

Felharmonikus-keltés lézertérben és plazmonikus  
nanorészecskék vizsgálata  
Doktori (Ph.D.) értekezés

**Kasza József**

Témavezetők:

Dr. Földi Péter

egyetemi docens, tudományos munkatárs

SZTE Elméleti Fizikai Tanszék,

ELI-ALPS

Dr. Dombi Péter András

tudományos tanácsadó

Wigner Fizikai Kutatóközpont,

ELI-ALPS



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

ELMÉLETI FIZIKAI TANSZÉK

Szeged

2022

# Rövidítések jegyzéke

- ATI – above-threshold ionization, küszöb feletti ionizáció
- BEM – boundary element method, vagyis peremelemes megoldási módszer
- CEP – carrier envelope phase, vivő-burkoló fázis (lézer impulzusoknál)
- CMC – chirped mirror compressor, csörpölt tükrös kompresszor
- EBL – electron beam lithography, elektron sugaras litográfia
- FDTD – finite difference time domain, véges időbeli differenciák módszere
- FIB – focused ion beam, fókuszált ion sugár
- HHG – high-order harmonic generation, magasrendű felharmonikusok keltése
- HWP – half wave plate,  $\lambda/2$ -es lemez
- ITO – indium-tin-oxide, indium-ónoxid
- JCP – Jaynes-Cummings-Paul modell
- LSP – localized surface plasmon, lokalizált felületi plazmon
- PMMA – poli metil metakrilát
- RWA – rotating wave approximation, forgóhullámú közelítés
- S&P – sketch and peel, rajzolás és lefejtés
- SAE – single active electron, egyetlen gerjeszthető elektron
- SEM – scanning electron microscope, pásztázó elektronmikroszkóp
- SERS – surface enhanced Raman scattering, felületerősített Raman-szórás
- SFA – strong field approximation, erős lézertérrel feltételező modell az ionizált elektron újraütközésének számolására
- SPA – saddle-point analysis, nyeregpont-elemzés
- SPP – surface plasmon polariton, felületi plazmon polariton
- TDSE – time dependent Schrödinger equation, időfüggő Schrödinger egyenlet
- TFP – thin film polarizator, vékony film polarizátor
- TFSF – total field scattered field, teljes-tér szórt-tér
- XUV – extreme ultraviolet, az ultraibolya sugárzás legnagyobb frekvenciájú tartománya, kb. 10 nm - 124 nm

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezető, irodalmi előzmények</b>	<b>4</b>
1.1. Magasrendű felharmonikus-keltés és attoszekundumos fizika . . . . .	6
1.2. Elméleti módszerek a magasrendű felharmonikus-keltés leírására . . .	10
1.3. Floquet módszer . . . . .	16
1.4. Sturm függvények . . . . .	20
1.5. Felületi plazmonokkal kapcsolatos alapismeretek . . . . .	21
<b>2. Célkitűzések</b>	<b>40</b>
<b>3. Kutatási módszerek</b>	<b>42</b>
3.1. Dinamikai egyenletek és a Sturm bázis . . . . .	42
3.2. Közelterek modellezése véges differencia módszerrel . . . . .	44
3.3. Kísérleti módszerek . . . . .	48
3.3.1. Plazmonikus nanostruktúrák előállítása litográfiával és ionsu- gárral . . . . .	48
3.3.2. A minták plazmonikus tulajdonságainak spektroszkópai jel- lemzése . . . . .	53
<b>4. Eredmények</b>	<b>57</b>
4.1. Magasrendű felharmonikus-keltés modellezése Sturm bázis és Floquet módszer ötvözésével . . . . .	57
4.2. Függés a kezdőállapottól . . . . .	63
4.3. Fázisfüggés . . . . .	66
4.4. Polarizációfüggés . . . . .	67
4.5. Klasszikus kép . . . . .	71
4.6. Diszkrét Sturm bázis . . . . .	72

TARTALOMJEGYZÉK	3
4.7. Nanostruktúra hálózatok térnövekménye és plazmontranziensei . . . . .	76
4.7.1. A plazmonikus tulajdonságok hangolása az egyes nanorudak hosszának megváltoztatásával . . . . .	78
4.7.2. Kísérleti eredmények . . . . .	80
5. Összefoglalás, kitekintés	89
6. Angol nyelvű összefoglaló	92
7. Köszönetnyilvánítás	95
Irodalomjegyzék	97

# 1. fejezet

## Bevezető, irodalmi előzmények

A fény és az anyag közti kölcsönhatás jelenségeinek számos fajtája vált kulcsfontosságúvá a tudomány és technika világában az elmúlt néhány évtizedben. Ezt a folyamatot jelentősen elősegítette a lézerek megjelenése és elterjedése 1960 óta, hiszen ezzel az eszközzel olyan paramétertartományok váltak elérhetővé, amelyek új fizikai jelenségek kiaknázását tették lehetővé.

Az egyik legfontosabb ilyen jelenségcsoport a nemlineáris optikai jelenségek köre, amely az adott közeg polarizációjának nemlineáris válasza a beérkező lézertérre. Ez például lehetővé teszi új frekvenciakomponensek megjelenését a lézerfény és a közeg kölcsönhatásának eredményeként. Ezek a jelenségek jellemzően a polarizáció perturbatív rendjeivel írhatók le, ennek megfelelően a magasabb rendű folyamatok egyre gyengébbek, észlelésük egyre több kihívással jár.

Azonban a nagy intenzitású, piko- és femtoszekundumos lézerek fejlesztésével elérhetővé váltak olyan lézerterek is, amelyek az atomon belüli térerősségeknek nem csak a perturbációját jelentették, hanem olyan külső teret szolgáltatottak, amelyek összemérhetőkké váltak az atomi terekkel, és ezáltal új fizikai jelenségek megfigyelését tették lehetővé. Az egyik legjellemzőbb ilyen példa a küszöbfeletti ionizáció 1979-es felfedezése [1], amelynek során a leggyengébben kötött elektron nem csak több foton egyidejű elnyelésére képes (ezáltal hozva létre az ionizációt), hanem a minimálisan szükségesnél több fotont is elnyel, így hozva létre jellegzetes lépcsős szerkezetet atomok fotoionizációs energiaspektrumában. Az ehhez szükségesnél nagyobb lézerintenzitások esetén pedig a lézertér az atomi potenciált olyannyira torzítja, hogy akár alagútmisszióval is ki tudnak lépni elektronok. Ezeket a jelenségeket, a hagyományos nemlineáris optikától megkülönböztetendő, számos helyen az "extrém

nemlineáris optika" gyűjtőnévvel illetik.

A disszertációm alapját képező kutatások során részben szintén egy extrém nemlineáris optikai jelenség, a magasrendű felharmonikus-keltés ("high-order harmonic generation" HHG) vizsgálatát végeztem el. Az alapjelenség során az intenzív lézer hatására bekövetkező ionizáció után az elektron a lézer terében gyorsul, majd a "szülőionhoz" visszatérve azzal rekombinálódik, az energiát pedig koherens módon, az extrém ultraibolya (XUV) tartománybeli fotonok kisugárzásával adja le [2, 3]. Ezt a folyamatot először gázmintákban sikerült demonstrálni [4, 5], de az 1990-es évek eleje óta sokféle fizikai rendszerben mutatták ki, illetve előrejelezték a magasharmonikus keltés lehetőségét, többek között plazmafelületekben [6, 7, 8, 9], szilárd anyagokban [10] és nanostruktúrákban [11]. Az ilyen magasrendű harmonikus spektrumok lehetővé teszik femtoszekundumnál rövidebb lézerimpulzusok előállítását is, az XUV tartományban lényegesen rövidebb optikai ciklusnak és a felharmonikusok széles spektrumának és fázishelyes oszcillációjának köszönhetően [12, 13, 14]. Az attoszekundumos impulzusok előállításának technológiája pedig egy új tudományterület, az atomi elektronok ultragyors folyamataival foglalkozó attofizika megjelenésétette lehetővé az elmúlt 20 év során. Az attoszekundumos technológiák elterjedése így ma is indokoltá teszi a magasrendű felharmonikus-keltési folyamatok új megközelítésű vizsgálatát, a disszertációmban erre mutatok be példákat.

Nagy optikai térerősséget azonban nem csak az attofizikában megszokott, bonyolult felépítésű, erősített lézerrendszerekkel lehet elérni. A lézerfény energiáját ugyanis különböző nanométeres tartományba eső fizikai rendszerekkel való kölcsönhatás során a diffrakciós korlát alatti térrészre lehet koncentrálni, amely együtt jár a külső térerősséghez képest megjelenő jelentős térnövekményekkel is. Ez a hatás már kellően kis görbületi sugarú hegygel rendelkező nanotűk esetén is megjelenik (ld. a sztatikus tereknél is érvényes csúcshatás), azonban igazán nagy, akár két nagyságrendnyi térnövekményt akkor lehet elérni, ha a fény rezonánsan kelt felületi töltéssűrűség-hullámokat ill. -oszcillációkat, ún. felületi plazmon polaritonokat (SPP) (síkfelület esetén), illetve lokalizált felületi plazmont (LSP) (nanorészecskék esetén) [15, 16]. (Továbbiakban csak felületi plazmonként illetve lokalizált plazmonként fogom említeni őket.) Az ilyen mértékű térnövekmény azt is lehetővé teszi, hogy nanorészecskék környezetében egyszerű femtoszekundumos lézeroszcillátorokkal is lehet akár extrém nemlineáris optikai jelenségeket indukálni. A disszertációmban bemutatom lokalizált felületi plazmonokkal kapcsolatos kutatásaim eredményeit is, amelyek szabályos felületi nanostruktúrahálózatok térnövekményével és az azokon létrehozható femto-

szekundumos plazmontranziensekkel kapcsolatosak.

A fentiek alapján a disszertációm felépítése a következő: jelen bevezető fejezet után a konkrét kutatási célkitűzések 2. fejezetbeli bemutatása következik, majd a 3. fejezetben a kutatásaimban használt elméleti módszerekkel, és az elvégzett kísérletek leírásával folytatom. A 4. fejezetben az elért kutatási eredményeimről le részletesen. Az 5. fejezetben pedig összefoglalást adok és megfogalmazom tézispontjaimat.

## 1.1. Magasrendű felharmonikus-keltés és attoszekundumos fizika

A következő alfejezetekben áttekintem az általam kutatott tudományterület elméleti alapjait. A fény-anyag kölcsönhatással kezdem, ebben a tárgykörében az egyik legismertebb jelenség a fotoemisszió, amelyet először Hertz és Hallwachs mutatott ki [17]. Einstein magyarázata [18] szerint egy foton hozza létre a fém felületen az elektron emissziót, ha az elnyelt foton  $h\nu$  energiája meghaladja a kilépési munka értékét:

$$h\nu = W_{ki} + E_m, \quad (1.1)$$

ahol  $h$  a Plank-állandó,  $\nu$  a fény frekvenciája,  $W_{ki}$  a fémre jellemző kilépési munka és  $E_m$  az elektron mozgási energiája. Manapság a lézerek segítségével olyan intenzitások állíthatók elő, amik nemlineáris folyamatok tanulmányozását is lehetővé teszik, fémek fotoemissziója mellett pl. atomok fotoionizációján keresztül. Ha több foton elnyelődésével jön létre a folyamat atomok ionizációja során akkor az 1.1 képlet a következő

$$n\hbar\omega = I_p + E_m, \quad (1.2)$$

alakban írható, ahol  $n$  a folyamatban résztvevő fotonok számát jelenti  $I_p$  pedig az ionizációs potenciál. Az egyfotonos folyamat valószínűségének  $n$ -edik hatványával skálázódik a többfotonos folyamat valószínűsége, ezzel a keltett fotoáram-sűrűség is:  $j \propto I^n$ , ahol  $I$  a tér intenzitása [19, 20]. Ha a rendszer több fotont abszorbeál, mint amennyire az ionizációhoz szükség lenne, a többletenergia az elektron mozgási energiáját növeli, ez a küszöb feletti ionizáció (above-threshold ionization, ATI) [1].

A fenti rendszerekben (fémfelületek/atomok) a kvantummechanikából ismert alagút-effektussal is kiléphetnek elektronok kellően nagy térerősség jelenlétében. Az

alagutazás valószínűsége nő a potenciálgát magasságának és szélességének csökkenésével vagy a lézertér növelésével [21]. Az ultragyors nemlineáris folyamatokban az alagút-emisszió illetve a többfotonos emisszió kiemelkedő szerepet játszik. A Keldysh-féle skálaparaméter [22] segítségével becsülhető, hogy a lézer  $E_0$  elektromos terétől és  $\omega$  körfrekvenciájától függően a két lehetséges folyamat (alagutazás illetve többfotonos jelenségek) közül melyik a domináns. A Keldysh-paraméter értéke

$$\gamma = \frac{\omega\sqrt{2m_e I_P}}{eE_0} = \sqrt{\frac{I_P}{2U_p}}, \quad (1.3)$$

ahol  $e$  és  $m_e$  az elektron töltése és tömege. A ponderomotoros potenciál pedig

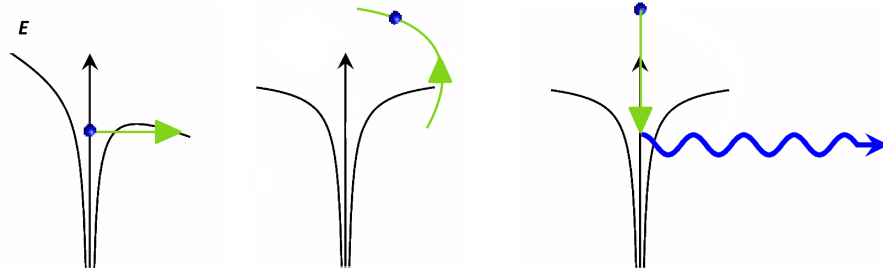
$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega_0^2}, \quad (1.4)$$

$\gamma \ll 1$  esetén alagút-emisszió, míg  $\gamma \gg 1$  esetén a többfotonos folyamat a domináns.

A következőkben a rövid, intenzív lézerterek és hidrogénszerű atomok kölcsönhatására koncentrálok, mivel a dolgozatomban egyik témája is e köré épül. A fény által kiváltott elektron dinamika leírásához természetesen szükség van a spektrum folytonos részére is, (1.2) egyenlet alapján a lézer erős elektromágneses tere ionizációs folyamatokat indukálhat, vagyis elegendő energiát közöl az elektronnal, hogy az a kötött pályáról a pozitív energiás kontinuumba lépjen. Részletesebben nézzük a félklasszikus „három-lépéses” modellt, amely a felharmonikus-keltés számos jellemzőjét intuitíven, sőt mennyiségileg is megmagyarázza (lásd 1.1 ábra) [23, 24, 25, 26]. E modell szerint:

- (Ionizáció) Első lépésben a nagy térerősség hatására ionizáció történik: egy elektron az atommag teréből a kontinuumba lép, a modell szerint nulla kinetikus energiával.
- (Terjedés) A második lépésben az elektron ezt követő gyorsuló mozgását klasszikusan oszcilláló elektromos tér szabályozza.
- (Rekombináció) A harmadik lépésben, amikor az elektron visszatér az atommag pozíciójához, (bizonyos valószínűséggel) a rekombináció során olyan sugárzást bocsát ki, amelynek fotonenergiája megegyezik az elektron kinetikus energiájának és az  $I_p$  ionizációs potenciáljának összegével.





1.1. ábra. A három-lépéses modell. Az atomi potenciál a nagy térerősség hatására torzul, az atomból az egyetlen aktív elektron alagúteffektussal kilép, majd elkezd gyorsulni a lézer terében. Mikor a tér előjelet vált, az elektron az ion felé gyorsul, majd az ionnal rekombinálódik és nagy energiájú fotont kelt.

Ebben a modellben, bár az ionizáció és a rekombináció a kvantummechanikai jelenség, a terjedést klasszikusan kezelik.

Tegyük fel, hogy a lézer  $E(t)$  elektromos tere lineárisan polarizált és  $z$  irányú. Az elektromos tér időfüggését a

$$E(t) = E_0 \cos \omega_0 t, \quad (1.5)$$

adja, ahol  $E_0$  és  $\omega_0$  a tér amplitúdóját és körfrekvenciáját jelöli. Ha az elektron kilöködése  $t = t_i$ -kor történik, akkor a  $z(t)$  elektronpozíció mozgásegyenletének megoldása a

$$z(t_i) = 0, \quad (1.6)$$

$$\dot{z}(t_i) = 0, \quad (1.7)$$

kezdeti feltételekkel a következő:

$$z(t) = \frac{E_0}{\omega_0^2} [(\cos \omega_0 t - \cos \omega_0 t_i) + (\omega_0 t - \omega_0 t_i \sin \omega_0 t_i)]. \quad (1.8)$$

Kényelmes bevezetni a  $\theta \equiv \omega_0 t$  fázist. Ezután a (1.8)-as egyenletet átírjuk a következőképpen:

$$z(t) = \frac{E_0}{\omega_0^2} [(\cos \theta - \cos \theta_i) + (\theta - \theta_i \sin \theta_i)], \quad (1.9)$$

a mozgási energia pedig

$$E_{kin}(\theta) = 2U_P(\sin \theta - \sin \theta_i)^2. \quad (1.10)$$

A rekombináció idejét  $t_r$ , illetve fázisát  $\theta_r$ , a  $z(t) = 0$  és  $z(\theta) = 0$  egyenlet gyökeként kapjuk meg. Ekkor a rekombináció során kibocsátott foton energiáját  $E_{kin}(\theta_r) + I_p$  adja meg. Az elektron csak akkor rekombinálódik, ha  $0 < \theta_i < \pi/2$ , és elrepül azaz soha nem tér vissza a mag pozíciójába, ha  $\pi/2 < \theta_i < \pi$ . Az  $E_{kin}(\theta_r) = 3,17U_P$  maximális értéket  $\theta_i = 17^\circ$  és  $\theta_r = 255^\circ$  esetén veszi fel. Ez szépen megmagyarázza, hogy miért a  $3,17U_P + I_p$  a legmagasabb felharmonikus energiája, ez adja a grafikonokon látható levágást (cut-off). Meg kell jegyezni, hogy az ionizáció idején a lézertér közel van a maximumához, ezért az alagút ionizáció valószínűsége nagy, így a harmonikus keltés még a határérték közelében is hatékony.

Egy adott  $E_{kin}$  energia értékhez a  $\theta_i$ -t és a  $\theta_r$ -t a következő

$$(\cos \theta_r - \cos \theta_i) + (\theta_r - \theta_i) \sin \theta_i = 0, \quad (1.11)$$

$$\frac{E_{kin}}{2U_P} = (\sin \theta_r - \sin \theta_i)^2 \quad (1.12)$$

egyenletek megoldásaként kapjuk. A  $z(\theta)$  utat, amelyet az elektron megtesz a  $\theta_i$ -től  $\theta_r$ -ig trajektóriának nevezzük. Észrevehető, hogy  $3,17U_P$  alatti kinetikus energiához két trajektória tartozik. Az egyik  $17^\circ < \theta_i < 90^\circ$ ,  $90^\circ < \theta_r < 255^\circ$  pálya, és  $0^\circ < \theta_i < 17^\circ$ ,  $255^\circ < \theta_r < 360^\circ$  a másik. Az előbbit rövid, az utóbbit hosszú trajektóriának nevezzük. Ha  $(\theta_i, \theta_r)$  a (1.12), (1.11) egyenletek egy megoldás párja, akkor  $(\theta_i + m\pi, \theta_r + m\pi)$  is megoldás, ahol  $m$  egész szám. Ha az  $m$ -hez társított pályát  $z_m(\theta)$ -ként jelöljük, akkor azt találjuk, hogy  $z_m(\theta) = (-1)^m z_{m=0}(\theta - m\pi)$ . Ez azt jelenti, hogy minden félciklusban harmonikus kibocsátás történik váltakozó fázissal, azaz tériránnyal oly módon, hogy az  $E_h(t)$  harmonikus tér a következő formában fejezhető ki:

$$\begin{aligned} E_h(t) = & \dots + F_h(t + 2\pi/\omega_0) - F_h(t + \pi/\omega_0) \\ & + F_h(t) - F_h(t - \pi/\omega_0) + F_h(t - 2\pi/\omega_0) - \dots \end{aligned} \quad (1.13)$$

Megmutatható, hogy a (1.13) egyenlet Fourier-transzformációja csak  $\omega_0$  páratlan többszöröseire vesz fel nullától különböző értéket. Ez megmagyarázza, hogy az atomi harmonikus spektrumokban miért csak páratlan harmonikusok jelennek meg. Ezek a lépések csak az ideális esetet írják le, amikor harmonikus keltés történik.

A kilépő elektronok jelentős része nem jut vissza a szülő ionhoz, így az nem kelt felharmonikusokat. A klasszikus trajektóriaszámolás alapján, az elektronok csupán lineárisan polarizált fény terében juthatnak vissza. A kvantummechanikai képben a továbbra is klasszikusan kezelt elektromos tér mellett tekinthető a kilépő elektron hullámsomagnak, amely idővel „szétkenődik”. A harmadik lépésben az elektron a hatáskeresztmetszeteknek megfelelő valószínűséggel rekombinálódik. Ez magyarázatot ad rá, hogy miért nem csak lineárisan polarizált fény kelthet felharmonikusokat.

## 1.2. Elméleti módszerek a magasrendű felharmonikus-keltés leírására

A gázmintákban történő felharmonikus-keltés teljes kvantummechanikai leírását a hozzá tartozó időfüggő Schrödinger-egyenlet (time-dependent Schrödinger equation, TDSE) [27] megoldása jelenti.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle(t) = \hat{H} |\psi\rangle(t), \quad (1.14)$$

ahol  $|\psi\rangle(t)$  a rendszer (HHG esetén a kilépő elektron) hullámfüggvénye és  $\hat{H}$  a Hamilton operátor.

Lewenstein és munkatársai 1994-ben kidolgozták a felharmonikus-keltési folyamat analitikus kvantumelméletét [27], az ún. Lewenstein modellt. Ez egy olyan leírás, ahol az elektron kvantált, de a gerjesztő fény és a kisugárzott felharmonikusok leírása egyaránt klasszikus. Ishikawa [28] formalizmusát követve, a lézertér  $E(t)$  lineárisan polarizált a  $z$  irányban, az elektron és az ion alkotta dipól gyorsulásából

$$S(t) = \frac{d^2}{dt^2} \langle z \rangle, \quad (1.15)$$

(ahol az iontörzs mozgását elhanyagoljuk), illetve annak Fourier transzformáltjából kapjuk

$$S(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^T e^{-i\omega t} \frac{d^2 \langle z \rangle}{dt^2}(t) dt \quad (1.16)$$

-t azaz a felharmonikus spektrumot. A  $\langle z \rangle(0) = 0$  és  $\langle \dot{z} \rangle(0) = 0$  feltételezésekkel

élve, kapjuk, hogy

$$S(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[ e^{-i\omega T} \langle \dot{z} \rangle(T) + i\omega e^{-i\omega T} \langle z \rangle(T) - \omega^2 \int_0^T e^{-i\omega t} \langle z \rangle(T) dt \right]. \quad (1.17)$$

(Bizonyos korai művek figyelmen kívül hagyták a határfeltételeket, és ez lehet a jelentős numerikus hibák forrása rövid impulzusok esetén [29].) Természetesen a Fourier bázisban történő kifejtés nem az egyetlen leírása a jelenségnek. Gyakran használnak például wavelet transzformációt is a sugárzás leírására, amely információval szolgál az emissziós időről is. Ebben a modellben az atom és a lézertér kölcsönhatását részletező időfüggő Schrödinger egyenlet dipólközelítést és hossz mértéket használva a következő:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + zE(t) \right] |\psi(\mathbf{r}, t)\rangle, \quad (1.18)$$

atomi egységekben dolgozva. Itt  $V(\mathbf{r})$  jelöli az atomi potenciált. További széles körben elfogadott közelítéseket kellett bevezetni ahhoz, hogy analitikusan tárgyalható legyen a probléma:

- Az összes gerjesztett kötött állapot hozzájárulása elhanyagolható.
- Az alapállapot kimerülése elhanyagolható.
- Az atomi potenciál hatása (a külső térhez képest) az ionizált elektron mozgására kis zavarnak tekinthető.

Ezek közül az utolsót, de gyakran mindhármat erős tér közelítésnek [27, 30] (vagy angol nevén strong-field approximation, SFA) is nevezik. Figyelembe véve, hogy ezek a feltételezések csak egy telítési intenzitás alatt használhatók, amikor a (1.3) Keldysh-paraméter kisebb mint 1. A közelítések használatával megmutatható, hogy a dipólmomentum  $Z(t) \equiv \langle \psi(\mathbf{r}, t) | z | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle$  időfüggése a következő

$$Z(t) = i \int_{-\infty}^t dt' \int d^3\mathbf{p} D^*(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)) \cdot e^{-iS(\mathbf{p}, t, t')} \cdot E(t') D(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t')) \quad (1.19)$$

+ *c.c.*

alakban írható. Itt  $\mathbf{p}$  a kanonikus impulzus,  $D(\mathbf{p})$  pedig a dipólátmeneti mátrixelem.  $\mathbf{A}(t) = -\int \mathbf{E}(t) dt$  jelöli a vektorpotenciált és  $S(\mathbf{p}, t, t')$  a fél-klasszikus hatást melyet a következő képlet

$$S(\mathbf{p}, t, t') = \int_{t'}^t dt'' \left( \frac{[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'')]^2}{2} + I_p \right) \quad (1.20)$$

definiál. A közelítést hidrogén atom alapállapotára alkalmazva

$$\mathbf{D}(\mathbf{p}) = -\frac{i8\sqrt{2}(2I_p)^{5/4}}{\pi} \frac{\mathbf{p}}{(p^2 + 2I_p)^3} \quad (1.21)$$

-t kapjuk a dipólmomentumra. A (1.19) egyenlet Fourier transzformáltjára [13, 27] a spektrális tartományban kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \hat{Z}(\omega_h) = & i \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^t dt' \int d^3\mathbf{p} \\ & \times D^*(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)) \cdot e^{i\omega_h t - iS(\mathbf{p}, t, t')} \cdot E(t') D(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t')) + c.c.. \end{aligned} \quad (1.22)$$

A (1.19) egyenlet a három-lépéses modell alapján fizikailag interpretálható. Mégpedig a  $E(t')D(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))$  felel meg a  $t'$  időpillanatban történő ionizációnak,  $e^{-iS(\mathbf{p}, t, t')}$  a terjedést írja le  $t'$  és  $t$  közt, míg  $D^*(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t))$  a rekombinációt  $t$  időpillanatban.

A (1.22) egyenletet nézve látjuk, hogy egy ötdimenziós integrált foglal magában  $p$ ,  $t$  és  $t'$  felett, azaz a kiszakított és rekombinálódott elektron pályájából származó hozzájárulások összegét tetszőleges időben és helyen, ami Feynman pálya-integrál megközelítésére emlékeztet [31]. Valóban, a nyeregpont-elemzés (SPA) alkalmazása az integrálra egyszerűbb kifejezést eredményez. A mértékválasztás miatt (1.18) Schrödinger egyenletben szereplő térerősség  $E = -\frac{\partial A}{\partial t}$  megadható a vektorpotenciállal. A nyeregponthoz közelítés [32] szerint az integrált csak a fázistér stacionárius pontjai körül értékeljük ki, ezáltal az exponenciális  $i\omega_h t - iS(p, t, t')$  kitevője  $p$ ,  $t$  és  $t'$  szerinti deriváltjai eltűnnek így megkapjuk a nyeregponthoz tartozó egyenleteket:

$$p(t - t') + \int_{t'}^t A(t'') dt'' = 0, \quad (1.23)$$

$$\frac{[p + A(t')]^2}{2} = -I_p, \quad (1.24)$$

$$\frac{[p + A(t)]^2}{2} = \omega_h - I_p. \quad (1.25)$$

A (1.23)(1.24)(1.25) egyenletek fizikai jelentése tisztán látható, ha tudjuk, hogy  $p + A(t)$  atomi egységekben pontosan a kinetikus impulzus  $v(t)$ . A (1.23) egyenletbe helyettesítve kapjuk, hogy  $\int_{t'}^t v(t'') dt'' = 0$ , az egyenlet azt a fizikai jelentést hordozza, hogy az ionizáció és a rekombináció eseményei ugyanazon térbeli koordiná-

tákon mennek végbe. A (1.25) egyenletből kivonva a (1.24) egyenletet kapjuk, hogy  $v(t)^2/2 - v(t')^2/2 = \omega_h$  azaz az energia megmarad. A (1.24) egyenlet értelmezése bonyolultabb, mivel a jobb oldal negatív, ami azt jelenti, hogy a nyeregponthoz tartó egyenletek megoldásai általában komplexek. A  $t'$  képzetes részét általában alagutazási időként értelmezik [27]. Vegyük ismét figyelembe, hogy a lézer elektromos terének az egyenlet alapján koszinuszos időfüggése van, és vezessük be a  $\theta = \omega_0 t - t$  és  $k = p\omega_0/E_0 - t$ . Ekkor a (1.23)(1.24)(1.25) egyenletek a

$$k = \frac{\cos \theta - \cos \theta'}{\theta - \theta'}, \quad (1.26)$$

$$(k - \sin \theta)^2 = -\frac{I_p}{2U_p} = \gamma^2, \quad (1.27)$$

$$(k - \sin \theta)^2 = \frac{\omega_h - I_p}{2U_p} \quad (1.28)$$

alakot öltik. Ha ezekben az egyenletekben az  $I_p$  és a  $\omega_h - I_p$  értékét nullával illetve  $E_{kin}$ -nel helyettesítjük a három-lépéses modell (1.11) és (1.12) egyenleteit nyerjük vissza. Továbbá a Lewenstein-modell megadja az  $E_c$  levágási energiát, amely

$$E_c = 3.17U_p + gI_p, \quad (1.29)$$

ahol  $g \approx 1.3$ . Itt valamivel magasabb, mint a három-lépéses modellben [27]. Ezt kvalitatíven azzal magyarázzuk, hogy a mag és az alagutazás kilépési pontja között véges távolság van. Az elektron, amely visszatért az alagutazás kilépési pozíciójába, tovább gyorsul, amíg el nem ér az atommag pozíciójához. Ez arra utal, hogy a fél-klasszikus három-lépéses modell megbízhatóan írja le a harmonikus impulzusok időbeli struktúráját, amelyeket elsősorban a rekombinációs idő határoz meg.

A stacionárius pontok a figyelembe vett fél-klasszikus pálya ionizációs és rekombinációs idejét képviselik, és kiderül, hogy a spektrum kiszámításához gyakran elegendő minden energiához kis számú pályát összegezni. Az  $E_c$  cut-off alatti energia esetén egynél több pálya lesz, amely megfelel az ionizációs és visszatérési idők különböző halmazainak, azonos visszatérési energiával. Mivel a hullámcsomag gyorsan szétterül a kontinuumban, általában csak az a két trajektória fontos, amelyeknek a kontinuumban töltött ideje kevesebb egy optikai ciklusnál. A modell által visszaadott spektrum tartalmazza az úgynevezett plató régiót, ahol a csúcsamplitúdók állandók az alap-

frekvencia sok harmonikusán át, és elfogadható értékeket ad a cut-off frekvenciára. Ez a kísérleti eredményekkel való egyezés arra utal, hogy a fél-klasszikus modell jó közelítés a harmonikus impulzusok időbeli szerkezetének leírásához.

Bizonyos mennyiségek értékei, például az erős térbeli közelítésből számított teljes ionizációs valószínűség, nem egyezik az időfüggő Schrödinger-egyenlet közvetlen numerikus eredményeivel [33]. Ennek legfőbb oka az a közelítés, hogy a kontinuum energiaszintjeit elérő elektronokat Volkov hullámfüggvénnyel írjuk le. További részletek és alternatív megközelítések a gáz felharmonikus-keltés fél-klasszikus képéről a [34, 33, 35] cikkekben, illetve relativisztikus általánosítással a [36, 37] művekben találhatóak.

A mai számítási kapacitások lehetővé teszik az időfüggő Schrödinger-egyenlet közvetlen numerikus megoldását is. Ez a megközelítés pontos numerikus megoldásokat ad, amelyek különösen akkor hatékonyak, ha olyan új jelenségekkel nézünk szembe, amelyekre eleve nem tudjuk, hogy milyen közelítés érvényes. Elemezhetjük az atomi Coulomb-potenciál hatásait is, amellyel a Lewenstein modell nem számol. A számos különböző numerikus módszernek van egy fontos közös pontja: a probléma Hilbert-terének csonkolása. A valós térben történő diszkrétizálás esetében ez azt jelenti, hogy egy kellően nagy, de szükségszerűen véges térfogatot kell választani a számításokhoz annak érdekében, hogy elkerüljük a nem fizikai visszaverődéseket a határokon.

Egy ettől különböző közelítésként használhatjuk a hidrogénszerű sajátállapotok egy véges halmazát a probléma leírására, vagy átmeneti megoldásként a diszkrétizálhatjuk a radiális irányú részt és a másik 2 dimenzió kifejtésére pedig a gömbfüggvényeket alkalmazzuk [25]. Itt röviden bemutatom a Kulander és munkatársai által [38] munkában kidolgozott módszert egy kezdetben  $s$  állapotú atomra. Mivel  $z$  irányú lineáris polarizációt tételezek fel, az impulzusnyomaték kiválasztási szabály azt mondja, hogy a mágneses momentum  $m = 0$  marad. Ekkor kifejthető a  $\psi(\mathbf{r}, t)$  hullámfüggvény olyan gömbfüggvények segítségével ahol  $m = 0$  az alábbiak szerint

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_l R_l(r, t) Y_l^0(\theta, \phi). \quad (1.30)$$

Ezen a ponton a fizikai tér három dimenziójának problémája kétdimenziósra csökken. A radiális hullámfüggvényt  $R_l(r, t)$  a  $g_l^j = r_j R_l(r_j, t)$  alakban diszkrétizálom, ahol  $r_j = (j - \frac{1}{2})\Delta r$  alakú, melyben  $\Delta r$  a tér rács felosztása. Ezek segítségével az

időfejlődésre a

$$i \frac{\partial}{\partial t} g_l^j = - \frac{c_j g_l^{j+1} - 2d_j g_l^j + c_{j-1} g_l^{j-1}}{2(\Delta r)^2} + \left( \frac{l(l+1)}{2r_j^2} + V(r_j) \right) g_l^j \quad (1.31)$$

$$\begin{aligned} &+ r_j E(t) (a_l g_{l+1}^j + a_{l-1} g_{l-1}^j) \\ &= (H_0 g)_l^j + (H_I g)_l^j \end{aligned} \quad (1.32)$$

adódik, ahol az együtthatók

$$c_j = \frac{j^2}{j^2 - 1/4}, \quad d_j = \frac{j^2 - j + 1/2}{j^2 - j + 1/4}, \quad a_l = \frac{l+1}{\sqrt{(2l+1)(2l+3)}}. \quad (1.33)$$

Itt az origó peremfeltételének megfelelő figyelembevétele érdekében az

$$\mathcal{L} = \langle \psi | i\partial/\partial t - (H_0 + H_I(t)) | \psi \rangle \quad (1.34)$$

Euler-Lagrange egyenleteket diszkretizálom a [38, 39] Lagrange funkcionállal a (1.18) egyenlet helyett.  $c_j$  és  $d_j$  egyhez közelítenek nagy  $j$  értékekre, azaz az atommagtól való nagy távolságban, ezzel a (1.31) egyenlet jobb oldalának első tagja közönséges véges differencia kifejezéssé válik. A  $H_0$  operátor az atomi Hamilton-operátornak felel meg ami diagonális  $l$ -ben, míg  $H_I$  a kölcsönhatási tagnak megfelelő Hamilton operátor, amely összecsatolja az  $l$  impulzusnyomatékot a szomszédos  $l \pm 1$  értékekkel. A (1.31) és (1.32) egyenletek integrálhatók  $t$  szerint a váltakozó irányú implicit (Peaceman-Rachford) sémával,

$$g_l^j(t + \Delta t) = [I + iH_0 t/2]^{-1} [I + iH_I t/2]^{-1} [I - iH_I t/2] [I - iH_0 t/2], \quad (1.35)$$

ahol  $\Delta t$  az időbeli lépésköz. Ez az algoritmus  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$  nagyságrendig pontos és megközelítőleg unitér. A diszkretizált és az analitikus hullámfüggvény közötti különbség csökkenthető, ha a Coulomb-potenciált néhány százalékkal skálázzuk az első rácsponton [25]. A harmonikus spektrum a dipól gyorsulásának  $\ddot{x}(t) = -\partial_t^2 \langle z(t) \rangle$  Fourier-transzformációjával kapható meg, ami viszont az Ehrenfest-tétel felhasználásával számítható ki a  $\ddot{x}(t) = \langle \psi(\mathbf{r}, t) | \cos \theta / r^2 - E(t) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle$  összefüggésen keresztül [40], ahol a második tag elhagyható, mivel nem járul hozzá a felharmonikus spektrumhoz. Fentiekben a  $V(r)$  egy hidrogénatom Coulomb-potenciálja, de más közelítő potenciál is alkalmazható. A TDSE megoldási módszerek nagy része egyetlen gerjeszthető



elektron (single active electron, SAE) közelítést alkalmaz [41, 42, 43], amelyben a lézertér csak a legkülső pályán tartózkodó elektronra fejt ki hatást. A többi elektron az atommag terét leárnyékolja, ezt a kölcsönhatást egy effektív potenciállal írja le. Másik megközelítésben használható például sűrűség-funkcionális [44]) megoldás is.

### 1.3. Floquet módszer

Az időben periodikus külső térbe helyezett kvantummechanikai rendszerek leírására alkalmas a Floquet módszer, amelynek a szilárdtestfizikában a Bloch-tételen alapuló módszerek feleltethetők meg, csak míg a Floquet módszer az időbeli periodicitást az utóbbi a térbeli periodicitás használja ki. A matematikai alapjait eredetileg 1883-ban fektette le G. Floquet a periodikus együtthatós közönséges differenciálegyenletek vizsgálata során [45]. A kvantummechanikai rendszerekre a Floquet módszert először J. H. Shirley alkalmazta 1965-ben, aki a lézer-anyag kölcsönhatást vizsgálta ennek segítségével. Shirley kétállapotú kvantumrendszert vizsgált ahol a monokromatikus térrel való kölcsönhatást fél-klasszikusan kezelte [46]. Később azonban Floquet elméletet tovább fejlesztették úgy, hogy az többmódusú mezők kezelésére is alkalmas legyen (például multimódusú lézerekre vagy több különböző frekvenciájú gerjesztő térre) [47, 48, 49].

