

# کنترل بهینه کوانتومی مولکول متان و تبدیل آن به محصولات مطلوب با استفاده از لیزرهای پر شدت فمتوثانیه

ایرانی، الناز؛ انواری، عباس

## چکیده:

محاسبات سه بعدی کنترل دینامیک مولکول متان برای جداسازی بهینه مولکول با استفاده از نظریه تابعی چگالی وابسته زمانی و تئوری کنترل بهینه کوانتومی انجام شده است. با توجه به قابلیت دست-کاری و تنظیم پارامترهای لیزر فمتوثانیه، با استفاده از الگوریتم بهینه سازی، تپ لیزر بهینه مناسب در جهت دستیابی به محصولات مورد نظر  $C^{++}$ ,  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$  و بهره تبدیل ۷۸٪، ۸۰٪، ۹۰٪ و ۸۲٪ طراحی شده است. بدین منظور تحول جمعیت الکترونی روی ترازهای تحریکی مربوطه نمایش داده شده است. این روش منجر به کاهش بسار زیاد هزینه طراحی تپ لیزر با استفاده از سامانه‌های شکل دهی تپ در چیدمان تجربی می باشد.

واژه های کلیدی: مولکول متان، لیزر فمتوثانیه، کنترل بهینه، نظریه تابعی چگالی وابسته زمانی

## ۱. مقدمه

با توسعه فن آوری لیزر و رشد چشمگیر در فن آوری تولید لیزرهای پرتوان فمتوثانیه و آتوثانیه، حوزه جدیدی در اندرکنش لیزر با مولکول، یونیزاسیون و گسست مولکول‌ها به منظور تبدیل آن‌ها به محصولات سودمند و کنترل واکنش‌ها با تنظیم مؤلفه‌های طیفی این لیزرها، بررسی دینامیک الکترونی و هسته در زمان واقعی و بسیاری از پدیده‌های جالب کاربردی گشوده شد [۱-۲]. با توجه به اهمیت محصولات حاصل از گسست مولکول در اقتصاد انرژی جهانی، بررسی کنترل گسست مولکول متان برای رسیدن به محصولات مطلوب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. امروزه در

سطح آزمایشگاهی تبدیل مولکول متان با دو روش پلاسما در راکتورهای تخلیه الکتریکی در فشار اتمسفر و روش لیزری انجام می‌گیرد [۳-۴]. در روش گسست از طریق ایجاد محیط پلاسمای غیر تعادلی با استفاده از تخلیه الکتریکی، برخورد الکترون‌های پر انرژی با مولکول موجب شکست مولکول می‌شود و طریقه کنترل محصولات خروجی و بازده آنها به طور نسبی با تغییر ولتاژ ورودی، بسامد و فلوی ورودی انجام می‌گیرد. اما در لیزرهای پرتوان فمتوثانیه به دلیل این‌که شدت لیزر و شدت تحریک زیاد است شرایط آزمایشگاهی دما و فشار بالا نیاز نیست. هم‌چنین به دلیل داشتن پهنای وسیع بسامدی و قابلیت تنظیم مؤلفه‌های طیفی و دیگر پارامترهای لیزر نیز امکان مطالعه دینامیک برهمکنش در مقیاس زمانی بسیار کوتاه و انتخاب پذیری

نزدیک به سامانه‌های واقعی را به تصویر بکشد. بدین منظور در این کار با ارائه یک چارچوب نظری و محاسباتی با ترکیبی از دو دیدگاه تابعی چگالی وابسته زمانی و کنترل بهینه کوانتومی، شبیه‌سازی رفتار مولکول متان در پاسخ به میدان لیزر قوی فمتوثانیه برای کنترل اندرکنش در جهت دستیابی به محصولات مطلوب  $CH_2^+$ ,  $CH^+$ ,  $C^+$ ,  $C^{++}$  بررسی شده است.

