

dc_340_11

MTA doktori értekezés

Degenerált állapotok és nemadiabatikus folyamatok molekuláris rendszerekben

Halász Gábor

Debreceni Egyetem, Informatikai Kar

Debrecen, 2012

dc_340_11

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl	7
2.1. A Born–Oppenheimer és a nemadiabatikus közelítés	7
2.2. Elfajult állapotok, degeneranciák	11
2.3. Kónikus kereszteződés, geometriai fázis effektus	13
2.4. Az ADT mátrix meghatározása és a vonalintegrál módszer . .	16
3. Kónikus kereszteződés és nemadiabatikus csatolás	22
3.1. A $\text{H} + \text{H}_2$ rendszer	23
3.2. A C_2H molekula	27
3.3. Az NaH_2 molekula	29
3.4. A víz molekula	32
3.5. Az acetilén molekula	33
4. Renner–Teller rendszerek	36
5. Renner–Teller és Jahn–Teller kereszteződések	41
6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás	53
6.1. A Tetrahidrokannabinol molekula	54
6.2. Effektív módusok és kvadratikus csatolódás	61

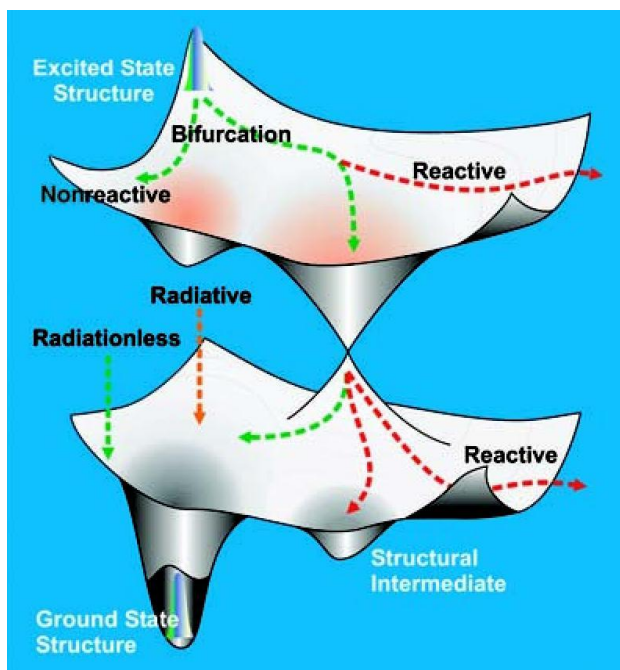
7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések	73
7.1. Topológiai, vagy Berry-fázis	75
7.2. Hullámcsomag dinamika	80
8. Eredmények összefoglalása és kitekintés	87
9. Köszönetnyilvánítás	89
Hivatkozások	90
A dolgozat alapjául szolgáló publikációk	94

1. fejezet

Bevezetés

Az elmúlt tíz esztendő folyamán a nemadiabatikus molekulafizika területén folytattam kutatásokat, amelyekről ebben a dolgozatban szeretnék beszámolni.

A molekuladinamikai folyamatok kvantummechanikai leírására a fizika és a kémia egyik leggyakrabban használt közelítési módszere az 1927-ben kidolgozott Born–Oppenheimer (BO) [1], vagy más néven adiabatikus közelítés, amely az elektronok és a jóval nehezebb atommagok mozgásának szétválasztásán alapul. Ebben a közelítésben a dinamikai jellemzők számítása két részből áll: az elektron-hullámfüggvények és energiák rögzített atommagoknál történő számításából, valamint az így meghatározott potenciális energia felületek (PES, elektron energiaszintek) felhasználásával a magmozgás jellemzőinek számításából. Bár a BO közelítés gyakran elegendő pontosságú a molekuláris sajátságok és folyamatok kívánt szintű megértéséhez, a jelenségek egy lényeges csoportja azonban mégsem írható le egyetlen potenciálfelület figyelembevételével. Az adiabatikus közelítés által elhanyagolt ún. nemadiabatikus csatolási tagok (non-adiabatic coupling term (NACT)) egyre nagyobbá válnak, amint két (vagy több) elektronállapot energiája megközelíti egymást. Ha pedig ezen elektronállapotok azonos energiával rendelkeznek, azaz degeneráltak a konfigurációs tér valamely részében, akkor ezek a csatolások szingulárisak. Ilyen esetekben olyan nemadiabatikus jelenségek lépnek fel az érintett elektronállapotok között, melyek nem írhatóak le megfelelő módon a



1.1. ábra. Általános potenciális energia felületek kónikus kereszteződéssel.
(A. H. Zewail et al., *Science* **307** (2005) 558)

BO közelítésben [2–5]. Nagyon sok olyan kémiai, fizikai folyamat játszódik le a természetben, pl. disszociáció, protontranszfer, többatomos molekulák izomerizációs folyamatai vagy gerjesztett állapotok sugárzásmentes lebomlásai, stb., amikor egy molekuláris rendszerben degenerált állapotok (ún. „kónikus kereszteződések”, „conical intersection (CI)”¹) lépnek fel, és ezáltal indokolttá válik a nemadiabatikus közelítésben történő leírás [6–13]. Ezen kónikus kereszteződések az elektron energiaszintek között kulcsfontosságú szerepet játszanak a nemadiabatikus molekuláris folyamatokban. Ilyenkor a mag- és az elektronmozgás csatolódik, amelynek következményeként az energiacserélődés az elektronok és magok között igen jelentőssé válhat. Kónikus keresztező-

¹Atommagok olyan elrendeződésénél, ahol két elektronállapot degenerálttá válik, ún. kónikus kereszteződések jönnek létre. Ezen kereszteződések nagyon hatékony csatornául szolgálnak a rendszert alapállapotba visszajuttató, ún. ultragyors (femtosekundumos időskála) sugárzásmentes relaxációs folyamatok számára, melyekben a felszabaduló energia hővé alakul át.

A „kónikus kereszteződés” elnevezés az energia felületek alakjára utal, amelyek a magkoordináták egy alkalmas kétdimenziós alterében egy dupla kúphoz hasonlítanak, lásd 1.1 ábra.

1. Bevezetés

dések különböző elektronállapotok között már háromatomos molekuláknál is megjelenhetnek. Előfordulásuk azonban lényegében elkerülhetetlen többatomos molekuláris rendszerek esetén [14]. A kónikus kereszteződések közelében a különböző elektronállapotok között fellépő nemadiabatikus csatolási tagok értékei nagyon nagyok, és szingularitásuk van a kónikus kereszteződések helyén. Ennek a következménye, hogy a nemadiabatikus molekuladinamikai folyamatokban a kónikus kereszteződésekön keresztül játszódnak le a nagyon gyors átmenetek, hiszen ezeken a helyeken kerül egymáshoz a lehető „legközelebb” a két potenciálfelület. Más szavakkal, a „gyorsan lejátszódó” dinamikai folyamatok mindig kónikus kereszteződésekön keresztül mennek végbe.