A klasszikus Floquet-elmélet fő alkalmazási területe a fény-anyag kölcsönhatás leírása, mivel lehetővé teszi egy periodikus lézertérrel kölcsönható atomi rendszer időfüggő Schrödinger-egyenletének<sup>1</sup> egy vele egyenértékű végtelen dimenziós sajátérték problémává történő transzformációját. A módszer alkalmazása a tér és az atom kölcsönhatásának nem-perturbatív leírását szolgáltatja.

Vegyünk egy kvantumrendszert, amelynek  $H(t)$  Hamilton-operátora (ahol az explicit időfüggés jellemzően a külső gerjesztésből származik) időben periodikus, azaz  $H(t) = H(t + T)$ , ahol  $T = 2\pi/\omega$  és  $\omega$  a szögfrekvencia. A külső teret monokromatikusnak és tetszőleges polarizációjúnak feltételezzük. A megfelelő időfüggő Schrödinger-egyenlet felírható

$$\mathcal{H}_F(t)|\psi\rangle(t) = 0 \quad (1.36)$$

---

<sup>1</sup>Munkámban az egyszerűség kedvéért csak a nem relativisztikus formalizmust mutatom be. Azonban a Floquet elmélet alkalmazható relativisztikus problémákra is, mint pl. a Dirac-egyenlet.

alakban, ahol a Floquet Hamilton operátor alakja

$$\mathcal{H}_F(t) = H(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (1.37)$$

Az eredeti Floquet elmélet szerint [45], a megoldás

$$|\psi(t)\rangle = e^{\frac{i\epsilon t}{\hbar}} |u_k\rangle(t) \quad (1.38)$$

alakban írható, ahol (1.38) kifejezést Floquet állapotnak nevezzük. Itt  $|u\rangle$  időbeli periodicitása megegyezik a Hamilton operátoréval, azaz  $|u\rangle(t+T) = |u\rangle(t)$  igaz minden  $t$ -re.  $\epsilon$  pedig egy valós értékű paraméter, amelyet kvázienergiának nevezünk, értéke pedig a  $\hbar\omega$  egész számú többszöröse erejéig meghatározott.

A későbbiekben atomi egységeket használok, ahol  $\hbar = 1$  ezért a továbbiakban nem írom ki. Mivel a Floquet állapotok időben periodikusak, bevezethető egy  $\mathcal{R} \otimes \mathcal{T}$  alakú összetett Hilbert-tér, ahol  $\mathcal{R}$  vektorai a konfigurációs tér négyzetesen integrálható függvényei és a  $\mathcal{T}$  Hilbert tér elemei az időben periodikus függvények,  $T = 2\pi/\omega$  periódussal [50, 51, 52]. Az  $\mathcal{R}$  térre a belsőszorzatot szokásos módon a

$$\langle \varphi_\alpha | \varphi_\beta \rangle = \int \varphi_\alpha^*(\mathbf{r}) \varphi_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\alpha\beta} \quad (1.39)$$

definiálja, ahol az integrációs tartomány a teljes konfigurációs tér és  $|\varphi_\alpha\rangle, |\varphi_\beta\rangle, \dots$  ortonormált bázisfüggvények. A  $\mathcal{T}$ -vel jelölt Hilbert-teret a teljes ortonormált bázist alkotó  $\exp(in\omega t)$  alakú függvények feszítik ki, ahol  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  egész szám. Ez az összes időben periodikus függvényt tartalmazza  $T$  periódussal. A  $\mathcal{T}$  Hilbert-térben a bázisfüggvények belső szorzatát a

$$(n, m) = \frac{1}{T} \int_0^T \exp[i(m-n)\omega t] dt = \delta_{nm} \quad (1.40)$$

definiálja. A teljes  $\mathcal{R} \otimes \mathcal{T}$  Hilbert téren így bevezethetjük a belsőszorzat egy megfelelő kiterjesztését amelyet elegendő a  $|\varphi_\alpha^n\rangle = |\varphi_\alpha\rangle \exp(in\omega t)$  alakú állapotokra megadnunk:

$$\langle \langle \varphi_\alpha^n | \varphi_\beta^m \rangle \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \langle \varphi_\alpha^n(t) | \varphi_\beta^m(t) \rangle dt = \delta_{\alpha\beta} \delta_{nm}. \quad (1.41)$$

A fenti egyenletben  $\langle \varphi_\alpha^n(t) | \varphi_\beta^m(t) \rangle$  az állapotvektorok közötti (1.39) egyenlet által adott szokásos belső szorzat egy adott időpillanatban.

A Floquet Hamilton-operátor alkalmazása az (1.38) egyenletben megadott hul-

lámfüggvényre eltünteteti a benne szereplő exponenciális kifejezést. Ezáltal az egyenlet átalakul egy sajátérték egyenletté:

$$\mathcal{H}_F(t)|u_\alpha(t)\rangle = \epsilon_\alpha|u_\alpha(t)\rangle, \quad (1.42)$$

ahol az  $\alpha$  index a különböző sajátértékekhez tartozó sajátvektorokat jelöli. Sőt, egy tetszőleges rögzített időpontban a Floquet állapotok teljes bázist alkotnak azaz

$$\sum_{\alpha} |u_\alpha(t)\rangle \langle u_\alpha(t)| = \mathbb{1}, \quad (1.43)$$

ahol az  $\mathbb{1}$  csak az  $\mathcal{R}$  Hilbert-térbeli egységoperátort jelöli, azaz az időben periodikus függvények Hilbert tere nélkül. Az (1.38) egyenletből és a Floquet állapot  $|u_\alpha(t)\rangle$  periodikusságából egyértelmű, hogy ugyanazt a fizikai állapotot nyerhetjük

$$|\psi_\alpha(t)\rangle = \exp[-i(\epsilon_\alpha + n\omega)t] \exp[in\omega t]|u_\alpha(t)\rangle = \exp(-i\epsilon_\alpha^n t)|u_\alpha^n(t)\rangle \quad (1.44)$$

alakban, ahol az eltolt állapotokat  $|u_\alpha^n(t)\rangle = \exp(in\omega t)|u_\alpha(t)\rangle$ -ként definiáljuk  $\epsilon_\alpha^n = \epsilon_\alpha + n\omega$  kvázienergiával bármely  $n$  egész számra. Ezeket az állapotokat néha oldalsávoknak is hívják. Ezért minden kvázienergia  $\epsilon_\alpha$  lecsökkenthető egy "zóna" egyetlen pontjáig, egész pontosan  $-\omega/2 \leq \epsilon \leq +\omega/2$ . Hasonlóképpen a szilárdtestfizikában a  $\mathbf{k}$  hullámszám vektorhoz, amely csak a reciprok rácsvektor erejéig meghatározott, és általában úgy választják, hogy az első Brillouin-zónában legyen. Láthatjuk, hogy az  $|u_\alpha^n(t)\rangle$  eltolt Floquet állapotok ugyanazt a sajátérték egyenletet elégítik ki a hozzájuk tartozó  $\epsilon_\alpha^n$  eltolt sajátértékekkel.

A Floquet állapotok időbeli periodicitása miatt áttranszformálhatjuk a (1.42) sajátérték egyenletet egy végtelen dimenziós mátrixegyenletté.  $|u_\alpha(t)\rangle$ -t Fourier-sorba fejtve a

$$|u_\alpha(t)\rangle = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{im\omega t} |\tilde{u}_\alpha^m\rangle \quad (1.45)$$

alakot kapjuk, ahol a sorfejtésben szereplő  $|\tilde{u}_\alpha^m\rangle$  függvények a Floquet állapotok harmonikus komponensei. A (1.45) egyenletben szereplő végtelen sort a (1.38) egyenletbe behelyettesítve a hullámfüggvény átírható, mint Floquet-Fourier kifejtés

$$|\psi_\alpha(t)\rangle = \exp(-i\epsilon t) \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{im\omega t} |\tilde{u}_\alpha^m\rangle. \quad (1.46)$$

A  $H(t)$  Hamilton operátor ugyancsak Fourier-sorba fejthető, így a sajátérték egyenlet megadható

$$(\mathcal{H}_F - \mathbb{1}\epsilon_\alpha)|u_\alpha(t)\rangle = 0, \quad (1.47)$$

ahol a Floquet-féle Hamilton  $\mathcal{H}_F$  mátrix végtelen. Konkrétan, az  $\mathcal{R} \otimes \mathcal{T}$  szorzat Hilbert-tér egy ortonormált bázisában kifejtve a  $\mathcal{H}_F$  mátrixát, a mátrixelemeket a következő

$$\langle\langle \varphi_\alpha^n | \mathcal{H}_F | \varphi_\beta^m \rangle\rangle = \tilde{H}_{\alpha\beta}^{n-m} + n\omega\delta_{\alpha\beta}\delta_{nm} \quad (1.48)$$

kifejezés adja, ahol  $\tilde{H}_{\alpha\beta}^{n-m}$  a fél-klasszikus Hamilton operátor Fourier kifejtési együtthatói azaz

$$\langle \varphi_\alpha | H(t) | \varphi_\beta \rangle = H_{\alpha\beta}(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{H}_{\alpha\beta}^n e^{in\omega t}. \quad (1.49)$$

A görög betűk az atomi vagy molekuláris sajátállapotoknak megfelelő mátrix elemeket jelölik, míg a római betűk a Fourier komponenseket. Ha feltételezzük, hogy a Hamilton operátor egy statikus rész és egy időben periodikus tagból áll, például az általam is használt  $H(t) = A + B \cos(\omega t)$  alakú, akkor a Floquet Hamilton mátrix felépítése a következő [52]:

$$\mathcal{H}_F = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & A - 2\omega\mathbb{1} & B & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & B & A - \omega\mathbb{1} & B & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & B & A & B & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & B & A + \omega\mathbb{1} & B & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & B & A + 2\omega\mathbb{1} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (1.50)$$

Ez egy végtelen blokkmátrix, amelynek a fő átlójában helyezkedik el az  $A$  statikus tag blokkokként, amelyhez hozzáadódnak a  $\hbar\omega$  egész számú többszörösei. A  $\cos(\omega t)$ -vel rezgő részt szorzó  $B$  kifejezés által alkotott blokkok a főátló alatt illetve felett blokkokként helyezkednek el, amely a  $\cos(\omega t) = (1/2)[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]$  azonosság következménye. A Hamilton operátor időfüggetlen  $A$  tagjának  $|\varphi_\alpha\rangle, |\varphi_\beta\rangle \dots$  sajátvektorait minden blokk tartalmazza.

Ha a hullámfüggvényeket Floquet formában írjuk fel, a peremfeltételeket is figyelembe véve, akkor egy jól definiált végtelen lineáris egyenletrendszert kapunk. Ezt sajnos csak az egyenletrendszer, illetve a mátrix csonkolásával lehet megoldani. Ami

gyakorlatilag azt jelenti, hogy véges számú  $(2N + 1)$  harmonikus komponenst tartok meg. Azaz a mátrix  $(2N + 1) \times (2N + 1)$  blokkot fog tartalmazni. Az  $N$  egész számot általában az előírt számítási pontosság segítségével határozzuk meg. Természetesen ez tetszőlegesen finomítható ha több harmonikust veszünk figyelembe. A blokkok pedig a figyelembe vett  $|\varphi_\alpha\rangle$  sajátvektorok (atomi hullámfüggvények)  $\alpha_{max}$  maximális számának megfelelően  $\alpha_{max} \times \alpha_{max}$  méretűek lesznek. Esetünkben ez azt jelenti, hogy figyelmen kívül hagyjuk egy adott rend felett a felharmonikusokat. A gáz HHG spektrumok tipikus tulajdonságainak (plató, majd a levágás a frekvencia növekedésével) megtartásával.

## 1.4. Sturm függvények

Folytonos, szinuszosan oszcilláló külső gerjesztő tér esetén a Floquet módszer [45, 53] kényelmes módot kínál az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldására, egy statikus, de végtelen sajátérték-problémává való transzformálás révén. (Szilárdtest-rendszerek esetében is: lásd pl. [54, 55].) Itt a numerikus megoldás miatt a mátrix csonkolása szükséges. Ezen módszer ereje és átláthatósága akkor a legnyilvánvalóbb, amikor az eredeti időfüggő kvantummechanikai probléma leírásához nem szükséges túl sok atomi állapot. Mivel azonban a felharmonikus-keltés folyamatának adekvát leírásához elengedhetetlenül szükséges a pozitív energiás kontinuum állapotok bevonása is, a szokásos hidrogénszerű sajátállapotok nem megfelelőek. Ehelyett a probléma leírásához sokkal hatékonyabb Sturm-függvényeket [56, 57], használjuk, amelyek tartalmazzák egyaránt a spektrum kötött és a folytonos részeit is, és teljes rendszert, azaz bázist alkotnak. A következőkben bemutatom, hogy a Floquet módszer kombinációja a Sturm bázis használatával [58] olyan megközelítést jelent, amely az analitikus módszerekhez közel áll, ennek megfelelő mélyebb betekintést enged a dinamikába.

Az általam használt Sturm állapotokhoz [59] tartozó függvények alakja a következő:

$$|S_{n,l,m}^\alpha\rangle(r, \theta, \phi) = \frac{\alpha^{3/2} 2^{l+1} e^{-\alpha r}}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(l+n)!}{n(-l+n-1)!}} \quad (1.51)$$

$$\times (\alpha r)^l {}_1F_1(l-n+1; 2l+2; 2\alpha r) Y_l^m(\theta, \phi).$$

Itt  $Y_l^m(\theta, \phi)$  a gömbfüggvényeket, míg  ${}_1F_1(l-n+1; 2l+2; 2\alpha r)$  az első fajú konfluens hipergeometrikus függvényeket (más néven első fajú Kummer függvényeket) jelöli,

ami felírható hipergeometrikus sor segítségével a

$${}_1F_1(a; b; z) = 1 + \frac{a}{b}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)}\frac{z^2}{2!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k}{(b)_k} \frac{z^k}{k!} \quad (1.52)$$

formula segítségével. Érdekességként megjegyzem, hogy a Laguerre polinomok is felírhatóak az első fajú konfluens hipergeometrikus függvények segítségével:

$$L_n^m(x) = \frac{(m+n)!}{m!n!} {}_1F_1(-n; m+1; x). \quad (1.53)$$

A (1.51) bázisfüggvények kifesztik a probléma teljes Hilbert-terét, beleértve mind a negatív energiájú kötött állapotokat, mind pedig a kontinuumban a pozitív energiáknak megfelelő állapotokat, így optimális választást jelentenek egy olyan normatartó dinamikához, amely érinti a kontinuumot is. Ez érvényes az  $\alpha$  bármely értékére. A könnyebb definiálhatóság érdekében a továbbiakban  $\alpha = 1$ -et használom, és elhagyom annak kifejezett jelölését. Azonban figyelembe kell vennünk a Sturm függvények esetében egy  $1/r$  normálási faktort [59, 60]. Így a (1.39) és (1.41) egyenletekben szereplő belső szorzat esetünkben a

$$\langle \widetilde{\varphi_1} | \varphi_2 \rangle = \int dt \int \frac{1}{r} d^3\mathbf{r} \varphi_1^*(\mathbf{r}, t) \varphi_2(\mathbf{r}, t) \quad (1.54)$$

alakban írandó, továbbá a  $H_0$  és  $V(t)$  mátrix elemeit is ezen belsőszorzat alkalmazásával kell kiszámolni.

## 1.5. Felületi plazmonokkal kapcsolatos alapismeretek

Az anyagtudomány és a nanotechnológia már korán érdeklődéssel fordult a felületi plazmon polaritonokként (surface plasmon polariton, SPP) [61, 62, 63] ismert kollektív hullámok iránt, amelyek a fém vezetési sávjában lévő elektronok lokalizált töltéssűrűség oszcillációi, melyeket egy külső elektromágneses hullám gerjeszt. Mivel a fény rezonánsan csatolható a felületi plazmonokkal, sokféle technológiai és tudományos alkalmazásban alkalmazhatók, amelyek számos különböző kutatási területre kiterjednek. Mivel a felületi plazmon rezonancia meglehetősen keskeny beesési szög-tartományú (1-2 fok), a csatolás rendkívül érzékeny a felület mentén elhelyezkedő anyagra (annak törésmutatójára) és a plazmonok csatolásához használt geometriá-

ra. Ezért a felületi plazmon rezonancia rendkívül hasznos és érzékeny kutatási eszköz, például optikai alapú szenzorikai alkalmazásokban. Például széleskörű kutatás folyt és folyik a felületi plazmon rezonancia megvalósítására biológiai alkalmazásokban. Egy speciális technika a felületi plazmon rezonanciát alkalmazva képes kimutatni a molekulapár kapcsolódását egy adott fémfelületen, amelyen a felületi plazmon hullám elindul [64]. A molekulapár egyik tagjával funkcionalizálják a felületet, és ha oda beköt a detektálandó molekula, akkor azt már az ezzel okozott minimális törésmutató változás miatt is érzéklni lehet a felület közvetlen (nanométeres) környezetében. Az ilyen eszközök rendkívül hasznosak a kémiai analitikai eljárások során vizsgált molekula komponensek kimutatására, és felhasználhatók antigének, DNS, enzimek, kelátképző szerek stb. tanulmányozására [65, 66, 67].

Alternatív megoldásként a felületi plazmon oszcillációkat létre lehet hozni fém nanorészecskéken is [66]. Ezeket lokalizált felületi plazmonoknak nevezzük és 1.5 fejezetben visszatérek rájuk. A nanorészecskék kémiai illetve biológiai molekulák érzékelésére való alkalmazása előnyös, mivel molekuláris és biológiai rendszerekben könnyen alkalmazhatók.

Ehhez hasonlóan a felületi plazmonrezonancia is felhasználható az anyag jellemzésének eszközeként. Amint azt Pockrand [68] megmutatta, a vékony film komplex dielektromos állandója és vastagsága meghatározható a felületi plazmon rezonancia-görbe bemélyedésének szélességén, mélységén és elhelyezkedésén keresztül. Fontana [69] továbbá beszámol arról, hogy a fémek felületi érdessége egyidejűleg mérhető a fent említett anyagparamétereken kívül. Egy felület tökéletlenségeiről visszaverődő fény összegyűjtésével és a Fourier-spektrum kiszámításával becsülhetők a felületre jellemző érdességi paraméterek. Ebben beszámol [70] a rendkívül jó optikai átvitelről nanométeres (150 nm méretű) furatokból létrehozott mátrixon keresztül. Ez a jelenség is a plazmonok keletkezésének és terjedésének tulajdonítható, a nanométeres méretű fém apertúrákon keresztül. Az ilyen kutatások ajtót nyitottak a nanofotonika tudományterület létrejöttéhez és mind alapkutatási mind alkalmazott kutatási eredményeket hoznak azóta is.

A felületi plazmonhullám csatolás lehetővé teszi a hosszú távú energiatranszportot a hullámhossznál kisebb rendszereken belül. A [71] munkában a plazmon hullám-vezető koncepcióját mutatják be, ez a szomszédos ezüst nanorudak közeltéri optikai csatolásán alapszik. Meg kell említeni a felületi plazmon terjedését vékony fémcsíkokon [72], amely a miniatürizált fényvezetők alkalmazását teszi lehetővé a nanooptikában. Megfigyelték, hogy a plazmonok vékony (70 nm) ezüst és arany felületek mentén

terjedtek, körülbelül 25  $\mu\text{m}$  távolságon, amely a síkfelületen terjedő SPP-k terjedési hosszának többszöröse. Megfelelően kialakított felületi hullámvezetők esetén akár milliméteres terjedési hosszak is megvalósíthatók[73]. A [74] tanulmány a felületi plazmon terjedésének megvalósíthatóságát írja le kompakt nanooptikai eszközök és szondák esetén.

Egy további érdekes alkalmazásként az elektromágneses energia begyűjtésének lehetőségét vizsgálták felületi plazmon rezonancia csatolás során [75], olyan távotér nanostruktúrákon, amely a felületi plazmon hullám fókuszálásán alapul. Lényegében egy dielektrikum foltot (parabolikus lencse formájút) használnak a kép kialakításához a tényleges felületi plazmon hullámok felhasználásával, amelyet aztán egy hagyományos mikroszkóp objektív segítségével megfigyeltek. Egy aranyfelület 100 nm-es lyukainak hálózatából álló tesztmintát használva a szerzők bizonyítják a felületi plazmon által erősített hullámhossz alatti képalkotás elvét, amely több mint három nagyságrenddel átlépi a diffrakciós limitet.

A tiszta elektromágneses kölcsönhatások mellett a nanoklaszterekből és nanorészecskékből származó fotoemisszió viselkedésének vizsgálata a szilárdtestek tulajdonságainak mélyebb megértéséhez vezetett [76, 77, 78, 79, 80]. Az elektronemisszió nagyon érzékeny a lokális anyagmorfológiára és az ionizáló elektromos tér struktúrájára. Ezért a fotoemittált elektronok energiájának és szögeloszlásának ismerete hasznos lehet a részecskeeloszlás és a kilépési munka meghatározásához. Ezenkívül magasabb rendű autokorrelációs mérések végrehajtásával információt nyerhetünk a felületi plazmon relaxációs időkről és a plazmon dinamikáról [81]. Továbbá a felületi plazmonok segítségével a részecskék gyorsítására is lehetőség nyílik [82].

A továbbiakban szeretném a felületi plazmonok relevánsabb tulajdonságait áttekinteni a teljesség igénye nélkül. A fémek vezetési elektronjainak felület mentén kialakuló, fény-indukált töltéssűrűség-oszcillációt, vagyis az ezen oszcillációhoz kapcsolódó, a fém felületére merőleges elektromágneses teret, amely exponenciálisan lecseng, felületi plazmon polaritonnak (surface plasmon polariton, SPP) nevezzük [83, 84] (A későbbiekben ezt vagy csak felületi plazmonként említem, vagy az SPP rövidítést használom). Bizonyos feltételek megléte esetén hozható létre a jelenség fémek vezetési elektronjainak gerjesztésével. A felületi plazmonok létrehozhatók töltött részecskék, például elektronok segítségével is, vagy tisztán optikai úton, pl. fém-vákuum, illetve fém-dielektrikum határfelület megvilágításával. A jelenség jobb megértése céljából áttekintem a fémek optikai tulajdonságaira vonatkozó tudnivalókat, majd tárgyalom a (haladóhullámú) felületi plazmonokat, utána pedig a nanorészecs-



kéken lokalizált felületi plazmonokat.

A fémekben rácsperiodikusan elhelyezkedő atomok miatt létrejövő periodikus potenciálban mozognak az elektronok. A sávméleti modell segítségével – többek között – a fémek vezetési tulajdonságai jól megmagyarázhatók. Egy másik megközelítést képvisel a fémek plazmamodellje [83, 84, 67, 85], ahol az elektronokra szabad elektrongázként tekintünk amely a pozitív töltésű atommagok körül helyezkedik el. Itt az elektrongáz külső térre adott válasza központi szerepet játszik. Ugyanis a fém-ben levő elektronokat a külső elektromágneses tér mozgatja, viszont a mozgás időben csillapodik a fellépő ütközések által. Felírhatunk egy egyszerű mozgásegyenletet a plazmatenger elektronjára [84], amely külső elektromos mezőnek van kitéve:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} + e\mathbf{E} = 0, \quad (1.55)$$

ahol  $e$  és  $m$  az elektronok töltése és effektív tömege,  $\mathbf{E}$  a külső elektromos tér, továbbá  $\gamma$  jelenti az elektronok ütközési frekvenciáját. Harmonikus gerjesztést feltételezve, elektromos tér időfüggése megadható az  $\mathbf{E}(t) = E_0 e^{-i\omega t}$  alakban, a megoldás pedig a

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (1.56)$$

alakban írható. Az elmozdult elektronok hozzájárulása  $\mathbf{P} = -n e \mathbf{x}$  a makroszkopikus polarizációhoz

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}. \quad (1.57)$$

A polarizáció kifejezését felhasználva az elektromos eltolásvektor megkapható

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\right) \mathbf{E}. \quad (1.58)$$

Itt  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$  a szabad elektrongáz plazmafrequenciája,  $\varepsilon_0$  a vákuum permittivitása. A szabad elektrongáz dielektromos állandóját

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1.59)$$

alakban írhatjuk, ahol  $\tau = 1/\gamma$ . A  $\gamma$  ütközési gyakoriság tekintetében itt csak az  $\omega < \omega_p$  frekvenciákra szorítkozunk, ahol a fémek megtartják fémes jellegüket.  $\omega_p$  közeli nagy frekvenciák esetén a csillapítás elhanyagolható. Így  $\varepsilon(\omega)$  lényegében valós, és a

nem csillapított szabad elektronplazma dielektromos függvényének tekinthető

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.60)$$

Ebből az  $\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon} = n(\omega) + i\kappa(\omega)$  adódik a fémek törésmutatójára, ami egy komplex szám, melynek a képzetes része az abszorpcióval kapcsolatos mennyiség. A fémek viselkedése a beeső fény frekvenciájának függvényében eltérő. Míg a plazmafrequenciánál alacsonyabb frekvenciával rendelkező fényt visszaverik, addig a magasabb frekvenciákon egy dielektrikum tulajdonságait veszik fel.

### 1.5.1. Felületi plazmon polaritonok

Az elektromágneses tér leírásában kétféle teret különböztethetünk meg, az úgynevezett távolteret és a közelteret. Előbbi az, ahol a szabad töltéshordozók terének, vagy valamilyen objektum által részben kötött töltések terének hatása elhanyagolható. Közeltérnek pedig azt nevezzük, ami különböző szabad töltéshordozókkal rendelkező objektumok (pl. fémek) közelében alakul ki egy külső tér hatására. A közeltér a külső mező és a töltéshordozóban a külső tér hatására létrejött töltésátrendeződés által létrehozott terek összege. Az időben változó elektromágneses hullám esetén bizonyos feltételek esetén létrejöhethet időben periodikus töltésátrendeződés is, ez létrehoz egy periodikusan változó, a töltéshordozó objektumhoz kötött elektromágneses teret. A felületi plazmonok további tárgyalásához [83, 84, 67, 86] tekintsük az 1.2 ábrát a megadott dielektromos állandókkal és J. M. Pitarke [86], valamint Stefan Maier [84] leírását. A fém-dielektrikum határfelület közelében a elektromos és mágneses tereknek ki kell elégíteni a

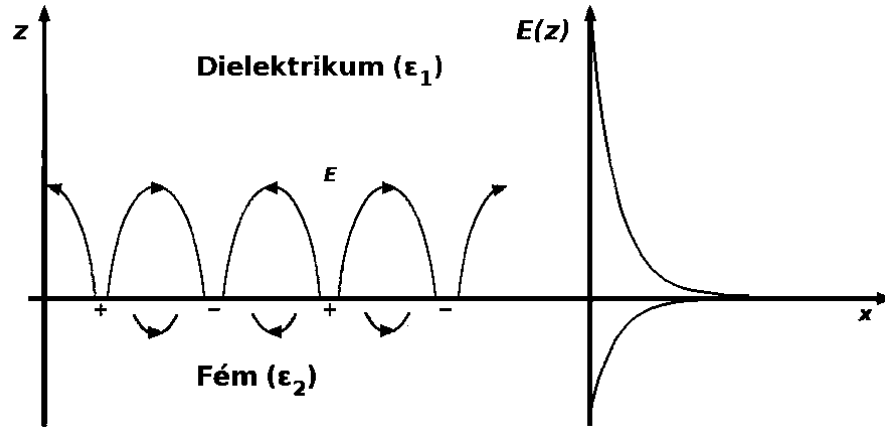
$$\nabla \times \mathbf{H}_i = \varepsilon_i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}_i, \quad (1.61)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_i = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{H}_i, \quad (1.62)$$

$$\nabla \varepsilon_i \mathbf{E}_i = 0, \quad (1.63)$$

$$\nabla \mathbf{H}_i = 0. \quad (1.64)$$

Maxwell-egyenleteket, ahol nemmágneses anyagokról van szó és feltételezzük a kül-



1.2. ábra. A dielektrikum-fém határfelület mentén kialakuló felületi plazmon. Látható a töltéssűrűség-oszcilláció, és a felülettől távolodva exponenciálisan lecsengő elektromágneses tér is [87].

ső töltések és áramok hiányát, továbbá  $i$  indexeli a két közeget. A (1.61)-(1.64) egyenletek alapján létezik olyan megoldás, amely a transzverzális mágneses, illetve a transzverzális elektromos módusokat írja le. A felületi plazmon terjedési irányát az  $x$  tengellyel párhuzamosan megválasztva, továbbá figyelembe véve, hogy két közeg határán az elektromos és mágneses térerősség érintő irányú komponensei folytonosan mennek át, a transzverzális elektromos (TE) módus esetén a kialakuló elektromos és mágneses komponenseket a

dielektrikum féltérben ( $z > 0$ )

$$\mathbf{E}_1 = (0, E_y, 0)e^{i(k_x x - \omega t)} e^{-\alpha_1 z}, \quad (1.65)$$

$$\mathbf{H}_1 = (H_x, 0, H_{z1})e^{i(k_x x - \omega t)} e^{-\alpha_1 z}, \quad (1.66)$$

fém féltérben ( $z < 0$ )

$$\mathbf{E}_2 = (0, E_y, 0)e^{i(k_x x - \omega t)} e^{\alpha_2 z}, \quad (1.67)$$

$$\mathbf{H}_2 = (H_x, 0, H_{z2})e^{i(k_x x - \omega t)} e^{\alpha_2 z} \quad (1.68)$$

alakban, míg a transzverzális mágneses (TM) módust a dielektrikum féltérben ( $z > 0$ )

$$\mathbf{E}_1 = (E_x, 0, E_{z1})e^{i(k_x x - \omega t)}e^{-\alpha_1 z}, \quad (1.69)$$

$$\mathbf{H}_1 = (0, H_y, 0)e^{i(k_x x - \omega t)}e^{-\alpha_1 z}, \quad (1.70)$$

fém féltérben ( $z < 0$ )

$$\mathbf{E}_2 = (E_x, 0, E_{z2})e^{i(k_x x - \omega t)}e^{\alpha_2 z}, \quad (1.71)$$

$$\mathbf{H}_2 = (0, H_y, 0)e^{i(k_x x - \omega t)}e^{\alpha_2 z} \quad (1.72)$$

kifejezésekkel lehet megadni, ahol  $k_x$  jelenti az  $x$  irányú hullámszámvektort,  $\omega$  a körfrekvenciát, az  $\alpha$  együtthatók pedig a felületi plazmonok terének evanescens lecsengést biztosító együtthatói. Ha figyelembe vesszük, hogy egy ideális vezető felület mentén kialakuló hullámok esetén az elektromos térnek kell, hogy legyen az adott felületre merőleges komponense, úgy a TE módus (s polarizáció) nem jöhet létre, így a felületi plazmonok TM móduval (p polarizáció) rendelkeznek. A (1.69)-(1.72) képleteket a (1.61) egyenletbe helyettesítve, valamint a szükséges egyszerűsítéseket elvégezve a

dielektrikum féltérben ( $z > 0$ )

$$(-\alpha_1 H_y, 0, -ik_x H_y) = i\varepsilon_1 \omega (E_x, 0, E_{z1}), \quad (1.73)$$

fém féltérben ( $z < 0$ )

$$(\alpha_2 H_y, 0, -ik_x H_y) = i\varepsilon_2 \omega (E_x, 0, E_{z2}) \quad (1.74)$$

kifejezésekhez jutunk. Amennyiben az  $x$  komponenseket elosztjuk egymással, úgy az

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \quad (1.75)$$

egyenlőséghez jutunk. Ennek fontos fizikai tartalma van, mivel azt mutatja, hogy felületi plazmonok kialakulása csak ott lehetséges, ahol a fém dielektromos állandójának valós része, illetve a dielektrikum permittivitása ellentétes előjelűek. Mivel egy normál dielektrikum relatív permittivitása egy pozitív szám, ezért a fém dielektromos állandójának gyakorlatilag negatívnak kell lennie, ami az (1.59) képlet

alapján a plazmafrekvencia alatt lehetséges. A felületi plazmonok diszperziós relációjának meghatározásához figyelembe kell venni, hogy a beeső fény, illetve a plazmon hullámszám vektorainak meg kell egyezniük [83], vagyis felírható a

$$i = 1, 2$$

$$\varepsilon_i \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 = k_x^2 + \alpha_i^2 \quad (1.76)$$

alakban, amiből kiszámolhatjuk az  $\alpha$  együtthatókat.

$$i = 1, 2$$

$$\alpha_i = \sqrt{\varepsilon_i \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 - k_x^2}. \quad (1.77)$$

Az  $\alpha$  lecsengési együtthatók ismeretében következtethetünk a felületi plazmon terének a felületre merőleges kiterjedésére, vagyis arra a karakterisztikus hosszra, amelyen a felületi plazmon elektromágneses tere az  $e$ -ad részére csökken. Ezt az értéket a két féltérre az

$$i = 1, 2$$

$$\hat{z}_i = \frac{1}{|\alpha_i|} \quad (1.78)$$

képlettel lehet kiszámolni, melyre a dielektrikum féltérben ( $z > 0$ )

$$\hat{z}_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1^2}}, \quad (1.79)$$

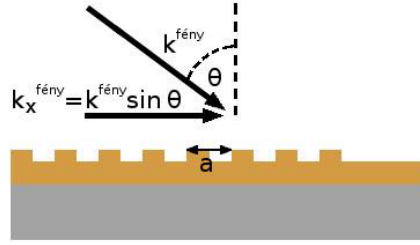
fém féltérben ( $z < 0$ )

$$\hat{z}_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2^2}} \quad (1.80)$$

kifejezések adódnak. Itt  $\lambda$  jelenti a gerjesztő fény hullámhosszát, valamint  $\varepsilon_2 = \varepsilon'_2 + i\varepsilon''_2$  jelenti a fém dielektromos állandójának valós és képzetes részét. A (1.75), illetve (1.76) egyenletekből már levezethető a felületi plazmon hullámszámvektora, melyre a

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (1.81)$$

kifejezés adódik. A (1.81) képletből látszik, hogy a felületi plazmon hullámhossza rövidebb az azt keltő, vákuumban terjedő fény hullámhosszánál. Ahhoz azonban, hogy fénnel plazmont tudjunk kelteni, szükséges a gerjesztő fény, valamint a felületi plazmon hullámszámainak illesztése, amit nem tudunk elérni a fémfelület egyszerű



1.3. ábra. A felületi plazmonok becsatolására alkalmazott fémfelületére felvitt periodikus struktúra [87].

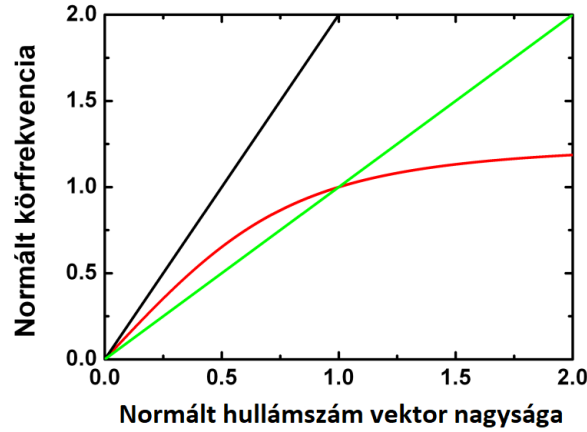
megvilágításával. Ezen feltétel teljesítésére azonban több módszer is létezik. Az egyik módszer a ráccsal történő becsatolás (lásd 1.3 ábra), melynek során a felületre periodikusan felvitt struktúra periodicitásából származó kvázi-hullámszámvektorral illesztjük a fény és a felületi plazmon hullámszámait. Ilyenkor a hullámszámvektor felírható a

$$k_x^{plazmon} = k_x^{fény} + \nu k_x^{rács}, \quad k_x^{fény} = k^{fény} \sin \theta, \quad k_x^{rács} = \frac{2\pi}{a} \quad (1.82)$$

alakban, ahol  $a$  jelenti a rácsállandót,  $\nu$  pedig egy pozitív egész szám. Megfelelő tervezéssel akár a plazmon terjedésének iránya is befolyásolható, valamint a fordított folyamat is létrejöhet, vagyis az, hogy a felületi plazmon a rácson fény formájában kicsatolódik. A másik módszer lényege, hogy a gerjesztő fényt egy  $n > 1$  törésmutatójú közegen keresztül bocsátjuk a fémfelületre. Mivel a plazmonbecsatolás beesési szöge általában  $45^\circ$  közelében van (lásd 1.4 ábra), így a legmegfelelőbb eszköz a plazmonrezonancia előállítására egy derékszögű prizma, melyen a legegyszerűbb esetben egy vékony fémfelület helyezkedik el. Ezt a 1.5 ábrán látható elrendezést Kretschmann-konfigurációnak nevezik. Ugyan a plazmonok félhengerrel történő gerjesztése is lehetséges [83, 88], de a megfelelő optikai minőségű prizma előállítása is egyszerűbb és így olcsóbb a félhengernél. A gerjesztő fény hullámszám vektorának  $x$  irányú komponense ekkor a

$$k_x^{fény} = k^{fény} \sin \theta \quad (1.83)$$

kifejezéssel írható le, ahol  $n$  jelenti a prizma törésmutatóját,  $\theta$  pedig a fény beesési szögét a fémfelületre. A plazmonkeltés hatásfoka függ az említett fémfelület vastagságától, valamint a beesési szögtől is (lásd 1.5 ábrát). A plazmonbecsatolás hatásfokának maximuma akkor lép fel, amikor a fémfelületről reflektálódott nyaláb

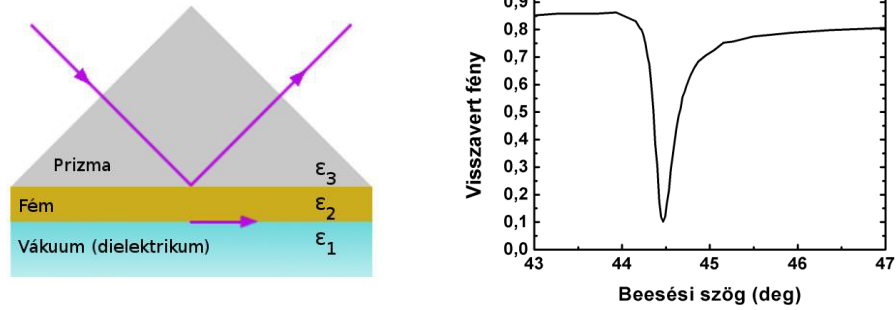


1.4. ábra. Felületi plazmonok diszperziós relációja (piros görbe), valamint fénynyaláb diszperziós relációja vákuumban (fekete görbe) és  $n$  törésmutatójú közegben (zöld görbe). Plazmonbecsatolás létrejöttének feltétele a fény és a plazmon hullámszámainak illesztése, amely ott lehetséges, ahol a két görbe metszi egymást.

teljesítménye minimális. Ennek kiszámolásához a közegekre a Fresnel egyenleteket kell megoldani. Itt csak a végeredményt adom meg abban az esetben, amennyiben teljesülnek az  $|\varepsilon'_2| \gg 1$ , valamint a  $|\varepsilon''_2| \ll |\varepsilon'_2|$  feltételek, vagyis a fém dielektromos állandójának valós része abszolút értékben jóval nagyobb, mint a képzetes rész. Ekkor a reflexióra az

$$R = 1 - \frac{4\Gamma_i\Gamma_r}{\left[k_x^{\text{fény}} - (k_x^0 + \Delta k_x)\right]^2 + (\Gamma_i + \Gamma_r)^2} \quad (1.84)$$

kifejezéshez jutunk, ahol  $k_x^0$  jelöli a felületi plazmon két felületre számolt hullámszámvektorát,  $\Delta k_x$  jelenti a dielektrikum-fémréteg-dielektrikum rendszer hullámszámának eltérését az egyszerűbb fém-dielektrikum struktúrában számolttól, amit a (1.81) képlettel kaphatunk meg. Ez a mennyiség függ az alkalmazott fém rétegvastagságától, valamint a gerjesztő fény frekvenciájától. Továbbá  $\Gamma_i = \text{Im}(k_x^0)$  jelöli a belső csillapítást, melynek lényege a felületi plazmon energiájának hő formájában történő disszipációja. A felületi plazmon tere ugyanis elektron-lyuk párokat hoz létre a Fermi-szinten, melyek elbomlása fononok keletkezésével jár. Az ún. sugárzási csillapítást a  $\Gamma_r = \text{Im}(\Delta k_x)$  jelöli, melynek során a felületi plazmon a terjedése során fotonná, azaz fényvé alakul. Megmutatható, hogy a (1.84) Lorentz görbének akkor van minimuma, amikor  $\Gamma_i = \Gamma_r$ , vagyis abban az esetben, ha a belső és a sugárzási



1.5. ábra. a) Kretschmann-elrendezés. A fény hullámszámvektorának és a felületi plazmonok becsatolására, illesztésére alkalmas derékszögű prizrát felhasználó elrendezést Kretschmann-elrendezésnek nevezzük. Itt a prizma teszi lehetővé a fémfelület megvilágítását a plazmonrezonancia létrehozására alkalmas szögben [87]. b) A felületi plazmon keltés hatásfoka a beesési szög függvényében Kretschmann-elrendezés esetén 50 nm vastag ezüst felületen [67].

csillapítás megegyezik egymással. A fentiek ismeretében meghatározható a plazmonrezonancia szempontjából ideális fémréteg-vastagság, valamint a fény becsatolásának szögfüggése is.