## ۲. روش های محاسباتی

تحولات دینامیکی و ساختار الکترونیکی سامانه اندرکنش با روش تابعی چگالی وابسته زمانی با پتانسیل دوربرد مناسب و احتساب مناسب ترین پتانسیل تبادل-همبستگی بررسی می شود. در این روش چگالی الکترونی در مختصات  $\mathbf{r}$  و زمان  $t$  به صورت زیر توصیف می شود.

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

در این رابطه  $\mathbf{r}$  ضریب اوربیتال،  $\sigma$  ضریب اسپین و تابع موج اوربیتال اسپین  $\Psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t)$  نیز معادله شرودینگر را ارضا می کند که از حل عددی معادله شرودینگر زمانی حاصل می شود. بطور کلی انتشار زمانی توابع موج مربوط به الکترون ها، از طریق حل عددی معادله شرودینگر زمانی با استفاده از روش انتشارگر زمانی بررسی می شود.

نظریه کنترل بهینه کوانتومی، به منظور یافتن تپ لیزر بهینه برای هدایت سامانه کوانتومی به سوی محصولات مطلوب پیش تعیین شده با حداکثر بازده به کار برده می شود. با ترکیب نظریه کنترل بهینه کوانتومی و نظریه تابعی چگالی وابسته زمانی، نتایج حاصل از یافتن تپ لیزر بهینه، به منظور تخمین مسیرهای جداسازی برای یافتن محصولات یونی مطلوب با قابلیت پوشش گذارها برای چندین مسیر ممکن بهبود می یابد [۱۱]. در این روش ارائه شده، بدون نیاز به داده‌های تجربی،

محصولات موجود است. از پدیده هایی که در برهمکنش میدان لیزر و مولکول مشاهده می شود می توان به یونیزه شدن چند فوتونی، یونیزه شدن میدانی، ساز و کار تونل زنی، انفجار کولمبی، پدیده باز پراکندگی، تولید هارمونیک های مراتب بالای مولکولی و گسیل اشعه ایکس و... اشاره کرد [۵-۹]. اخیرا امکان پروب و بررسی دینامیک ابرالکترونی در حال چرخش بدور هسته در زمان واقعی نیز بسیار مورد توجه قرار گرفته است که گزارشات مربوطه در مجله بسیار معتبر بین المللی به چاپ رسیده است [۱۰]. ساز و کارهای بنیادی حاکم در برهمکنش لیزر با مولکول، وابسته به نوع مولکول و مشخصات لیزر منجر به دینامیکها و محصولات منتج متفاوتی می شوند و مدل‌های محاسباتی مختلف حاکم بر این ساز و کارها مثل تئوری هارتری فوک، تئوری اختلالی، روش همبستگی الکترون، همبستگی وردشی، تابعی چگالی الکترون، نظریه فلوکوئوت و مدل الکترون فعال مجرد با ملاحظه مدل‌های تقریبی کاربردی، توصیف گر دینامیک مولکولی و ساختار الکترونیکی مربوطه می باشند. مطالعات نظری زیادی نیز بر پایه مدل‌های تقریبی موجود است. ولی پیچیدگی سامانه اندرکنش و تحولات زمانی انجام شده در زمان‌های بسیار کوتاه فمتو ثانیه و آتو ثانیه، در بعضی موارد باعث شده است که مدل‌های نظری پاسخگوی نتایج تجربی نمی باشند و هر روز به دنبال توسعه مدل‌های محاسباتی مناسب در جهت مطالعه دینامیک مولکولی و یافتن آگاهی از تحولات موجود در سامانه اندرکنش هستند. در کل به دلیل وجود بعضی محدودیت‌های ذاتی در راه حل‌های عددی، امکان مطالعه بسیار دقیق دینامیک میدان قوی در مولکول‌های بزرگ‌تر وجود ندارد و نیاز به تقریبات بسیار منطقی است. روش تابعی چگالی وابسته زمانی یک روش مفید و دقیق برای استخراج دینامیک الکترون‌های تحریکی با دقت بالا برای مولکول‌های چند اتمی است که حجم محاسبات را کمتر کرده و می تواند رفتار