Kutatási tevékenységem vezérfonala ezen kónikus kereszteződésekkel kapcsolatos. Módszert fejlesztettem ki a konfigurációs térben történő meghatározásukra. Vizsgáltam a közelükben fellépő nemadiabatikus csatolásokat, ez utóbbiak topológiai hatását és tulajdonságait. Tanulmányoztam a rajtuk keresztül lezajló nagyon gyors dinamikai folyamatokat biológiailag fontos, nagyobb molekulák esetére is. Foglalkoztam Renner–Teller típusú degenerenciák topológiai hatásainak vizsgálatával, ill. ezen degenerenciák és a „hagyományos” kónikus kereszteződések kapcsolatával. Végezetül vizsgáltam kétatomos molekulákban intenzív lézer fény segítségével – mesterségesen – keltett kónikus kereszteződések és az általuk indukált nemadiabatikus tulajdonságokat.

A disszertáció felépítése a következő: Az általános bevezetés után (1. fejezet) a második fejezetben összefoglalom a terület elméleti háttérét az általam elért új eredmények könnyebb bemutatathatósága végett. Ebben a fejezetben saját eredményeket nem közlök. Ezeket a 3. fejezettől kezdődően mutatom be. Ebben a részben a természetes kónikus kereszteződésekkel és a nemadiabatikus csatolással, illetve ezek topológiai hatásaival kapcsolatos eredményeimet ismertetem. A negyedik fejezetben kerül sor a Renner–Teller rendszerekkel kapcsolatos eredmények prezentálására. Ennek folytatása az 5. fejezet, ahol a Renner–Teller és Jahn–Teller kölcsönhatás közötti kapcsolatra mutatok rá. A 6. fejezetben az ultragyors dinamikával és kvadratikus csatolással kapcsolatos eredményeimet tárgyalom. A 7. fejezetben pedig a lézer fény

1. Bevezetés

segítségével indukált kónikus kereszteződések különböző fizikai tulajdonságokra, sajátosságokra gyakorolt hatását ismertetem. Ezt a 8. fejezetben egy rövid összefoglalás, áttekintés követi, majd pedig köszönetnyilvánítással és irodalomjegyzékkel fejeződik be a dolgozat.

Az egyes fejezetek végén feltüntettem azon cikkek listáját, amelyek témája az adott fejezethez tartozik. Dolgozatom közel 40 publikáció eredményein alapul, ezért nagyon nehéz lett volna mindent részletesen közölnöm. Ahhoz a megoldáshoz folyamodtam, hogy az egyes fejezetekben megpróbáltam leírni a legfontosabb eredményeket, olyan módon, hogy a dolgozat önmagában is érthető legyen. A részletekre vonatkozóan pedig mindig megadtam a megfelelő cikkek hivatkozását.

2. fejezet

A Born–Oppenheimer közelítésen túl

Ebben a fejezetben részletes összefoglalást szeretnék adni molekuláris rendszerek nemadiabatikus, a Born–Oppenheimer közelítés keretein túlmutató tárgyalásáról, hogy az általam elért új eredményeket könnyebben tudjam bemutatni. Itt saját eredményeket még nem ismertetek, ezek tárgyalása a következő fejezettől kezdődik.

2.1. A Born–Oppenheimer és a nemadiabatikus közelítés

Közismert, hogy a molekulák lassan mozgó atommagokból és a magoknál sokkal kisebb tömegű, de sokkal gyorsabban mozgó elektronokból állnak. Kvantummechanikai leírásukra – megfelelő feltételek teljesülése esetén – nagyon jó leírást ad az ún. Born–Oppenheimer vagy adiabatikus közelítés [1], amely során az elektronok és magok mozgását szétválasztjuk.

Legyen $\hat{H}$ egy molekuláris rendszer Hamilton-operátora

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{U}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

ahol $\hat{T}_e$ az elektronok, $\hat{T}_N$ pedig a magok kinetikus energiáját jelöli. $\hat{U}(\vec{r}, \vec{R})$ a kölcsönhatási energia operátora,

$$\hat{U}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{U}_{NN}(\vec{R}) \quad (2.2)$$

ahol $\hat{U}_{ee}(\vec{r})$ az elektron-elektron, $\hat{U}_{eN}(\vec{r}, \vec{R})$ az elektron-mag és $\hat{U}_{NN}(\vec{R})$ pedig a mag-mag kölcsönhatást, továbbá $\vec{r}$ az elektronok, $\vec{R}$ pedig a magok koordinátáit jelöli.

Ha $\hat{T}_N = 0$ közelítéssel élünk ($\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}(\vec{r}, \vec{R}) \equiv \hat{H}_e$), akkor a Hamilton-operátor a molekula elektronjainak mozgását írja le, rögzített magok mellett. Ekkor az elektron Schrödinger-egyenlet a következő alakú:

$$\left[\hat{H}_e - V_n(\vec{R}) \right] \Phi_n(\vec{r}; \vec{R}) = 0. \quad (2.3)$$

Itt a magkoordináták, mint paraméterek szerepelnek. A $\Phi_n(\vec{r}; \vec{R})$ függvények a Born–Oppenheimer stacionárius elektronállapotokat, a $V_n(\vec{R})$ pedig a Born–Oppenheimer elektronállapotokhoz tartozó energiaértékeket (potenciális energia felületek) jelölik.

A rendszer egzakt sajátállapotai felírhatóak Born–Oppenheimer állapotok lineáris kombinációiként:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \chi_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.4)$$

ahol a $\chi_n(\vec{R})$ a maghullámfüggvényt jelöli. Behelyettesítve a (2.4) egyenletet a stacionárius Schrödinger-egyenletbe $\left[(\hat{H} - E) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \right]$, megfelelő átalakítások után azt kapjuk, hogy

$$\left[\hat{T}_M + \hat{V}_n(\vec{R}) - E \right] \chi_n(\vec{R}) = \sum_m \hat{\Lambda}_{nm} \chi_m(\vec{R}), \quad \forall n\text{-re}, \quad (2.5)$$

ahol $\hat{\Lambda}_{nm}$ a nemadiabatikus csatolási operátor mátrixának egy eleme

$$\hat{\Lambda}_{nm} = \frac{1}{2M} (2\vec{F}_{nm} \nabla + G_{nm}), \quad (2.6)$$