A Fresnel-egyenletek segítségével és a transzmisszió meghatározásával a plazmonok térnövekménye is kiszámolható, mely mennyiség megadja, hogy a felületi plazmon határfelület közelében létrejövő maximális térerősségének értéke hányszorosan haladja meg a gerjesztő fényforrás (ami általában lézer) elektromos terének értékét. A Fresnel-egyenletek alapján a térnövekmény maximuma akkor észlelhető, amikor a reflexiónak minimuma van. A térnövekményt [83] az

$$|\eta|_{max}^2 = \frac{2 |\varepsilon'_2|^2}{\varepsilon_1 \varepsilon''_2} \frac{q}{1 + |\varepsilon'_2|^2} \quad (1.85)$$

egyenlet adja meg, ahol  $\varepsilon_1$  jelenti a vákuum, vagy dielektrikum dielektromos állandóját,  $\varepsilon'_2$ , illetve  $\varepsilon''_2$  pedig a fém permittivitásának valós, illetve képzetes részét. Továbbá  $q^2 = |\varepsilon'_2| (\varepsilon_3 - 1) - \varepsilon_3$ , ahol  $\varepsilon_3$  a prizma anyagának permittivitását jelöli. A keltett felületi plazmon elektromos tere [67] így felírható a

$$\mathbf{E}_{plazmon} = \eta \mathbf{E}_{lézer} e^{-i(k_x x - \omega t)} e^{-\alpha z} \quad (1.86)$$

alakban.

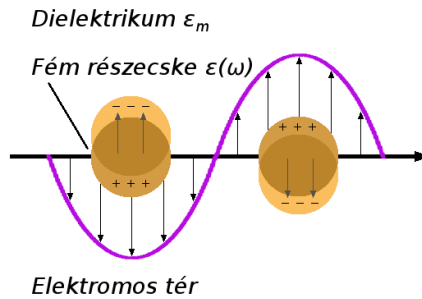


### 1.5.2. Lokalizált felületi plazmonok (LSP)

A lokalizált felületi plazmonok felfoghatók egy nanorészecske vezetési elektronjainak segítségével megvalósuló dipóloszcillációkként [89, 84, 90]. Ilyenkor a külső elektromágneses tér hatására a nanorészecskén töltésmegosztás jön létre, mely során kialakul egy olyan elektromos tér, mely a helyi elektromos semlegességet visszaállítani igyekszik, ez látható a 1.6 ábrán. A jelenség jobb megértéséhez Stefan Maier [84] tárgyalása alapján vizsgáljuk meg egy gömb alakú nanorészecske környezetében létrejövő elektromos teret kvázisztatikus esetben, mely feltétel akkor teljesül, ha a gerjesztett részecske mérete jóval kisebb mint a megvilágító fény hullámhossza  $d \ll \lambda$ . Ilyenkor jó közelítéssel a nanorészecske a periodikusan változó elektromágneses tér ugyanazon fázisát látja, ami miatt az elektromos tér homogénnek tekinthető a vizsgálandó tartományon, vagyis a probléma leegyszerűsödik egy elektrosztatikai feladatra. A külső elektromos tér felírható az  $\mathbf{E} = E_0 \hat{\mathbf{z}}$  alakban, ahol  $\hat{\mathbf{z}}$  jelenti az elektromos tér irányát. A környező közeg permittivitása  $\varepsilon_m$ , és a közegről feltesszük, hogy izotrop és nem abszorbeáló, míg a gömb dielektromos függvénye  $\varepsilon(\omega)$ . Az elektromos tér kiszámításához a

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (1.87)$$

Laplace-egyenletet [90] kell megoldani, ahol  $\Phi$  jelenti a potenciált, amiből az elektromos tér is könnyedén kiszámolható  $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$ .



1.6. ábra. Lokalizált felületi plazmonok fém nanorészecskén. Jól látható a külső elektromágneses tér által a nanorészecskén létrejövő elektromos dipól, illetve a töltéssűrűség-oszcilláció. Az ábra a kvázisztatikus esetet szemlélteti, vagyis amikor a megvilágító fény hullámhossza jóval nagyobb a nanorészecske méreténél [87].

Megmutatható, hogy a megoldás felírható

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{i=0}^{\infty} [A_i r^i + B_i r^{-(i+1)}] P_i(\cos \theta) \quad (1.88)$$

alakban, ahol  $P_l(\cos(\theta))$  az  $l$ -ed rendű Legendre polinomot,  $\theta$  pedig egy tetszőleges ponthoz az origóból húzott vektor és a  $z$  tengely által bezárt szöveget jelenti. A gömbön kívüli és az azon belüli tér is felírható analitikus alakban, figyelembe véve, hogy a gömb középpontjában levő térerősség nem lehet végtelen.

$$\Phi_{belső}(r, \theta) = \sum_{i=0}^{\infty} A_i r^i P_i(\cos \theta), \quad (1.89)$$

$$\Phi_{külső}(r, \theta) = \sum_{i=0}^{\infty} [A_i r^i + C_i r^{-(i+1)}] P_i(\cos \theta). \quad (1.90)$$

Az  $A_l$ ,  $B_l$ , illetve  $C_l$  együtthatókra a peremfeltételekből következtethetünk. A végtelenben  $r \rightarrow \infty$  esetén feltételezhetjük, hogy csak a külső, gerjesztő tér marad meg, amiből következik a  $B_l = -E_0$ ,  $l = 1$ -re, valamint  $B_l = 0$  ha  $l \neq 1$ . Mivel az elektromos térerősség vektor érintőleges komponensei, valamint az elektromos eltolásvektor normális komponensei két közeg határfelületén folytonosan mennek át, így a gömb felületén ( $r = a$ ) a következő összefüggéseknek kell teljesülniük:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{belső}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{külső}}{\partial \theta} \Big|_{r=a}, \quad (1.91)$$

$$-\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \Phi_{belső}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{külső}}{\partial \theta} \Big|_{r=a}. \quad (1.92)$$

Ezek alapján  $A_l = C_l = 0$ , ha  $l \neq 1$ , valamint az  $A_l$ , illetve  $C_l$  értékének meghatározásával lehetővé válik a gömbön belüli, és az azon kívüli potenciál felírása is

$$\Phi_{belső}(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta, \quad (1.93)$$

$$\Phi_{külső}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (1.94)$$

alakban. Ez utóbbi átírható a

$$\Phi_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} \quad (1.95)$$

képletre, ahol  $\mathbf{p}$  jelenti a dipólmomentumot

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0. \quad (1.96)$$

Mivel a dipólmomentum arányos az elektromos térerősséggel, ezért

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0, \quad (1.97)$$

így a gömb polarizálhatósága

$$\alpha_{kv\ddot{a}zisztikus} = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (1.98)$$

nagyságú lesz. A képletből látszik, hogy a polarizálhatóság akkor lesz nagy, ha a fémgömb polarizálhatóságát leíró (1.98) kifejezésben levő nevező minimális,

$$Re[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m, \quad (1.99)$$

azonban megemlítendő, hogy a nevező nem tűnik el a fém permittivitásának képzetes része miatt  $Im[\varepsilon] \neq 0$ . A potenciál ismeretében meghatározható a gömbön belüli és kívüli térerősség is.

$$\mathbf{E}_{bels\ddot{o}} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0, \quad (1.100)$$

$$\mathbf{E}_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3}. \quad (1.101)$$

Az elektromágneses hullám  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \mathbf{e}^{-i\omega t}$  alakú periodikus oszcillációja miatt egy időben oszcilláló dipólmomentumot fogunk kapni

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0 \mathbf{e}^{-i\omega t}. \quad (1.102)$$

Ezen dipólmomentum sugárzása megadja a nanogömbön történő szórást, mely a

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right), \quad (1.103)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left\{ k^2(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\} \quad (1.104)$$

alakban írható, ahol  $\mathbf{n}$  jelöli az egységvektort,  $k$  pedig a hullámszámvektort. A részecske szórásának  $C_{sca}$  és abszorpciójának  $C_{abs}$  hatáskeresztmetszete a Poynting-vektorból számolható (1.103) és (1.104) egyenletek segítségével [91].

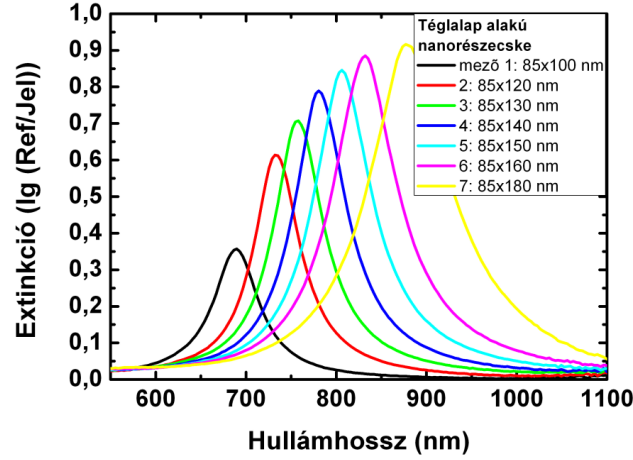
$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2, \quad (1.105)$$

$$C_{abs} = Im[\alpha] k = 4\pi k a^3 \left[ \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right]. \quad (1.106)$$

A kis ( $a \ll \lambda$ ) részecskéknél az abszorpciós hatáskeresztmetszet dominál a méret harmadik hatványa miatt (a szórási hatáskeresztmetszet a méret 6. hatványával skálázódik). Mivel eddig nem feltételeztük, hogy fémekről van szó ezért eddig dielektikumra is igazak az egyenletek. Ez rámutat arra a gyakorlati szempontból nagyon fontos problémára, hogy nagyon nehéz kis részecskék szórását kiemelni nagyobb tárgyak szórásának háttéréből. Az (1.105) és (1.106) egyenletek azt is mutatják, hogy a fém nanorészecskéknél valóban mind az abszorpció, mind a szórás és ezáltal az extinkció rezonánsan erősödik a részecske plazmon rezonanciájánál, vagyis amikor a Frölich-feltétel (1.99) teljesül [92]. A  $V$  térfogatú gömb extinkciós hatáskeresztmetszete kvázisztatikus esetben a

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V \frac{\epsilon''}{[\epsilon' + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon''^2}. \quad (1.107)$$

Abban az esetben, ha a részecske elegendően nagy az alkalmazott elektromágneses sugárzás hullámhosszához képest, akkor a kvázisztatikus közelítés helyett a Mie-féle szóráselmélet alkalmazható [91, 84, 93], melynek során figyelembe vesszük, hogy a nanorészecske a ráeső elektromágneses sugárzás más-más fázisát látja, vagyis a probléma nem közelíthető meg úgy, mintha a részecske egy homogén elektromos térben lenne. Ezt a jelenséget retardációs effektusnak nevezzük. A elmélet leírja a részecskén kialakuló magasabb rendű módusokat (kvadrupól, hexapól, oktupól, stb.) is, azonban a Mie-elmélet alapján az elsőrendű, vagyis dipólközelítésben a gömb



1.7. ábra. Különböző hosszúságú téglalap alakú nanorészecskék extinkciós spektrumai. Az egyes spektrumokhoz tartozó nanotéglalap két oldalának hosszát az ábra jobb felső sarkában tüntettem fel. Jól látható a polarizáció menti hossz változásának hatása az extinkcióra, melynek maximuma a méret növelésével a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el (forrás: Dombi Pétertől).

polarizálhatósága felírható az

$$\alpha_{Mie} = 4\pi a^3 \frac{1 - \frac{1}{10}(\varepsilon + \varepsilon_m)x^2 + \mathcal{O}(x^4)}{\frac{\varepsilon + 2\varepsilon_m}{\varepsilon - \varepsilon_m} \frac{1}{10}(\varepsilon + 10\varepsilon_m)x^2 - i\frac{16}{9}\varepsilon_m^{3/2}x^3 + \mathcal{O}(x^4)} \quad (1.108)$$

összefüggéssel, ahol  $x = \frac{\pi a}{\lambda_0}$ , ami egy, a gömb méretétől, valamint a megvilágító fény hullámhosszától függő paraméter. A számlálóban levő  $x$ -től függő tag a gerjesztő fény, míg a nevezőben  $x$ -ben másodrendű tag a depolarizációs tér retardációját írja le. Az (1.108) egyenlet alapján a méret növekedésével a rezonancia a hosszabb hullámhosszak felé tolódik el (ld. 1.7 és 4.12 a) ábrákat). Ezen jelenség szemléletes magyarázata, hogy a nanorészecskén töltésszétválasztás következik be, ahogy kölcsönhat az elektromágneses hullámmal, azonban a töltések között visszatérítő erő lép fel. A részecske méretének növelésével az ellentétes töltések nagyobb távolságra tudnak egymástól eltávolodni, ami kisebb visszatérítő erőt és ezáltal kisebb rezonanciafrekvenciát jelent, vagyis a nanorészecske rezonancia görbéje a hosszabb hullámhosszak felé tolódik el. Ez alapján válik érthetővé az ellipszoidok rezonanciafrekvenciájának különbsége az egyes főtengelyek mentén, vagyis amikor a gerjesztő fény polarizációja párhuzamos az ellipszoid adott tengelyével. Ilyenkor ugyanis a töltésszétválasztás a beeső fény polarizációjának függvényében az ellipszoid más ten-

gelyei mentén fog lezajlani, ami a már vázolt módon vezet az extinkciós spektrum megváltozásához.

A Mie-féle modell (1.108) egyenletéből könnyen visszakaphatjuk az (1.107) képlettel leírt, kvázisztatikus közelítésben kiszámolt polarizálhatóságot, amennyiben a részecske mérete elhanyagolhatóan kicsi az azt gerjesztő fény hullámhosszához képest. Általános (nem gömbi) esetben egy tetszőleges geometriával rendelkező részecske válaszát a ráeső sugárzásra a Maxwell-egyenletek numerikus megoldásával kaphatjuk meg [93], mint amilyen a peremelem (boundary element method BEM [94]), vagy a véges időbeli differenciák módszere (finite difference time domain FDTD) [95] amellyel munkám későbbi 3.2 szakaszában foglalkozom részletesebben.

Egymással kölcsönható nanorészecskék [84, 96] esetén a rendszer viselkedése valamelyest megváltozik. Amennyiben továbbra is kvázisztatikus közelítésben vizsgáljuk az egyedi nanorészecskéket, úgy a rendszert kölcsönható dipólokként kezelhetjük. Ha az egyes nanorészecskék kellően közel vannak egymáshoz, vagyis a nanorészecskék közti távolság jóval kisebb, mint a beérkező fény hullámhossza, úgy a nanorészecskéken létrejövő lokalizált felületi plazmonokhoz tartozó közelterek hatnak kölcsön egymással, a távolság harmadik hatványával fordítottan arányosan. Itt csak megemlítem, de a 4.7.2 fejezetben részletesen foglalkozom vele mivel ez a [P2]-ben is publikált saját eredményem. A fenti összeállítás extinkciós spektruma is elhangolódik, amennyiben egy egydimenziós nanorészecskékből álló láncot tekintünk, úgy a rezonanciaspektrumban a lánchoz viszonyított (merőleges) transzverzális polarizációval érkező fényre kék, míg a longitudinális polarizációval rendelkező fényre vöröseltolódást tapasztalhatunk.

### 1.5.3 A plazmonos térnövekmény és annak mérési lehetőségei

Az elektromágneses terek nanométeres tartományra történő lokalizációja az ilyen méretű fém objektumok közelében számos alkalmazásban jól kihasználható jelenség. Különösen előnyös a fém vékonyrétegeken terjedő felszíni plazmonok, vagy a fém nanorészecskékben lokalizált plazmonok felhasználása a fény elektromos mezejének jelentős erősítésére, erősen zárt, nanoméretű környezetekben [15, 16]. Ez a térerősítési jelenség eredendően kapcsolódik a nanooptikai tér lokalizációjához.

A plazmonikus tér erősítésének és/vagy lokalizálásának tudományos és technológiai alkalmazásai közé tartozik a felületerősített Raman-szórás (SERS) [97, 98], plazmonikus bioszenzorok [65, 99], optoelektronika [100, 101], fotovoltaiikus elemek

[102], az ultragyors nanoemitterek építése [103, 104, 81, 105] és még sok más [106]. A térerősítő hatás óriási jelentősége ellenére annak tényleges nagysága továbbra is erősen vitatott kérdés, mivel nincsenek pontos, közvetlen és nem roncsoló kísérleti eljárások, amelyek nanométeres térfogatban mérnék és számszerűsíték az elektromágneses mezőket.

A Raman-jel erősítése és a SERS jól ismert, jel-skálázási törvényei együttesen mérési eszközt kínáltak a plazmonikus térnövekmény méréséhez a kezdetekben [98, 97]. A közelmúltban a közvetett kvantitatív becslések 30 és 120 közé eső térnövekményt mutatnak a különböző nanostruktúrák esetén [107, 108]. A hasonló koncepción alapuló kétfotonos fotolumineszcencia jelszintek megerősítették a térnövekmény néhány tucatnyi nagyságrendjét az arany nanocsíkok és szembe állított háromszögek esetében [109]. Léteznek más alternatív megközelítések is, amelyek az elektromos tér kritikus értéke által kiváltott irreverzibilis változásokon alapulnak, mint például fotopolimerizáció (tipikusan kétfotonos) [110, 111, 112] és nanostrukturált minták közvetlen ablációja [113]. Itt a becsült térnövekmény 34 és 600 közé esik a különböző geometriák esetén.

Ezzel kapcsolatban a továbbiakban bemutatom, hogy az ultragyors fotoemisszió sokoldalú eszköz a plazmonikus mező maximális erősítésének mérésére bármilyen fém nanostruktúra felületen.

A kísérleti koncepció az ismert tényekre támaszkodik, amelyek: (1) a nanooptikai, plazmonikus közeltér fotoemissziót indukál a fémfelületekről [114, 115, 116] és nanorészecskékből [117, 118], és az ebből származó elektronok kinetikus energiaeloszlása könnyen mérhető; (2) az elektronok, amelyek a legnagyobb kinetikus energiát nyerik a nanolokalizált térben, az újraszóródott elektronok [119], és végül (3) jól meghatározott, egyszerű összefüggés van a helyi térerősség és a maximális elektron mozgási energia között, az elektronok ponderomotoros gyorsulási mechanizmusa alapján [120, 121]. Így egy adott plazmonikus nanostruktúra esetén az elektronok legnagyobb kinetikus energiájának mérésével meg lehet kapni az adatokból az úgynevezett forrófolt maximális térnövekményét, mivel a spektrum levágási tartományát újraszóródott elektronok alkotják, amelyek közvetlenül érzékenyek a nanooptikai tér maximumára [K5]. Ez az elv érvényes, feltéve, hogy a szabad elektronok rezgési amplitúdója sokkal kisebb a megnövekedett lokális mezőben, mint a plazmonikus tércsengési hossza [122].

Ha a plazmonikus fotoemissziós folyamat az oszcilláló, lokális elektromos mező egy bizonyos fázisában megy végbe, akkor a szabad, fotoemittált elektronok nagy-

jából egy oszcillációs ciklus felén belül visszatérnek a felszínre. A fémfelületet újra eltaláló elektronok bizonyos valószínűséggel rugalmasan újraszóródhatnak, teljes analógiában a megfelelő atomfizikai folyamattal, amely az atom fotoionizálása után megy végbe [119, 120]. Szigorúan be lehet bizonyítani, hogy pontosan ezek az újra szóródott elektronok nyerik a legnagyobb mozgási energiát az oszcilláló lokális tér ciklusonkénti gyorsítási folyamatában [120, 121].

Kísérleti értelemben csak az újraszóródott elektronok járulnak hozzá az elektron kinetikus energia spektrumokban megfigyelt spektrális határértékekhez. A maximális elektronenergiát

$$Q_{max} = \frac{10,01e^2\lambda^2 E_{loc,max}^2}{16\pi^2 mc^2} + 0,54W \quad (1.109)$$

egyszerű képlet adja [120, 121], ahol  $m$  és  $e$  az elektron tömege és töltése,  $\lambda$  a lézer hullámhossza,  $E_{loc,max}$  a lokális elektromos térerősség maximuma,  $c$  a fénysebesség,  $W$  a kilépési munka.

Nanorészecskék térnövekménye kísérletileg meghatározható femtoszekundumos lézerrel történő kivilágítással és az így keltett fotoelektron-spektrumok mérésével. A spektrális határértékek kiértékelésével pontosan meghatározhatók az újraszórási folyamat során keletkezett elektronok maximális kinetikus energiája a  $Q_{max}$ . Ebből az (1.109) képlet alapján meghatározható a lokális intenzitás ami a lokális elektromos térerősség négyzetével  $E_{loc,max}^2$  arányos. A fókuszfolt, az impulzushossz és a lézer impulzusenergiájának pontos ismeretében az  $I_{focus,max}$  fókuszált intenzitás is meghatározható a kölcsönhatási térfogatban. A fókuszált intenzitás valamint a lokális intenzitás hányadosának a reciproka éppen megadja a térnövekmény négyzetét, ezzel az egyszerű új módszerrel közvetlen és roncsolásmentes módon lehet plazmonikus térnövekményt mérni közvetlenül a nanorészecskék felületének környezetében.



## 2. fejezet

# Célkitűzések

Az előző fejezetben a munkámhoz kapcsolódó alapismereteket és a kutatási előzményeket ismertettem. A disszertáció további fejezeteiben a kutatási módszereimről és saját eredményeimről írok. A numerikus modellezés során alkalmazott számítási módszereket és ezek eredményeit is bemutatom. Emellett szót ejtek a kísérleti munka során a mérést megelőző mintakészítési preparációs eljárásokról, az eljárás főbb paramétereiről, a megvalósítás közben felmerült néhány buktatóról, mintegy receptet adva az olvasónak. Továbbá szó lesz a megvalósított kísérleti elrendezésről, az általam használt pásztázó elektronmikroszkópról és egyéb technikai eszközökről, illetve a mérés során alkalmazott módszerekről. Végül mind a numerikus szimulációk mind a mérések eredményeiről, és azok értelmezéséről írok.

Az 1.3 szakaszban ismertetett Floquet módszer és az 1.4 szakaszban ismertetett Sturm bázis együttes alkalmazásával numerikus módszert dolgoztam ki a folyamatos gerjesztő térbe helyezett hidrogénszerű atomok viselkedésének vizsgálatára. A módszer kidolgozásával az volt a célom, hogy az ilyen rendszer kvantummechanikai viselkedését tanulmányozzam, és a kisebb numerikus számítási igény előnyeit kihasználva elmélyítsem a harmonikus spektrumok keletkezésével kapcsolatos ismereteinket. Célom volt az elkészített programkódok segítségével a különböző kvantummechanikai szuperpozíciós kezdőállapotokból indított atomi rendszerek spektrumainak összehasonlítása. Leírom annak a vizsgálatát, hogyan befolyásolja a kezdőállapot és az atomi alapállapot közötti dipólmomentum mátrixelem eltűnése a spektrum kvalitatív tulajdonságait.

A folytonos gerjesztő tér mellett célom volt az impulzusszerű gerjesztés dinamikai vizsgálata, erre ugyancsak alkalmas az 1.4 fejezetben ismertetett diszkrét Sturm

bázis. Erre másik numerikus módszert dolgoztam ki, amely lehetővé tette a felharmonikus spektrumok tanulmányozását a gerjesztő tér polarizációjának függvényében is. Itt először a kísérleti megfigyelések reprodukálása volt a cél, miszerint a modellben cirkuláris polarizáció mellett nincs felharmonikus-keltés, mert a szokásos magyarázat szerint nem ér vissza az elektron az atommag terébe. Targyalom, hogy a numerikus módszer segítségével vajon kirajzolódik-e egy mélyebb interferometrikus kép is a futtatások eredményeként.

Kísérleti munkám során a nanostruktúra-hálózatok extinkciós spektrumainak felvételét és az FDTD modellszámításokban kapott térnövekményekkel való összefüggés kimutatását is terveztem. Pontosabban a gerjesztés és a extinkciós spektrum átfedésének függvényében vizsgáltam a térnövekményt izolált nanorúd, illetve nanorúd mátrixok modellezésével egyaránt. Ehhez a kutatócsoportunk céljait figyelembe véve a nanostruktúrák létrehozási folyamatának fejlesztésében is részt vettem. Az ehhez használatos berendezések mélyebb megismerése által jól alkalmazható robusztus folyamatot dolgoztunk ki a nanorészecskék elektronnyaláb litográfiával (EBL) történő készítésére. A tapasztalatokból építkezve saját (FDTD modellszámítások segítségével készített) tervek alapján nanostruktúra mátrixok rajzolása, azok megírása EBL segítségével, majd előhívása és fémezése is a célok között volt.

## 3. fejezet

# Kutatási módszerek

Ebben a fejezetben a numerikus modelleket illetve a programkódok működését mutatom be. A kísérleteim kapcsán leírom a mintakészítéshez kidolgozott folyamatot, kitérve a kísérleti berendezésekre és főbb paraméterekre. Bemutatom a kísérleti módszereket és mérési eljárásaimat egyaránt.

### 3.1. Dinamikai egyenletek és a Sturm bázis

A hidrogén-szerű atom és a külső lézerimpulzus kölcsönhatását a következő Hamilton-operátorral adhatjuk meg:

$$H(t) = H_0 + V(t), \quad (3.1)$$

ahol  $H_0$  az atomi Hamilton operátort jelöli, amelyhez a szokásos atomi kötött állapotok tartoznak, ezeket az általánosan használt  $n, l$  és  $m$  számhármassal jelölöm. Hosszmértéket és dipól-közelítést használva a lézer elektromos terével való kölcsönhatást

$$V(t) = -\mathbf{D}\mathbf{E}(t) \quad (3.2)$$

egyenlet írja le. Itt  $\mathbf{D}$  az atom (háromkomponensű) dipólmomentum-operátorát jelöli. A következőkben felteszem, hogy a gerjesztő tér az  $x - y$  síkban polarizált, azaz  $E_z = 0$ . Elliptikusan polarizált gerjesztéshez

$$E_x = E_0(t) \cos \omega t \cos \theta, \quad E_y = E_0(t) \sin \omega t \sin \theta \quad (3.3)$$

alakú teret használok, ahol az  $E_0(t)$  burkoló lassan változik a periódusidő által meghatározott időskálán, amelyet a központi frekvencia segítségével lehet defini-

álni, azaz  $T = 2\pi/\omega$ . A  $\theta$  szög folyamatos átmenetet biztosít az  $x$  irányú lineáris ( $\theta = 0$ ), cirkuláris ( $\theta = \pi/4$ ) és  $y$  irányú lineáris ( $\theta = \pi/2$ ) polarizációk között. (Az  $\epsilon$  ellipticitás, amely a polarizációs ellipszis kis- és nagytengelyének arányát adja meg, [123, 124, 125] esetében az  $\epsilon = \tan\theta$  ha  $\theta \in [0, \pi/4]$  illetve  $\epsilon = \cot\theta$  ha  $\theta \in [\pi/4, \pi/2]$  összefüggés segítségével határozható meg.)

Nyilvánvaló, hogy a (4.17) egyenlet nem a lehető legáltalánosabb kifejezés, de egy gömbszimmetrikus kezdeti állapot esetén csak az ellipticitás mértéke a lényeges, nem pedig a polarizációs ellipszis orientációja. A (4.17) egyenlet segítségével megvizsgáltam a felharmonikus-keltés folyamatának ellipticitás függését - és a numerikus megközelítem pontossága is ellenőrizhető az orientáció függetlenség monitorozásával.

Bár a (3.2) egyenlet dipól közelítést használ, melyet hosszmértékben írtam fel. Ez utóbbi tény a következő eredmények szempontjából nem döntő jelentőségű, mivel a figyelembe veendő kiválasztási szabályok mérték invariánsak. A dipólközelítés azt jelenti, hogy figyelmen kívül hagyjuk az elektromos tér térbeli függőségét és a mágneses tér hatását, ez úgy foglалható össze, hogy egy olyan vektorpotenciált feltételezünk [126], amelynek gyenge a térbeli függése a kölcsönhatás karakterisztikus hosszúságán. Ez utóbbi azonosítása nem triviális a HHG folyamata során, például az atomból kikerülő elektron hullámcsomag terjedését is figyelembe kell venni [126, 127]. Mindezeket a szempontokat összegezve arra a következtetésre juthatunk, hogy a következőkben vizsgált paramétertartományra a dipólus közelítés ad pontos leírást a problémáról. A látható illetve az infravörös tartományba eső gerjesztéseknél a hullámhosszak három vagy négy nagyságrenddel nagyobbak, mint a Bohr-sugár, és a klasszikus elektronpályák is a mag közelében maradnak a hullámhosszhoz viszonyítva. Ennek ellenére felhívom a figyelmet, hogy számításaimban használt dipól-közelítés kiválasztási szabályai eltérnek az általában gyenge kvadrupól átmenetek kiválasztási szabályaitól.

A következőkben megoldom az időfüggő Schrödinger egyenletet a Hamilton operátor (3.1) alakjának felhasználásával. Ehhez a Sturm állapotokat használom bázisként. A feladat gömbszimmetriája miatt érdemes gömbi-polár koordinátákat használni. Ezek segítségével az állapotoknak megfelelő hullámfüggvények a (1.51) képlet alakúak [59, 60]. A Sturm függvények ortogonalitására igaz, hogy:

$$\begin{aligned} \langle S_{n,l,m} | S_{n',l',m'} \rangle &= \int S_{n,l,m}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{r} S_{n',l',m'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

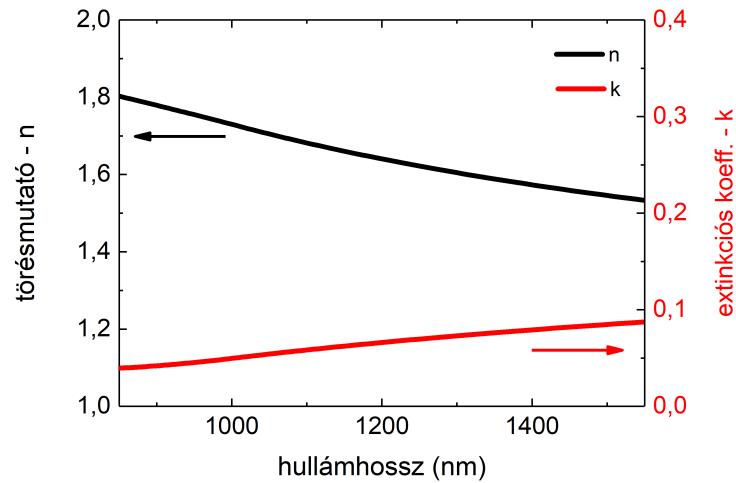
A Sturm bázis segítségével a  $H_0$  és  $V(t)$  mátrixelemeit a fenti belső szorzat felhasználásával kell kiértékelni. Például a  $\mathbf{D} = e\mathbf{r}$   $x$  komponenséhez szükségünk van a következő mátrixelemekre

$$\begin{aligned} X_{nlm}^{n'l'm'} &= \langle S_{n,l,m} | X | S_{n',l',m'} \rangle = \int S_{n,l,m}^*(\mathbf{r}) \frac{x}{r} S_{n',l',m'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty S_{n,l,m}^*(r, \vartheta, \phi) \sin \theta \cos \phi \times S_{n',l',m'}(r, \vartheta, \phi) r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\phi. \end{aligned} \quad (3.5)$$

(Itt az alsó és a felső indexek használata csak az olvashatóbb formulák miatt van, továbbá  $e$  jelöli az elektron töltését beleértve az előjelet is.) A numerikus számításokhoz használt Sturm-függvények száma, nyilvánvalóan véges. Az  $n = 1, 2$  és  $3$ , fő kvantumszámoknak megfelelő energia sajátállapotok időfejléséhez csak néhány Sturm állapotra van szükség. A következőkben ezek az energia sajátállapotok lesznek az időfejlés kezdőállapotai is. A szimulációkban az első 204 Sturm függvényen számoltam, ami Sturm bázisfüggvények indexében  $n = 8$ -nak felel meg. A numerikus számításoknál egy reális 800 nm-es központi hullámhosszt használtam. Ellenőriztem a dinamika konvergenciáját a Sturm bázis méretének növelésével, egészen addig, amíg az eredményekben nem volt érdemi változás.

## 3.2. Közelterek modellezése véges differencia módszerrel

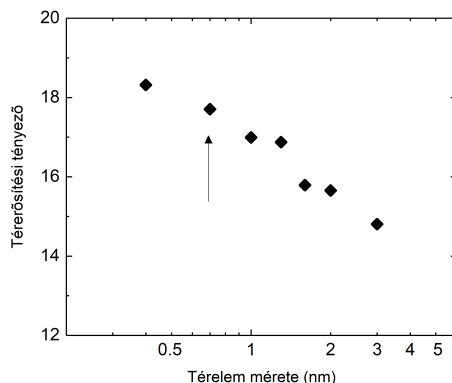
A másik nagy téma, amivel foglalkoztam, a nanostruktúrák térnövekményének vizsgálata. Ehhez a nanostruktúrák optikai válaszjelét (extinkcióját) és a térnövekményét modelleztem. Ehhez a kereskedelmi forgalomban elérhető Lumerical szoftvercsomagot használtam. A szimulációimat véges differencia módszerrel végeztem (finite difference time-domain, FDTD). Az FDTD módszer egy numerikus technika, amelyet elektrodinamikai modellezésre használnak. Mivel ez egy időtartománybeli módszer, az FDTD megoldások széles frekvenciatartományt képesek lefedni egyetlen szimulációs futtatással, és a nemlineáris anyagtulajdonságokat természetes módon kezelik. A módszerrel tulajdonképpen az időfüggő Maxwell-egyenletek (a parciális differenciálegyenletek formájában) oldjuk meg diszkrétizált tér- és időbeli pontokban. A véges differencia módszer időtartománybeli volta miatt sokkal alkalmasabb



3.1. ábra. Az ITO réteg optikai tulajdonságai (törésmutató és extinkciós együttható) ellipszometriai mérések alapján [128].

ultragyors plazmonikai jelenségek modellezésére, hiszen közvetlenül szolgáltatja a nanoszinten lokalizált elektromágneses terek időbeli lefutását ellentétben a bevettebb végeelemes módszerekkel (pl. COMSOL programcsomag). Ez utóbbi esetben a lokális terek femtoszekundumos dinamikája csak bonyolult eljárással, a monokromatikus gerjesztésre adott válaszokból lett volna kinyerhető, így a modellezési munkám során kizárólag az FDTD eljárást használtam.