(۶)

$$(i \partial_t - H(\mathbf{r}, t)) | \kappa(\mathbf{r}, t) \rangle = 0, | \kappa(\mathbf{r}, t) \rangle = | \phi_f \rangle \langle \phi_f | \psi(\mathbf{r}, T) \rangle,$$

عبارات بدست آمده به همراه شرایط مرزی معادلات کنترل را تحقق می‌دهند که  $\varepsilon(t)$  بهینه در انتهای محاسبات حاصل می‌شود. این معادلات با شروع محاسبات از حالت پایه، انتخاب تابع کنترل به طور مستقیم در زمان واقعی، الگوریتم بهینه سازی جلو-عقب رونده، تابع بهینه سازی هدف بر مبنای انتقال ماکزیمم جمعیت به تراز مطلوب، مقدار فاکتور پنالتی ۱، مشخصات اولیه لیزر با دامنه میدان لیزر  $0.05 \text{ a.u.}$ ،  $2.57 \times 10^{11} \text{ V/m}$ ، طول موج  $800 \text{ nm} = 0.057 \text{ a.u.}$ ، پهنای زمانی  $T = 830 \text{ a.u.} = 20 \text{ fs}$ ، فلوی  $1.4 \text{ a.u.}$  و انتخاب ۷۰ مرحله تکرار در الگوریتم با نرم افزار اختاپوس حل می‌شوند [۱۲]. طرح کلی با توجه به این-که تراز هدف بر اساس جمعیت ترازهای تحریکی است به صورت زیر خلاصه می‌شود.

(۷)

$$\begin{aligned} \text{step 0: } \varphi &= \kappa^{(0)}(T) \xrightarrow{\varepsilon^{(0)}(t)} \chi^{(0)}(0) \\ \text{step k: } & \left[ \kappa^{(k)}(0) \xrightarrow{\varepsilon^{(k)}(t)} \chi^{(k)}(T) \right] \\ & \left[ \varphi = \psi^{(k)}(0) \xrightarrow{\varepsilon^{(k)}(t)} \psi^{(k)}(T) \right] \\ & \left[ \psi^{(k)}(T) \xrightarrow{\varepsilon^{(k)}(t)} \psi^{(k)}(0) \right] \\ & \left[ \varphi = \kappa^{(k+1)}(T) \xrightarrow{\varepsilon^{(k+1)}(t)} \chi^{(k+1)}(0) \right] \end{aligned}$$

### ۳. نتایج

به منظور طراحی تپ لیزر مناسب برای رسیدن به محصولات مطلوب، ابتدا بایستی دیاگرام ترازهای انرژی محصولات مطلوب و انرژی مورد نیاز برای گذار به مسیرهای جداسازی مورد نظر و مطلوب، مشخص باشند. که از نتایج محاسبات انرژی ترازهای تحریکی در سطح CCSD(T)/cc-pVQZ با نرم افزار گوسین حاصل شده اند [۱۳]. حل معادلات تابعی چگالی وابسته زمانی با انتخاب پتانسیل مناسب تبادل-همبستگی

یک شکل تپ لیزر بهینه با حداکثر بهره طراحی می‌شود. روش بدین صورت است که یک تپ لیزر بهینه  $\varepsilon(t)$  سامانه  $|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle$  را در یک فاصله زمانی  $T$ ، از یک تراز اولیه  $|\Phi_i\rangle$  به تراز هدف تعیین شده  $|\Phi_f\rangle$  هدایت می‌کند. شرایط مربوط به حداکثر سازی توابع هم-پوشانی به صورت زیر است.

$$J_1 = |\langle \psi(\mathbf{r}, T) | \phi_f \rangle|^2, \quad (۲)$$

برای نمایش وابستگی شدت لیزر، فلوی تپ لیزر ورودی با فاکتور پنالتی  $\alpha$  وزن گذاری می‌شود.