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

M a rendszer effektív tömege, $\vec{F}_{nm}$ a nemadiabatikus „vektor” csatolási tag (a későbbiekben gyakran fogunk rá $\vec{\tau}_{nm}$ jelöléssel is hivatkozni)

$$\vec{F}_{nm} = \langle \Phi_n | \nabla \Phi_m \rangle = \frac{\langle \Phi_n | (\nabla \hat{H}_e) | \Phi_m \rangle}{V_m - V_n} \quad (2.7)$$

és G_{nm} a nemadiabatikus „skalár” csatolási tag:

$$G_{nm} = (\nabla \vec{F})_{nm} + (\vec{F} \cdot \vec{F})_{nm}. \quad (2.8)$$

Ha a 2.5 egyenlet jobb oldalát elhanyagoljuk, akkor eljutunk a Born–Oppenheimer, vagy más néven adiabatikus közelítéshez. Ez a közelítés azon a feltevezésen alapszik, hogy a magok kinetikus energiája kis perturbációként tekinthető az elektronok mozgásához képest. Nagyon jó közelítést jelent akkor, ha az egyes elektronállapotok egymáshoz képest energetikailag nem túl közel helyezkednek el. Ekkor a rendszer teljes hullámfüggvénye felírható mint az elektron- és maghullámfüggvények egyszerű szorzata:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.9)$$

A Born–Oppenheimer közelítés érvényét veszíti, amikor a különböző elektronállapotokhoz tartozó potenciális energia felületek (energia sajátértékek) túl közel kerülnek egymáshoz. Ilyenkor a magmozgás miatt az egyes elektronállapotok csatolódnak egymáshoz. Ebben az esetben a $\hat{\Lambda}$ nemadiabatikus csatolási operátor a 2.5 egyenletben már nem hanyagolható el, és legalább két, de inkább több elektronállapotot figyelembe kell venni a számításokban [2–5].

A 2.5 egyenlet áttanszformálható az alábbi, ún. kinetikus energia csatolási alakra. A különböző elektronállapotokhoz tartozó maghullámfüggvényeket egy oszlopvektorba szervezve, és az operátorokat ennek megfelelően mátrix alakban megadva írhatjuk, hogy

$$-\frac{1}{2M}(\nabla \mathbf{1} + \vec{F})^2 \chi + (\hat{V} - E \mathbf{1}) \chi = 0, \quad (2.10)$$

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

ahol $\mathbf{1}$ az egység mátrixot jelöli. Ebben az alakban a nemadiabatikus csatolási operátor a kinetikus energia tagban szerepel (ún. momentum csatolás), míg a $\hat{V}$ potenciális energia diagonális alakú. Amennyiben elfajulás lép fel két különböző elektronállapot között, a nemadiabatikus csatolás operátora szingulárisává válik. Azért, hogy a rendszer Schrödinger-egyenletét ebben az esetben is meg lehessen oldani, szokásos eljárás a momentum csatolási alak helyett az ún. potenciális energia csatolási alakra áttérni. Ez egy bá-zistranszformációt jelent, amit az irodalomban adiabatikusból diabatikusba („adiabatic-to-diabatic”) transzformációnak neveznek. Amennyiben $\hat{A}$ -val jelöljük a transzformációt, az az alábbi módon kapcsolja össze a hullámfüggvényeket:

$$\begin{aligned}\chi &= \hat{A}\xi \\ \Phi &= \phi\hat{A}^\dagger\end{aligned}\tag{2.11}$$

ahol ξ és ϕ jelölik a diabatikus bázisbeli mag ill. elektron-hullámfüggvényt. A transzformáció megfelelő megválasztásával elérhető, hogy a csatolás teljesen átkerüljön a potenciális energiába, amely ezzel elveszíti diagonális alakját, de cserébe megszabadul az egyenlet a szingularitástól. Ekkor a diabatikus Schrödinger-egyenlet az alábbi alakban írható:

$$-\frac{1}{2M}\Delta\xi + (\hat{W} - E\hat{1})\xi = 0\tag{2.12}$$

$$\hat{W} = \hat{A}^\dagger\hat{V}\hat{A},\tag{2.13}$$

ahol $\hat{W}$ a nem diagonális alakú diabatikus potenciális energia operátor.

Nemadiabatikus folyamatok esetén ez az alak használatos a magmozgás kvantummechanikai leírására.

2.2. Elfajult állapotok, degeneranciák

Induljunk ki a diabaticus alakú időtől-függő mag Schrödinger-egyenletből:

$$\left[T_M \mathbf{1} + \hat{W} \right] \xi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \xi \quad (2.14)$$

ahol $\hbar = h/2\pi$ és h a Planck állandó, valamint $\mathbf{1}$ az egységmátrix. (A 2.12 és 2.14 egyenletek ekvivalensek egymással). Fejtsük Taylor sorba a $\hat{W}$ diabaticus potenciális energiát egy $\vec{R}_0$ pont körül. Ez a pont lehet a Frank–Condon pont, vagy a degenerancia helye stb... Ekkor azt kapjuk, hogy

$$\hat{W}(\vec{R}) = \hat{W}^{(0)} + \hat{W}^{(1)}(\vec{R}) + \hat{W}^{(2)}(\vec{R}) + \dots \quad (2.15)$$

A nulladrendű $\hat{W}^{(0)}$ mátrix diagonális és értéke megegyezőnek választható az $\vec{R}_0$ pontban lévő adiabatikus potenciális energia értékével:

$$\hat{W}^{(0)} = \hat{V}(\vec{R}_0). \quad (2.16)$$

Mivel a diabaticus potenciális energia az $\hat{A}$ unitér transzformációval kapcsolódik az adiabatikus potenciális energiához a 2.13 összefüggéssel, az adiabatikus potenciál meghatározható a $\hat{W}$ diabaticus potenciális energia mátrix sajátérték problémájának a megoldásával. Ismert, hogy kétállapotú rendszer esetén az adiabatikus potenciál két értékére így $V_{\pm} = \sum \pm \sqrt{\Delta^2 + W_{12}^2}$ adódik, ahol $\sum = \frac{1}{2} (W_{11} + W_{22})$ és $\Delta = \frac{1}{2} (W_{22} - W_{11})$.