A szimulációk során arany nanostruktúrákat vizsgáltam, amelyeket egy indium-ónoxid (ITO) réteggel bevont kvarcüveg lapka tetején helyeztem el. A szubsztrát törésmutatóját  $n = 1,45$ -os értékkel állandónak vettem a modellezés során. Az ITO optikai tulajdonságait és vastagságát ellipszometriai méréssel határoztam meg és a modellt ehhez igazítottam (ld. 3.1 ábra) Az arany nanorészecskék optikai függvényeit a [129] munka adatsorával modelleztem. A gyorsabb és hatékonyabb futtatások érdekében egyetlen nanorészecskét és közvetlen környezetét vettem figyelembe a szimulációk során. Ahhoz, hogy a szomszédos illetve távolabbi részecskék hatását le tudjam írni, a szimulációs térfogat határain periodikus peremfeltételeket írtam elő a szubsztrát felületére merőleges irányokban, ami egybeesett a nanorészecskeshálózat tengelyeivel. Illetve abszorbeáló határfeltételt szabtam meg a szubsztráttal párhuzamos irányban. A cella  $x$  és  $y$  irányú kiterjedését a nanorészecske mátrix rácspériódusának megfelelően változtattam, a  $z$  irányban pedig 1000 nm-es méreten tartottam. A szimulációk során az arany nanorészecskék csúcsait és éleit 20 nm-



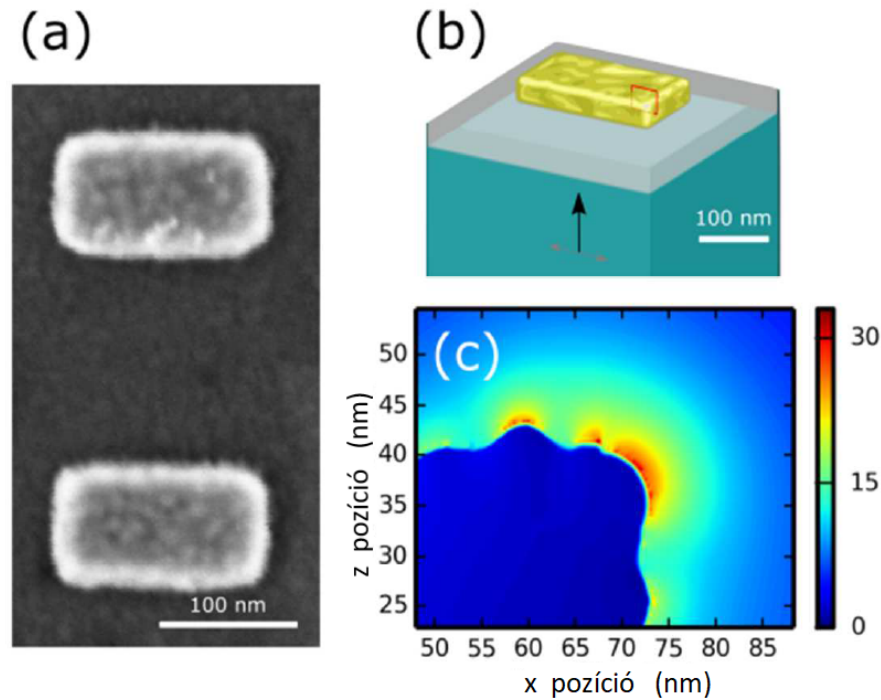
3.2. ábra. Numerikusan számolt térnövekmény értéke az elemi cella méretének függvényében  $\Lambda_x = \Lambda_y = 500$  nm-es nanostruktúra-hálózat esetén, ahol a nanorúd-hálózatok rácsállandóit  $x$  és  $y$  irányban  $\Lambda_x$ -szel illetve  $\Lambda_y$ -nal jelöltem [128].

es görbületesi sugárral lekerekítettnek vettem, amit az elektronmikroszkópos mérések alapján állítottam be.

A gerjesztéshez egy lineárisan polarizált rövid lézerpulzus időbeli alakját állítottam be, amelyet az ELI-ALPS intézetben működő HR lézerrendszer (Active Fiber Systems GmbH) szélessávú spektrumából számítottam ki. A lézerpulzus 9,5-fs hosszúságú és 1030 nm-es központi hullámhosszú. A szubsztrátra felülről merőlegesen beeső fényimpulzus amplitúdóját egységre állítottam. Az egyes nanorudak maximális térnövekményének meghatározásához a csúcsok közelében felvett, a lokalizált plazmonok elektromágneses terének időbeli alakját használtam.

A szimulációs eredmények értelmezéséhez el kellett végezni egy numerikus konvergencia-vizsgálatot a szimulációs térfogat cellaméretének változtatásával (lásd 3.2 ábra). A térnövekmény értékek telítődő növekedést mutatnak, ahogy a cella mérete csökken, azaz a térbeli felbontás jobb lesz. A szimulációkhoz 0,7 nm-es cellaméretet választottam a részecske közvetlen környezetében, tőle távolodva a levegőben terjedéshez adaptívan növekvő cellaméretet alkalmaztam. Ez ésszerű kompromisszum volt a pontosság és a memória illetve időigény között, mivel a méret további csökkentése 4% alatti különbséget eredményezett a térnövekmény értékében. A nanoobjektumok felülete nem tökéletesen sima. A SEM képek szerint az aranyszerkezetek szemcsemérete 15 nm körül van (lásd a 3.3 a) ábrát). Ezt vizsgálták munkatársaim korábbi munkájukban [128], ahol hasonló modelljükbe 1 nm effektív érdességet vezettek be 15 nm-es korrelációs hosszal. Megmutatták, hogy ekkora mértékű érdes-

ségnek elhanyagolható a hatása a szimulált extinkciós görbékre (3.3 b) ábra) [130].



3.3. ábra. a) A nanorészecskék érdességének modellezéséhez használt nanotéglák SEM képe. b) A szimulált érdes nanotégla sematikus rajza. A fekete nyíl mutatja a beeső lineárisan polarizált síkhullám haladási irányát, míg a polarizáció irányát a szürke nyilak jelzik. A szürke terület a 40 nm-es indium-ón-oxid réteget, míg a kék az ömlesztett kvarc hordozót jelöli. A piros keret határolta területet mutatja a c) térnövekmény térkép. A térnövekmény maximuma a nanotégla csúcsai közelében eléri a 34,5-es értéket, sima felületű nanotégla esetén ez az érték 31,7, ami 10% belüli eltérést jelent [P2].

A nanorudak extinkciós spektrumát lineárisan polarizált teljes-tér szórt-tér (TFSF) sík hullámforrás használatával modelleztem. Az elnyelt és a szórt teljesítményt a forrás régióin belül és kívül kiszámolva meghatározható a részecskék extinkciós spektruma. A vizsgált mintákon a nanorészecskék mátrixban helyezkednek el, ami tulajdonképpen egy periodikus rács, így az elektromágneses terük kölcsönhathat, amely köztér vagy távotér elektromágneses kölcsönhatása befolyásolhatja a részecskemátrix plazmonikus tulajdonságait. Mintáim esetében a nanorészecskék olyan rácsot alkotnak, ahol a részecske távolságok nagyobbak, mint amely lehetővé tenné a köztér csatolást, de kölcsönhatásba léphetnek egyedi dipól tereik, módo-



sítva a kollektív optikai válaszukat [131]. Emiatt a részecske hálózatokat egy olyan síkhullámú forrással világítottam meg, amelynek jellemzői megegyeztek a TFSS forrással, és az átvitt teljesítményt egy frekvenciatartományú térmonitor rögzítette 50 nm-rel a nanostruktúra felett. A távotér szimulációkkal meghatározott extinkciós görbéit később összehasonlítottam a mértekkel (4.15 b) és c) ábra).

### 3.3. Kísérleti módszerek

#### 3.3.1. Plazmonikus nanostruktúrák előállítása litográfiával és ionsugárral

Az alábbiakban röviden bemutatom a nanostrukturált minták készítéséhez használt eljárást, mellyel nanométeres mérettartományban homogén mintázat állítható elő. A nanostruktúrákat minden esetben egy hordozóra készítjük el. Ez a szubsztrát általában egy  $12,5 \times 12,5 \times 0,5$  nm méretű kvarcüveg lap, amely 35 nm vastagságú indium-ónoxid (ITO) bevonatot kap. Ez a bevonat transzparens és az elektromos töltést is el tudja vezetni a felületről az elektronnyalábbal történő besugárzás közben. A kvarcüveg mellett egyik oldalán polírozott szilícium lapkát is szoktunk használni, illetve az elkészülő aranyréteg vastagságának ellenőrzésére is ezt alkalmazzuk. A rétegvastagság mérését ellipszometriával végezzük, melyhez a Semilab SE-2000 típusú, forgó kompenzátoros spektroszkópiai ellipszométert használjuk, melynek hullámhossztartománya 245 nm-től 975 nm-ig terjed.

Az ITO bevonatú hordozó lapkára 30 perces plazma-tisztítás után, forgótárcsás réteggépző (spin-coating) eljárással egy nagy molekulásúlyú (600-950 kg/mól) polimer, poli-metil-metakrilát (PMMA), réteget viszek fel. Ez tulajdonképpen a metakril sav metil-észterének polimerizációjával készül. A munkám során a PMMA anizolban illetve klór benzolban oldott 1-10% szárazanyag tartalmú oldatát használtam egy Microtec Süss típusú forgótárcsás réteggépző berendezésben. Az eljárás lényege, hogy egy forgó tárcsára vákuum tappanccsal rögzítjük a kvarc hordozót, rácsepegtetjük a PMMA oldatát és nagy fordulatszámon (1000-6000 1/s) nagyságrendileg 1 percig pörgetem. A kialakuló réteg vastagságát az oldat viszkozitása illetve a fordulatszám határozza meg. Ezen paraméterek optimális kombinációját minden kívánt rétegvastagság-értékhez ki kellett tapasztalni. Az oldószer centrifugálás közben elpárolog, így a polimer megszilárdul a hordozó felületén. A PMMA stabilizálása miatt

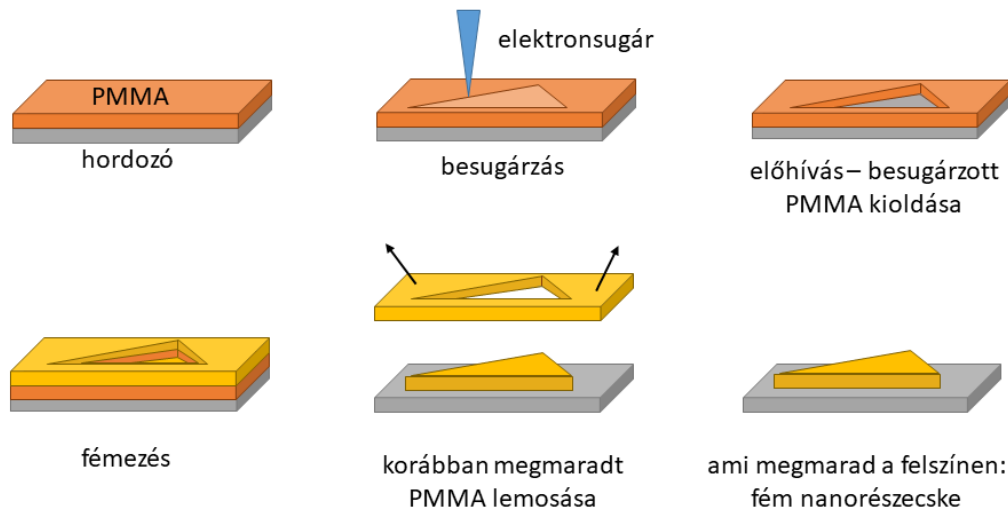
150 °C-on ki kell fűteni a bevont hordozót 3 percre. Jellemzően 50-300 nm vastagságú bevonatokat készítettem figyelembe véve, hogy a kialakítandó arany nanorészecskék vastagságának 2,5-3-szorosa legyen a bevonat vastagsága. Eleinte csak kétszeres vastagságú bevonatot használtam, ami az arany részecskék és az eltávolítandó maszk feletti aranyréteg összetapadását okozta. Ennek eredményeként a felesleges aranyat nem, vagy csak részben sikerült eltávolítani.

Az írást egy RAITH e-LINE Plus elektronmikroszkóppal végezzük, amely alkalmas az elektronsugaras litográfiára is (electron beam lithography, EBL). Az elektronmikroszkópos képalkotás (1,6 nm foltméret 20 keV gyorsítófeszültségnél) mellett, a fókuszált elektronsugár nagy sebességű (20 MHz pixelfrekvenciával) és pontos mozgására is képes a beépített mintagenerátor segítségével, illetve képes az elektronsugár gyors ki-be kapcsolására egy elektrosztatikus nyalábárnyékoló segítségével, amelyek a minta homogén besugárzását teszik lehetővé. A nyaláb energiája (20 eV - 30 keV) és árama (5 pA - 20 nA) széles tartományban változtatható a különböző litográfiai feladatoknak megfelelően. Például optikai rács is készíthető 40 nm-es legkisebb rácsállandóval.

A mikroszkóp szoftvercsomagjának segítségével könnyedén megtervezhető bármilyen két dimenziós alakzat illetve ezek mátrixba rendezésével létrehozható egy homogén mátrix ezen nanostruktúrákból. A nanostruktúrák méretét alulról korlátozza az elektronnyaláb legkisebb 8 nm-es foltmérete vonalírásnál, ami különbözik a képalkotásnál elérhető 2 nm-es foltmérettől.

A 3.4 ábrán látható lift-off folyamata a következő: A PMMA-t elektronnyalábbal besugározzuk, berajzoljuk szó szerint a megtervezett mintázatot. A besugárzás kémiai folyamatokat indít el az anyagban melynek hatására a hosszú polimerláncok széttöredeznek, és később szelektív kioldási folyamattal eltávolíthatók. Így egy be-maszkolt kvarc hordozót kapunk, amelyen megjelenik a kívánt minta negatívja. Erre a felpárologatunk 1 nm vastag króm adhéziós réteget majd erre a kívánt vastagságban a megfelelő fém réteget esetünkben 40 nm vastagságú arany réteget. Ezáltal a korábban besugárzott és kioldott felülettartományokban a fémezés közvetlenül a kvarc felületre tapad, míg a maszkolt részekben a PMMA tetejére.

A következő lépésben acetonos fürdőben ultrahangos tisztítóval leoldjuk a PMMA réteget és ezzel a nem kívánt részekben az aranyréteget is. A folyamat végére kapunk egy kvarclemezt a felületén arany plazmonikus nanostruktúra-hálózattal, melynek a tipikus mérete  $200 \times 200 \mu\text{m}$ . Ekkora területre a kísérletek során 72400-160000 db arany részecskét helyeztem el. A kísérletek során az elhelyezett egyedi nanorészecskék



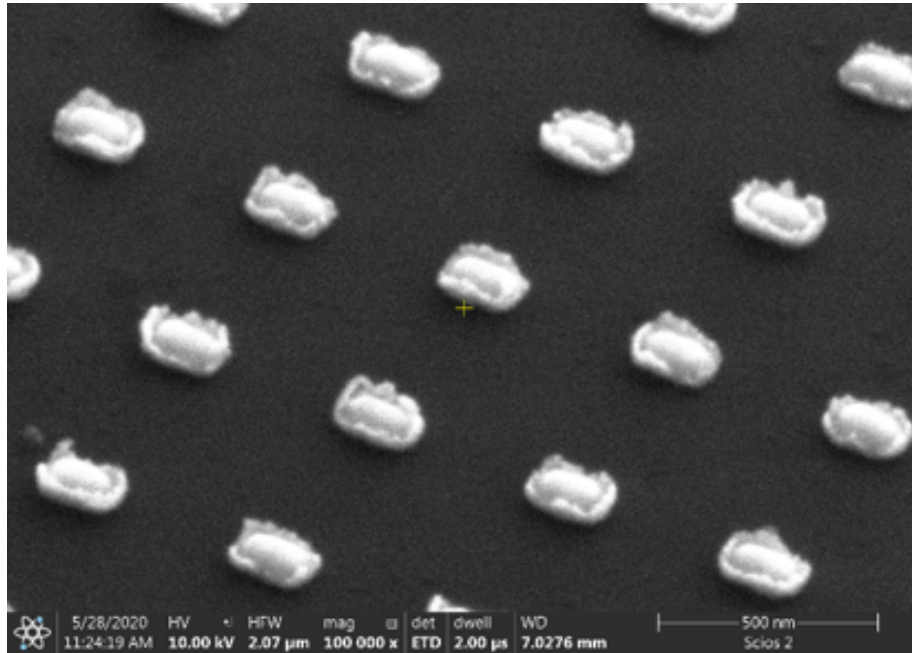
3.4. ábra. Az elektronsugaras litográfia folyamata, az ún. lift-off eljárás felületi nanostruktúrák előállítására.

méretei: 310 nm-es hossz, 120 nm-es szélesség és 40 nm-es magasság a hordozó felett. (A méreteket a fent említett RAITH pásztázó elektronmikroszkóppal mértem.) Itt jegyem meg, hogy a mintatartó asztal mozgatásával akár  $100 \times 100 \text{ mm}$  terület is megírható, a kis négyzetek összeillesztésével, azonban ekkora területek írása a nagy részecskeszám miatt túl hosszú időt venne igénybe.

Az első kísérletek során probléma volt az arany részecskéken maradó nem kívánt perem, amit egy vékony szoknyaszerű aranyfilmként kell elképzelni a nanorészecskék felső kontúrján, ahogy az a 3.5 és a 3.6 ábrákon látható. A közelmúltban sikerült elhárítani ezt a jelenséget, erről található fénykép a 3.7 ábrán. Kiderült, hogy a peremesedés a fém felpárologtatása közben keletkezett a forrás és a minta közti nagy távolság, illetve a nem elegendően nagy vákuum miatt. A fémgőz atomjainak egyenes vonalban kellett volna a hordozóra eljutni, de a sok ütközés miatt merőleges sebességkomponenst is szereztek, ezért a maszk oldalára is eljutott annyi arany, amely már összefüggő réteggéént összetapadt a nanorészecskékkel.

Kutatóintézetünkben rendelkezésre áll továbbá egy Scios 2 HiVac elektronmikroszkóp is, amely fel van szerelve egy fókuszált ionsugaras (Ga-FIB) eszközzel. Ennek főbb paraméterei:

- pásztázási sebességtartomány: minimum 25 ns/pixel - 10 ms/pixel, drift korrekció lehetősége mind SEM, mind FIB üzemmódban.
- gallium ion ágyú (0,5 keV - 30 keV melynek maximális sugárárama legalább 65



3.5. ábra. A nanostruktúrák nem kívánt peremesedése, amely miatt plazmonikus nanorészecskék előállításához kompakt vákuumpárológatót célszerű használni.

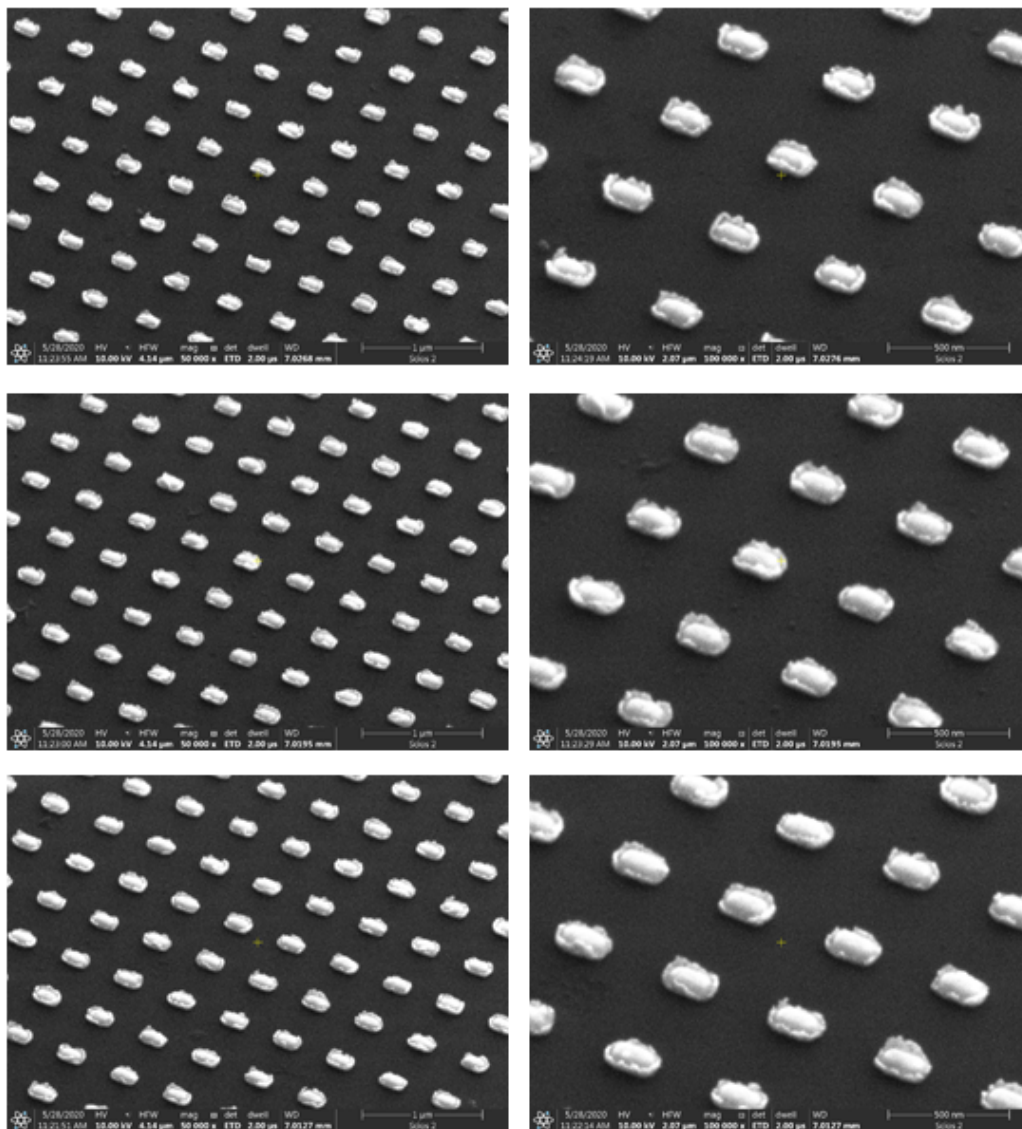
nA)

- FIB-képen elérhető térbeli felbontás 3,0 nm
- mintakamra rendelkezik integrált plazma-tisztítóval
- minimálisan  $x = y = 100$  mm;  $z = 50$  mm motorizált mozgatót lehetővé tevő eucentrikus mintasztal (Ez annyit jelent, hogy ha ráfókuszálunk egy pontra a mintatartón, akkor forgatás/döntés után is az marad a látótér közepén. Tehát nem csak fix tengelyek mentén tud forogni.)

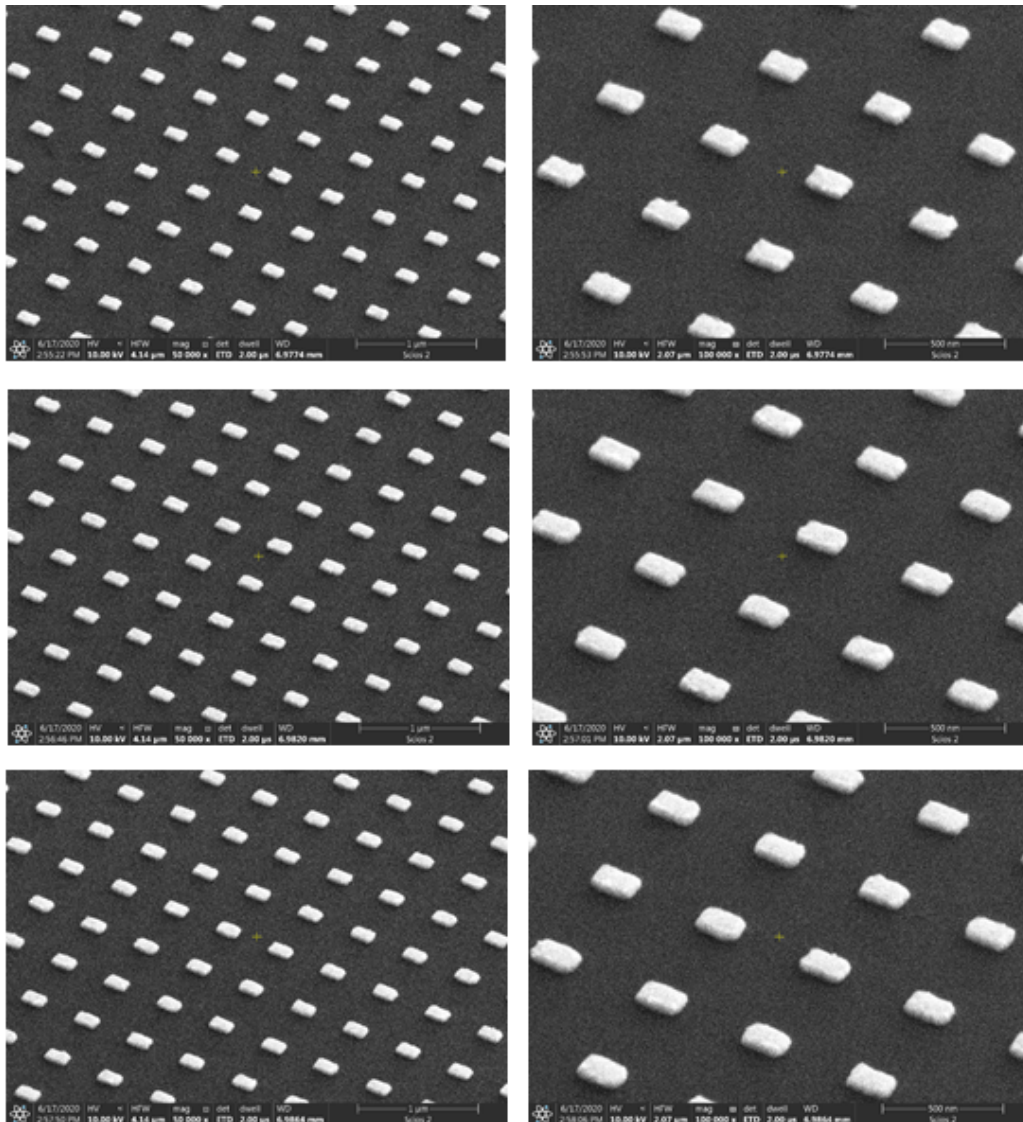
- öttengelyű, motorizált mintamozgatással,  $-4^{\circ}$ - $70^{\circ}$  közti döntést és  $0^{\circ}$ - $360^{\circ}$  közti forgatást biztosítva legalább 12 mm x 12 mm-es, illetve annál nagyobb mintákra.

Ezen készülék segítségével is előállíthatók nanostruktúrák, egyrészt ionsugaras direktírással (tkp. marási eljárással, FIB), a Ga forrás által meghatározott kb. 25 nm-es felbontással. Azonban ez a berendezés felhasználható plazmonikus részecskék írására is (amire a legegyszerűbb direktírással eljárás nem igazán alkalmas), az ún. rajzolásos-lefejtéses (angol szakirodalomban sketch and peel) eljárással. A módszer itt annyiban tér el, hogy a kvarc lemezre az aranyat adhézións réteg nélkül közvetlenül párológatjuk fel. A galliumforrásból származó ionnyalábbal itt csak a - fentiekben leírtakhoz hasonlóan megtervezett – nanostruktúrák körvonalait sugározzuk be, ezzel körbevégyük a kívánt nanostruktúrákat, kialakítva azok kontúrjait. Az így előkészített

aranyfilmet egy ragasztószalag segítségével eltávolítjuk a kvarc hordozóról. A nagy aranyfelület az adhéziós réteg hiánya miatt egyben eltávolítható, viszont a rendezett struktúrát alkotó nanorészecskék fent maradnak a kvarcüveg hordozón.



3.6. ábra. A nanostruktúrák pereme körül található arany film.



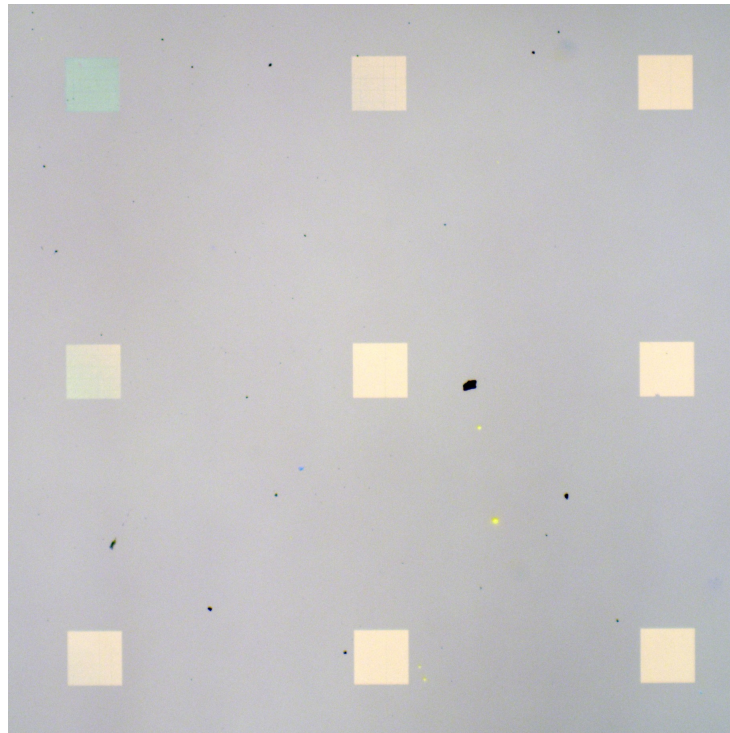
3.7. ábra. Megfelelően beállított fémezővel készült nanostruktúrák perem nélkül.

### 3.3.2. A minták plazmonikus tulajdonságainak spektroszkópiai jellemzése

A nanostruktúra-hálózatok extinkciós tulajdonságainak vizsgálatát egy Zeiss Axio Imager.z2m fénymikroszkóp segítségével mértem transzmissziós üzemmódban. (A nanostruktúra hálózatokról látható mikroszkóppal készített képek a 3.8 és 3.9 ábrákon.) Az áthaladó fényt egy beépített volfrám-halogénlámpa biztosítja, amelynek spektruma megközelítőleg egy 3080 °K-es feketetest sugárzásának felel meg. A megfelelő polarizációjú fény előállításához a lámpa fényét polarizátoron, illetve cirkulár-

risan poláros fény esetében még egy  $\lambda/4$ -es lemezen átengedve kapjuk meg. Lineáris polarizáció esetén a nanorudak hossz tengelyével párhuzamosan állítottam be a polarizáció irányát.

A mikroszkópba beépített blende segítségével elérhető, hogy csak az előállított 200  $\mu\text{m}$ -es nanostruktúra-hálózat legyen kivilágítva, illetve a referencia pont méréskor a közvetlenül mellette lévő „üres” kvarcleméz. A mintán áthaladó fényt egy 10-szeres nagyítású objektíven keresztül (melynek numerikus apertúrája 0,25) becsatoltam egy optikai szálba, mely azt a spektrométerbe vezeti. Méréseimnél két különböző spektrométert használtam a mérendő hullámhossztartománytól függően. A látható hullámhossztartomány közelében az Avantes AvaSpec-ULS3648-USB-2 típusú, Si-alapú spektrométert, amely 490-1030 nm hullámhossztartományban működik. Az infravörös tartományban pedig a Rgb Photonics gyártmányú Q-red spektrométert, amely a 880-1730 nm-es hullámhossztartományon mér. Természetesen az optikai elemeket is a mérendő hullámhossztartománynak megfelelően kellett kiválasztani. A mért extinkciós görbék tulajdonságait (maximum hely és félérték szélességek) a 3.1 táblázat mutatja.



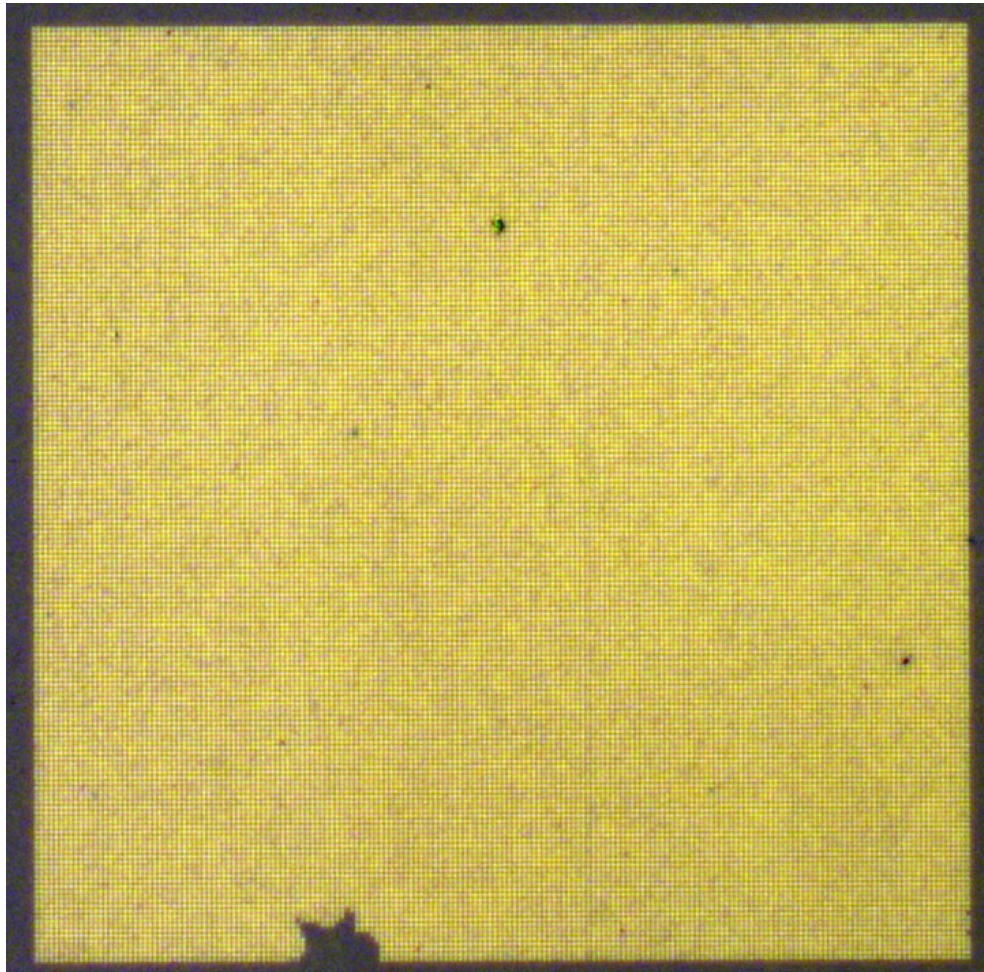
3.8. ábra. Kilenc nanostruktúra-hálózat képe fehér fényel kivilágítva. Az eltérő mezőtulajdonságok a fehér-fényű kivilágítás során előálló eltérő színekben is láthatók.



$\Lambda_x$ (nm)	$\Lambda_y$ (nm)	mért extinkció maximum helye (nm)	számolt extinkció maximum helye (nm)	Re(S)	extinkció mért félérték szélessége (nm)	extinkció számolt félérték szélessége (nm)	spektrális átfedési param.	témövekmény	plazmon-tranziens hossza (fs)
500	500	1162	1156	-1.36E-06	409	329	0.677	17.7	12.6
600	500	1150	1156	-4.14E-06	289	287	0.728	19.1	13.5
700	500	1148	1173	-5.66E-06	243	267	0.695	18.6	15.7
800	500	1174	1200	-6.48E-06	252	293	0.628	16.7	11.6
900	500	1167	1200	-6.82E-06	333	381	0.653	16.9	11.4
1000	500	1167	1148	-6.78E-06	289	351	0.716	19.1	13.0
1100	500	1143	1148	-6.33E-06	237	287	0.734	20.5	14.9
500	500	1162	1156	-1.36E-06	409	329	0.677	17.7	12.6
500	600	1201	1200	-3.10E-08	342	302	0.574	17.4	13.4
500	700	1225	1247	1.76E-06	296	278	0.385	14.4	15.1
500	800	1271	1298	3.79E-06	280	262	0.274	10.3	10.9
500	900	1306	1366	6.15E-06	348	318	0.299	8.9	10.6
500	1000	1323	1390	8.91E-06	603	584	0.355	9.3	10.4
500	1100	1335	1402	1.35E-05	622	684	0.422	10.5	10.9

3.1. táblázat. A nanostruktúra mátrixok mért és kalkulált tulajdonságai. A nanorúd-hálózatok rácsállandóit  $x$  és  $y$  irányban  $\Lambda_x$ -szel illetve  $\Lambda_y$ -nal jelöltem.





3.9. ábra. Egy, a mérés során használt nanostruktúra-hálózat optikai mikroszkópos képe, fehér fényel kivilágítva.

## 4. fejezet

# Eredmények

Ebben a fejezetben bemutatom elméleti munkám során elért eredményeimet, majd a plazmonikus nanostruktúrákkal végzett kutatásaim eredményeit.

### 4.1. Magasrendű felharmonikus-keltés modellezése Sturm bázis és Floquet módszer ötvözésével

A nagy intenzitású optikai gerjesztés központi frekvenciájához tartozó magasrendű harmonikusok előállítására irányuló rendkívül nemlineáris folyamatot már észlelték különböző fizikai rendszerek céltárgyként történő felhasználásával [5, 132, 133, 134, 14]. A jelenség szerepe a mögöttes erős térbeli mechanizmusok megértésének elmélyítésén túl a lézertechnikában is alapvető: az elektromágneses sugárzás rövid (akár attoszekundumos tartományú) impulzusainak megjelenése a harmonikusok megfelelő fázisú összegzésén alapul [2, 12].

A jelenség vizsgálatát a (3.1) Hamilton operátor segítségével felírt időfüggő Schrödinger-egyenlettel kezdem, amely a külső térbe helyezett atomot írja le:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle(t) = [H_0 + V(t)] |\psi\rangle(t), \quad (4.1)$$

ahol  $H_0$  a szabadon álló atom Hamilton operátorának felel meg (kinetikus rész plusz a Coulomb-potenciál). A lineárisan polarizált, monokromatikus  $\mathbf{E}$  külső lézertérrel való kölcsönhatást

$$V(t) = \mathbf{D}\mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad (4.2)$$

adja meg, ahol  $\mathbf{D}$  a dipólmomentum operátor  $\mathbf{E}_0$  a térerősség vektor, melyet párhuzamosnak veszünk az  $x$  tengellyel.

A (4.1) egyenletben szereplő Hamilton operátor időben periodikus ( $T = 2\pi/\omega$ ), ezért 1.3 szakaszban bővebben kifejtettek alapján létezik Floquet állapotok végtelen halmaza

$$|\phi_k\rangle(t) = e^{i\epsilon_k t} |u_k\rangle(t), \quad (4.3)$$

ahol  $|u_k\rangle(t+T) = |u_k\rangle(t)$  igaz minden  $k$  esetén, ez fontos szerepet játszik a probléma elméleti leírásában.