$$J_2 = -\alpha \left[ \int_0^T dt \varepsilon^2(t) - E_0 \right], \quad (۳)$$

$E_0$  فلوی اولیه تپ لیزر است. در نهایت، سامانه بایستی معادله شبه شرودینگر وابسته زمانی را ارضا کند که تراز  $|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle$  در واقع یک تراز کوانتومی وابسته زمانی را نشان می‌دهد که با رابطه زیر بیان می‌شود:

(۴)

$$J_3 = -2 \text{Im} \int_0^T dt \langle \kappa(\mathbf{r}, t) | (i \partial_t - H(\mathbf{r}, t)) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle,$$

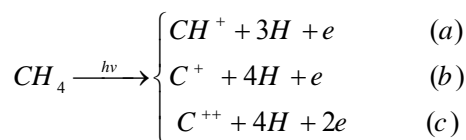
$\chi(\mathbf{r}, t)$ ، ضرایب لاگرانژی است. تپ لیزر بهینه  $\varepsilon(t)$  برای گذار تراز اولیه به تراز نهایی مطلوب زمانی حاصل می‌شود که تابعی کل  $J = J_1 + J_2 + J_3$  حداکثر شود که بر اساس روابط زیر حاصل می‌شود:

(۵)

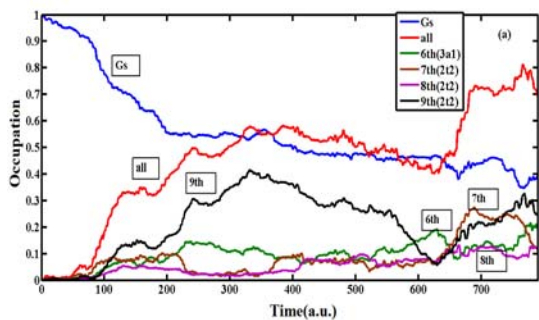
$$\begin{aligned} \delta_\psi J &= 0 : (i \partial_t - H(\mathbf{r}, t)) | \kappa(\mathbf{r}, t) \rangle = i (| \kappa(\mathbf{r}, t) \rangle - | \phi_f \rangle \langle \phi_f | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle) \delta(t - T), \kappa(\mathbf{r}, T) = | \phi_f \rangle \langle \phi_f | \psi(\mathbf{r}, T) \rangle, \\ \delta_\kappa J &= 0 : (i \partial_t - H(\mathbf{r}, t)) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle = 0, | \psi(\mathbf{r}, 0) \rangle = | \phi_i \rangle, \\ \delta_\varepsilon J &= 0 : \alpha \varepsilon(t) = -\text{Im} \langle \kappa(\mathbf{r}, t) | \mu | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \end{aligned}$$

برای یافتن  $\chi(\mathbf{r}, t)$  از معادله زیر استفاده می‌شود.

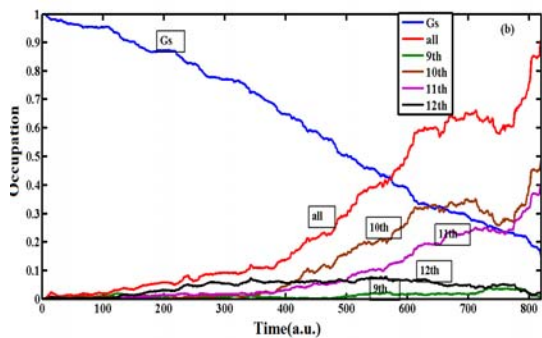
مسیر مطلوب هدایت می‌کند. از طریق تابش میدان لیزر، بسته موج حرکتش را در طول سطوح انرژی پتانسیل به سمت بهره‌های محصول بهینه شده همدوس انجام می‌دهد. سهم جمعیت الکترونی پایین-ترین اوربیتال غیر اشغال شده،  $3a_1$  و سه اوربیتال غیر اشغال شده تبهگن بعدی،  $2t_2$  به ترتیب  $۰.۳۰$ ،  $۰.۳۸$ ،  $۰.۴$  و  $۰.۶$  محاسبه شده‌اند. در ادامه، به دنبال یافتن میدان لیزر بهینه برای رسیدن به محصولات  $CH^+$ ،  $C^+$ ،  $C^{++}$  در اثر گذار به سمت ترازهای تحرکی بالاتر مربوط به محصولات مذکور هستیم و مسیر جداسازی از طریق مسیرهای مختلف زیر دنبال می‌شود.