Amennyiben a konfigurációs térnek csak egy számunkra releváns, de kis méretű részére terjesztjük ki a vizsgálatainkat, akkor $\hat{W}$ -t a sorfejtése első két tagjával közelíthetjük. (Mint – szinte – minden lineáris közelítés, természetesen ez is csak az $\vec{R}_0$ pont körüli kicsiny környezetben lesz megfelelően pontos.) Az elsőrendű mátrixelem az alábbi alakban adható meg az adiabatikus bázisfüggvények segítségével:

$$\hat{W}_{nm}^{(1)} = \sum_{\alpha} \left[\left\langle \Phi_n \left| \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial R_{\alpha}} \right| \Phi_m \right\rangle \right] R_{\alpha}, \quad (2.17)$$

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

itt R_α az $\vec{R}_0$ -hoz viszonyított elmozdulási vektornak az α általános koordináta menti komponensét jelöli, és az összegzés végigmegy minden szabadsági fokon. Az elmozdulások együtthatóit a $\hat{W}^{(1)}$ mátrix átlós elemeinél adiabatikus erőknél $\kappa_\alpha^{(n)} \equiv \left\langle \Phi_n \left| \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial R_\alpha} \right| \Phi_n \right\rangle$, míg a nemdiagonális elemeknél nemadiabatikus csatolásoknak szokták nevezni. Mivel $\hat{W}^{(1)}$ lineáris függvénye az $\vec{R} - \vec{R}_0$ eltolás vektornak, szokás az elemeit az alábbi módon felírni $W_{11}^{(1)} = \vec{\kappa}^{(1)} \cdot (\vec{R} - \vec{R}_0)$, $W_{22}^{(1)} = \vec{\kappa}^{(2)} \cdot (\vec{R} - \vec{R}_0)$ és $W_{12}^{(1)} = \vec{\lambda} \cdot (\vec{R} - \vec{R}_0)$, ahol $\vec{\lambda}$ a lineáris csatolódási vektor $(\vec{\lambda}_\alpha \equiv \left\langle \Phi_1 \left| \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial R_\alpha} \right| \Phi_2 \right\rangle)$. A modell rendszer adiabatikus potenciáljában a diszkriminánsban szereplő Δ mennyiség pedig kifejezhető a $\vec{\delta} \equiv \frac{1}{2} (\vec{\kappa}^{(2)} - \vec{\kappa}^{(1)})$ ún. „gradiens különbség” vektorral: $\Delta = \frac{1}{2} (W_{22}^{(0)} + W_{22}^{(1)} - W_{11}^{(0)} - W_{11}^{(1)}) = \frac{1}{2} (W_{22}^{(0)} - W_{11}^{(0)}) + \vec{\delta} \cdot (\vec{R} - \vec{R}_0)$. Ezután definiálható egy kétdimenziós, ún. „elágazási tér” („branching space”), amelynek $\vec{e}_1$ és $\vec{e}_2$ bázisvektorai párhuzamosak a gradiens különbség és lineáris csatolódási vektorokkal. Térjünk vissza most a $V_\pm = \sum \pm \sqrt{\Delta^2 + W_{12}^{(1)2}}$ kifejezéshez, és tekintsük $\vec{R}_0$ -t a degenerancia helyének $(W_{22}^{(0)} = W_{11}^{(0)})$. Ekkor teljesülnie kell, hogy $V_+ = V_-$, azaz

$$\begin{aligned} \Delta &= \vec{\delta} \cdot (\vec{R} - \vec{R}_0) = 0, \\ W_{12}^{(1)} &= \vec{\lambda} \cdot (\vec{R} - \vec{R}_0) = 0. \end{aligned} \quad (2.18)$$

A két kifejezésnek egyidejűleg kell nullával egyenlőnek lennie, amelynek általános esetben történő teljesüléséhez az elágazási tér két különböző koordinátájára (szabadsági fokra) van szükség. Ebben a kétdimenziós térben mindössze egyetlen bizonyos koordináta pár (X_1, X_2) értékre teljesül a degenerancia megjelenésének feltétele, más pontokban azonban nem. Az ezen kétdimenziós térre merőleges, $(N-8)$ -dimenziós altér minden pontja pedig elfajulási pont lesz, ahol N a rendszer szabadsági fokainak számát jelenti, amelyből a 3 transzlációs és a 3 rotációs szabadsági fok leválasztása után visszamaradó $N-6$ szabadsági fok a rendszer geometriáját egyértelműen leírja. A kónikus kereszteződések szempontjából leggyakrabban vizsgált 3 atomos rendszerekben ez azt jelenti, hogy a geometria megadásához használt 3 $(= 3 \cdot 3 - 6)$ dimenziós konfigurációs térben a kónikus elfajulások helyei vo-

nalakat (az angol terminológiában „seam”-eket) alkotnak. Amennyiben pedig rögzítjük valamelyik általános koordinátát, akkor a vizsgált „síkok” egy-egy pontot fognak ezekből a vonalakból tartalmazni. Többatomos rendszerekben pedig mindez azt jelenti, hogy a kónikus kereszteződések keresése során a konfigurációs térnek egy minimálisan kétdimenziós alterét kell vizsgálnunk. A keresés hatékonysága esetlegesen növelhető, ha a vizsgált tartomány egy jellegzetes geometriájában meghatározzuk a gradiens különbség és a lineáris csatolódási vektorokat.

2.3. Kónikus kereszteződés, geometriai fázis effektus

Ezt a fejezetet egy modell rendszer vizsgálatával kezdjük. Tekintsük azt az esetet, amikor két elektronállapot elfajulási pontja közelében a W diabotikus potenciális energia mátrix felírható, mint két koordináta lineáris függvénye az alábbi alakban:

$$\hat{W} = k \begin{pmatrix} Y & X \\ X & -Y \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

Itt az (X, Y) egy általános mag koordináta pár és k az erő állandó. Térjünk át a derékszögű koordinátákról két dimenziós polár koordinátákra:

$$\begin{aligned} X &= q \cdot \sin \varphi & q &\in \{0, \infty\} \\ Y &= q \cdot \cos \varphi & \varphi &\in \{0, 2\pi\}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

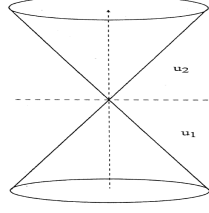
Ekkor a $\hat{W}$ mátrix alakjára azt kapjuk, hogy

$$\hat{W} = k \cdot q \cdot \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ \sin \varphi & -\cos \varphi \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

Megoldva ezen mátrix sajátérték problémáját, a sajátértékekre az

$$u_1 = k \cdot q; \quad u_2 = -k \cdot q \quad (2.22)$$

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl



2.1. ábra. A modell rendszer két elektronállapotának potenciális energia felületei (2.22 egyenlet) a kónikus kereszteződés környezetében [21].