Pontosabban, mivel a  $|\phi_k\rangle$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$  állapotok teljes bázist alkotnak minden  $t$  időpillanatban, ezért egy

$$|\psi\rangle(0) = \sum_k c_k |\phi_k\rangle(0) = \sum_k c_k |u_k\rangle(0) \quad (4.4)$$

tetszőleges, ismert kezdő állapot esetén, annak időfejlődése kiszámítható a

$$|\psi\rangle(t) = \sum_k c_k |\phi_k\rangle(t) = \sum_k c_k e^{i\epsilon_k t} |u_k\rangle(t) \quad (4.5)$$

alakban. Vagyis miután meghatároztam az  $\epsilon_k$  Floquet kvázienergiákat és a megfelelő időben periodikus  $|u_k\rangle(t)$  állapotokat, bármely kezdeti állapot dinamikáját ki tudom számolni. Gyakorlatilag  $\epsilon_k$  és  $|u_k\rangle(t)$  megadható a valós térben vett ortogonális függvények segítségével (mint például a szokásos hidrogénatom sajátállapotok,  $|n, l, m\rangle$ ) figyelembe véve az  $e^{ik\omega t}$  Fourier-függvényeket, mint periodikus bázist az időtartományban (ahol  $k$  egész szám). Gömbi polárkoordináták segítségével írhatjuk, hogy:

$$\begin{aligned} |n, l, m; k\rangle(\mathbf{r}, t) &= |n, l, m\rangle(\mathbf{r}) e^{ik\omega t} = 2^{l+1} e^{-\frac{r}{a_0 n}} \left(\frac{r}{a_0 n}\right)^l \\ &\times \sqrt{\frac{(-l+n-1)!}{a_0^3 n^4 (l+n)!}} L_{-l+n-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right) Y_l^m(\theta, \phi) e^{ik\omega t}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

ahol  $L$  az asszociált Laguerre-polinomokat,  $Y$  pedig a gömbfüggvényeket jelöli. Az egyszerűség kedvéért az  $(\mathbf{r}, t)$  argumentumot nem írom ki a következőkben, hacsak nem elengedhetetlen. A fenti állapotok ortogonálisak a (1.39) és (1.41) belső szorzat szerint, azaz  $\langle n, l, m; k | n', l', m'; k' \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{kk'}$ . A (4.3) egyenlet segítségével a

Floquet állapotok a következő formában kereshetők:

$$|\phi_k\rangle(t) = \exp(i\epsilon_k t) \sum_{nlmk} c_{nlm}^k |n, l, m; k\rangle(t). \quad (4.7)$$

Ezt visszahelyettesítve az időfüggő Schrödinger-egyenletbe (4.1), és megszorozva az eredményt balról a  $\langle n', l', m'; k' |$ -val, kapjuk;

$$\epsilon_{k'} c_{n'l'm'}^{k'} = \sum_{nlm} c_{nlm}^k \langle n', l', m'; k' | H | n, l, m; k \rangle + k\omega \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{kk'}. \quad (4.8)$$

A  $(n, l, m, k)$  diszkrét index négyest a továbbiakban egyetlen egész  $j$  változóval helyettesítve és használva a  $\tilde{H}_{jj'} = \langle n', l', m'; k' | H | n, l, m; k \rangle + k\omega \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{kk'}$  jelölést, a (4.8) egyenlet a (1.47) sajátérték-egyenlet formáját ölti, egészen pontosan

$$\epsilon_j c_j = \sum_{j'} c_{j'} \langle j | \tilde{H} | j' \rangle. \quad (4.9)$$

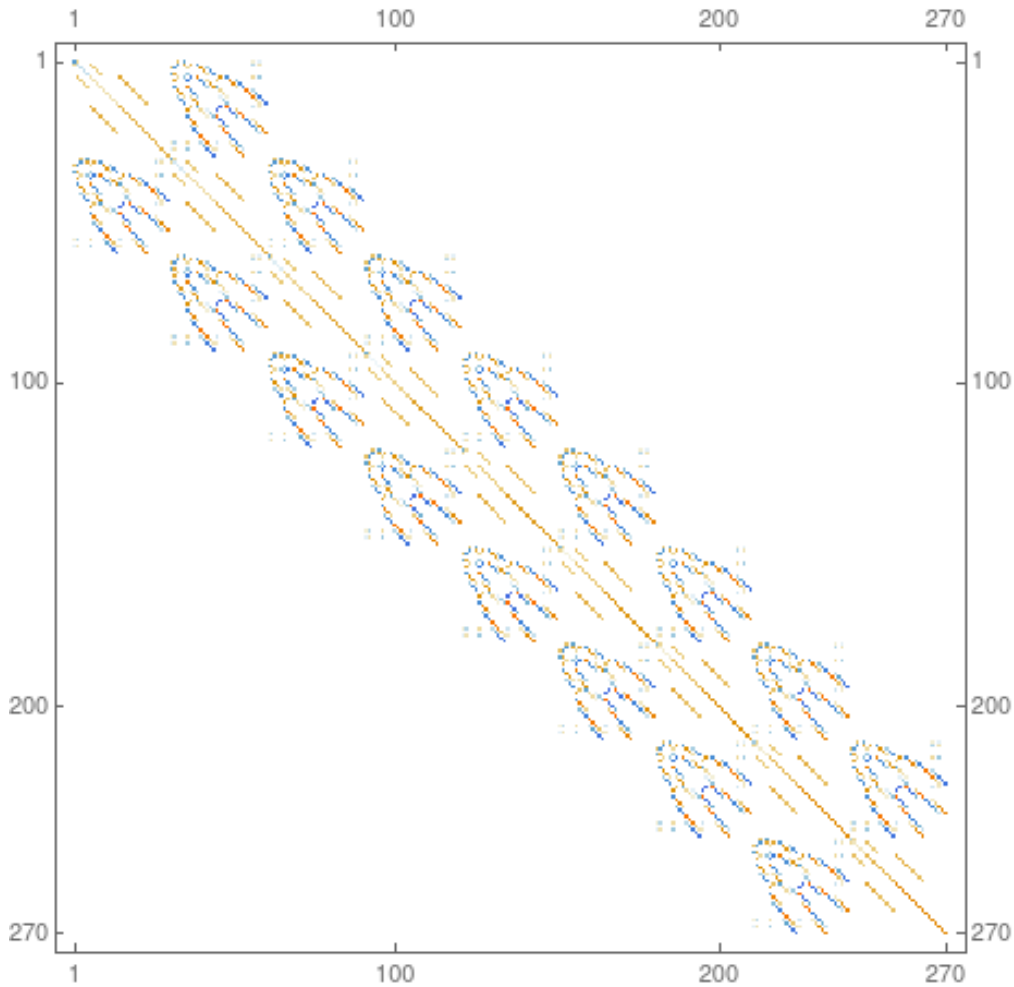
Mivel itt  $j$  megfelel az  $(n, l, m, k)$  indexeknek  $c_j$  jelentése  $c_k^{nlm}$  és  $\epsilon_j$  jelöli  $\epsilon_k$ -t. A fenti operátor mátrixelemei meghatározhatók a  $H(t)$  Hamilton operátor koordináta reprezentációja segítségével, ahogy az  $|n, l, m; k\rangle$  állapotok is a (4.6) egyenlet segítségével. Világos, hogy

$$\langle n', l', m'; k' | H_0 | n, l, m; k \rangle = \frac{\mathcal{E}_0}{n^2} \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{kk'}, \quad (4.10)$$

ahol  $\mathcal{E}_0 = -1 Ry \approx -13,6 eV$  hidrogénatom esetén. A kölcsönhatást leíró  $V(t)$  explicit módon függ az időtől, következésképpen nem lesz diagonális az időhöz kapcsolódó utolsó indexben:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}\mathbf{E}_0 \cos(\omega t) |n, l, m; k\rangle &= \frac{E_0}{2} D (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) |n, l, m; k\rangle \\ &= \frac{E_0}{2} D [|n, l, m; k+1\rangle + |n, l, m; k-1\rangle], \end{aligned} \quad (4.11)$$

ahol  $D$  a  $\mathbf{D}$  operátor  $x$  irányú komponensét jelöli. A  $V_{jj'}$  térbeli részét a dipólmomentum mátrixelemek határozzák meg. A (4.10) és (4.11) egyenletek felhasználásával megkonstruáltam a (4.9) sajátérték egyenletben szereplő  $\tilde{H}$  végtelen mátrixát a (1.50) alakban.



4.1. ábra. Egy numerikus számítási eredményekkel feltöltött Floquet Hamilton mátrix grafikus megjelenítése.

A gyakorlatban a számításokhoz - mint minden numerikus modellben - valahol el kell vágni ezt a végtelen mátrixot úgy, hogy egy elegendően nagy, de szükségszerűen véges részét használjuk, ez látható a 4.1 ábrán. A csonkolás méretét a kezdeti állapot és a lézer-atom kölcsönhatás erőssége alapján határoztam meg. A kölcsönhatás erősségét a lézer  $E_0$  térerőssége jellemzi. A „statikus”  $|n, l, m\rangle = |n, l, m; k = 0\rangle$  sajátfüggvényeket mindenképp figyelembe kell venni. Ezenfelül az  $E_0$  térerősség határozza meg a figyelembe vett  $k$  nem nulla értékű sajátfüggvények számát, amelyek közvetlenül kapcsolódnak a magas harmonikusokhoz. Továbbá ezek fontos szerepet játszanak az állapot időfejlődésében. Például egy gyenge gerjesztéshez a lineáris válasznak megfelelő  $k = \pm 1$  elegendő. Kísérleti szempontból azok a  $|\psi\rangle(0)$  kezdőállapotok preparálhatók a legkönnyebben, melyek a hidrogénszerű  $|n, l, m\rangle$  kötött

állapotok vagy ezek dipólcsatolt szuperpozíciója. Mivel általában az  $n \rightarrow n' < n$  lefelé történő átmenetek nem zárhatók ki, az  $|n = 1, l = 0, m = 0\rangle$  alapállapotot mindig figyelembe kell venni. Alapvetően minél nagyobb az  $n$  kezdeti értéke, annál több eleműnek kell lennie a numerikus számításokhoz szükséges véges bázisnak. Ezzel együtt a numerikus számítási igény is nő. Figyelembe kell vennünk, hogy az  $|n, l, m\rangle$ , hidrogénszerű kötött állapotok, amelyek ortogonálisak a kontinuumban lévő pozitív energiás állapotokra, nem alkotnak teljes bázist. Ezenkívül a gázmintában lezajló felharmonikus-keltés folyamatának szokásos képe (három-lépéses modell), alapján a kontinuumhoz tartozó, pozitív energiás állapotok szerepe jelentős. Ezért, a probléma megfelelő leírása érdekében, a bázisfüggvények egy másik halmazát kell használnom. Ilyenek a Sturm állapotok [59], amelyek koordináta-reprezentációja a következő alakú:

$$|S_{n,l,m}^\alpha\rangle(r, \theta, \phi) = \frac{\alpha^{3/2} 2^{l+1} e^{-\alpha r}}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(l+n)!}{n(-l+n-1)!}} \quad (4.12)$$

$$\times (\alpha r)^l {}_1F_1(l-n+1; 2l+2; 2\alpha r) Y_l^m(\theta, \phi).$$

Ezek bázist alkotnak a normálható állapotok terében az  $\alpha$  minden értékére (számításaimban  $\alpha = 1$  értéket használtam [60] alapján), így optimális választást jelentenek egy olyan normatartó dinamikához, amely magában foglalja a kontinuumot is. Az  $|n, l, m; k\rangle$  állapotok analógját kapjuk, ha az  $|S_{n,l,m}^\alpha\rangle$ -t  $e^{ik\omega t}$ -vel szorozzuk, amely alkalmas a felharmonikus-keltés folyamatának leírására. A fentiekben  $|n, l, m; k\rangle$ -val leírt eljárást megismételtem a  $|S_{n,l,m}^\alpha\rangle e^{ik\omega t}$  függvényekkel is. Azonban figyelembe vettem a Sturm függvények esetében egy  $1/r$  normálási faktort [59, 60], így az (1.41) egyenletben a belsőszorzatot a következő

$$\langle \widetilde{\varphi_1} | \varphi_2 \rangle = \int dt \int \frac{1}{r} d^3\mathbf{r} \varphi_1^*(\mathbf{r}, t) \varphi_2(\mathbf{r}, t) \quad (4.13)$$

formában használtam, továbbá a  $H_0$  és  $V(t)$  mátrix elemeit is ezen belsőszorzat alkalmazásával számoltam ki.

Következőkben elemzem az általam használt módszer numerikus hatékonyságát. A Floquet módszer nagyon kényelmes a rendszer állapotának leírásához, mind a  $t = 0$ -ban, mind pedig az időfejlődés során. A (4.9) sajátérték-egyenletet csak egyszer kell megoldani a csonkolt altéren belül, hogy megkapjuk a különböző kiindulási állapotok időfejlődését. A szokásos hidrogén sajátállapotok (amelyeket kezdőállapot-

ként tekintetem) kifejtéséhez nagyon korlátozott számú Sturm függvény szükséges, mivel  $n = 1$  vagy  $2$  esetén  $\langle n, l, m | S^\alpha | n', l, m \rangle$  az  $n' > 2$  tagok elhanyagolhatók. Az időfejlődés számolása során, a munkámban alkalmazott intenzitás esetén, az eredmények 100-nál kevesebb Sturm függvényből álló bázis esetén már konvergensenk bizonyultak a konvergencia vizsgálat alapján. Ez megerősíti azt a tényt, hogy a Sturm bázis figyelemremélően illeszkedik a HHG problémakör vizsgálatához.

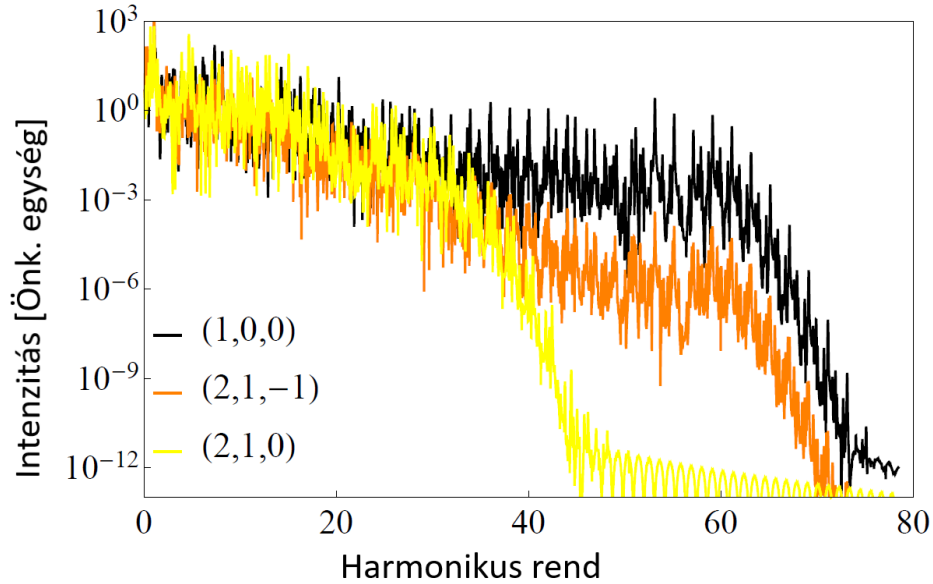
Az időfüggés leírásához a periodikus  $e^{ik\omega t}$  függvények közül 80 különböző  $k$  értéket elegendő volt figyelembe venni. A (4.9) egyenletre nézve, ez egy  $N \times N$  ritka mátrix diagonalizálását jelenti, ahol  $N$  értéke valamivel 10 000 alatt van. Ezt összehasonlítva például a közvetlen térbeli diszkretizálással, hasonló külső térerősség mellett néhányszor 1000 pont szükséges minden releváns irányban ahhoz, hogy megbízható eredményt kapjunk lásd pl. [135]. Lineárisan polarizált külső tér esetén, amikor a probléma lényegében kétdimenziós, ez több mint  $10^6$  rácspontot jelent. A gömbi harmonikus szorzótényezők figyelembevételére esetén a szükséges rácspontok számát szorozni kell a szükséges gömbi harmonikusok számával, ami szintén közel van a  $10^6$ -hoz [136].

A különböző numerikus módszerek hatékonyságának összehasonlítása kapcsán megjegyzem, hogy az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldásának numerikus költsége egy adott véges bázisra függ az időintervallumtól, amelyben szeretnénk kiszámolni a megoldást. Rövid, néhány ciklusú impulzusok hatékonyan számolhatók. Ez azonban éppen olyan rendszer, ahol a Floquet módszer nem alkalmazható egyáltalán, mivel az periodikus gerjesztést feltételez. Másrésztől hosszú, sok ciklusú impulzusokra, melyekre a Floquet módszer biztosít megfelelő közelítést, a TDSE numerikus megoldása nehezzé válik. Vagyis a gerjesztő impulzus időtartamától függően a TDSE-alapú és a Sturm – Floquet módszerek kiegészítik egymást: az első megközelítés előnyösebb néhány ciklusú lézimpulzusoknál, míg az általam kidolgozott módszer alkalmasabb sok ciklusú vagy folytonos gerjesztés esetén.

## 4.2. Függés a kezdőállapottól

A módszer első alkalmazásaként kiszámolom a különböző lézerparaméterekhez tartozó felharmonikus spektrumokat. Ezután behatóan tanulmányozom különböző kezdeti állapotból indított atomok, és az alacsony energiás szuperpozíciós állapotok [136] spektrumait.

Bár a HHG dinamikáját jól leírják a (4.12) egyenletben szereplő Sturm állapotok, a (4.4) egyenletben leírt kezdőállapotok hagyományosan energia sajátállapotok vagy ezek dipólcsatolt szuperpozíciói. Ezeket legkönnyebben hosszú, (majdnem) rezonáns impulzusok segítségével lehet preparálni.



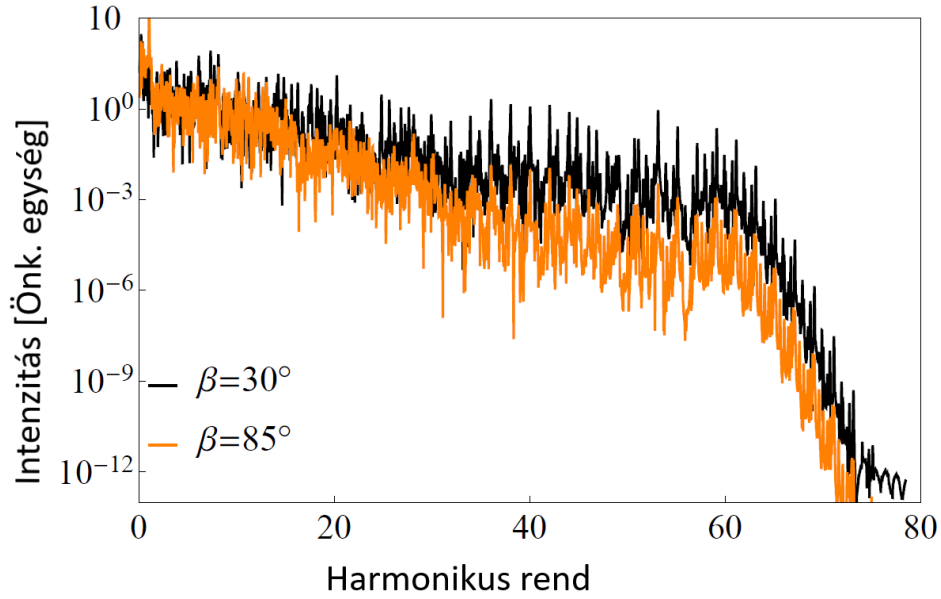
4.2. ábra. Felharmonikus spektrumok különböző  $|n, l, m\rangle$  kezdeti állapotok esetén. A kvantumszámokat a jelmagyarázat tartalmazza. A gerjesztés monokromatikus,  $E_0 = 0,1$  atomi egység, és  $\omega = 0,057$  atomi egység (amely  $\lambda = 800$  nm-nek felel meg) [P1].

Vizsgálataimat a

$$|\psi\rangle(0) = \cos \beta |n = 1, l = 0, m = 0\rangle + e^{i\delta} \sin \beta |n' = 2, l' = 1, m'\rangle \quad (4.14)$$

kezdőállapottal végeztem, ahol  $m' = 0, \pm 1$ . Látható, hogy a  $\beta = 0$  ( $\pi/2$ ) esetén tiszta energia sajátállapotról beszélhetünk. Ellenben, ha a  $\beta$  értéke ettől eltérő, akkor az alapállapotnak és egy gerjesztett állapotnak a szuperpozíciójáról beszélhetünk  $\delta$  kvantummechanikai fázissal. Ezen kívül, amikor  $m' = 0$  a kiválasztási

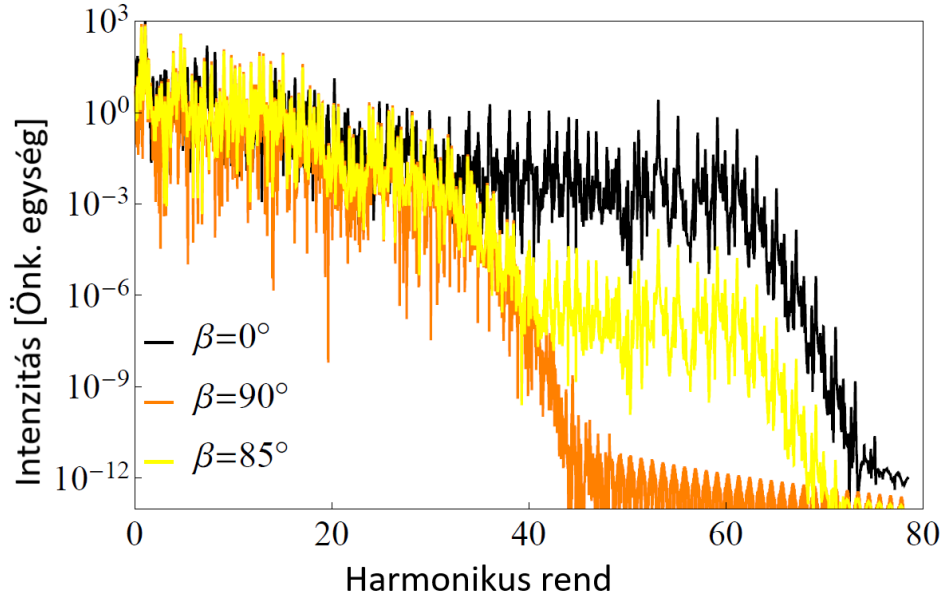




4.3. ábra. HHG spektrumok  $\beta$  különböző értékeire a  $\cos\beta|n=1, l=0, m=0\rangle + \sin\beta|n'=2, l'=1, m'=-1\rangle$  alakú szuperpozíciók esetén. A gerjesztő külső tér paraméterei megegyeznek az 4.2 ábrával [P1].

szabályok alapján az  $x$  irányban polarizált külső tér nem indukál dipól átmenetet a kiinduló szuperpozíciót alkotó állapotok között, míg  $m' = \pm 1$  esetén ezek dipólcsatoltak. A (4.14) egyenletben szereplő szuperpozíciót egy  $z$  tengely mentén polarizált impulzussal a legkönnyebb preparálni. Először megvizsgálom azt az esetet, amikor szuperpozíció helyett egyetlen energia sajátállapotunk van  $t = 0$ -ban. Az 4.2 ábrán a  $|\psi\rangle(0)$  intenzitás spektrumai láthatók három különböző atomi energia sajátállapotból  $|n=1, l=0, m=0\rangle$ ,  $|n=2, l=1, m=0\rangle$  és  $|n=2, l=1, m=-1\rangle$  indítva. Idézzük fel, hogy az  $E_c$  levágási (cut-off) energia megbecsülhető a következő összefüggés segítségével:  $E_c = I_p + 3.17 U_p$ , ahol  $U_p$  a ponderomotoros erő, amely (1.4) kifejezésével adható meg.  $I_p$  az ionizációs potenciál az  $(|\psi\rangle(0) = |1, 0, 0\rangle)$  alapállapotból. Általánosításként mondhatjuk azt, hogy gerjesztett állapotok esetén  $I_p$  lecserélendő  $\tilde{I}_p$ -re, ez jelölje azt az energiakülönbséget, amely a kezdőállapot és a kontinuum határa közt van. Pontosan ez az amit láthatunk a 4.2 ábrán a  $|\psi\rangle(0) = |2, 1, 0\rangle$  görbén.

Azonban  $|\psi\rangle(0) = |2, 1, -1\rangle$  esetén nem látszik a cut-off frekvencia jelentős csökkenése. A  $|2, 1, -1\rangle$  állapot esetén azért nem látjuk a cut-off eltolódását a kisebb frekvenciák irányába, mert ez az állapot az alapállapottal dipólcsatolt, így az időfejlődés során a  $|1, 0, 0\rangle$  állapot is populálódik. Valójában, mivel egy „lefelé” tör-



4.4. ábra. HHG spektrumok  $\beta$  különböző értékeire a  $\cos \beta |n = 1, l = 0, m = 0\rangle + \sin \beta |n' = 2, l' = 1, m' = 0\rangle$  alakú szuperpozíciók esetén, ahol  $\delta = 0$ . A gerjesztő külső tér paraméterei megegyeznek a 4.2 ábrával [P1].

ténő átmenet az alapállapotba megengedett dipólátmenet, az  $\tilde{I}_p$  értékét nem lehet egyértelműen meghatározni, mivel a dinamika különféle energia sajátállapotokat populál, de ezek között az alapállapotnak van a legkisebb energiája. Ez nem így van  $|\psi\rangle(0) = |2, 1, 0\rangle$  esetén, mivel innét nincs megengedett dipólátmenet az alapállapotba és  $\tilde{I}_p = I_p/2^2 (\approx 13.6\text{eV}/4$  hidrogén esetén). Ehhez hasonlóan a felharmonikus-keltés hatékonyságának az atomi polarizációtól való függését kimutatták hélium esetén is, lásd [137].

A 4.2 ábra azt mutatja, hogy modellünk reprodukálja az atomi HHG spektrumok legfontosabb jellemzőit. Ezért továbbléphetünk arra az esetre, amikor a kezdeti állapot egy, a (4.14) egyenletnek megfelelő szuperpozíció, ahol  $\beta$  nullától és  $\pi/2$ -től eltérő értékű. A 4.3 és 4.4 ábrákon különböző szuperpozíciók esetén számolt HHG spektrumokat mutatok be, ezeknél a (4.14) egyenletben szereplő  $\delta$  értéke nulla. A 4.3 ábrán szereplő szuperpozíciót alkotó állapotok dipólcsatoltak, ellentétben a 4.4 ábrával, ahol  $\langle 1, 0, 0 | D | 2, 1, 0 \rangle = 0$ . Az ábrák közötti különbség egyértelmű: a 4.4 ábra esetében a kiinduló atomi koherencia hatása sokkal erősebb. Ahogy azt fentebb elemeztem a  $|\psi\rangle(0) = |2, 1, -1\rangle$  kezdőállapotot a dinamika elkerülhetetlenül összekapcsolja az  $|1, 0, 0\rangle$  alapállapottal. Ezen két állapotból képzett szuperpozícióból

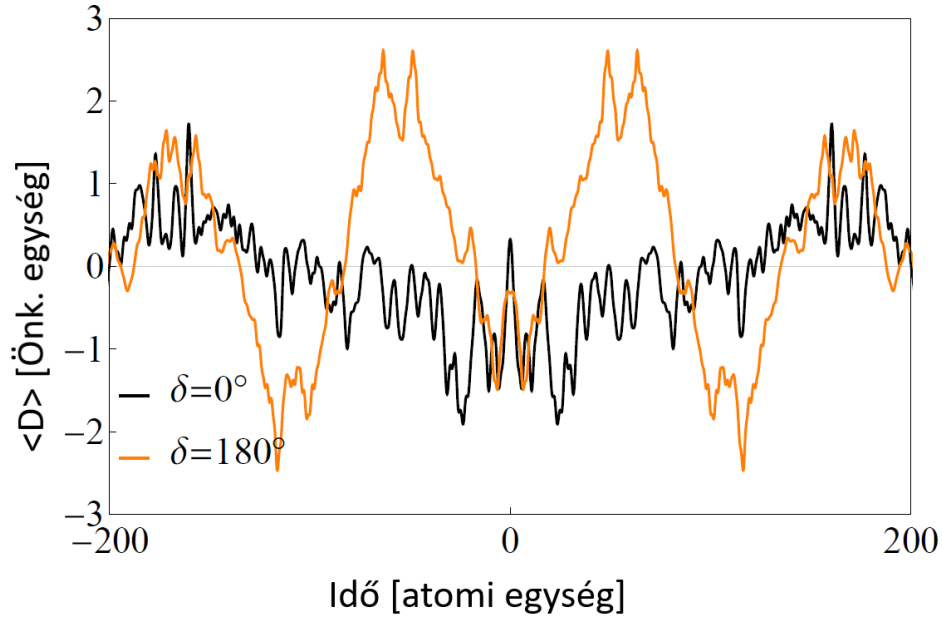
indítva a rendszert, az időfejlődés várhatóan nem függ erősen az állapotok kezdeti súlyától, mert az időfejlődés során keverednek ezek az állapotok.

Amikor a kezdő szuperpozíciót alkotó energia sajátállapotok nem dipólcusatoltak, akkor a dinamikájuk különálló „energialétrákat” követ a kontinuumig és vissza. Ez a függetlenség vezet a dupla cut-off struktúrához, amely a 4.4 ábrán látható, ahol a két  $|1, 0, 0\rangle$  és  $|2, 1, 0\rangle$  állapotok levágásai elkülönülnek, ha a dinamikát ezen állapotok szuperpozíciójából indítjuk. Megjegyzem, hogy a  $|2, 1, 0\rangle$ -nek dominánsnak kell lennie annak érdekében, hogy lássuk ezt a szerkezetet, mivel ha  $|1, 0, 0\rangle$  súlya túl nagy, akkor megfigyelhető jelet produkál a két levágás közti régióban, ezáltal a lépcsős struktúra elmosódik a spektrumban, főként logaritmikus skálán. Hasonló kettős cut-off szerkezetet sikerült kimutatni egy másfajta numerikus módszer segítségével a [138] munkában. Bár a szuperpozíciót alkotó  $|1, 0, 0\rangle$  és  $|2, 1, 0\rangle$  állapotok lényegében két független állapotként fejlődnek, a (4.14) egyenletben  $\beta$  paraméterrel meghatározott súlyuk megfigyelhető különbséget eredményez a spektrumokban.

### 4.3. Fázisfüggés

Ebben a szakaszban megmutatom, hogy az atomi koherencia erősen befolyásolja a HHG jeleket, és hogy ez a hatás felhasználható az attoszekundumos impulzus előállítás optimalizálására. A kvantummechanikai koherencia talán legérdekesebb jele, hogy a dinamika általában függ a  $\delta$  relatív fázistól, amely ugyancsak a (4.14) egyenletben szerepel. Az  $|1, 0, 0\rangle$  és  $|2, 1, 0\rangle$  állapotok szuperpozíciója esetében érdekes módon sem a spektrumban, sem a dipólmomentum várható értékének az időfejlődésében nem látható a  $\delta$  kvantummechanikai fázistól való függés. Ennek megértése érdekében idézzük fel, hogy e szuperpozíciók alkotóelemei független dinamikát követnek, és a köztük lévő dipólus mátrixelem mindig eltűnik. Ezért mind az  $|1, 0, 0\rangle$  és a  $|2, 1, 0\rangle$  állapotok egymástól függetlenül hozzák létre a HHG jelüket. Bár az  $e^{i\delta}$  kifejezés a (4.14) egyenletben csak a  $|2, 1, 0\rangle$  tagot szorozza, egy globális fázisfaktor szerepét tölti be. Szimulációim során pontosan ezt tapasztaltam.

Dipólcusatolt állapotok szuperpozíciója esetén a helyzet más. Például a  $\langle 1, 0, 0 | D | 2, 1, -1 \rangle$  mátrixelem nem nulla, ennek a dipólmomentum várható értékét mutatom ugyanazon  $\beta$  értéknél, de más-más  $\delta$  fázisok esetén a 4.5 ábrán. Mint láthatjuk, a különbség a szuperpozíciót alkotó két állapot közti előjel (+ illetve  $-$ , az ábrán  $\delta = 0$  illetve  $\pi$ ) meghatározó szerepet játszik a rendszer időbeli válaszje-



4.5. ábra. A HHG jel időfüggése  $\cos \beta |n = 1, l = 0, m = 0\rangle + \sin \beta |n' = 2, l' = 1, m' = -1\rangle$  alakú superpozíciók esetén ahol  $\beta = \pi/4$ ,  $\delta$  pedig a jelmagyarázatnak megfelelő értékű. A gerjesztő külső tér paraméterei megegyeznek az 4.2 ábrával [P1].

lének alakulásában. Általában a csúcsok pozíciója, nagysága, valamint a szélessége szabályozható  $\delta$  értékével, amely kísérletileg igazolható.

#### 4.4. Polarizációfüggés

A magasrendű harmonikusok optikai előállításáról ismert, hogy erősen polarizáció függő. A lineárisan polarizált gerjesztéssel ellentétben a cirkulárisan polarizált fény gyakorlatilag nem indukál felharmonikusokat. Hidrogénszerű atom gerjesztése esetén, a bevezetőben ismertetett fizikai kép magyarázza a hatást. Cirkuláris polarizáció esetén a fotoionizált elektronok soha nem térnek vissza a szülőatommagjukhoz és a tér által megnövelt energiájuk nem felharmonikus sugárzásra fordítódik. Ez lényegében egy olyan kép, amely a valódi, háromdimenziós térbeli elektrontrajektóriákon (vagy hullámfüggvényeken) alapul. Itt egy alternatív leírást adok, amely a diszkrét Sturm bázist használja, és rámutat arra, hogy a kvantummechanikai interferencia jelenségek és a kiválasztási szabályok miként magyarázhatják a folyamat polarizáció függését. Ez hangsúlyozza a tér-idő szimmetriák fontosságát a magasrendű harmonikus keltés során.

Miután kifejtettem a Hamilton operátor (3.1) mátrixelemeit a Sturm bázisban, kiszámítható a külső mezők által generált időfejlődés. Ehhez  $2 * 10^{13} W/cm^2$  csúcshintenzitású gerjesztést használtam. Ez azt jelenti, hogy meghatároztam az  $|\Psi\rangle(t) = \sum c_{nlm}(t)|S_{n,l,m}\rangle$  időfüggő kifejtési együtthatóit, ahol a kezdeti állapot az egyik  $|n, l, m\rangle$  sajátállapot. Az állapotfüggvény ezen formáját behelyettesítve az időfüggő Schrödinger-egyenletbe a következő alakot kaptam:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_{nlm}(t) = \sum_{n',l',m'} H_{nlm}^{n'l'm'}(t) c_{n'l'm'}(t). \quad (4.15)$$

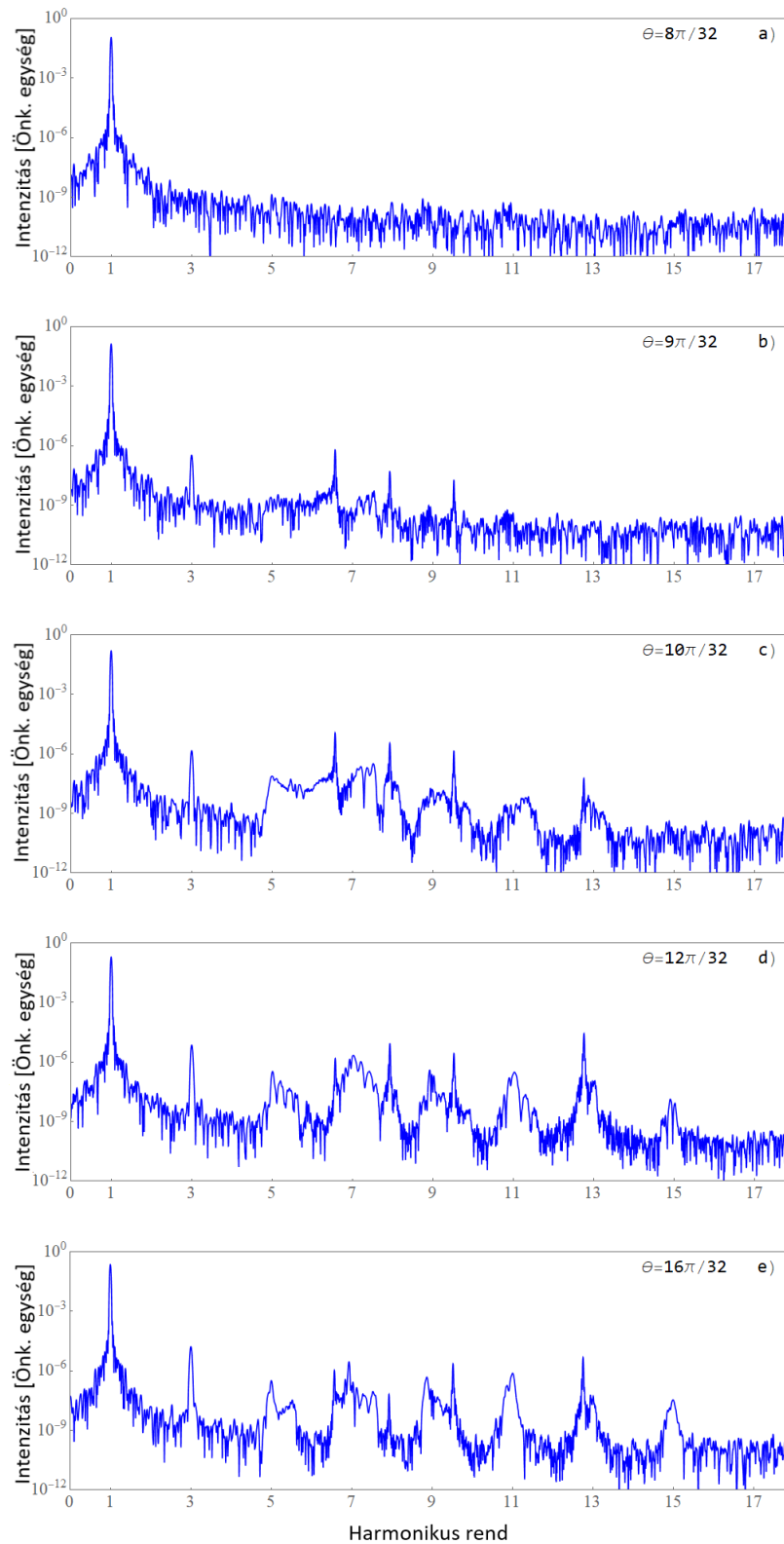
A gerjesztő tér vivő burkolóját:

$$E_0(t) = \sin^2 \frac{\pi t}{\tau} \quad (4.16)$$

alakúnak választottam a  $T \in [0, \tau]$  intervallumon, és 0-nak azon kívül. Annak érdekében, hogy erős, jól meghatározott felharmonikus csúcsokat kapjak a spektrumban, sok ciklusú impulzusokat használtam, ami azt jelenti, hogy  $\tau \gg 2\pi/\omega = T$ .