نتایج مربوط به تکامل زمانی سهم جمعیت الکترونی حالت پایه، حالت نهایی مورد هدف و سهم تک‌تک اوربیتال‌های موجود برای این سه محصول نیز در شکل زیر نشان داده شده‌اند.

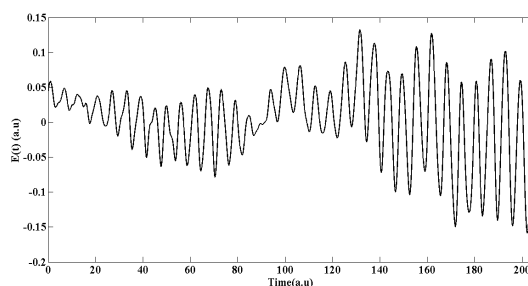


(الف)

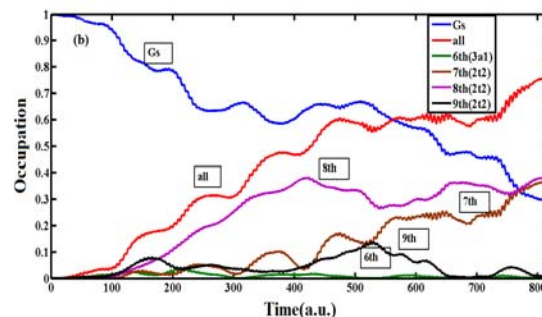


(ب)

LB $\alpha$  و معادلات کنترل بهینه به هدف طراحی تپ لیزر بهینه برای رسیدن به چهار محصول یونی مطلوب  $CH_2^+$ ،  $CH^+$ ،  $C^+$ ،  $C^{++}$  در اثر گذار به ترازهای تحرکی  $۰.۴۰$ ،  $۰.۲۸$ ،  $۰.۵$ ،  $۰.۳$  ام انجام شده است. ابتدا نتایج بهینه‌سازی برای گذار به تراز تحرکی سوم که منتهی به محصول  $CH_2^+ + 2H + e$  می‌شود، در شکل‌های زیر نمایش داده شده است. تپ بهینه حاصل، تکامل زمانی جمعیت الکترونی حالت پایه، حالت نهایی مورد هدف و سهم تک‌تک اوربیتال‌های موجود حاصل شده‌اند.



(الف)



(ب)

شکل (۱): (الف) تپ لیزر بهینه شده منتج، (ب) تکامل زمانی جمعیت الکترونی حالت پایه، حالت نهایی مورد هدف و سهم تک‌تک اوربیتال‌های موجود.

تپ لیزر بهینه ترکیبی از چندین بسامد گذار مختلف نسبت به تک بسامد اعمالی ورودی است. طیف فوریه تپ بهینه منتج قادر به نمایش سهم گذارهای مختلف و سهم ترازهای تحرکی مختلف در طول مسیر جداسازی برای انتقال ماکزیمم جمعیت به تراز تحرکی سوم می‌باشد. فرایند بهینه شده با فلوی بهینه  $۰.۵۷$  در واحد اتمی، منتهی به  $۰.۷۸$  بهره  $CH_2^+$  شده است. در واقع، تپ لیزر بهینه شده، توابع موج الکترونی را در

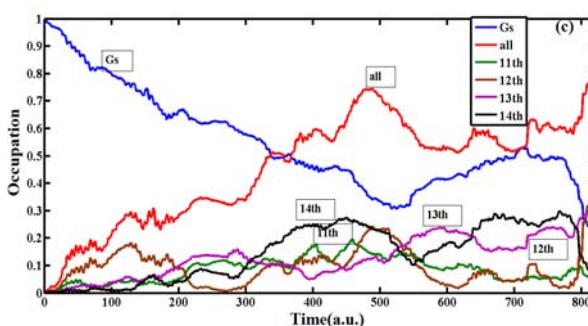
جدول (۱): مقایسه نتایج فلوی بهینه شده برای محصولات  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{++}$  منتج از محاسبات نظریه کنترل بهینه کوانتومی و داده‌های تجربی گزارش شده.