(2.1 ábra), a sajátvektorokra pedig a

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \frac{\varphi}{2}; \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \frac{\varphi}{2} \right); \\ \eta_2 &= \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \frac{\varphi}{2}; -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \frac{\varphi}{2} \right); \end{aligned} \quad (2.23)$$

értékeket kapjuk. (Megjegyezzük, hogy a sajátértékek csak a q -tól, a sajátvektorok pedig csak a φ -tól függenek.) Az adiabatikus elektron-hullámfüggvények ($\Phi_1; \Phi_2$) kifejezhetőek ezen sajátvektorok ($\eta_1; \eta_2$) ill. a diabatikus bázis ($\phi_1; \phi_2$) segítségével:

$$\begin{aligned}|\Phi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \frac{\varphi}{2} |\phi_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \frac{\varphi}{2} |\phi_2\rangle; \\ |\Phi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \frac{\varphi}{2} |\phi_1\rangle - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \frac{\varphi}{2} |\phi_2\rangle. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Ezen utóbbi függvényekkel kapcsolatban egy fontos megjegyzést kell tennünk: ezek nem egyértékűek a konfigurációs térben. Nevezetesen, ha a φ szögkoordináta értékét 2π -vel megváltoztatjuk ($\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$), akkor mindkét adiabatikus elektron-hullámfüggvény ($\Phi_1; \Phi_2$) előjelet vált – miközben a konfigurációs tér ugyanazon pontjáról van szó: $X(q, \varphi + 2\pi) = X(q, \varphi)$ és $Y(q, \varphi + 2\pi) = Y(q, \varphi)$. (Ezt az előjelváltást *ab initio* kvantumkémiai számolásokban is meg lehet figyelni, amennyiben egy olyan zárt vonal mentén végezzük el azokat, amely körülvesz egy kónikus kereszteződést.) Ez egy igen sajátos

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

helyzetet eredményez, mivel a többértékű elektron-hullámfüggvényhez szükségszerűen többértékű maghullámfüggvénynek kell tartoznia, hogy a teljes hullámfüggvény – a kvantummechanika kívánalmainak megfelelően – egyértékű maradjon. A probléma egy lehetséges megoldását pl. az elektron-hullámfüggvénynek egy megfelelően választott exponenciális komplex fázissal történő megszorzása adhatja:

$$\tilde{\Phi}_j(q, \varphi) = \exp\left(i\frac{\varphi}{2}\right) \Phi_j(q, \varphi) \quad j = 1, 2 \quad (2.25)$$

A $\tilde{\Phi}_j(q, \varphi)$, $j = 1, 2$ függvények már valóban egyértékűek lesznek, de nem maradnak valósak, hanem komplexek lesznek. Ennek közvetlen hatása lesz a mag Schrödinger-egyenletre vonatkozóan. Nevezetesen, az $\vec{F}_{11}$ nemadiabatikus csatolási tag, amely valós elektron-hullámfüggvény esetén zérus, most már nem lesz az:

$$\vec{F}_{11} = \langle \tilde{\eta}_1 | \nabla | \tilde{\eta}_1 \rangle = i\nabla \frac{\varphi}{2} + \langle \eta_1 | \nabla | \eta_1 \rangle. \quad (2.26)$$

Mivel azonban a $\langle \eta_1 | \nabla | \eta_1 \rangle$ kifejezés értéke zérus (valós hullámfüggvények esetén a nemadiabatikus csatolás mátrixa antiszimmetrikus), azt kapjuk, hogy

$$\vec{F}_{11} = i\nabla \frac{\varphi}{2}, \quad (2.27)$$

ill.

$$G_{11} = i\nabla^2 \frac{\varphi}{2} - \left(\nabla \frac{\varphi}{2}\right)^2. \quad (2.28)$$

Az $\vec{F}_{11}$ kifejezés nem zérus voltának hatása van az eredeti Born–Oppenheimer szétválasztásra. Valós elektron-hullámfüggvény esetén ugyanis a Born–Oppenheimer szeparáció az alábbi alakú:

$$-\frac{1}{2M} \nabla^2 \chi + (U - E) \chi = 0. \quad (2.29)$$

Míg komplex elektron-hullámfüggvény esetén $\vec{F}_{11} \neq 0$, és ennek következményeképpen az eredeti (2.29) egyenlet alakja megváltozik

$$-\frac{1}{2M} (\nabla + i\nabla \frac{\varphi}{2})^2 \chi + (U - E) \chi = 0. \quad (2.30)$$

Ez az utóbbi egyenlet írja le a kiterjesztett Born–Oppenheimer szeparációt. Ez az egyenlet tartalmaz egy mesterségesen generált járulékot (egy műtermék tagot), amely az elektron-hullámfüggvénybe bevezetett ad-hoc fázis eredményeképpen adódott. Ezt a hatást az irodalomban geometriai fázis effektusnak nevezik („geometric phase effect”) [15–19]. Adiabaticus bázisban történő leírás esetén tehát választanunk kell a mesterségesen keltett $(i\nabla \frac{\varphi}{2})$ ún. vektorpotenciál eltüntetésére és az elektron-hullámfüggvény egyértékűsége között. A konfigurációs tér degeneranciájának közelében mindkettő egyszerre nem teljesíthető.

2.4. Az ADT mátrix meghatározása és a vonalintegrál módszer

Mint már a 2.1 szakasz végén jeleztem, egy ügyesen megválasztott diabaticus bázis esetén a nemadiabaticus csatolás teljes egészében áttranszformálható a potenciális energia operátorába. Az adiabaticus–diabaticus transzformáció megválasztásának egyik lehetséges módja a vonalintegrálás módszerével lehetséges. Az 2.11 egyenletben megadott transzformációt szeretnénk úgy megválasztani, hogy a nemadiabaticus „vektor” csatolási tag $(\vec{\tau}_{ij})$, amely a maghullámfüggvény 2.10 Schrödinger-egyenletében a különböző elektronállapotok közötti ún. momentum csatolást jellemzi, a lehető legkisebb legyen, ill. ha van rá lehetőség, akkor teljesen tűnjön el.