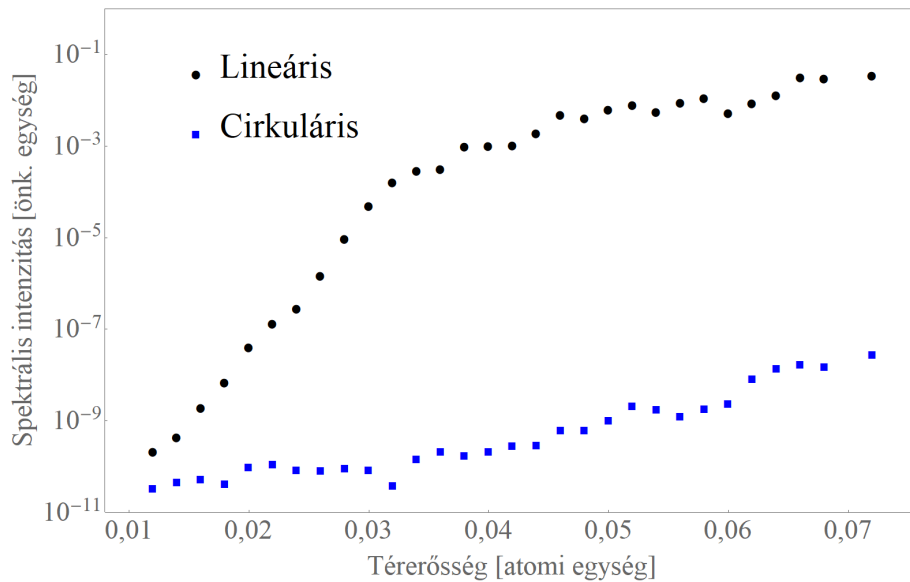
Amint az várható, amikor az atom kezdőállapota a gömbszimmetrikus alapállapot, a dipólmomentum-operátorok időfejlődése és következésképpen az intenzitás-spektruma is szimmetrikus. Azaz egy adott ellipticitás esetén, ezek a spektrumok függetlenek a polarizációs ellipszis orientációjától. (Degenerált esetben is: az  $x$  és  $y$  irányú polarizáció azonos spektrumhoz vezet.) A  $\langle D_x \rangle(t)$  egy adott  $\theta$  esetén, az (3.3) egyenlet alapján, számszerűen megegyezik a  $\langle D_y \rangle(t)$   $\theta' = \pi/4 - \theta$ -beli értékével, ami a polarizációs ellipszis azonos ellipticitásának, de eltérő orientációjának felel meg. Ezért elegendő például a  $\langle D_y \rangle(t)$ -t a  $\theta \in [\pi/4, \pi/2]$  intervallumon vizsgálni. A gerjesztő tér lineárisról elliptikusra, végül cirkulárisan polarizáltra történő megváltoztatása a felharmonikus csúcsok fokozatos eltűnéséhez vezet az atom által kibocsátott másodlagos sugárzás intenzitás spektrumában (4.6 ábrán lentől felfelé haladva). Mindezek az eredmények összhangban vannak a várakozásokkal, valamint az ismert kísérleti eredményekkel, és így megerősítik ennek a modellnek az érvényességét.

Az 4.6 ábra a gerjesztő tér egyetlen amplitúdójának  $E_0 = 0,025$  [atomi egység] felel meg, de számításokat végeztem az  $E_0$  különböző értékeire egészen 0,01 atomi egységtől 0,07 atomi egységig. A 4.7 ábrán a 9. felharmonikus csúcs magasságát mutatom be lineárisan és cirkulárisan polarizált gerjesztésekre egyaránt a fenti térerősségekre.



4.6. ábra.  $\langle D_y \rangle(t)$  komponens intenzitásspektrumai a (4.17) egyenletben szereplő  $\theta$  különböző értékeire. A futtatásoknál használt térerősség:  $E_0 = 0,025$  [atomi egység], a vivőburkoló és a periódusidő hosszának aránya:  $\tau/T = 50$ . Az ellipticitás egytől nulláig változik az a) ábrától az e) fele haladva [P3].

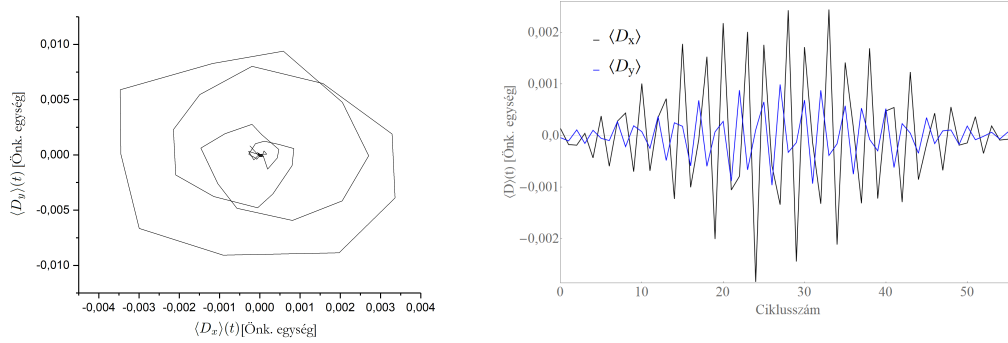
Amint látható, a felharmonikus csúcs mindig gyengébb cirkulárisan polarizált gerjesztésnél, mint lineáris esetben. Valójában bár az előbbi is növekszik a térerősség növelésével, gyakorlatilag a numerikus zaj szintjén marad. Ezzel szemben lineárisan polarizált gerjesztés esetén a felharmonikus jel növekedése szembetűnő, és a többfotonos illetve az alagút ionizációs rezsim közötti különbség is megfigyelhető. (A 4.7 ábrán látható legerősebb téramplitúdó egy kicsit 0,8 alatti Keldysh-paraméternek felel meg.) Ha a külső tér elég erős ahhoz, hogy megfigyelhető felharmonikus sugárzást indukáljon, akkor lineárisan és cirkulárisan polarizált gerjesztés esetén több (akár 7) nagyságrendnyi különbség van a jelek között.



4.7. ábra. A 9. felharmonikus csúcs magassága a gerjesztő tér  $E_0$  amplitúdójának függvényében (logaritmikus skála). A központi hullámhossz  $\lambda = 800$  nm,  $\tau/T = 50$ , ami körülbelül 18 optikai ciklusnak felel meg (intenzitás félérték szélességben).

Bár nyilvánvalóan nem hatékony módja az elliptikusan polarizált felharmonikus sugárzás előállításának, érdekes megfigyelni, hogy elliptikusan polarizált gerjesztés esetén, amikor megfigyelhetők a magasharmonikus csúcsok, a felharmonikus sugárzás is elliptikusan polarizált, lásd 4.8 ábrán. Az elliptikusan vagy cirkulárisan polarizált felharmonikusok hatékony előállításának részleteit bővebben tárgyalják a [139, 140, 141, 142, 143] munkák.

Az egzaktul cirkulárisan polarizált gerjesztés esetében tanulságos megnézni, hogy a felharmonikusok teljesen hiányoznak-e? (Vagyis nincs semmi, ami ezeken a frekvenciákon oszcillálna a kvantummechanikai időfejlődés során.)



4.8. ábra. a)  $\epsilon = 2$  ellipticitású gerjesztő tér estén keltett 3. felharmonikus elektromos térének vektora által leírt görbe. b) A  $\langle D_x \rangle(t)$  illetve  $\langle D_y \rangle(t)$  időbeli alakulása. Az ábrán jól látható a  $\langle D_x \rangle(t)$  és  $\langle D_y \rangle(t)$  állandó fázis különbsége.

A másik eshetőség, hogy csak a mérhető másodlagos sugárzás nem tartalmaz felharmonikusokat. Eredményeim azt mutatják, hogy a második lehetőség áll fenn, a  $c_{nlm}(t)$  együttthatók intenzitás spektruma tartalmazza a felharmonikus csúcsok egyértelmű mintázatát. Ez a felharmonikus frekvenciák bizonyos jelenlétét mutatja, amelyek azonban nem jelennek meg a kisugárzott spektrumban. Ennek okait a 4.6 szakaszban tárgyalom.

## 4.5. Klasszikus kép

Ahogy a bevezetőben ismertettem, a gáznemű minták esetében a harmonikusok megjelenéséért felelős fizikai mechanizmusok világos, átlátható értelmezéssel érthetők meg a "három-lépéses modell" és általánosításai szempontjából [26, 24, 144]. Röviden, a lézertér hatására az elektron elhagyja az atommagot, gyorsul a külső elektromos térben, és a következő optikai félciklusban, amikor visszatér, a megszerzett energia egy részét a felharmonikusokban bocsátja ki.

Ebben a képből egyértelmű a felharmonikus-keltés (HHG) folyamatának polarizáció függése. Amikor a gerjesztő tér cirkulárisan polarizált, a klasszikus elektronpályák soha nem térnek vissza az atommagokhoz, ami a felharmonikus sugárzás hiányához vezet. Hasonló eredmény érhető el egy kvantummechanikai leírás alkalmazásával, amikor az elektronok dinamikáját az időfüggő Schrödinger-egyenlet adja, ahol a hullámfüggvények kötött és szabad részei elhanyagolható átfedést mutatnak cirkuláris polarizáció esetén. Valójában az elektron hullámcsomag véges térbeli kiterjedése magyarázhatja meg a magas harmonikusok fokozatos eltűnését az ellipti-



citás fokának növekedésével [145, 146] (ellentétben a klasszikus pályákon alapuló és hirtelen átmenetet előrejelző eredményekkel). Ezt a „küszöb-ellipticitás” (ennek a bomlásnak a félérték szélességét) szintet definiálták, kiszámították és meg is mérték a [123, 147, 148, 149, 150] munkákban. Az egyes atomoknál nagyobb célpontok esetében érdekes megnézni, hogy a felharmonikus sugárzás keletkezéséért felelős rekombináció még mindig lokálisan történik-e, vagy több atom játszik jelentős szerepet a folyamatban [125]. Ezen eredmények megértése alapvetően a valós, háromdimenziós térben történő leírás alapján, ahol egy  $\mathbf{r}$  vektor írja le az elektron időfüggő helyzetét, vagy a megfelelő hullámfüggvény argumentumát.

## 4.6. Diszkrét Sturm bázis

A kvantummechanikai leírásban nem a koordináta reprezentáció az egyetlen lehetőség, szabadon használhatunk például más, diszkrét bázist. Nyilvánvaló, hogy a Sturm bázis minden tagja megfelel egy pontosan definiált hullámfüggvénynek, így eredményeim fizikailag egyenértékűek a valós térben szokásos leírással. Az alábbiakban ismertetendő módszer legfontosabb előnye, hogy egyértelműen feltárja a HHG polarizációfüggésének szimmetriával kapcsolatos alapvető aspektusait.

Továbbra is a hidrogénszerű rendszerekre összpontosítok. A Hamilton operátor kölcsönhatási tagja cirkulárisan polarizált gerjesztés esetén megfelel a  $\theta = \pi/4$  mod  $\pi$ -nek a (3.3) összegben. Az egyszerűség kedvéért a  $\theta = \pi/4$ -et választom ez a balra cirkulárisan polarizált eset:

$$E_x = \frac{E_0(t)}{\sqrt{2}} \cos \omega t, \quad E_y = \frac{E_0(t)}{\sqrt{2}} E_0(t) \sin \omega t. \quad (4.17)$$

Ez a kölcsönhatási tag következő alakjához vezet a (3.1) egyenletben:

$$V(t) = -e \frac{E_0(t)}{\sqrt{2}} (X \cos \omega t + Y \sin \omega t), \quad (4.18)$$

ahol a koordináta operátorok megjelennek a jobb oldalon. Megjegyzem, hogy az összes fenti számítást egyszerű módosítással meg lehet ismételni a jobbra cirkulárisan polarizált gerjesztéssel. Bevezetem a

$$X_{\pm} = X \pm iY \quad (4.19)$$

operátort, amelyre igaz, hogy  $X_{\pm}^{\dagger} = X_{\mp}$ . Ezek az operátorok lehetővé teszik a (4.19) egyenlet átírását

$$V(t) = -\frac{eE_0(t)}{2\sqrt{2}} (X_+ e^{-i\omega t} + X_- e^{i\omega t}) \quad (4.20)$$

alakba. Az  $X_{\pm}$  mátrixelemei és a Sturm bázis kiválasztási szabályai meghatározhatók azáltal, hogy a Sturm függvények szögfüggősége megegyezik a szokásos hidrogén-sajátfüggvényekével, azaz az  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  pályaimpulzuszóránymomentum sajátfüggvényeivel. Így

$$\langle S_{n,l,m} | X_+ | S_{n',l',m'} \rangle = 0, \quad (4.21)$$

kivéve ha  $m' = m - 1$ . Hasonlóan az  $\langle S_{n,l,m} | X_- | S_{n',l',m'} \rangle$  mátrixelemek akkor és csak akkor nem nullák, ha  $m' = m + 1$ . Ez a  $[L_z, X_{\pm}] = \pm \hbar X_{\pm}$  kommutációs relációval és a  $L_z | S_{n,l,m} \rangle = \hbar m | S_{n,l,m} \rangle$  összefüggéssel belátható. Mivel ugyanazt a számítást elvégezhetjük az impulzuszóránymomentum operátor komponenseivel a koordináta operátor helyett, egyértelműen látható, hogy a kiválasztási szabályok megegyeznek hossz- és sebességmértékben.

Ezután monokromatikus  $E_0(t) = E_0$  gerjesztést feltételezve, érdemes bevezetni a korábban is alkalmazott időfüggő Sturm-Floquet bázist [P1]:

$$|S_{n,l,m}; k\rangle = |S_{n,l,m}\rangle |k\rangle = |S_{n,l,m}\rangle e^{ik\omega t}, \quad (4.22)$$

ahol  $k$  egész szám és  $|k\rangle$  absztrakt jelölése az  $\exp ik\omega$ -nak a képletek egyszerűsítése céljából. Mivel  $E_0$  konstans esetben a Hamilton operátor időben periodikus ( $T = 2\pi/\omega$  periódusidővel), ezért a megfelelő időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldásai kereshetők [45] a következő formában:

$$|\varphi_j\rangle(t) = e^{-i\frac{\varepsilon_j}{\hbar}t} |u_j\rangle(t), \quad (4.23)$$

ahol a Floquet-állapotokra fennáll az  $|u_j\rangle(t) = |u_j\rangle(t+T)$  azaz periodikus. A korábbiak alapján ezek az állapotok a  $H_F$  Floquet-Hamilton operátor sajátállapotai.  $H_F$  hatása a bázisfüggvényeken:

$$\begin{aligned} H_F |S_{n,l,m}; k\rangle &= [(H_0 + k\hbar\omega) |S_{n,l,m}\rangle] |k\rangle \\ &- \frac{eE_0}{2} [X_+ |S_{n,l,m}\rangle |k-1\rangle + X_- |S_{n,l,m}\rangle |k+1\rangle]. \end{aligned} \quad (4.24)$$

A kiválasztási szabályok és a  $V(t)$  (4.20) alakja megőrzi az  $m$  és  $k$  indexek össze-

gét. Mivel  $H_0$  triviálisan az egyik tagot sem változtatja meg, ebből következik, hogy megőrzi  $m + k$  összeget. Ez azt jelenti, hogy a fenti Floquet-Hamilton operátornak vannak invariáns alterei, amelyeket  $N = m + k$ -val jelölhetünk. Vagyis a  $H_F$  sajátérték problémája azaz a  $H_F|u_{j,N}\rangle = \varepsilon_{j,N}|u_{j,N}\rangle$ , egyenlet halmazokra bomlik amelyek függetlenek az  $N$  különböző értékeire. Az  $N$  különböző értékei azonban nem nyújtanak fizikailag eltérő megoldásokat. Könnyen láthatjuk, hogy  $|u_{j,N}\rangle(t) \times e^{i\omega t}$  és  $\varepsilon_{j,N} + \hbar\omega$  az  $N + 1$ -el indexelt altérbe tartozik. Ugyanakkor a  $\exp(-i\varepsilon_{j,N})|u_{j,N}\rangle$  és  $\exp(-i\varepsilon_{j,N+1})|u_{j,N+1}\rangle$  időfüggő Floquet megoldások azonosak. Ezért elegendő egyetlen  $N$  értéket figyelembe venni, amely az egyszerűség kedvéért legyen a nulla. Vagyis az eredeti időfüggő Schrödinger-egyenlet általános megoldása

$$|\Psi\rangle(t) = \sum_j e^{-i\frac{\varepsilon_j}{\hbar}t} \sum_{n,l,m} \alpha_{n,l,m}^j |S_{n,l,m}\rangle |k = -m\rangle \quad (4.25)$$

alakban írható, ahol az  $\alpha$  együtthatókat a kezdeti feltételek felhasználásával kell meghatározni. A (4.25) egyenlet azt mutatja, hogy  $k = -m$  feltétel azt jelenti, hogy az állapot térbeli és időbeli részei összefonódnak. Most ebben az általános megoldásban kiszámítom a dipólmomentum operátor várható értékét. Például az  $x$  komponens:

$$\langle D_x \rangle(t) = e \sum_{j,n,l,m} \sum_{j',n',l',m'} e^{i\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}}{\hbar}t + i(m-m')\omega t} X_{nlm}^{n'l'm'} \alpha_{n',l',m'}^{j'} (\alpha_{n,l,m}^j)^* . \quad (4.26)$$

Másrészről, az  $X = (X_+ + X_-)/2$  mátrixelemei akkor, és csak akkor nem nullák ha  $m' = m \pm 1$ . Ez a  $\exp(i\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}}{\hbar}t + i\omega t)$  és  $\exp(i\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}}{\hbar}t - i\omega t)$  időfüggő tényezőkhöz vezet. Mivel általában a  $\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{j'}}{\hbar}$  különbség nem a gerjesztő  $\omega$  frekvencia egész számú többszöröse, azt látjuk, hogy a felharmonikusok teljesen hiányoznak a spektrumból. A  $\langle D_y \rangle(t)$  kifejezése hasonló a (4.26) egyenlethez. Továbbá a  $|k = -m\rangle$  tényező a (4.25) egyenletben  $\exp im\omega t$  szorzófaktorot jelent, azaz felharmonikusok jelenlétét a  $|\Psi\rangle(t)$  általános megoldásban. Másrészt a  $\langle D_x \rangle(t)$  és  $\langle D_y \rangle(t)$  várható értékek kiszámításakor a kiválasztási szabályok és a tér- és időbeli összefonódás a harmonikusok eltűnéséhez vezet.

Érdemes megjegyezni, hogy a (4.20) kifejezés formailag analóg a fényanyag kölcsönhatásban megjelenő klasszikus Rabi-problémával, vagy egy két energiaszintű atom monokromatikus klasszikus külső térben felírható egyenletével, a forgó hullámú közelítés (RWA) alkalmazása esetén [151]. Formálisan, az prefaktoroktól eltekintve,

a Rabi kölcsönhatási tag úgy kapható meg, hogy  $X_{\pm}$ -et  $\sigma_{\pm}$ -ra cseréljük a (4.20) egyenletben, ahol  $\sigma_+$  ( $\sigma_-$ ) jelenti a felfelé irányú (lefelé irányú) atomi átmenetet. A forgó hullámú közelítés alkalmazásával a probléma analitikusan megoldható, és emlékeztetnék arra, hogy ebben az esetben a meghajtó tér amplitúdójától függetlenül nem jelennek meg felharmonikusok. Megjegyzem azt is, hogy a cirkulárisan polarizált gerjesztés esetén az RWA nem közelítés, a Rabi probléma egzakt leírásának felel meg. Ez azt jelenti, hogy a cirkulárisan polarizált gerjesztésnek nincsenek felharmonikusai - már olyan egyszerű modellben sem, mint egy kétszintű atom.

Érdeemes megvizsgálni az analógiát a kvantált, egymódusú elektromágneses térben lévő kétnívós atom esetével is, vagyis a Jaynes-Cummings-Paul (JCP) modellel [151]. A közelmúltban jelentős figyelmet kapott a HHG folyamatának kvantumoptikai vizsgálata. Kísérleti eredményeket találunk a [152, 153] munkákban, míg elméleti modellek találhatók például a [154, 155, 156, 157] közleményekben. Ebben a képben a cirkulárisan polarizált gerjesztésű rendszer Hamilton operátora így néz ki:

$$H_q = \hbar\omega a^\dagger a + H_0 - e\mathcal{E}_0 (X_+ a + X_- a^\dagger), \quad (4.27)$$

ahol  $a$  és  $a^\dagger$  jelöli a cirkulárisan polarizált módus eltüntető és keltő operátorait. Ebben  $\mathcal{E}_0 = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{\epsilon_0\mathcal{V}}}$  alakú, továbbá  $\mathcal{V}$  a kvantálási térfogatot, az  $\epsilon_0$  pedig a vákuum permittivitását jelöli. Ezen Hamilton operátor utolsó tagja a (4.20) egyenlet kvantált változata, és beszédes jelentéssel bír. Cirkuláris gerjesztésnél (az eddig vizsgált esetnek megfelelő helicitással) mindegyik foton  $\hbar$  impulzusmomentumot hordoz. Ezt figyelembe véve és az  $X_{\pm}$  kiválasztási szabályait felhasználva  $X_+ a + X_- a^\dagger$  kifejezés egyszerűen megadja az impulzusmomentum megmaradását, összhangban egy foton  $\hbar$  helicitással való létrehozásával. Ekkor az atom pályaimpulzus-momentuma ugyanannyival csökken, és fordítva. Ebből a nézőpontból nézve egy alapvető megmaradási törvény akadályozza a felharmonikusainak megjelenését cirkulárisan polarizált gerjesztés esetén.

Hangsúlyozom, hogy az ebben a szakaszban ismertetett eredményeket monokromatikus gerjesztés feltételezésével kaptam, ami egyértelműen közelítés, ha lézermimpulzusokkal történő gerjesztésekre gondolunk. Hosszú, sok ciklusú impulzusok esetén azonban eredményeim teljes összhangban vannak az előző szakasz numerikus számításával, valamint a szakirodalomban található kísérleti eredményekkel.

Áttekintettem az atomi felharmonikus-keltésének folyamatát, és bemutattam a téma egy olyan tárgyalását, amely kiegészíti a szokásos, valós térbeli képet. Ahelyett,

hogy a hullámfüggvények helyfüggésére összpontosítanék, kibővítettem a dinamikai egyenleteket a Sturm bázissal. Ez lehetővé tette számomra, hogy rámutassak, hogy az impulzusmomentum megmaradása a felelős a cirkulárisan polarizált gerjesztés felharmonikusainak hiányáért a spektrumban.

## 4.7. Nanostruktúra hálózatok térnövekménye és plazmontranziensei

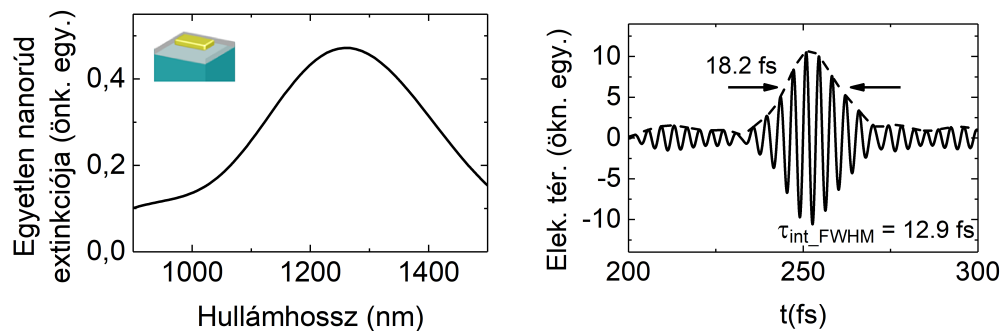
Egyetlen nanorészecske esetében a plazmonikus rezonancia jelenség a részecske alakjától, valamint a részecske és a környező közeg dielektromos tulajdonságaitól függ. Annak érdekében, hogy elég erős jelet kapjunk a nanorészecskékről és csökkentsük a hibák okozta eltéréseket, a kísérletek során részecskéket gyakran periodikus mátrixokba szokás rendezni, ahol sok azonos nanorészecske tud egyszerre kölcsönhatásba lépni a gerjesztő fénnel. Az ilyen nanostruktúrákból alkotott mátrixok esetében az egy részecske plazmonrezonanciáját a elektromágneses közeltér vagy távöltér befolyásolhatja, a részecskék távolságától függően [158].

A szinte egymással érintkező nanorészecskék közvetlenül kölcsönhatásba léphetnek a közeltéren keresztül, míg azok a nanorészecskék, amelyek távolsága meghaladja a közeltér kölcsönhatását, dipólsugárzás révén hatnak kölcsön. Az első elméleti előrejelzések a távöltér csatolásnak az extinkciós tulajdonságokra gyakorolt hatásáról a 80-as évek közepére nyúlnak vissza [159]. A nanotechnológia fejlődésével kísérleti munkákat is publikáltak, amelyek különféle nanorészecske mátrixok extinkciós spektrumára összpontosítottak [160, 131, 161, 162, 163, 164, 165, 166].

Az utóbbi időben az érdeklődés középpontjába kerültek azok a plazmonikus rendszerek amelyek megőrzik az ultrarövid impulzusú gerjesztő lézer időbeli tulajdonságait a térerősítés során. Annak ellenére, hogy a kevés ciklusú felületi plazmon hullámcsomagok létrehozását kísérletileg is bebizonyították [167, 168], több okból is bonyolult kevés ciklusú lokalizált plazmon oszcillációk előállítása erős elektromos térrel [169]. Nemcsak a nagy sáv szélességet lehetővé tevő plazmonikus nanostruktúrára van szükség, hanem a nanorészecskék sérülését is el kell kerülni [170]. Munkámban megmutatom, hogy az egyes előre megtervezett plazmonikus tulajdonságokkal rendelkező nanorudak viselkedése széles tartományban hangolható a periodikus elrendezésű mátrixok különböző rácsállandó értékeivel. Az extinkciós csúcs ismert eltolódása mellett, itt arra összpontosítok, hogy a plazmontranziensek térnövekményét

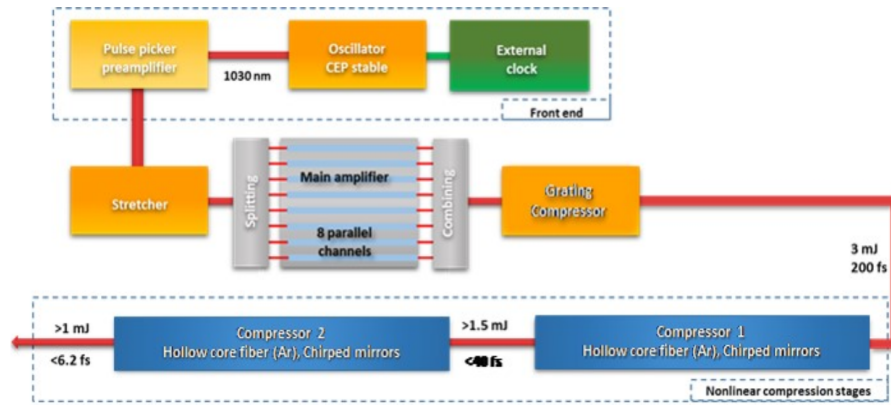
és időbeli hosszát hogyan befolyásolja a mátrixot alkotó nanorudak közötti távoltér csatolás.

A nanorészecske hálózatok tanulmányozása előtt egyetlen izolált nanorészecske tulajdonságainak feltérképezésével kezdtem a munkát [P2]. Először numerikusan modelleztem a közeli infravörös tartományban rezonáns viselkedést mutató nanorúd extinkciós spektrumát ami a 4.9 a) ábrán látható. Továbbá az elérhető térnövekményt, és a plazmonikus oszcillációinak időbeli alakját (lásd 4.9 b) ábra). Ezeket az adatokat forró pontokon (a nanorúd sarkaiban, ahol az elektromos tér koncentrációja a legnagyobb) rögzítettem, 0,7 nm távolságban a nanorúd felületétől. A szimulációkhoz az ELI-ALPS intézményben üzemelő nagy ismétlési frekvenciájú (HR High Repetition-rate Laser, lásd: 4.10 ábra) szállézer rendszer széles és strukturált spektrumát alkalmaztam, amely 9,5 fs (intenzitás félérték szélesség) impulzusokat ad le, melynek központi hullámhossza 1030 nm. Továbbiakban ezeket a mennyiségeket használtam a lézertér időbeli lefutásának jellemzésére (lásd 4.11 ábra) [171].

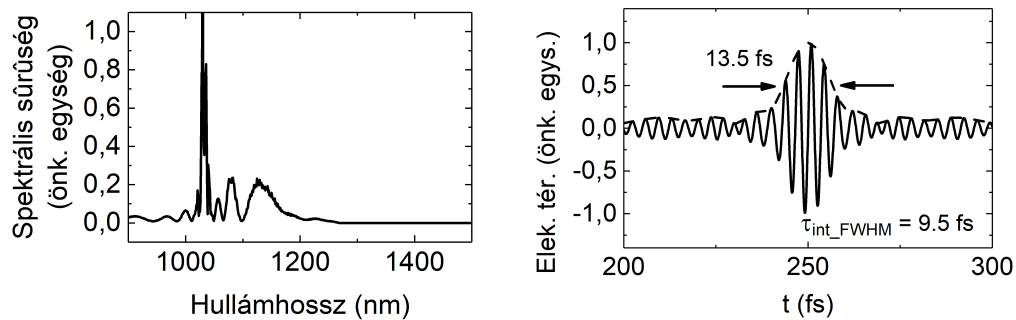


4.9. ábra. a) Egyetlen nanorúd számított extinkciós spektruma és b) a plazmon tranzien időbeli alakja a forró pont helyén lézergörjesztés jelenlétében. A jobb alsó sarokban az ábrán az intenzitás félértékszélesség látható [P2].

A szimulációknál felhasznált nanorudak méretei:  $310 \text{ nm} \times 120 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$  és a sarkok 15 nm rádiusszal vannak lekerekítve, az elektronsugaras litográfiai folyamat jellegzetes velejárójaként. Egy izolált nanorúd tízszeres térnövekményt mutat a részecske sarkainál, míg a plazmontranzien időbeli hossza jelentősen meghaladja a gerjesztő rövid pulzus hosszát. 4.11 b) ábra. Annak érdekében, hogy lássam, milyen hatással van ezekre a tulajdonságokra a rácsállandó változtatása valós mintákban, különböző rácsállandójú nanorúd mátrixok extinkciós spektrumát mértem. Majd összehasonlítottam a kísérleti eredményeket a szimulációkkal.



4.10. ábra. A kétlépcsős nemlineáris kompressziós kísérlet általános beállítása. FC-PA – fiber chirped pulse amplification, szállézeres csörpölt impulzuserősítő rendszer; HCF – hollow core fiber, kapilláris üvegszál; HWP,  $\lambda/2$  lemez; TFP, vékony film polarizátor; CMC, csörpölt tükör kompresszor.

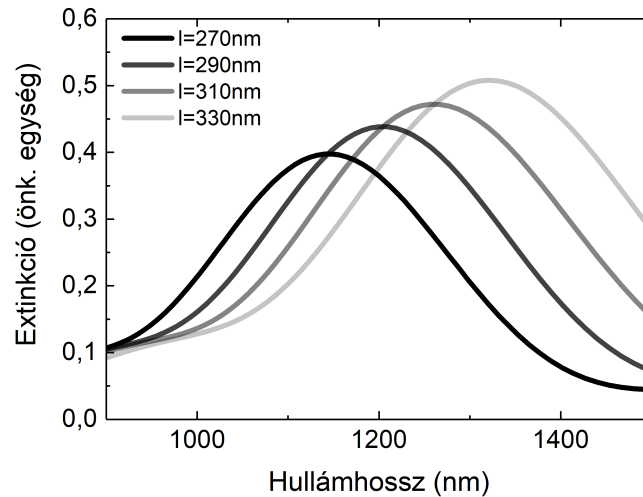


4.11. ábra. a) A gerjesztő lézerimpulzus spektruma és b) időbeli alakja.

#### 4.7.1. A plazmonikus tulajdonságok hangolása az egyes nanorudak hosszának megváltoztatásával

A plazmonikus nanorészecskék rezonanciája leggyakrabban a méretük változtatásával hangolható, így a rácsállandó változtatása előtt a nanorudak hosszának változtatását vizsgáltam szimulációkkal. Mivel az extinkció hangolására egy általánosan alkalmazott módszer az egyes nanorudak hosszának változtatása. Ehhez ki kellett számolni az extinkciós spektrumot, a térnövekményt és a plazmontranziensek időbeli hosszát az egyes nanorudak forró pontjainál, különböző hosszúságoknál, 270 és 330 nm intervallumban. Természetesen a nanorúd többi geometriai paramétereit állandó értékeken tartva. Ezekkel a nanorúd tulajdonságokkal az extinkció maxi-

mumának helyzete az 1150 és 1320 nm tartományban hangolható (4.12 ábra). A kiszámított térnövekmény értékek a spektrális átfedés paraméterének lineáris függvényei. Viszont a nanorudak hosszának megváltoztatása nem befolyásolja jelentősen a plazmontranzien্স időtartamát. Ez az extinkció félértékszélességekkel magyarázható, amelyeket a változó hosszúság csak kismértékben befolyásol (az adatokat lásd az 4.2 táblázatban). A következő alfejezetben bemutatom kísérleteim alapján, hogy milyen módszerrel lehetséges ezt kivitelezni.



4.12. ábra. Különböző hosszúságú izolált nanorudak extinkciós spektrumai [P2].

hossz (nm)	ext. max. pozíció (nm)	ext. FWHM (nm)	spektrum átfedési param.	térerősít. tényező	plazmontranzien্স hossz (fs)
270	1147	319	0.571	17.9	13.1
290	1200	342	0.513	15.1	13.0
310	1260	355	0.432	12.2	12.9
330	1320	392	0.360	9.9	12.6

4.2. táblázat. Különböző hosszúságú izolált nanorudak tulajdonságai [P2].



### 4.7.2. Kísérleti eredmények

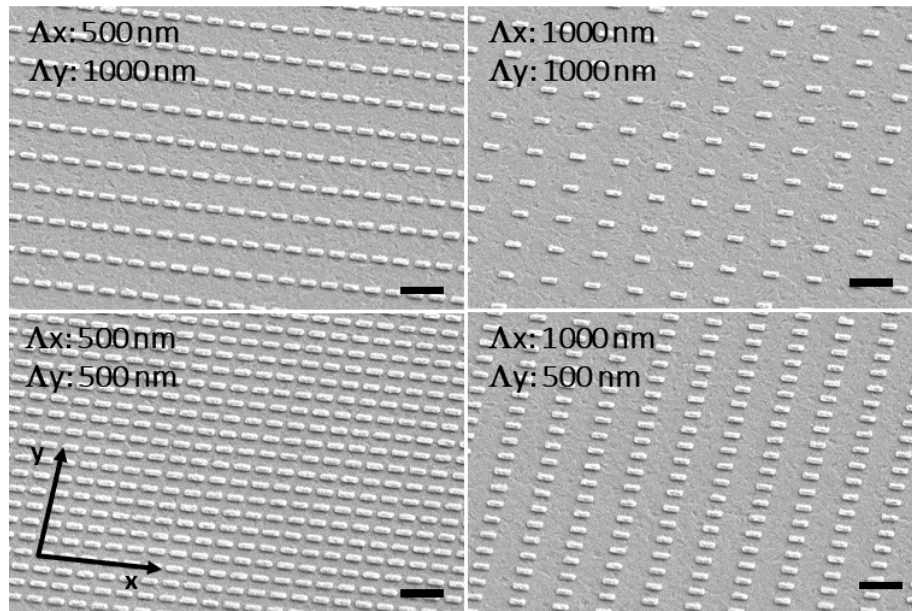
Mivel a hosszváltozással nem lehet hangolni a rezonancia szélességét, kísérleteimben kimutattam, hogy más módszerrel még hozzá a mátrixba rendezett nanostruktúrák rácsállandóinak változtatásával a rezonancia helyzete mellett a szélessége is egyaránt hatékonyan megváltoztatható. A nanorúd hálózatok rácsállandóit  $x$  és  $y$  irányban  $\Lambda_x$ -szel illetve  $\Lambda_y$ -nal jelöltem. Az egymásra merőleges irányokban egymástól függetlenül változtattam a rácsálladókát úgy, hogy nagy eltéréseket érjek el mind az extinkciós maximum helyzetében, mind pedig az extinkciós spektrum kiszélesedésében az önmagában álló nanorúddhoz viszonyítva.

A távotér csatolás esetén a extinkciós tulajdonságokat befolyásolják a nanostruktúrák dipólusterei, amelyek interferenciája adja a kollektív sugárzás kialakulását. A keletkezett dipólusok nem sugároznak a tengelyük mentén, azaz párhuzamosan az  $x$  tengellyel, ezért a  $\Lambda_x$  paraméter változása kicsi hatást gyakorol a dipólsugárzás által vezérelt kollektív viselkedésre.  $\Lambda_y$  esetében az extinkciós csúcs vöröseltolódást mutat, amikor a rácsállandó megközelíti a plazmonrezonancia hullámhosszát  $\lambda_{SP} = 1260\text{nm}$ , amely megegyezik az egy nanostruktúra maximális extinkciójának hullámhosszával, mivel ebben az esetben a nanostruktúrák körül keletkezett lokális optikai terek szinte azonos fázisban összeadódnak a szomszédos részecskék között [131].