Fragments	Experimental results	Optimal theoretical results
$\text{CH}_2^+$	$1.2 \times 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ , flue=1.42a.u.	Opt flue=0.57a.u.
$\text{CH}^+$	$3 \times 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ , flue=3.55a.u.	Opt flue=1a.u.
$\text{C}^+$	$5 \times 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ , flue=5.91a.u.	Opt flue=1.5a.u.
$\text{C}^{++}$	$8 \times 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ , flue=9.45a.u.	Opt flue=1.8a.u.

مطابق نتایج حاصل شده، نظریه کنترل بهینه کوانتومی با یافتن شکل تپ بهینه مناسب و فلوی بهینه کمتر در مقایسه با نتایج تجربی، منتهی به محصولات مطلوب  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{++}$  شده است [۱۴-۱۵]. لذا این روش با برهم نهی ترازهای تحریکی مختلف و کنترل مسیر واکنش به سوی محصولات مطلوب مورد نظر نه تنها موجب صرفه‌جویی در زمان شده، بلکه منجر به کاهش بسیار زیاد هزینه و بالابردن راندمان کار نیز می‌شود.

#### ۴. نتیجه گیری

با توجه به اهمیت محصولات حاصل از جداسازی مولکول متان، با استفاده از قابلیت دست‌کاری و تنظیم پارامترهای لیزرهای تپ کوتاه فمتوثانیه، طراحی عددی تپ لیزر بهینه از طریق یافتن یک تابع برازش بهینه با ترکیب در روش بهینه‌سازی کوانتومی و تابعی چگالی وابسته زمانی بر پایه دیاگرام تراز انرژی در جهت دستیابی به محصولات مطلوب  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{++}$  و بهره تبدیل بالای ۷۵٪ انجام شده است. به دلیل چنداتمی بودن مولکول متان، اهمیت نقش اوربیتالهای داخلی تر نیز از طریق نمایش تکامل زمانی شمار اشغال ترازهای موثر در جهت رسیدن به محصولات مورد نظر بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد



(پ)

شکل (۲): تکامل زمانی شمار اشغال ترازهای مؤثر برای الف) محصول  $\text{CH}^+$ ، ب) محصول  $\text{C}^+$ ، پ) محصول  $\text{C}^{++}$ .

سامانه به طور انتخابی به سمت محصولات  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{++}$ ، از طریق تپ لیزر بهینه طراحی شده هدایت می‌شود که حداکثر بهره‌های جداسازی ۸۲٪، ۹۰٪ و ۸۰٪ با گذار از ترازهای تحریکی بسیار زیادی حاصل شده است. امروزه فن آوری مدولاسیون تپهای لیزر قابلیت دسترسی به ترازهای مختلف تحریکی به طور انتخابی بالاترین راندمان را فراهم ساخته است. چون در ترازهای تحریکی بالاتر، نقش اوربیتالهای داخلی و جفت‌شدگی بین آنها بسیار مهم می‌شود بنابراین، این مفید است که سهم اوربیتالهای بیشتر، تقارن آنها و مجموعه پایه بزرگتر برای محاسبات در نظر گرفته شود. شمار اشغال دقیق این ترازهای تحریکی به طور کامل به ۱۰۰٪ نرسیده است. این می‌تواند به این دلیل باشد که هم‌پوشانی کامل با تراز هدف به دلیل احتساب نکردن بعضی ترازهای بیشتر در طول بهینه‌سازی تپ و محدود بودن شمار تکرار منتج شده باشد. مقایسه نتایج فلوی بهینه شده محصولات با نتایج تجربی گزارش شده در جدول زیر نمایش داده شده است:

### ۵. سپاسگزاری

بدین وسیله از صندوق حمایت از پژوهشگران به دلیل حمایت این پروژه قدردانی می کنیم.