A 2.11 egyenlettel definiált diabaticus hullámfüggvényt beírva a 2.10 Schrödinger-egyenletbe, a kinetikus energia rész áttranszformálódik a következő alakba:

$$\begin{aligned} (\nabla + \vec{\tau})^2 \chi &= (\nabla + \vec{\tau})^2 \hat{A} \xi \\ &= \left[\hat{A} \nabla^2 + 2 \left(\nabla \hat{A} + \vec{\tau} \hat{A} \right) \cdot \nabla + \left\{ (\vec{\tau} + \nabla) \cdot \left(\nabla \hat{A} + \vec{\tau} \hat{A} \right) \right\} \right] \xi, \end{aligned} \quad (2.31)$$

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

ahol a harmadik tag ∇ operátorai csak a kapcsos zárójelen belül hatnak. Amennyiben az $\hat{A}$ operátor teljesíti a P altérben a

$$\left(\nabla \hat{A} + \vec{\tau} \hat{A}\right) = 0 \quad (2.32)$$

feltételt, akkor a kinetikus energia transzformált alakjában nem fognak megjelenni $\vec{\tau}$ operátorral jellemzett csatolások, és így az altérre vonatkozóan a diabaticus bázisban a Schrödinger-egyenlet felírható az alábbi alakban:

$$-\frac{1}{2M} \hat{A} \Delta \mathbf{1} \xi + (\hat{V} - E \mathbf{1}) \hat{A} \xi = 0. \quad (2.33)$$

Mivel $\hat{A}$ -ról belátható, hogy ortogonális transzformáció [21], így a $\hat{W} \equiv \hat{A}^\dagger \hat{V} \hat{A}$ jelölés bevezetésével ez az egyenlet tovább alakítható a következő formára:

$$-\frac{1}{2M} \Delta \mathbf{1} \xi + (\hat{W} - E \mathbf{1}) \xi = 0, \quad (2.34)$$

amit a Schrödinger-egyenlet diabaticus alakjának fogunk nevezni. Fontos megemlíteni, hogy itt az egyes elektronállapotok közötti csatolások a potenciális energiában jelennek meg.

M. Baernekk sikerült megmutatnia, hogy amennyiben az elektronállapotok Hilbert terében kiválasztható egy „elszeparált” véges altér, akkor erre az altérre is létezik ilyen transzformáció [24, 25]. Az M dimenziós P alteret – melynek komplementere a Q altér –, akkor nevezünk elszeparáltnak, ha teljesül rá, hogy

$$\vec{\tau}_{ij} \cong 0 \quad \forall i \in P, j \in Q, \quad (2.35)$$

azaz, ha az altér minden elektronállapota és a komplementer tér minden állapota között elhanyagolható mértékű a nemadiabaticus csatolás. A P alteret természetesen mindig úgy választjuk meg, hogy a releváns folyamatokban érintett elektronállapotokat magában foglalja. Mivel ezen altér állapotai nem csatolódnak a komplementer tér állapotaihoz, így a P altérhez tartozó kezdő állapot esetén nincs szükség a számolások során figyelemmel lenni a komplementer altérre (Q). Ezért a továbbiakban anélkül, hogy ezt külön hangsúlyoznánk, rendre korlátozzuk magunkat a konfigurációs tér néhány

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

elektronállapotból álló alterére. Valós molekuláris rendszerek esetén természetesen nem lehet olyan véges alteret kiválasztani, amely teljes mértékben „szeparált” lenne a komplementerétől. Amennyiben viszont korlátozzuk a vizsgált geometriai konfigurációkat, akkor gyakran lehetséges egy olyan véges altér kiválasztása, amely közelítőleg megfelel a kívánalmaknak, azaz a benne szereplő elektronállapotok egymás közötti csatolásához viszonyítottan elhanyagolható a komplementer altérben lévő állapotokhoz történő csatolás. A Q altérre általában csak annak kapcsán fogunk hivatkozni, hogy emlékeztessünk, mi a forrása a numerikus eredményekben megjelenő eltéréseknek a tökéletesen „szeparált” altér feltételezésével kidolgozott várakozásokhoz képest.

A továbbiakban a vizsgálatainkat valamely konkrét vagy képzeletbeli P véges altér elektronállapotaira fogjuk korlátozni, és a hullámfüggvény oszlopvektorának, ill. az operátorok mátrixainak dimenzióját a P dimenziójához igazítjuk.

Az A transzformációs mátrixra vonatkozó 2.32 feltétel átírható az alábbi integrális alakra:

$$A(s, s_0|\Gamma) = A(s_0|\Gamma) - \int_{s_0}^s \overrightarrow{ds'} \cdot \overrightarrow{\tau}(s'|\Gamma) A(s', s_0|\Gamma), \quad (2.36)$$

ahol Γ egy sokdimenziós útvonal a konfigurációs térben, s és s_0 ennek az útnak két pontja. Ennek megoldása pedig a $\wp$ sorrendet felügyelő operátor segítségével felírható az alábbi módon:

$$A(s, s_0) = \wp \exp \left(- \int_{s_0}^s \overrightarrow{ds'} \cdot \overrightarrow{\tau} \right) A(s_0), \quad (2.37)$$

ahol az integrálást valamely az s_0 és s pontokat összekötő Γ út mentén hajtjuk végre. Felmerül azonban az így nyert megoldás egyértelműségének kérdése: vajon független-e az így meghatározott ADT mátrix a Γ út választásától? Ez a kérdés visszavezethető a tetszőleges zárt Γ utak mentén számolt

$$D(\Gamma) = \wp \exp \left(- \oint_{\Gamma} \overrightarrow{ds'} \cdot \overrightarrow{\tau} \right) \quad (2.38)$$

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

mátrix tulajdonságaira. Megmutatható, hogy az adiabatikus–diabatikus bázis egyértelműsége érdekében a D mátrixnak diagonálisnak kell lennie, a főátlóban egységnyi abszolútértékű számokkal [21]. Valós hullámfüggvények esetén – ami a tipikus helyzet a gyakorlati kvantumkémiai számolásokban – a főátló elemei is valós számok kell legyenek (± 1). A D mátrix a konfigurációs térnek a Γ útvonal által közrefogott részére vonatkozó fontos topológiai tulajdonságokkal hozható kapcsolatba, ezért a továbbiakban topológiai mátrix néven fogunk rá hivatkozni. Az egyik legfontosabb sajátság a főátlóban lévő -1 -ek helye és száma. Régóta ismert, hogy az adiabatikus képből a hullámfüggvények nem egyértékűek [15]. Bizonyos zárt görbék mentén végigkövetve az adiabatikus hullámfüggvényeket, azok némelyike előjelet válthat, mire a kiinduló pontba visszatérünk. Ez olyankor szokott bekövetkezni, amikor a görbe közrefog olyan konfigurációs térbeli pontot (pontokat), ahol valamely két állapot degenerált. Kónikus elfajulások esetén, amennyiben a görbe csak ezt az egy elfajulást fogja közre, pontosan az elfajulást mutató állapotok hullámfüggvénye vált előjelet. Megmutatható, hogy a D mátrixban megjelenő -1 -ek pontosan az ilyen topológiai hatásokhoz kötődnek, és sajátságos módon éppen az ADT mátrix kétértékűségével lehet biztosítani, hogy a diabatikus bázis elektron-hullámfüggvényei egyértékűek legyenek.