Ezenkívül további, a rács által kiváltott csúcs jelenléte várható [164], ha a rácsállandó meghaladja a kritikus értéket. Ebben az esetben a megfelelő rácsrend sugárzóvá válik, ez befolyásolja az extinkciós spektrum alakját. A kritikus rácsállandót a

$$\Lambda_c = \frac{m\lambda_{SP}}{n_{subs}} \quad (4.28)$$

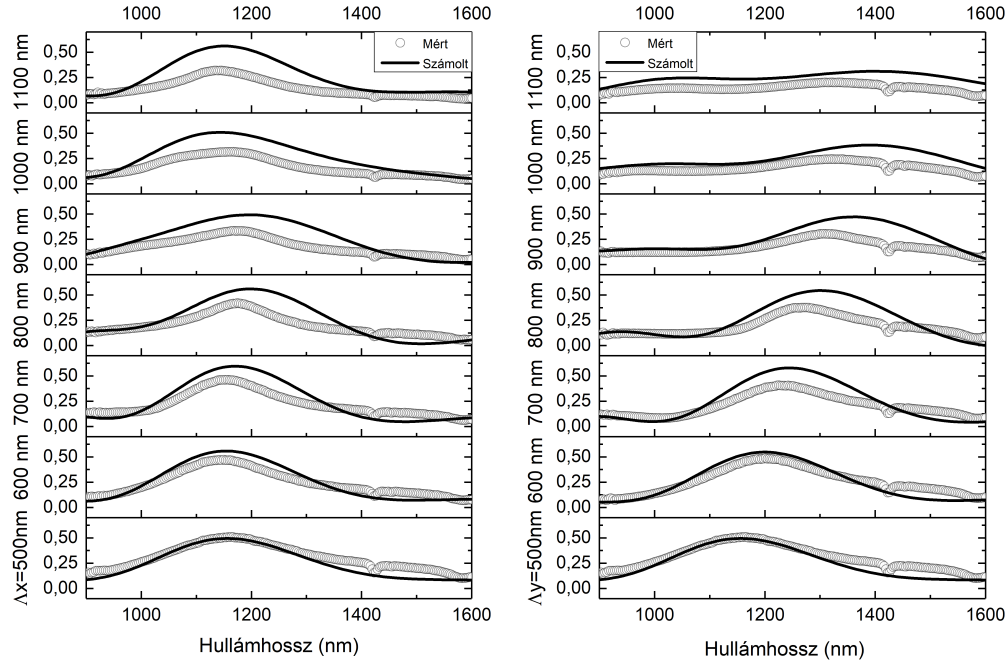
képlet definiálja, ahol  $\lambda_{SP}$  a plazmon hullámhossza,  $n_{subs} = 1,7$  a hordozó törésmutatója a plazmonrezonancia hullámhosszán (mivel a nanorudak az ITO rétegen ülnek, az  $n_{subs}$ -ot  $n_{ITO}$ -nak vesszük 1260 nm-nél), és  $m$  a rácsrend [164]. A mintáim esetén  $\Lambda_c = 740\text{ nm}$ , ha  $m = 1$ , ami azt jelenti, hogy a rács által indukált jel megjelenhet ezen rácsállandó felett. Ezen kollektív hatások vizsgálatára téglalap alakú mátrixokba rendeztem a nanorudakat (mátrixméret:  $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ ), két csoportot alkotva: az első csoportban  $\Lambda_y$  minden mátrixnál azonos  $\Lambda_y = 500\text{ nm}$ , a  $\Lambda_x$  pedig 500 nm-től 1100 nm-ig változik 100 nm lépésközzel, míg a második csoportban a  $\Lambda_x$  értékét 500 nm-en tartjuk, a  $\Lambda_y$  pedig 500 nm és 1100 nm között változik.



4.13. ábra. Különböző rácsállandó értékű reprezentatív mátrixok SEM képei. A nanorudak mérete minden mátrixban azonos. A skála hossza:  $1 \mu\text{m}$  [P2].

Ezek közül néhány nanorészecske mátrix pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készített képét mutatom be a 4.13 ábrán. A mátrixokat alkotó összes nanorúd mérete  $310 \text{ nm} \times 120 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$ . A 4.14 ábrán a különböző  $\Lambda_x$  és  $\Lambda_y$  értékekhez tartozó extinkciós spektrumokat láthatjuk, a csúcsok helyzetét, a maximum értékét és a csúcs szélességét is.

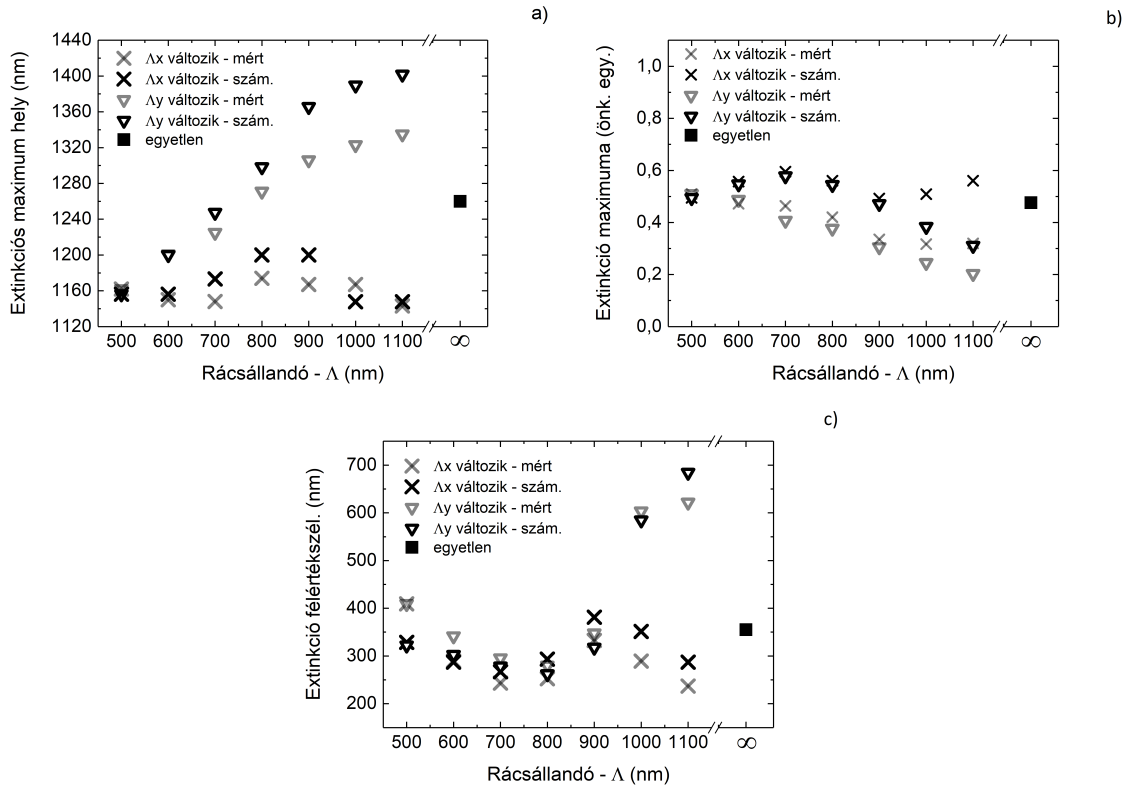
Az extinkció mérés jó hullámhosszfelbontásának ( $< 2 \text{ nm}$ ) és a zajmentes adatoknak köszönhetően ezeket az értékeket a mért extinkciós spektrumok illesztése nélkül tudtam meghatározni. A mért és modellezett spektrumok jó egyezése azt jelzi, hogy a szimulációkkal kellően jól leírhatjuk a nanostruktúra-hálózatok tulajdonságait. A bemutatott tendenciák általában megegyeznek, habár a számított rezonanciapozíciók kissé vöröseltozódtak és nagyobbak a mért értékeknél. Ezek az eltérések a szimulációk és a valós kísérlet közötti különbségekből fakadhatnak. Szimulációimban a rudak sima felületűek és egységes méretűek illetve azonos alakúak. A kísérletekhez készített nanorudakon azonban mindig megjelennek hibák, beleértve a kissé eltérő hosszúságot és szélességet, durva oldalakat és nem egyenletes magasságokat. Ennek eredményeként az extinkció mérés során ezen kissé eltérő nanorudak kiátlagolt viselkedését kapjuk meg. Bár az  $x$  irányú rácsállandónak nincs sok hatása, mint az várható is volt, mégis érdemes megvizsgálni a plazmonikus tulajdonságokat ebben a sorozatban is.



4.14. ábra. a)  $\Lambda_x$  és b)  $\Lambda_y$  különböző értékeihez tartozó mért és számított extinkciós spektrumok [P2].

A változó  $\Lambda_y$  paraméterű mátrixok csoportjában mind az extinkciós csúcs vörösel-tolódása, mind a kritikus rácsállandó  $\Lambda_c = 740\text{ nm}$  érték fölötti kiszélesedése jelentős, lásd 4.15 c) ábra. A  $\Lambda_c$ -nél kisebb  $\Lambda_y$  értékek esetén az extinkciós spektrumok kékel-tolódnak, ami igaz a különböző  $\Lambda_x$  értékek egész csoportjára, ahol  $\Lambda_y = 500\text{ nm}$ . A csúcsok pozícióinak ezen viselkedése összhangban van azon félanalitikus modell előrejelzéseivel [160, 162], amely a dipól csatoláson és a részecskék végtelen mátrixán alapul. A szimulációkból rögzítettem az elektromos térerősség időbeli lefutását  $E(t)$  a forró pontoknál, lásd 4.16 a) és b) ábrán, hogy elemezzem az extinkció kiszélesedésének hatását a plazmontranziensek időbeli alakjára.

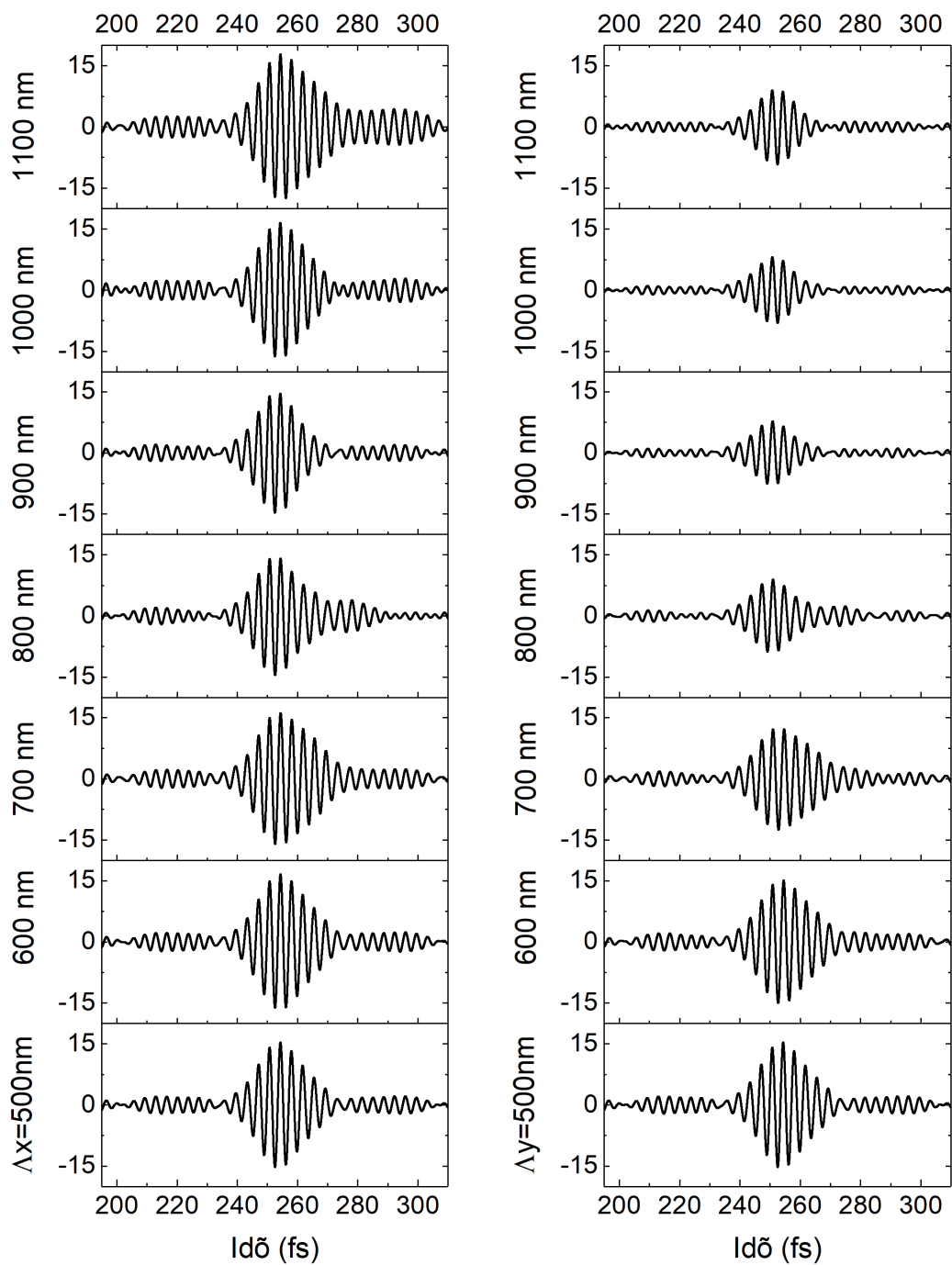
Ezeknek az időtartamoknak az extinkciós félérték-szélesség értékek függvényében való ábrázolása a 4.17 a) ábra szerint azt mutatja, hogy a plazmontranziensek időbeli alakját főként az extinkciós spektrumok szélessége határozza meg. Ez azt is alátámasztja, hogy a kiszélesedett extinkciós spektrummal rendelkező nanorészecske mátrixok elősegíthetik a néhány ciklusú plazmon oszcillációk létrehozását azáltal, hogy kevésbé szűrik a rövid impulzusú lézer szélesebb spektrumát.



4.15. ábra. a) Az extinkciós csúcsok helyzete, b) a maximumok értéke és c) a félérték szélességek értéke. A keresztek a  $\Lambda_x$  sorozatba tartozó adatpontokat jelölik, míg a nyitott háromszögek a  $\Lambda_y$  sorozatot. A négyzet alakú szimbólum a  $\infty$  rácsállandóhoz tartozik azaz az izolált nanorúd tulajdonságait jelöli [P2].

A 4.17 a) ábra bal alsó sarkában lévő szimbólumokhoz tartozó nanorúd mátrixok azonban arra utalnak, hogy rövid plazmonrezgések is elérhetők meglehetősen szűk extinkciós spektrummal. Itt kell megjegyezni, hogy a  $\Lambda_y = 800 \text{ nm}$  és  $900 \text{ nm}$  extinkciós spektrumok esetében a  $900 \text{ nm}$  körüli mellécsúcs megjelenése már segíti a spektrális komponensek átvitelét anélkül, hogy hozzájárulna a fő extinkciós csúcs kiszélesedéséhez. Ezekben a nanorészecske mátrixokban ( $\Lambda_x$  és  $\Lambda_y = 800 \text{ nm}$  és  $900 \text{ nm}$ ) szintén az extinkciós csúcs eltolódása, vagyis a nanorészecske rezonancia elhangelése akadályozza a hosszú életű plazmonrezgéseket.

Az időbeli jelek lehetővé teszik számunkra a térnövekmény meghatározását, amelyek megegyeznek a számított plazmontér maximális amplitúdójával, mivel a szimulációkban a bejövő tér amplitúdója egységnyi. A térnövekmény szempontjából a két sorozat eltérő viselkedést mutat: a különböző  $\Lambda_x$  értékű mátrixok esetében a térnövekmények hasonlóak, míg  $\Lambda_y$  esetében a növekvő rácsállandóval csökkennek.

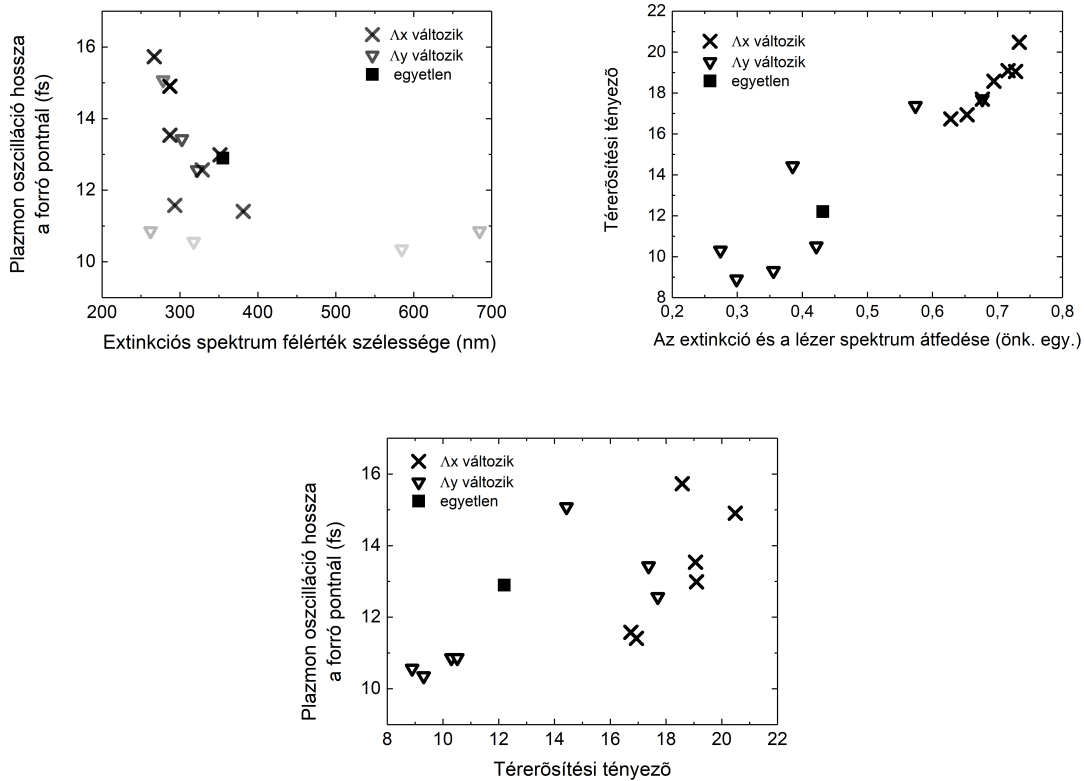


4.16. ábra. A különböző a)  $\Lambda_x$  és b)  $\Lambda_y$  értékekhez tartozó nanorudak forró pontján a plazmontranziensek számított időbeli alakja [P2].

Lásd a tér maximális amplitúdóit a 4.16 a) és b) ábrákon. Összehasonlítva ezeket a megfigyeléseket a 4.15 b) ábrán látható tendenciáival, levonhatjuk azt a következtetést, hogy a hatékony plazmon gerjesztéshez és nagy térhez szükséges, hogy az extinkciós csúcsok a lézer központi hullámhosszának közelében maradjanak. Ezt a kritériumot támasztja alá a 4.17 b) ábra is, ahol a térnövekmény értékeit ábrázoltam a lézerspektrum és az extinkciós spektrum közötti spektrális átfedést jellemző paraméter függvényében. Ennek az átfedési paraméternek a kiszámításához megszoroztam a lézerspektrumot minden extinkciós spektrummal, és integráltam a szorzatukat. A térnövekmény értékek egyértelmű és monoton növekedést mutatnak a spektrális átfedési paraméterrel, hangsúlyozva, hogy a hatékony plazmon keltés érdekében a gerjesztés spektrumának és a nanostruktúrák extinkciójának a lehető legnagyobb mértékben át kell fednie egymást, más szavakkal, a rezonancia kritériumnak teljesülnie kell.

A plazmontranziensek időbeli hossza egyértelmű csökkenő tendenciát mutat a növekvő spektrális átfedési paraméter mellett. Mivel ily módon csökkenthető a plazmonikus extinkciós spektrum által gyakorolt spektrális szűrő hatás az eredetileg szélessávú lézerimpulzuson, így könnyebben hozható létre kevés ciklusú plazmonikus tranziens. Ez azonban nem így történt, mert az igazán rövid plazmonoszillációk széles, de vöröseltolódású extinkcióval rendelkező mátrixokhoz tartoznak. Ennek alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a rövid plazmontranzienseknel fontosabb a lézer spektrális komponenseinek egyenletes átvitele, mint a lézer spektrum csúcsainak és az extinkciós görbe csúcsainak illeszkedése. A tökéletes rezonancia elkerülése azt is megakadályozza, hogy a nanorészecske hosszú élettartamú plazmonrezgéseket tartson fenn.

Ezek az ellentétes követelmények, nevezetesen a gerjesztési spektrum és az extinkciós csúcs átfedése, valamint egyidejűleg széles és szinte állandó extinkciós spektrumra való törekvés teszik kihívássá a nagy térnövekményű, de még mindig kevés ciklusú plazmontranziensek létrehozását. Amikor a plazmontranziensek időtartamát a térnövekmény függvényében ábrázoljuk, a legtöbb vizsgált mátrixnál megfigyelhetjük a plazmonikus térerősítés időtartamának állandó növekedését, mivel az elérhető közeltér erőssége nagyobbá válik 4.17 c) ábra. A figyelemre méltó pontok és a hozzájuk tartozó mátrixok a 4.17 c) ábra jobb alsó sarkában találhatóak. Ezeknek a nanostruktúra-hálózatoknak a térnövekménye sokkal nagyobb, mint az egyes nanorudak esetében kaptak ami a 4.17 c) ábrán is látszik, miközben az időbeli hosszúságuk összehasonlítható. Ezek a pontok azokhoz a nanostruktúra-hálózatokhoz tartoznak,

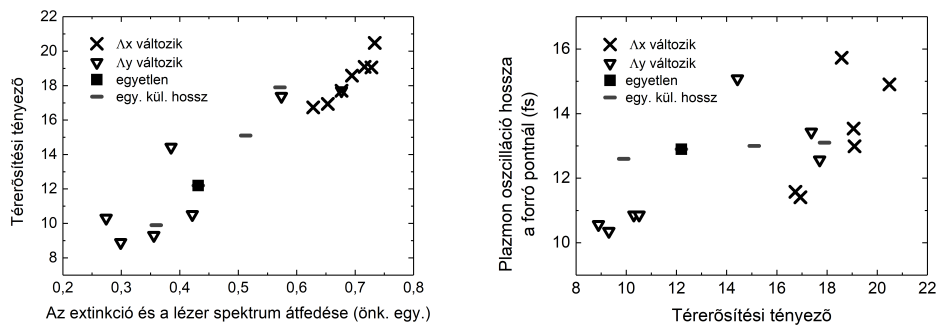


4.17. ábra. A plazmontranziensek tulajdonságai. a) A plazmontranziensek időtartama a 4.16 a) és b) ábrákon ábrázolt (FWHM intenzitás) megfelelő mátrixok extinkciós FWHM értékének függvényében. A szimbólumok szürke árnyalatai a térnövekmény nagyságára utalnak, ami megegyezik az időbeli jel maximális amplitúdójával. b) A térnövekményt ábrázolva a lézerspektrummal való átfedés függvényében. c) A plazmontranziensek időtartama a forró ponton a térnövekmény függvényében. A négyzet szimbólum az egyedi nanorúdhoz tartozó értéket jelöli. [P2].

amelyek kompromisszumot valósítanak meg a nagy mértékben erősített és rövid plazmontranziensek előállításának kritériumai között: ezek kissé tágabb és kissé jobban a vörös felé eltolódott extinkciót mutatnak az egyes nanorészecskékhez képest. Érdekes módon a legkedvezőbb konfigurációk a változó  $\Lambda_x$  csoportjába tartoznak, ahol a plazmonikus tulajdonságok kisebb eltérései várhatók. Mivel a  $\Lambda_y$  paraméter ekkora hatással van a extinkció helyére, a gerjesztési spektrum és a plazmonrezonancia közötti átfedés a  $\Lambda_y$  paraméter növekvő értékeivel jelentősen csökken, annak ellenére, hogy a rács megjelenése miatt az extinkciós sáv jelentősen kiszélesedik. Ez rontja ezen mátrixok térnövekményét, és ezáltal ezeket a konfigurációkat kedvezőtlenebbé

teszi. Különböző  $\Lambda_x$  paraméterű mátrixoknál a változások kisebbek mind a extinkció pozíciójában, mind a kiszélesedésben, de vannak olyan konfigurációk, ahol az átfedés még mindig nagy, de az extinkciós csúcs enyhe elmozdulása már elegendő a rezonancia - és ezért - a hosszú élettartalmú plazmongerjesztés elkerüléséhez.

Megmutattam, hogy ugyanazzal a nanorészecskével és csak a mátrixok rácsállandójának megváltoztatásával a térnövekmény majdnem kétszeresen növelhető az egyes nanorészecskékkal elérhetőhöz képest. Ezekkel a nanorúd tulajdonságokkal az extinkció maximumának helyzete az 1150 és 1320 nm tartományban hangolható (4.18 ábra), amely megegyezik a különböző rácsállandó értékű mátrixok extinkciós pozíciójának intervallumával. Ezenkívül a rácsállandó hangolásával a plazmontranziens időtartama megközelítheti a gerjesztés időbeli hosszát a rács által kiváltott rezonancia megjelenése miatt, ami széles és lapos extinkciót eredményez. Összehasonlítva a térnövekménnyel és a különböző hosszúságú egyes nanorudakon elérhető időbeli hosszal (4.7.1 szakaszban látható), arra lehet következtetni, hogy a rácsállandó hangolása hatékonyabb eszközt jelent a plazmonikus tulajdonságok széles tartományban történő megváltoztatásához, mint az egyes nanorudak geometriai tulajdonságainak változtatása.



4.18. ábra. a) A térnövekmény a lézér spektrum és az extinkciós görbék közötti átfedés függvényében ábrázolva. b) A plazmontranziensek időtartama a forró ponton a térnövekmény függvényében. A vízszintes vonal jelölés a különböző hosszúságú izolált nanorudak értékeit jelöli [P2].

Összefoglalva, megmutattam, hogy a rács által kiváltott hatások hogyan befolyásolják az extinkciós maximum helyzetét, és ami még ennél is fontosabb, az extinkciós spektrumok kiszélesedését azáltal, hogy szisztematikusan megváltoztattam az azonos nanorudakat tartalmazó mátrixok rácsállandóját. Megállapítottam, hogy



ezen a extinkciós változások nem csak az elérhető térnövekményt, hanem a plazmontranziensek időbeli hosszúságát is erősen befolyásolják. Ezek a megfigyelések rávilágítottak a kevés ciklusú, erősített lokális terekkel rendelkező plazmonoszillációk előállításának kritériumaira. Ezen eredmények alapján fontos hangsúlyozni, hogy a nagy lokális tereket és ultrarövid plazmonoszillációkat egyaránt igénylő alkalmazások nanoszerkezeteinek megtervezésekor nem csak az egyes nanostruktúra tulajdonságai által kínált hangolási lehetőségeket érdemes figyelembe venni, hanem a nanostruktúrák mátrixainak rácsállandói által könnyen hangolható kollektív effektusokat is. Szembetűnik, hogy ezen egyedi nanorudak értékei szépen illeszkednek a vizsgált mátrixok trendjéhez, bizonyítva ezzel a térnövekménynek a gerjesztési spektrum és az extinkciós görbék spektrumátfedésétől való függését, amely általános szabály. Méréseim bizonyítják, hogy a rácsállandó hangolása a hatékonyabb eszköz a plazmonikus tulajdonságok széles tartományban történő megváltoztatására.

## 5. fejezet

# Összefoglalás, kitekintés

Hidrogénszerű atomokban történő felharmonikus-keltéssel foglalkoztam, amely kapcsán megmutattam, hogy a Sturm bázis és a Floquet módszer numerikus ötvözése alkalmas a folyamat leírására folytonos gerjesztőtér esetén. Az általam kidolgozott módszer azért hasznos, mert jóval kisebb számítási igény mellett képes meghatározni a keletkező felharmonikus spektrumot. A módszer segítségével továbbá azt is megmutattam, hogy a kezdőállapotok kvantummechanikai koherenciája erősen befolyásolja a HHG spektrumokat. Hidrogén energia sajátállapotokból képzett szuperpozíciókat kezdőállapotként használva megmutattam, hogy az azt alkotó állapotok súlya fontos szerepet játszik a magasrendű felharmonikus sugárzás előállításában. Ráadásul, ha a kezdő szuperpozíciós állapot komponensei dipólus csatoltak, akkor az időfüggő HHG jel érzékeny a kezdő szuperpozíciós állapot alkotóinak a kvantummechanikai fáziskülönbségére is. Ez kísérleti szempontból is fontos lehet, mert az atomi koherencia segítségével szabályozhatjuk a keltett HHG sugárzás tulajdonságait.

A Sturm bázist felhasználva az impulzusszerű gerjesztés vizsgálatával is foglalkoztam. Számításaimat az átmeneti dipólmomentum mátrixelemekre alapozva megmutattam, hogy a módszer alkalmas a felharmonikus spektrum polarizációfüggésének kimutatására. Többek között a felharmonikusok eltűnését is leírja cirkulárisan polarizált gerjesztés esetén, ami a kísérleti eredményeket is tükrözi. Az általam kidolgozott módszer hasznos, mert mélyebb betekintést nyújt abba, hogy a kvantummechanikai interferencia hatások és a kiválasztási szabályok hogyan magyarázzák a folyamat polarizációfüggését. Ez tette lehetővé számomra, hogy rámutassak, hogy lényegében az impulzusmomentum megmaradása a felelős a felharmonikusok hiányáért cirkulárisan polarizált gerjesztő tér esetén.

Plazmonikus nanostrukturákkal kapcsolatos eredményeim hozzájárulnak ahhoz, hogy az ilyen rendszerekben elérhető térnövekményt optimalizáljuk, különösen olyan esetekben, amikor rövid impulzusú, femtoszekundumos gerjesztéssel akarunk létrehozni plazmontranzienseket. Ez a törekvés nem csak az alkalmazások szempontjából fontos, hanem jó-néhány alapkutatási kérdés megválaszolásában is szerepet játszik. Fontos példa erre a plazmongerjesztés során különösen érdekes tulajdonságokat mutató, ún. forró elektronok dinamikájának a vizsgálata. A dolgozatomban taglalt eredmények ez alapján hozzájárultak az ultragyors plazmonikai kutatási terület fejlődéséhez. Mindezek alapján a következő tézispontokban fogalmazom meg új tudományos eredményeimet.

1. Összekapcsoltam a kontinuumot is tartalmazó Sturm bázis és a periodikus gerjesztések leírására alkalmas Floquet-módszer koncepcióját. Numerikus eljárást dolgoztam ki ennek a Sturm-Floquet módszernek az implementálására, amely alkalmas az erős gerjesztő lézertér és hidrogénszerű atomok kölcsönhatásának a leírására. Ezt felhasználva vizsgáltam a magasrendű felharmonikusok keltésének dinamikáját, és a dipólmomentum operátor várható értékét kiszámítva meghatároztam a felharmonikusok spektrumát [P1].
2. Megvizsgáltam, hogy a magasrendű felharmonikus-keltés folyamatát hogyan befolyásolja a kezdő atomi állapot megválasztása. A Sturm-Floquet módszer felhasználásával megmutattam, hogy energia sajátállapotok szuperpozíciójából kiinduló dinamika esetén a spektrumok akkor változnak meg észrevehetően, ha a kezdőállapot és az alapállapot közötti dipólmomentum mátrixelem eltűnik. Ilyenkor a spektrum levágási tartománya az ionizációs energia csökkenése, és az alapállapotba való átmenet tiltottsága miatt eltolódik az alacsonyabb frekvenciák irányába. Egy ilyen energiaállapot és az alapállapot megfelelő súlyú szuperpozíciója esetén a spektrumban kettős plató jelenik meg. Számításaim azt is megmutatták, hogy a szuperpozíciókban résztvevő állapotok relatív fázisa viszont akkor változtatja meg észrevehetően a dinamikát, ha ezek az állapotok dipól-csatoltak [P1].
3. A Sturm-bázissal kapcsolatos eredményeim általánosításaként vizsgáltam a hidrogénatom impulzusszerű gerjesztését. Az átmeneti dipólmomentum mátrixelemek felhasználásával meghatároztam a dinamikai egyenleteket, és numerikus módszert dolgoztam ki ezek megoldására. Ennek segítségével kiszámítottam a

dipólmomentum várható értékének időfejlődését, és Fourier-transzformáció segítségével meghatároztam az atom által kisugárzott magasrendű felharmonikus spektrumokat különböző polarizációjú gerjesztések esetén [P3].

4. Az előző tézispontbeli módszerrel meghatároztam a magasrendű felharmonikus spektrumok polarizációfüggését. Eredményeim a kísérletekkel egybehangzóan azt mutatták, hogy cirkulárisan polarizált gerjesztés esetén a felharmonikusok nem jelennek meg. A jelenség szokásos valós térbeli interpretációjának egy alternatíváját is megfogalmaztam diszkrét (Sturm) bázis esetére, és megmutattam, hogy ebben a képből a kiválasztási szabályok és a cirkuláris polarizáció együttese olyan téridő szimmetriához vezet, amely megakadályozza a felharmonikusok megjelenését [P3].
5. Nanostruktúra-hálózatok mért és szimulációból adódó extinkciós spektrumait, valamint a szimulációk alapján meghatározott térnövekmény-értékeket felhasználva megmutattam, hogy a nanostruktúra-hálózatok térnövekménye annál nagyobb értékű, minél nagyobb az átfedés a gerjesztés spektruma és a nanostruktúrák extinkciós spektruma között. Az átfedést a kétféle spektrum összeszorozásával nyert görbe integráljával jellemeztem, amely paraméter függvényében az elérhető térnövekmény lineáris növekedést mutat. Annak érdekében, hogy ennek az összefüggésnek az általános jellegét bizonyítsam, izolált nanostruktúrák esetén is kiszámoltam a várható térnövekményt, és megállapítottam, hogy az adatpontok a nanostruktúra-hálózatokon megfigyelt trendbe illeszkednek [P2].

## 6. fejezet

# Angol nyelvű összefoglaló

I examined high-harmonic generation in hydrogen-like atoms, and I showed that the combination of the Sturmian basis and the Floquet method in numerical calculations is suitable for describing the process in the case of continuous excitation field. The method I have developed is useful because it can calculate the resulting harmonic spectrum with much less computational requirements. Using the method, I showed that the quantum mechanical coherence of the initial states strongly influences the HHG spectra. Using superpositions formed from hydrogen energy eigenstates as an initial state, I have shown that the weights of the eigenstates play an important role in the high-order harmonic radiation. In addition, if the components of the initial superposition state are dipole coupled, the time-dependent HHG signal is also sensitive to the quantum mechanical phase difference of the components of the initial superposition state. This may also be important from an experimental point of view because atomic coherence can be used to control the properties of the generated HHG radiation.

Using the Sturmian basis, I also investigated short pulse excitation. Based on the transient dipole moment matrix elements, the method is suitable for calculating the polarization dependence of the harmonic spectrum. Among other things, it describes the disappearance of high-order harmonics in the case of circularly polarized excitation, which also reflects the experimental results. The method which I have developed is useful because it provides a deeper insight into how quantum mechanical interference effects and selection rules explain the polarization dependence of the process. This allowed me to point out that essentially the conservation of angular momentum is responsible for the lack of harmonics in a circularly polarized excitation

field.

My results on plasmonic nanostructures help to optimize the field enhancement in such systems, especially when we generate plasmon transients with short-pulse, femtosecond excitation. This endeavor is important not only for applications, but also for answering many fundamental research questions. For example, the behavior of the dynamics of the so-called hot electrons, which show particularly interesting properties during plasmon excitation. Based on this, the results discussed in my dissertation contributed to the development of the ultrafast plasmonics research field. Based on these, I summarize my new scientific results in the following thesis points.

1. In this work, I have combined the concept of Sturmian basis, which contains the continuum states of hydrogen as well and the Floquet-method to handle the periodic excitation of hydrogen atom. For this theory, I have developed a numerical method based on the combined Sturmian-Floquet method to describe interaction of strong laser fields and hydrogen like atoms. My numerical calculations have shown that the method is suitable for predicting HHG spectrum of these hydrogen like atoms.
2. First, I investigated the influence of the initial atomic state to the high-order harmonic generation. By using the Sturmian-Floquet method, I have shown that the charge dynamics started from an initial superposition of states mainly consisting of atomic energy eigenstates produced noticeably change in the spectra, when there is forbidden transition with the 1s ground state. In this case, the position of the cut-off of the spectra shifted towards the lower frequencies, which comes from the reduction of the ionization energy as a result of the forbidden nature of transition to the ground state. We have found that certain weighting in the superposition of eigenstates will result in a double plateau in the energy spectrum. The dynamics calculated based on the expectation value of the dipole moment shows sensitivity to the phases of the individual eigenstates in the superposition, namely 180 degree phase resulted in a completely different time dependent signal.
3. Generalization of my results with the Sturmian basis I investigate the excitation of a hydrogen atom by a short laser pulse. I determine the equations of the dynamic by using of transient dipolemoment matrixelements and I developed a numerical methodology to solve them. I calculated the time evolution of

the expectation value of the dipole moment and I determined the harmonic spectrum emitted by the atom at different polarized excitations using of the Fourier transform.

4. The polarization dependence of the high-order harmonic spectrum can be determined by my method which described in the previous thesis point. My results showed that by the circularly polarized excitation does not appear high-harmonics in the spectra, consistent with the experiments. I have formulated an alternative of the usual spatial interpretation of the phenomenon for the discrete Sturmian basis. In this approach I showed that the selection rules and circular polarization together lead to a temporal and spatial symmetry that eliminate the appearance of the high-order harmonic signal.
5. The measured and calculated extinction spectra of the nanostructure arrays together with the calculated field enhancement I showed that the higher the overlap of the excitation spectra and the extinction spectra of nanostructures, the greater the field enhancement of nanostructure arrays. I characterized the overlap of the two spectras by the integration of the curve obtained by multiplying the two spectra. It shown linear correlation between this function and the available field enhancement. To prove the general nature of its correlation, I have calculated the field enhancement of single nanoparticles and found that the data points fit into a trend observed on nanostructure arrays.

## 7. fejezet

# Köszönetnyilvánítás

Köszönöm az ELI-ALPS projekt (GINOP-2.3.6-15-2015-00001) támogatását, amelyet az Európai Unió támogat és az Európai Regionális Fejlesztési Alap társ-finanszíroz. A kutatási célok megvalósítását részben a VEKOP-2.3.2-16-2017-00015 projekt támogatta. Úgyszintén köszönettel tartozom témavezetőimnek Földi Péternek és Dombi Péternek a doktori munkám irányításáért, a felmerülő problémákban nyújtott szakmai iránymutatásukért, és hogy magánemberként is mindketten mellettem álltak, ezek nélkül ez a disszertáció nem íródhatott volna meg. Köszönöm továbbá munkatársaimnak különösképp Pápa Zsuzsannának és Hack Szabolcsnak a számítógépes modellalkotásban nyújtott segítségükért. Köszönet illeti a Szegedi Tudományegyetem Elméleti Fizika tanszékét, hogy lehetővé tette a szerverhozzáférést és az ottani munkavégzést, és személy szerint megemlítve Czirják Attilát hasznos tanácsaiért. Végül, de nem utolsó sorban köszönettel tartozom a családomnak, azért a támogatásukért, melyben a tanulmányaim alatt is mindig részesítettek.