### ۶. مراجع

- [1] Rosker M., Dantus M., and Zewail A., Femtosecond real-time probing of reactions, *J. Chem. Phys.*, 89, 1988, pp.6113.
- [2] Chu X., Mcintyre M., Comparison of the strong-field ionization of  $N_2$  and  $F_2$ : A time-dependent density-functional-theory study, *Phys. Rev. A*, 83, 2011, pp.013409.
- [3] Matin N. S., Whitehead J. C., A Chemical Model for the Atmospheric Pressure Plasma Reforming of Methane with Oxygen, 28<sup>th</sup> *ICPIG*, 15, 2007.
- [4] Murgida, G.E., Wisniacki, D.A., Tamborenea P.I., Borondo, F., Control of chemical reactions using external electric fields: The case of the  $LiNC \rightleftharpoons LiCN$  isomerization, *Chem. Phys. Lett.*, 496, 2010, pp.356-361.
- [5] Sugimori, K., Ito, T., Takata, Y., Ichitani, K., Nagao, H., Nishikawa, Theoretical study of Above-Threshold Dissociation on diatomic molecules by using nonresonant intense laser pulses, *J. Phys. Chem. A*, 111, 2007, pp.9417-9423.

دهد که برای دستیابی به محصولات مطلوب با بالاترین راندمان نیاز به میدانهای پیچیده لیزری است که امروزه با استفاده از تکنیک شکل دهی تپ لیزر می توان بدن دست یافت. همچنین با تبدیل فوریه تپ لیزر، اطلاعات گذارهای انجام شده در ترازهای تحریکی مختلف قابل دست یابی است.

- [6] Tong, X. M., Zhao, Z.X., Lin, C.D., Theory of molecular tunneling ionization, *Phys. Rev. A*, 66, 2002, pp.033402.
- [7] Makmal, A., Kummel, S., Kronik, L., Dissociation of diatomic molecules and the exact-exchange Kohn-Sham potential: The case of LiF, *Phys. Rev. A*, 83, 2011, pp.062512.
- [8] Bauer, D., Ceccherini, F., A numerical ab initio study of harmonic generation from a ring shaped model molecule in laser fields, *Laser Part.Beams*, 19, 2001, pp.85-90.
- [9] Chu, X., Time-dependent density -function theory calculation of strong-field ionization rates of  $H_2$ , *Phys. Rev. A*, 82, 2010, pp.023407.
- [10] Pukhov, A., Attosecond prints of electrons, *Nature Phys.*, 2, 2006, pp.439.

- [11] Castro, A., Werschnik, J., and Gross, E. K. U., Controlling the dynamics of many-electron systems from first principles: a combination of optimal control and time-dependent density-functional theory, *Phys. Rev. Lett.*, 109, 2012, pp.153603.
- [12] Castro, M. A. L. Marques, H. Appel, M. Oliveira, C. A. Rozzi, X. Andrade, F. Lorenzen, E. K. U. Gross, and A. Rubio, Octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory, *Phys. Status Solid B*, 243, 2006, pp.2465.
- [13] Irani, E., Sadighi-Bonabi, R., Anvari, A., Dissociative ionization of methane in an elliptical pulse shaped laser field, *Journal of Molecular Structure*, 1079, 2014, pp.454-459.
- [14] Palaniyappan, S., Mitchell, R., Sauer, R., Ghebregziabher, I., White, S.L., Decamp, M. Ionization of Methane in Strong and Ultrastrong Relativistic Fields, *Phys. Rev. Lett.* 100, 2008, pp.183001.
- [15] Sharifi, M., Kong, F., Chin, S. L., Mineo, H., Dyakov, Y., Mebel, A. M., Chao, S. D., Hayashi, M., Lin, S. H., Experimental and theoretical investigation of high-power laser ionization and dissociation of methane, *J. Chem. Phys.* 120, 2004, pp.5616.