A hullámfüggvény előjele nem hordoz fizikai információt. Ennek megfelelően a kvantumkémiai programcsomagok lényegében véletlenszerűen határozzák meg ezt az egyes számítások során. Mivel a nemadiabatikus csatolás előjele összefüggésbe hozható a csatolt két hullámfüggvény előjelével, így annak előjele is véletlenszerűen alakul ki a numerikus számolások során. Amennyiben a topológiai mátrix meghatározása érdekében egy zárt görbe mentén sok egymástól független kvantumkémiai számolást hajtunk végre, ritkán fordul elő, hogy ne tapasztalnánk néhány „szomszédos geometria” között egy vagy több elektronállapot esetére a hullámfüggvény előjelváltását. Ez felismerhető pl. a két hullámfüggvény belső szorzatának ellenőrzésével. Amennyiben a két geometria valóban „közel van egymáshoz”, egy ilyen szorzat ≈ 1 értéket szolgáltat, ha nem történt előjelváltás, ill. ≈ -1 -et, ha történt. A hullámfüggvények közvetlen összevetése helyett alkalmas lehet bizonyos, az előjelet öröklő származtatott mennyiségek vizsgálata is. Ilyen pl. a nemadiabatikus

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

csatolások teljes rendszere az összes érintett elektronállapot között. A topológiai mátrix értéke független a kezdőpontban meghatározott előjelekre, de a korrekt eredmény meghatározása érdekében fontos a nemadiabatikus csatolások előjelenek megfelelő nyomon követése és konzisztens korrigálása a zárt útvonal bejárása során.

Abban a speciális esetben, ha már két állapot is egy elszeparált alteret képez – pl. egy kónikus kereszteződés közeli környezetében –, akkor az ADT mátrix 2.37 egyenletben megadott alakja egyetlen szög függvényeként adható meg:

$$A(s, s_0) = \begin{pmatrix} \cos \gamma(s) & -\sin \gamma(s) \\ \sin \gamma(s) & \cos \gamma(s) \end{pmatrix}, \quad (2.39)$$

ahol a γ ADT szög a következő – a Γ út menti – vonalintegrállal határozható meg:

$$\gamma(s) = \int_{s_0}^s \vec{ds}' \cdot \vec{\tau}_{1,2}. \quad (2.40)$$

Ennek megfelelően természetesen a topológiai mátrix is visszavezethető az alábbi formára:

$$D(\Gamma) = \begin{pmatrix} \cos \alpha(\Gamma) & -\sin \alpha(\Gamma) \\ \sin \alpha(\Gamma) & \cos \alpha(\Gamma) \end{pmatrix}, \quad (2.41)$$

ahol az α topológiai fázis az alábbi körintegrállal adható meg:

$$\alpha(\Gamma) = \oint_{\Gamma} \vec{ds}' \cdot \vec{\tau}_{1,2}. \quad (2.42)$$

Mivel a topológiai mátrixnak diagonálisnak kell lennie, azt kapjuk, hogy a topológiai fázis szükségszerűen mindig π egész számú többszöröse. Megmutatható, hogy az itt definiált topológiai fázis megegyezik az irodalomból ismert Berry-fázissal. Amennyiben ennek értéke π -nek páratlan számú többszöröse, akkor az adiabatikus hullámfüggvények előjelet váltanak a Γ zárt görbe egy-szeri bejárása során. Ellenkező esetben pedig, amikor a topológiai fázis páros számú többszöröse π -nek, az adiabatikus hullámfüggvény előjele a zárt görbe bejárása után megegyezik az induló előjellel. Megmutatható, hogy a topo-

2. A Born–Oppenheimer közelítésen túl

lógiai fázishoz minden, a Γ zárt görbe által körülvelt kónikus kereszteződés egy $\pm\pi$ járulékot ad. Ebből kifolyólag bár az α/π egész szám (ill. annak abszolút értéke) nem feltétlenül azonos a közrefogott kónikus kereszteződések számával, de a paritása mindig megegyezik vele. A konfigurációs tér olyan tartományai, melyeken két állapot elszeparált altérnek tekinthető, leggyakrabban vagy egyáltalán nem tartalmaznak kónikus kereszteződést, vagy csak egyet, azaz általában a topológiai fázis értéke 0 vagy $\pm\pi$.

A hullámfüggvények „kezdő” – s_0 pontbeli – előjelére vonatkozó bizonytalanság kapcsán itt érdemes megemlíteni, hogy a két állapotot tartalmazó szeparált altér esetén jól láthatóan ez csak az α topológiai fázis előjelét befolyásolja, maga a D mátrix független ettől. Amennyiben több kónikus kereszteződés is van a konfigurációs térnek a zárt útvonallal határolt részében, a bizonytalanság továbbra is csak a topológiai fázis előjelére terjed ki, annak abszolút értékére már nem. Ha pl. két kónikus kereszteződést fog közre a Γ útvonal, akkor több egymástól független számítás során vagy mindig $\pm 2\pi$ -t kapunk a topológiai fázisra, vagy mindig 0-t. Bár külön-külön mindkét kónikus kereszteződésre vonatkozóan bizonytalan a járulék értéke ($\pm\pi$), relatív előjelük már nem bizonytalan: vagy minden számolásban egyező előjelűek, vagy mindig ellentétes előjelűek lesznek.

3. fejezet

Kónikus kereszteződés és nemadiabatikus csatolás

Ebben a fejezetben molekulák nemadiabatikus sajátosságait szeretném tárgyalni. Ez magában foglalja a kónikus keresztezések, a nemadiabatikus csatolások, ill. az általuk indukált topológiai hatások – számos különböző molekuláris rendszeren történő – vizsgálatát [20–22]. A kapott eredményeket 25 nemzetközi dolgozatban foglaltuk össze. A terület meglehetősen szerteágazottsága miatt az eredményeknek csak egy részét mutatom be itt, míg a többire a megjelent publikációk hivatkozásán keresztül utalok.

