarola, R. D. Single- and multiple-electron processes in water molecules colliding with proton beams. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51(23):235201, 2018. doi:10.1088/1361-6455/aadb22.
- Trofimov, A. B., Schirmer, J., Kobychew, V. B., Potts, A. W., Holland, D. M. P., y Karlsson, L. Photoelectron spectra of the nucleobases cytosine, thymine and adenine. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(2):305–329, 2005. doi:10.1088/0953-4075/39/2/007.
- Truesdale, C. M., Southworth, S., Kobrin, P. H., Lindle, D. W., Thornton, G., y Shirley, D. A. Photoelectron angular distributions of H<sub>2</sub>O. *The Journal of Chemical Physics*, 76(2):860–865, 1982. doi:10.1063/1.443058.
- Ullrich, J., Moshhammer, R., Dorn, A., Dörner, R., Schmidt, L. P. H., y Schmidt-Böcking, H. Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes. *Reports on Progress in Physics*, 66(9):1462–1545, 2003. doi:10.1088/0034-4885/66/9/203.
- Urano, S., Yang, X., y LeBreton, P. R. UV photoelectron and quantum mechanical characterization of DNA and RNA bases: valence electronic structures of adenine, 1,9-dimethyl-guanine, 1-methylcytosine, thymine and uracil. *Journal of Molecular Structure*, 214:315–328, 1989. doi:10.1016/0022-2860(89)80020-1.
- Varjú, K., Johnsson, P., Mauritsson, J., Remetter, T., Ruchon, T., Ni, Y., Lépine, F., Kling, M., Khan, J., Schafer, K. J., Vrakking, M. J. J., y L’Huillier, A. Angularly resolved electron wave packet interferences. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(18):3983–3991, 2006. doi:10.1088/0953-4075/39/18/026.
- Véniard, V. y Piraux, B. Continuum-continuum dipole transitions in femtosecond-laser-pulse excitation of atomic hydrogen. *Phys. Rev. A*, 41:4019–4034, 1990. doi:10.1103/PhysRevA.41.4019.
- Véniard, V., Taïeb, R., y Maquet, A. Phase dependence of  $(N+1)$ -color ( $N > 1$ ) IR-UV photoionization of atoms with higher harmonics. *Phys. Rev. A*, 54:721–728, 1996. doi:10.1103/PhysRevA.54.721.
- Weber, S. J., Manschwetus, B., Billon, M., Böttcher, M., Bougeard, M., Breger, P., Géléoc, M., Gruson, V., Huetz, A., Lin, N., Picard, Y. J., Ruchon, T., Salières, P., y Carré, B. Flexible attosecond beamline for high harmonic spectroscopy and XUV/near-IR pump probe experiments requiring long acquisition times. *Review of Scientific Instruments*, 86(3):033108, 2015. doi:10.1063/1.4914464.

- Wuilleumier, F. J. y Meyer, M. Pump–probe experiments in atoms involving laser and synchrotron radiation: an overview. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(23):R425–R477, 2006. doi:10.1088/0953-4075/39/23/r01.
- Yagishita, A. Photoelectron angular distributions from single oriented molecules: Past, present and future. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 200:247 – 256, 2015. doi:10.1016/j.elspec.2015.04.016.
- Yamazaki, M., Adachi, J., Teramoto, T., Yagishita, A., Stener, M., y Decleva, P. 3D mapping of photoemission from a single oriented H<sub>2</sub>O molecule. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(5):051001, 2009. doi:10.1088/0953-4075/42/5/051001.
- Yudin, G. L., Chelkowski, S., y Bandrauk, A. D. Coulomb continuum effects in molecular interference. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(2):L17–L24, 2006a. doi:10.1088/0953-4075/39/2/101.
- Yudin, G. L., Patchkovskii, S., y Bandrauk, A. D. Asymmetric interference in molecular photoprocesses. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(6):1537–1546, 2006b. doi:10.1088/0953-4075/39/6/020.
- Yudin, G. L., Patchkovskii, S., y Bandrauk, A. D. Chirp-dependent attosecond interference in the Coulomb-Volkov continuum. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41(4):045602, 2008. doi:10.1088/0953-4075/41/4/045602.
- Yudin, G. L., Patchkovskii, S., Corkum, P. B., y Bandrauk, A. D. Attosecond photoelectron interference in the separable Coulomb-Volkov continuum. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40(5):F93–F103, 2007. doi:10.1088/0953-4075/40/5/f03.
- Zaider, M., Brenner, D. J., y Wilson, W. E. The application of track calculations to radiobiology I. Monte Carlo simulation of proton tracks. *Radiat. Res.*, 95(2):231–247, 1983. doi:10.2307/3576252.
- Zernik, W. Two-photon ionization of atomic hydrogen. *Phys. Rev.*, 135:A51–A57, 1964. doi:10.1103/PhysRev.135.A51.
- Zewail, A. H. Laser femtochemistry. *Science*, 242(4886):1645–1653, 1988. doi:10.1126/science.242.4886.1645.
- Zewail, A. H. *Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States*. In: Campargue R. (eds) *Atomic and Molecular Beams*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1996. doi:10.1007/978-3-642-56800-8\_30.
- Zewail, A. H. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem. A*, 104(24):5660–5694, 2000. doi:10.1021/jp001460h.

Zhao, K., Zhang, Q., Chini, M., Wu, Y., Wang, X., y Chang, Z. Tailoring a 67 attosecond pulse through advantageous phase-mismatch. *Opt. Lett.*, 37(18):3891–3893, 2012. doi:10.1364/OL.37.003891.

Zimmermann, B., Rolles, D., Langer, B., Hentges, R., Braune, M., Cvejanovic, S., Geszner, O., Heiser, F., Korica, S., Lischke, T., Reinköster, A., Viefhaus, J., Dörner, R., McRoy, V., y Becker, U. Localization and loss of coherence in molecular double-slit experiments. *Nature Phys.*, 4:649–655, 2008. doi:10.1038/nphys993.