# Tézispontokhoz kapcsolódó referált publikációk listája

- [P1] J. Kasza, P. Dombi, and P. Földi, Sturmian-Floquet approach to high-order harmonic generation, *J. Opt. Soc. Am. B* 35, pp. A126-A130, 2018.
- [P2] Z. Pápa, J. Kasza, J. Budai, Z. Márton, G. Molnár, and P. Dombi, Tuning plasmonic field enhancement and transients by far-field coupling between nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 117, 081105, 2020.
- [P3] J. Kasza, I. Magashegyi, P. Dombi, and P. Földi, Polarization dependence of atomic high-order harmonic generation: Description using a discrete basis, *Phys. Rev. A* 105, 033105, 2022.

## Egyéb publikációk és poszterek

- [K1] L. L. Kiss, J. Kasza, S. Borza, New CCD Observations of UU Sagittae and V477 Lyrae, IBVS, Number 4962
- [K2] J. Kasza, P. Dombi and P. Földi, High-order harmonic generation in hydrogen-like atoms: Floquet approach ICOMP 2017.
- [K3] J. Kasza, P. Dombi and P. Földi, High-order harmonic generation in hydrogen-like atoms: Floquet approach ICEL 2017.
- [K4] J. Kasza, P. Dombi and P. Földi, Az atomi magasfelharmonikus-keltés polarizációfüggése diszkrét bázis esetén IX. Kvantumelektronikai Szimpózium 2021.
- [K5] Z. Pápa, P. Sándor, B. Lovász, J. Budai, J. Kasza, Z. Márton, P. Jójárt, I. Seres, Z. Bengery, C. Németh, P. Dombi and P. Rácz, Control of plasmonic field enhancement by mode-mixing, Appl. Phys. Lett. 120, 053103 2022.

# Irodalomjegyzék

- [1] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. K. Rahman, „Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms,” *Physical Review Letters* **42**(17), p. 1127, 1979.
- [2] G. Farkas and C. Tóth, „Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced multiple-harmonic conversion processes in rare gases,” *Physics Letters A* **168**(5), pp. 447 – 450, 1992.
- [3] P. Agostini and L. F. DiMauro, „The physics of attosecond light pulses,” *Reports on Progress in Physics* **67**(6), p. 813, 2004.
- [4] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes, „Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases,” *J. Opt. Soc. Am. B* **4**(4), pp. 595–601, 1987.
- [5] M. Ferray, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus, „Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **21**(3), p. L31, 1988.
- [6] U. Teubner and P. Gibbon, „High-order harmonics from laser-irradiated plasma surfaces,” *Rev. Mod. Phys.* **81**, pp. 445–479, 2009.
- [7] G. D. Tsakiris, K. Eidmann, J. Meyer-ter-Vehn, and F. Krausz, „Route to intense single attosecond pulses,” *New Journal of Physics* **8**(1), p. 19, 2006.
- [8] S. Kahaly, S. Monchocé, H. Vincenti, T. Dzelzainis, B. Dromey, M. Zepf, P. Martin, and F. Quéré, „Direct observation of density-gradient effects in harmonic generation from plasma mirrors,” *Phys. Rev. Lett.* **110**, p. 175001, 2013.

- [9] T. Baeva, S. Gordienko, and A. Pukhov, „Theory of high-order harmonic generation in relativistic laser interaction with overdense plasma,” *Phys. Rev. E* **74**, p. 046404, 2006.
- [10] S. Ghimire, A. D. DiChiara, E. Sistrunk, P. Agostini, L. F. DiMauro, and D. A. Reis, „Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal,” *Nature Physics* **7**, pp. 138–141, 2011.
- [11] M. F. Ciappina, J. A. Pérez-Hernández, T. Shaaran, M. Lewenstein, M. Krüger, and P. Hommelhoff, „High-order-harmonic generation driven by metal nanotip photoemission: Theory and simulations,” *Phys. Rev. A* **89**, p. 013409, 2014.
- [12] F. Krausz and M. Ivanov, „Attosecond physics,” *Rev. Mod. Phys.* **81**, pp. 163–234, 2009.
- [13] M. Kohler, T. Pfeifer, K. Hatsagortsyan, and C. Keitel, „Frontiers of atomic high-harmonic generation,” in *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, P. Berman, E. Arimondo, and C. Lin, eds., *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics* **61**, pp. 159–208, Academic Press, 2012.
- [14] G. A. Reider, „XUV attosecond pulses: generation and measurement,” *Journal of Physics D: Applied Physics* **37**, pp. R37–R48, feb 2004.
- [15] H. Atwater, „The promise of plasmonics.,” *Scientific American* **296**, pp. 56–63, 2007.
- [16] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, „Plasmonics for extreme light concentration and manipulation,” *Nature Materials* **9**(3), pp. 193–204, 2010.
- [17] H. Hertz, „Ueber sehr schnelle elektrische schwingungen,” *Ann. Phys.* **267**(7), pp. 421–448, 1887.
- [18] A. Einstein *Annalen der Physik* **322**, p. 891, 1905.
- [19] H. G. Muller, H. B. van Linden van den Heuvell, P. Agostini, G. Petite, A. Antonetti, M. Franco, and A. Migus, „Multiphoton ionization of xenon with 100-fs laser pulses,” *Phys. Rev. Lett.* **60**, pp. 565–568, Feb 1988.

- [20] S. L. Chin and P. Lambropoulos, *Multiphoton Ionization of Atoms*, Academic Press, 1984.
- [21] T. Brabec and H. Kapteyn, *Strong field laser physics*, vol. 1, Springer, 2008.
- [22] L. V. Keldysh, „Ionization in the field of a strong electromagnetic wave,” *Sov. Phys. JETP* **20**, p. 1307, 1965.
- [23] A. L’Huillier, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, „Theoretical aspects of intense field harmonic generation,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **24**(15), p. 3315, 1991.
- [24] P. B. Corkum, „Plasma perspective on strong field multiphoton ionization,” *Phys. Rev. Lett.* **71**, pp. 1994–1997, Sept. 1993.
- [25] J. L. Krause, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, „Calculation of photoemission from atoms subject to intense laser fields,” *Phys. Rev. A* **45**, pp. 4998–5010, 1992.
- [26] K. Schafer, B. Yang, L. DiMauro, and K. Kulander, „Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff,” *Physical review letters* **70**(11), p. 1599, 1993.
- [27] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L’Huillier, and P. B. Corkum, „Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields,” *Phys. Rev. A* **49**, pp. 2117–2132, 1994.
- [28] K. Ishikawa, *Advances in Solid-State Lasers: Development and Applications*, ch. 19, pp. 439,469. INTECH, Croatia, 2010.
- [29] K. Burnett, V. C. Reed, J. Cooper, and P. L. Knight, „Calculation of the background emitted during high-harmonic generation,” *Phys. Rev. A* **45**, pp. 3347–3349, 1992.
- [30] M. Lewenstein, P. Salières, and A. L’Huillier, „Phase of the atomic polarization in high-order harmonic generation,” *Phys. Rev. A* **52**, pp. 4747–4754, 1995.
- [31] P. Salières, B. Carré, L. Le Déroff, F. Grasbon, G. Paulus, H. Walther, R. Koppold, W. Becker, D. Milošević, A. Sanpera, *et al.*, „Feynman’s path-integral

- approach for intense-laser-atom interactions,” *Science* **292**(5518), pp. 902–905, 2001.
- [32] G. B. Arfken and H. J. Weber, „Mathematical methods for physicists, 4th ed.,” *American Journal of Physics* **67**(2), pp. 165–169, 1999.
- [33] C. Lin, C. Jin, A. Le, and H. Wei, *Attosecond and Strong-Field Physics: Principles and Applications*, Cambridge University Press, 2018.
- [34] L. Plaja and J. A. Pérez-Hernández, „A quantitative s-matrix approach to high-order harmonic generation from multiphoton to tunneling regimes.,” *Opt. Express* **15**(7), pp. 3629–3634, 2007.
- [35] E. P. Alatorre, *Electron dynamics in complex time and complex space*. PhD thesis, Imperial College London, 2016.
- [36] D. B. Milošević, S. Hu, and W. Becker, „Quantum-mechanical model for ultrahigh-order harmonic generation in the moderately relativistic regime,” *Phys. Rev. A* **63**, p. 011403, 2000.
- [37] D. B. Milošević, S. Hu, and W. Becker, „Relativistic ultrahigh-order harmonic generation,” *Laser physics* **12**(2), pp. 389–397, 2002.
- [38] K. C. Kulander, K. J. Schafer, and J. L. Krause, *Time-dependent studies of multiphoton processes*, Academic Press Inc, United States, 1992.
- [39] S. E. Koonin, K. T. R. Davies, V. Maruhn-Rezwani, H. Feldmeier, S. J. Krieger, and J. W. Negele, „Time-dependent hartree-fock calculations for  $^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$  and  $^{40}\text{Ca} + ^{40}\text{Ca}$  reactions,” *Phys. Rev. C* **15**, pp. 1359–1374, 1977.
- [40] X.-M. Tong and S.-I. Chu, „Theoretical study of multiple high-order harmonic generation by intense ultrashort pulsed laser fields: A new generalized pseudospectral time-dependent method,” *Chemical Physics* **217**(2), pp. 119–130, 1997.
- [41] M. F. Ciappina, S. S. Aćimović, T. Shaaran, J. Biegert, R. Quidant, and M. Lewenstein, „Enhancement of high harmonic generation by confining electron motion in plasmonic nanostructures,” *Opt. Express* **20**(24), pp. 26261–26274, 2012.

- [42] S. Borbély, G. Z. Kiss, and L. Nagy, „The excitation and ionization of the hydrogen atom in strong laser fields,” *Central European Journal of Physics* **8**(2), pp. 249–257, 2010.
- [43] H. G. Muller and F. C. Kooiman, „Bunching and focusing of tunneling wave packets in enhancement of high-order above-threshold ionization,” *Phys. Rev. Lett.* **81**, pp. 1207–1210, 1998.
- [44] X. Chu and G. C. Groenenboom, „Time-dependent density-functional-theory calculation of high-order-harmonic generation of  $h^2$ ,” *Physical Review A* **85**(5), p. 053402, 2012.
- [45] G. Floquet, „Sur les équations différentielles linéaires a coefficients périodiques,” *Ann. École Norm. Sup.* **12**, pp. 46–88, 1883.
- [46] J. H. Shirley, „Solution of the schrödinger equation with a hamiltonian periodic in time,” *Phys. Rev.* **138**, pp. B979–B987, 1965.
- [47] S. Varró and F. Ehlötzky, „Phase-dependent on- and off-shell effects in reflection of electrons from an impenetrable potential wall in a bichromatic laser field,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **28**(13), pp. 2729–2744, 1995.
- [48] S.-I. Chu, „Recent developments in semiclassical floquet theories for intense-field multiphoton processes,” *Advances in Atomic and Molecular Physics* **21**, pp. 197–253, Academic Press, 1985.
- [49] J. Z. Kamiński and F. Ehlötzky, „Phase control of scattering resonances in intense bichromatic laser fields,” *Phys. Rev. A* **50**, pp. 4404–4407, 1994.
- [50] A. Eckardt and E. Anisimovas, „High-frequency approximation for periodically driven quantum systems from a floquet-space perspective,” *New Journal of Physics* **17**(9), p. 093039, 2015.
- [51] H. Sambe, „Steady states and quasienergies of a quantum-mechanical system in an oscillating field,” *Phys. Rev. A* **7**, pp. 2203–2213, 1973.
- [52] L. Z. Szabó, *Quantum mechanical scattering by time-periodic potentials*. PhD thesis, University of Szeged, 2018.

- [53] R. M. Potvliege and R. Shakeshaft, „Multiphoton processes in an intense laser field: Harmonic generation and total ionization rates for atomic hydrogen,” *Phys. Rev. A* **40**, pp. 3061–3079, 1989.
- [54] F. H. M. Faisal and J. Z. Kamiński, „Floquet-bloch theory of high-harmonic generation in periodic structures,” *Phys. Rev. A* **56**, pp. 748–762, 1997.
- [55] V. Szaszók-Bogár, F. M. Peeters, and P. Földi, „Oscillating spin-orbit interaction in two-dimensional superlattices: Sharp transmission resonances and time-dependent spin-polarized currents,” *Phys. Rev. B* **91**, p. 235311, 2015.
- [56] O. Goscinski, „Preliminary research report no. 217, quantum chemistry group, uppsala university, (1968).”.
- [57] O. Goscinski *Advances in Quantum Chemistry* **41**, pp. 57–85, 2002.
- [58] C. Joachain, N. Kylstra, and R. Potvliege, *Atoms in Intense Laser Fields*, Cambridge University Press, 2012.
- [59] J. Avery and J. Avery, *Generalized Sturmians and Atomic Spectra*, World Scientific, 2006.
- [60] J. Avery and J. Avery, *Solving the Schrödinger Equation: Has Everything Been Tried?*, ch. 6. The generalized Sturmian method, pp. 111–140. Imperial College Press, 2011.
- [61] J. Zenneck, „Breeding of even electromagnetic waves along an even conducting surface and its relation to radiotelegraphy,” *Ann. D. Phys* **23**, pp. 846–866, 1907.
- [62] G. Mie, „Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen,” *Annalen der physik* **330**(3), pp. 377–445, 1908.
- [63] A. Sommerfeld, *Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie*, Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften, 1909.
- [64] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, „Surface plasmon resonance sensors,” *Sensors and actuators B: Chemical* **54**(1-2), pp. 3–15, 1999.
- [65] J. Homola, „Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species,” *Chemical reviews* **108**(2), pp. 462–493, 2008.



- [66] E. Hutter and J. H. Fendler, „Exploitation of localized surface plasmon resonance,” *Advanced materials* **16**(19), pp. 1685–1706, 2004.
- [67] S. E. Irvine, *Laser-Field Femtosecond Electron Pulse Generation using Surface Plasmons*. PhD thesis, University of Alberta,, 2007.
- [68] I. Pockrand, „Surface plasma oscillations at silver surfaces with thin transparent and absorbing coatings,” *Surface Science* **72**(3), pp. 577–588, 1978.
- [69] E. Fontana, „Analysis of optical surfaces by means of surface plasmon spectroscopy,” *IEEE transactions on instrumentation and measurement* **45**(2), pp. 399–405, 1996.
- [70] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, „Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays,” *nature* **391**(6668), pp. 667–669, 1998.
- [71] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, and A. A. Requicha, „Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides,” *Nature materials* **2**(4), pp. 229–232, 2003.
- [72] B. Lamprecht, J. R. Krenn, G. Schider, H. Ditlbacher, M. Salerno, N. Félidj, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and J. Weeber, „Surface plasmon propagation in microscale metal stripes,” *Applied physics letters* **79**(1), pp. 51–53, 2001.
- [73] P. Berini, „Long-range surface plasmon polaritons,” *Adv. Opt. Photon.* **1**, pp. 484–588, Nov 2009.
- [74] J. R. Krenn, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, G. Schider, M. Salerno, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, „Non-diffraction-limited light transport by gold nanowires,” *EPL (Europhysics Letters)* **60**(5), p. 663, 2002.
- [75] I. I. Smolyaninov, J. Elliott, A. V. Zayats, and C. C. Davis, „Far-field optical microscopy with a nanometer-scale resolution based on the in-plane image magnification by surface plasmon polaritons,” *Physical review letters* **94**(5), p. 057401, 2005.

- [76] B. Lambrecht, A. Leitner, and F. Aussenegg, „Femtosecond decay-time measurement of electron-plasma oscillation in nanolithographically designed silver particles,” *Applied Physics B* **64**(2), pp. 269–272, 1997.
- [77] J.-H. Klein-Wiele, P. Simon, and H.-G. Rubahn, „Size-dependent plasmon lifetimes and electron-phonon coupling time constants for surface bound na clusters,” *Physical review letters* **80**(1), p. 45, 1998.
- [78] L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer, „Plasmon-enhanced multi-ionization of small metal clusters in strong femtosecond laser fields,” *Physical review letters* **82**(19), p. 3783, 1999.
- [79] J. Lehmann, M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, and G. Gerber, „Surface plasmon dynamics in silver nanoparticles studied by femtosecond time-resolved photoemission,” *Physical Review Letters* **85**(14), p. 2921, 2000.
- [80] F. Megi, M. Belkacem, M. Bouchene, E. Suraud, and G. Zwicknagel, „On the importance of damping phenomena in clusters irradiated by intense laser fields,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **36**(2), p. 273, 2003.
- [81] J. Vogelsang, J. Robin, B. J. Nagy, P. Dombi, D. Rosenkranz, M. Schiek, P. Groß, and C. Lienau, „Ultrafast electron emission from a sharp metal nanopaper driven by adiabatic nanofocusing of surface plasmons,” *Nano Letters* **15**(7), pp. 4685–4691, 2015.
- [82] S. E. Irvine, A. Dechant, and A. Y. Elezzabi, „Generation of 0.4-keV femtosecond electron pulses using impulsively excited surface plasmons,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, p. 184801, 2004.
- [83] H. Raether, „Surface plasmons on smooth surfaces,” in *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, pp. 4–39, Springer, 1988.
- [84] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [85] M. Born, E. Wolf, and A. Bhatia, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Cambridge university press, 1999.

- [86] J. Pitarke, V. Silkin, E. Chulkov, and P. Echenique, „Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons,” *Reports on progress in physics* **70**(1), p. 1, 2006.
- [87] I. Márton, *Ultrarövid lézerimpulzusok által keltett plazmonikus fotoemisszió és elektrongyorsítás vizsgálata*. PhD thesis, Pécsi Tudományegyetem, Fizika Doktori Iskola, 2017.
- [88] J. Nádor, B. Kalas, A. Saftics, E. Agocs, P. Kozma, L. Körösi, I. Székács, M. Fried, R. Horváth, and P. Petrik, „Plasmon-enhanced two-channel in situ kretschmann ellipsometry of protein adsorption, cellular adhesion and polyelectrolyte deposition on titania nanostructures,” *Optics express* **24**(5), pp. 4812–4823, 2016.
- [89] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley & Sons, 2008.
- [90] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley, 1998.
- [91] C. F. Bohren and D. R. Huffman, „Absorption and scattering of light by small particles,” 1983.
- [92] U. Kreibig and M. Vollmer, „Theoretical considerations,” in *Optical properties of metal clusters*, pp. 13–201, Springer, 1995.
- [93] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, and F. J. G. De Abajo, „Modelling the optical response of gold nanoparticles,” *Chemical Society Reviews* **37**(9), pp. 1792–1805, 2008.
- [94] G. Beer, I. Smith, and C. Duenser, *The boundary element method with programming: for engineers and scientists*, Springer Science & Business Media, 2008.
- [95] A. Taflove and S. C. Hagness, „Computational electromagnetics: the finite-difference time-domain method,” *Artech House* **3**, 2000.
- [96] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, and P. Nordlander, „Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures,” *Chemical reviews* **111**(6), pp. 3913–3961, 2011.

- [97] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, „Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing,” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, pp. 267–297, 2007.
- [98] A. Campion and P. Kambhampati, „Surface-enhanced raman scattering,” *Chemical society reviews* **27**(4), pp. 241–250, 1998.
- [99] J. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. Shah, J. Zhao, and R. Van Duyne, „Nature mater. 7, 442–453 (2008),” **470**.
- [100] D. Koller, A. Hohenau, H. Ditlbacher, N. Galler, F. Reil, F. Aussenegg, A. Leitner, E. List, and J. Krenn, „Organic plasmon-emitting diode,” *Nature Photonics* **2**(11), pp. 684–687, 2008.
- [101] A. L. Falk, F. H. L. Koppens, C. L. Yu, K. Kang, and N. Snapp *Nat. Phys* **5**, pp. 475–479, 2009.
- [102] V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici, and H. A. Atwater, „Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells,” *Nano letters* **8**(12), pp. 4391–4397, 2008.
- [103] S. Tsujino, P. Beaud, E. Kirk, T. Vogel, H. Sehr, J. Gobrecht, and A. Wruhlich, „Ultrafast electron emission from metallic nanotip arrays induced by near infrared femtosecond laser pulses,” *Applied Physics Letters* **92**(19), p. 193501, 2008.
- [104] R. Li, H. To, G. Andonian, J. Feng, A. Polyakov, C. Scoby, K. Thompson, W. Wan, H. Padmore, and P. Musumeci, „Surface-plasmon resonance-enhanced multiphoton emission of high-brightness electron beams from a nanostructured copper cathode,” *Physical review letters* **110**(7), p. 074801, 2013.
- [105] R. G. Hobbs, Y. Yang, A. Fallahi, P. D. Keathley, E. De Leo, F. X. Kärtner, W. S. Graves, and K. K. Berggren, „High-yield, ultrafast, surface plasmon-enhanced, au nanorod optical field electron emitter arrays,” *ACS nano* **8**(11), pp. 11474–11482, 2014.
- [106] M. I. Stockman, „Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future,” *Optics express* **19**(22), pp. 22029–22106, 2011.

- [107] Y. Fang, N.-H. Seong, and D. D. Dlott, „Measurement of the distribution of site enhancements in surface-enhanced raman scattering,” *Science* **321**(5887), pp. 388–392, 2008.
- [108] M. Rycenga, X. Xia, C. H. Moran, F. Zhou, D. Qin, Z.-Y. Li, and Y. Xia, „Generation of hot spots with silver nanocubes for single-molecule detection by surface-enhanced raman scattering,” *Angewandte Chemie International Edition* **50**(24), pp. 5473–5477, 2011.
- [109] P. Schuck, D. Fromm, A. Sundaramurthy, G. Kino, and W. Moerner, „Improving the mismatch between light and nanoscale objects with gold bowtie nanoantennas,” *Physical review letters* **94**(1), p. 017402, 2005.
- [110] A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, N. R. Conley, D. P. Fromm, G. S. Kino, and W. Moerner, „Toward nanometer-scale optical photolithography: utilizing the near-field of bowtie optical nanoantennas,” *Nano letters* **6**(3), pp. 355–360, 2006.
- [111] C. Deeb, R. Bachelot, J. Plain, A.-L. Baudrion, S. Jradi, A. Bouhelier, O. Sopera, P. K. Jain, L. Huang, C. Ecoffet, *et al.*, „Quantitative analysis of localized surface plasmons based on molecular probing,” *Acs Nano* **4**(8), pp. 4579–4586, 2010.
- [112] T. Geldhauser, A. Kolloch, N. Murazawa, K. Ueno, J. Boneberg, P. Leiderer, E. Scheer, and H. Misawa, „Quantitative measurement of the near-field enhancement of nanostructures by two-photon polymerization,” *Langmuir* **28**(24), pp. 9041–9046, 2012.
- [113] R. Harrison and A. Ben-Yakar, „Role of near-field enhancement in plasmonic laser nanoablation using gold nanorods on a silicon substrate,” *Optics express* **18**(21), pp. 22556–22571, 2010.
- [114] T. Tsang, T. Srinivasan-Rao, and J. Fischer, „Surface-plasmon field-enhanced multiphoton photoelectric emission from metal films,” *Physical Review B* **43**(11), p. 8870, 1991.
- [115] J. Zawadzka, D. A. Jaroszynski, J. J. Carey, and K. Wynne, „Evanescent-wave acceleration of ultrashort electron pulses,” *Applied Physics Letters* **79**(14), pp. 2130–2132, 2001.

- [116] J. Kupersztych, P. Monchicourt, and M. Raynaud, „Ponderomotive acceleration of photoelectrons in surface-plasmon-assisted multiphoton photoelectric emission,” *Physical review letters* **86**(22), p. 5180, 2001.
- [117] P. Dombi, A. Hörl, P. Rácz, I. Márton, A. Trügler, J. R. Krenn, and U. Hohenester, „Ultrafast strong-field photoemission from plasmonic nanoparticles,” *Nano letters* **13**(2), pp. 674–678, 2013.
- [118] A. Grubisic, E. Ringe, C. M. Cobley, Y. Xia, L. D. Marks, R. P. Van Duyne, and D. J. Nesbitt, „Plasmonic near-electric field enhancement effects in ultrafast photoelectron emission: correlated spatial and laser polarization microscopy studies of individual ag nanocubes,” *Nano letters* **12**(9), pp. 4823–4829, 2012.
- [119] G. Paulus, W. Nicklich, H. Xu, P. Lambropoulos, and H. Walther, „Plateau in above threshold ionization spectra,” *Physical review letters* **72**(18), p. 2851, 1994.
- [120] M. Busuladžić, A. Gazibegović-Busuladžić, and D. Milošević, „High-order above-threshold ionization in a laser field: Influence of the ionization potential on the high-energy cutoff,” *Laser physics* **16**(2), pp. 289–293, 2006.
- [121] S. Thomas, M. Krüger, M. Förster, M. Schenk, and P. Hommelhoff, „Probing of optical near-fields by electron rescattering on the 1 nm scale,” *Nano letters* **13**(10), pp. 4790–4794, 2013.
- [122] G. Herink, D. R. Solli, M. Gulde, and C. Ropers, „Field-driven photoemission from nanostructures quenches the quiver motion,” *Nature* **483**(7388), pp. 190–193, 2012.
- [123] V. V. Strelkov, „Theory of high-order harmonic generation and attosecond pulse emission by a low-frequency elliptically polarized laser field,” *Phys. Rev. A* **74**, p. 013405, 2006.
- [124] V. V. Strelkov, M. A. Khokhlova, A. A. Gonoskov, I. A. Gonoskov, and M. Y. Ryabikin, „High-order harmonic generation by atoms in an elliptically polarized laser field: Harmonic polarization properties and laser threshold ellipticity,” *Phys. Rev. A* **86**, p. 013404, 2012.

- [125] B. Bódi, M. Aladi, P. Rácz, I. B. Földes, and P. Dombi, „High harmonic generation on noble gas clusters,” *Opt. Express* **27**, pp. 26721–26727, Sep 2019.
- [126] J. R. V. de Aldana N. J. Kylstra L. Roso P. L. Knight A. Patel and R. A. Worthington, „Atoms interacting with intense, high-frequency laser pulses: Effect of the magnetic-field component on atomic stabilization,” *Phys Rev. A* **64**, p. 013411, 2001.
- [127] A. S. Emelina, M. Y. Emelin, and M. Y. Ryabikin, „On the possibility of the generation of high harmonics with photon energies greater than 10 keV upon interaction of intense mid-ir radiation with neutral gases,” *Quantum Electronics* **44**, p. 470, 2014.
- [128] P. Rácz, Z. Pápa, I. Márton, J. Budai, P. Wróbel, T. Stefaniuk, C. Prietl, J. R. Krenn, and P. Dombi, „Measurement of nanoplasmonic field enhancement with ultrafast photoemission,” *Nano Lett.* **17**(2), pp. 1181–1186, 2017.
- [129] W. Haynes, „Handbook of chemistry and physics, CRC,” *Taylor and Francis Group: Boca Raton, FL* **2016**, pp. 3–82, 2015.
- [130] A. Trügler, J.-C. Tinguely, J. R. Krenn, A. Hohenau, and U. Hohenester, „Influence of surface roughness on the optical properties of plasmonic nanoparticles,” *Physical Review B* **83**(8), p. 081412, 2011.
- [131] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, „Metal nanoparticle gratings: Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance,” *Phys. Rev. Lett.* **84**, pp. 4721–4724, 2000.
- [132] A. L’Huillier and P. Balcou, „High-order harmonic generation in rare gases with a 1-ps 1053-nm laser,” *Phys. Rev. Lett.* **70**, pp. 774–777, 1993.
- [133] C.-G. Wahlström, J. Larsson, A. Persson, T. Starczewski, S. Svanberg, P. Salières, P. Balcou, and A. L’Huillier, „High-order harmonic generation in rare gases with an intense short-pulse laser,” *Phys. Rev. A* **48**, pp. 4709–4720, 1993.
- [134] S. Ghimire, A. D. DiChiara, E. Sistrunk, P. Agostini, L. F. DiMauro, and D. A. Reis, „Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal,” *Nat. Physics* **7**(2), pp. 138–141, 2011.

- [135] S. Majorosi and A. Czirják, „Fourth order real space solver for the time-dependent schrodinger equation with singular coulomb potential,” *Comput. Phys. Commun.* **208**, pp. 9–28, 2016.
- [136] V. Ayadi, M. G. Benedict, P. Dombi, and P. Földi, „Atomic coherence effects in few-cycle pulse induced ionization,” *Eur. Phys. J. D (2016)* **70**: 266. , 2016.
- [137] V. Averbukh, „High-order harmonic generation by excited helium: The atomic polarization effect,” *Phys. Rev. A* **69**, p. 043406, 2004.
- [138] J. B. Watson, A. Sanpera, X. Chen, and K. Burnett, „Harmonic generation from a coherent superposition of states,” *Phys. Rev. A* **53**, pp. R1962–R1965, 1996.
- [139] J. Levesque, Y. Mairesse, N. Dudovich, H. Pépin, J.-C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, „Polarization state of high-order harmonic emission from aligned molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **99**, p. 243001, 2007.
- [140] X. Zhou, R. Lock, N. Wagner, W. Li, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, „Elliptically polarized high-order harmonic emission from molecules in linearly polarized laser fields,” *Phys. Rev. Lett.* **102**, p. 073902, 2009.
- [141] O. Kfir, P. Grychtol, E. Turgut, R. Knut, D. Zusin, D. Popmintchev, T. Popmintchev, H. Nembach, J. M. Shaw, A. Fleischer, H. Kapteyn, M. Murnane, and O. Cohen, „Generation of bright phase-matched circularly-polarized extreme ultraviolet high harmonics,” *Nature Photonics* **9**, pp. 99–105, 2015.
- [142] T. Fan, P. Grychtol, R. Knut, C. Hernández-García, D. D. Hickstein, D. Zusin, C. Gentry, F. J. Dollar, C. A. Mancuso, C. W. Hogle, O. Kfir, D. Legut, K. Carva, J. L. Ellis, K. M. Dorney, C. Chen, O. G. Shpyrko, E. E. Fullerton, O. Cohen, P. M. Oppeneer, D. B. Milošević, A. Becker, A. A. Jaroń-Becker, T. Popmintchev, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, „Bright circularly polarized soft x-ray high harmonics for x-ray magnetic circular dichroism,” *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112**(46), pp. 14206–14211, 2015.
- [143] C. Zhai, R. Shao, P. Lan, B. Wang, Y. Zhang, H. Yuan, S. M. Njoroge, L. He, and P. Lu, „Ellipticity control of high-order harmonic generation with nearly orthogonal two-color laser fields,” *Phys. Rev. A* **101**, p. 053407, 2020.



- [144] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum, „Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields,” *Phys. Rev. A* **49**, pp. 2117–2132, 1994.
- [145] N. Hay, R. de Nalda, T. Halfmann, K. J. Mendham, M. B. Mason, M. Castillejo, and J. P. Marangos, „High-order harmonic generation from organic molecules in ultra-short pulses,” *European Physical Journal D* **14**(2), pp. 231–240, 2001.
- [146] A. Flettner, J. König, M. B. Mason, T. Pfeifer, U. Weichmann, and G. Gerber, „Atomic and molecular high-harmonic generation: A comparison of ellipticity dependence based on the three-step model,” *J. Mod. Opt.* **50**(3-4), pp. 529–537, 2003.
- [147] V. V. Strelkov, M. A. Khokhlova, A. A. Gonoskov, I. A. Gonoskov, and M. Y. Ryabikin, „High-order harmonic generation by atoms in an elliptically polarized laser field: Harmonic polarization properties and laser threshold ellipticity,” *Phys. Rev. A* **86**, p. 013404, 2012.
- [148] H. Ruf, C. Handschin, R. Cireasa, N. Thiré, A. Ferré, S. Petit, D. Descamps, E. Mével, E. Constant, V. Blanchet, B. Fabre, and Y. Mairesse, „Inhomogeneous high harmonic generation in krypton clusters,” *Phys. Rev. Lett.* **110**, p. 083902, 2013.
- [149] E. W. Larsen, S. Carlström, E. Lorek, C. M. Heyl, D. Paleček, K. J. Schafer, A. L'Huillier, D. Zigmantas, and J. Mauritsson, „Sub-cycle ionization dynamics revealed by trajectory resolved, elliptically-driven high-order harmonic generation,” *Scientific Reports* **6**(1), p. 39006, 2016.
- [150] P. M. Abanador, F. Mauger, K. Lopata, M. B. Gaarde, and K. J. Schafer, „Semiclassical modeling of high-order harmonic generation driven by an elliptically polarized laser field: the role of recolliding periodic orbits,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **50**(3), p. 035601, 2017.
- [151] P. Meystre and M. Sargent, *Elements of Quantum Optics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2 ed., 1991.
- [152] N. Tsatrafyllis, I. K. Kominis, I. A. Gonoskov, and P. Tzallas, „High-order harmonics measured by the photon statistics of the infrared driving-field exiting the atomic medium,” *Nat. Comm.* **8**, 2017.

- [153] N. Tsatrafyllis, S. Kühn, M. Dumergue, P. Földi, S. Kahaly, E. Cormier, I. Gonoskov, B. Kiss, K. Varjú, S. Varró, and P. Tzallas, „Quantum optical signatures in a strong laser pulse after interaction with semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **122**, p. 193602, 2019.
- [154] I. Gonoskov, N. Tsatrafyllis, I. Kominis, and P. Tzallas, „Quantum optical signatures in strong-field laser physics: Infrared photon counting in high-order-harmonic generation,” *Sci. Rep.* **6**, p. 32821, 2016.
- [155] A. Gombkötő, A. Czirják, S. Varró, and P. Földi, „Quantum-optical model for the dynamics of high-order-harmonic generation,” *Phys. Rev. A* **94**, p. 013853, 2016.
- [156] A. Gorlach, O. Neufeld, N. Rivera, O. Cohen, and I. Kaminer, „The quantum-optical nature of high harmonic generation,” *Nat. Comm.* **11**, p. 4598, 2020.
- [157] A. Gombkötő, S. Varró, P. Mati, and P. Földi, „High-order harmonic generation as induced by a quantized field: Phase-space picture,” *Phys. Rev. A* **101**, p. 013418, 2020.
- [158] V. G. Kravets, A. V. Kabashin, W. L. Barnes, and A. N. Grigorenko, „Plasmonic surface lattice resonances: A review of properties and applications,” *Chemical Reviews* **118**(12), pp. 5912–5951, 2018. PMID: 29863344.
- [159] M. Meier, A. Wokaun, and P. F. Liao, „Enhanced fields on rough surfaces: dipolar interactions among particles of sizes exceeding the rayleigh limit,” *J. Opt. Soc. Am. B* **2**(6), pp. 931–949, 1985.
- [160] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, B. Kasemo, and M. Käll, „Nanoparticle optics—the importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays,” *The Journal of Physical Chemistry B* **107**(30), pp. 7337–7342, 2003.
- [161] E. M. Hicks, S. Zou, G. C. Schatz, K. G. Spears, R. P. Van Duyne, L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, B. Kasemo, and M. Käll, „Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography,” *Nano Letters* **5**(6), pp. 1065–1070, 2005. PMID: 15943444.

- [162] L. Zhao, K. L. Kelly, and G. C. Schatz, „The extinction spectra of silver nanoparticle arrays: a influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width,” *The Journal of Physical Chemistry B* **107**(30), pp. 7343–7350, 2003.
- [163] E. J. Smythe, E. Cubukcu, and F. Capasso, „Optical properties of surface plasmon resonances of coupled metallic nanorods,” *Opt. Express* **15**(12), pp. 7439–7447, 2007.
- [164] N. Félidj, G. Laurent, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, J. Krenn, and F. Ausenegg, „Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays,” *The Journal of Chemical Physics* **123**(22), p. 221103, 2005.
- [165] Y. Huang, X. Zhang, E. Ringe, M. Hou, L. Ma, and Z. Zhang, „Tunable lattice coupling of multipole plasmon modes and near-field enhancement in closely spaced gold nanorod arrays,” *Scientific Reports* **6**(1), p. 23159, 2016.
- [166] X. Wang, P. Gogol, E. Cambril, and B. Palpant, „Near- and far-field effects on the plasmon coupling in gold nanoparticle arrays,” *The Journal of Physical Chemistry C* **116**(46), pp. 24741–24747, 2012.
- [167] P. Rácz, S. Irvine, M. Lenner, A. Mitrofanov, A. Baltuška, A. Elezzabi, and P. Dombi, „Strong-field plasmonic electron acceleration with few-cycle, phase-stabilized laser pulses,” *Appl. Phys. Lett.* **98**(11), p. 111116, 2011.
- [168] P. Dombi, S. E. Irvine, P. Rácz, M. Lenner, N. Kroó, G. Farkas, A. Mitrofanov, A. Baltuška, T. Fuji, F. Krausz, and A. Y. Elezzabi, „Observation of few-cycle, strong-field phenomena in surface plasmon fields,” *Opt. Express* **18**(23), pp. 24206–24212, 2010.
- [169] E. Marsell, A. Losquin, R. Svärd, M. Miranda, C. Guo, A. Harth, E. Lorek, J. Mauritsson, C. L. Arnold, H. Xu, A. LâHuillier, and A. Mikkelsen, „Nanoscale imaging of local few-femtosecond near-field dynamics within a single plasmonic nanoantenna,” *Nano Letters* **15**(10), pp. 6601–6608, 2015. PMID: 26375959.
- [170] B. J. Nagy, Z. Pápa, L. Péter, C. Prietl, J. R. Krenn, and P. Dombi, „Near-field-induced femtosecond breakdown of plasmonic nanoparticles,” *Plasmonics* **15**(2), pp. 335–340, 2020.

- [171] S. Hädrich, M. Kienel, M. Müller, A. Klenke, J. Rothhardt, R. Klas, T. Gottschall, T. Eidam, A. Drozdy, P. Jójárt, Z. Várallyay, E. Cormier, K. Os-vay, A. Tünnermann, and J. Limpert, „Energetic sub-2-cycle laser with 216ââw average power,” *Opt. Lett.* **41**, pp. 4332–4335, Sep 2016.