Az atommagok relatív helyzetét leíró konfigurációs térben kerestük azokat a vonalakat, amelyek mentén az azonos szimmetriájú szomszédos elektronállapotok degeneráltak. Ezek a helyek a kónikus keresztezések, amelyeket azon állapotok sorszámával jellemzünk, melyek között a degeneráció fellép. Pl. az $1^2A'$ és a $2^2A'$ állapotok (általában alap és első gerjesztett állapot) közötti degenerancia helyére az (1,2)CI jelölést alkalmazzuk. A nemadiabatikus csatolási tagokat *ab initio* módszerrel határoztuk meg a MOLPRO [23] programcsomag segítségével, majd pedig a vonalintegrál eljárást [24,25] használtuk a konfigurációs tér degenerált pontjainak meghatározásához. A vonalintegrál eljárás során egy, az egymáshoz jelentősen csatolt állapotok közötti nemadiabatikus csatolási tagokból származtatott mátrixot integrálunk egy zárt görbe mentén, hogy meghatározzuk az ún. D topológiai mátrixot. Amennyi-

3. Kónikus kereszteződés és nemadiabatikus csatolás

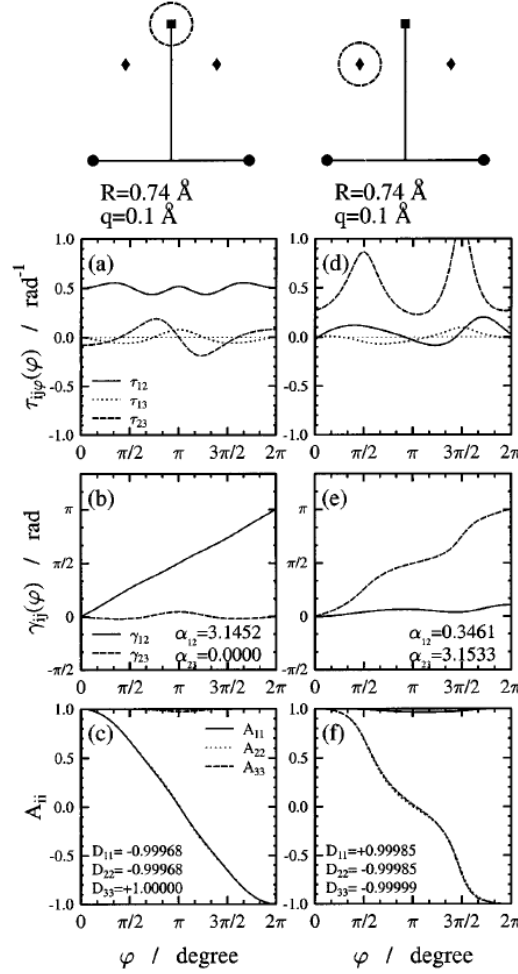
ben a vizsgált elektronállapotok egy, a többi állapothoz valóban nem csatolt alrendszer alkotnak a görbe által körülzárt területen, a végeredmény mátrix csak a diagonálisában tartalmazhat nullától eltérő elemeket. Ezen diagonális elemek értéke $+1$ vagy -1 lehet, attól függően, hogy az adott elektronállapothoz tartozó hullámfüggvény a zárt görbe mentén végighaladva végül a kezdőpontbelivel megegyező lesz, vagy pedig előjelet vált. Itt a különböző dimenziós D topológiai mátrixok vizsgálatával arra kapunk választ, hogy egy adott rendszer korrekt leírásához hány elektronállapotot szükséges figyelembe venni.

Az alábbiakban néhány konkrét molekuláris rendszerre vonatkozó eredményeket ismertetek. A topológiai mátrix, ill. a Berry-fázis meghatározásához szükséges zárt útvonalak céljára ezekben a számolásokban rendre köröket használunk. Ez egyrészt könnyebbé teszi az útvonal parametrizálását, hiszen elegendő megadni a kör síkját, középpontját és sugarát, másrészt pedig így technikailag is könnyebben kivitelezhetővé válik pl. a vonalintegrálás megvalósítása. A konfigurációs tér egy síkjának kijelölésére azt a módszert használjuk, hogy egy kivételével rögzítjük az atomok pozícióját, és az „utolsó” mag lehetséges pozícióját korlátozzuk a valós tér egy síkjára – általában a molekula síkjára. Háromatomos molekulák esetén ez azt jelenti, hogy rögzítjük két atom távolságát, és a harmadikat szabadon mozgatjuk a molekula síkjában. A technikai jellegű előnyök nem korlátozódnak a vonalintegrálás egyszerűbb kivitelezésére. Az is egy fontos szempont, hogy amennyiben a kör középpontját sikerül a kónikus kereszteződésre pozicionálni, akkor a nemadiabatikus csatolásnak – a kónikus kereszteződésnél meglévő szingularitás ellenére – a φ polár koordináta szerinti komponense a $q \rightarrow 0$ határátmenetben egy – csak a φ szögtől függő – véges értékhez konvergál.

3.1. A $H + H_2$ rendszer

Az atommagok relatív helyzetét leíró konfigurációs térben kerestük azokat a vonalakat, amelyek mentén az $1^2A'$ és a $2^2A'$ $((1,2)CI)$ ill. a $2^2A'$ és a $3^2A'$ $((2,3)CI)$ elektronállapotok degeneráltak [65, 66, 68]. A számítások során a

3. Kónikus keresztveződés és nemadiabatikus csatolás

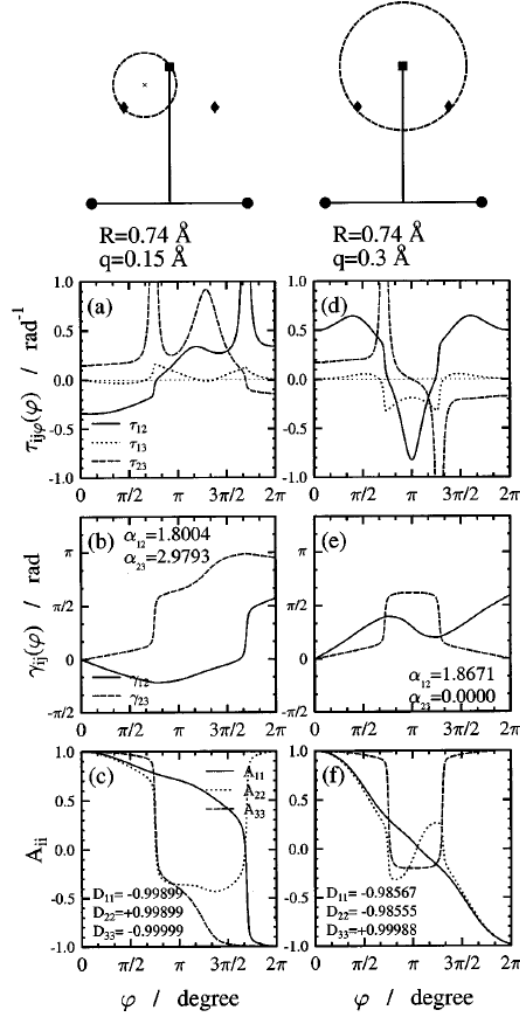


3.1. ábra. Eredmények a $H + H_2$ rendszerre a két rögzített atom $R_{HH} = 0.74 \text{ \AA}$ távolsága mellett. A geometria szemléltetésére szolgáló felső ábrán egy fekete kör jelzi a rögzített atomokat, egy négyzet az (1,2)CI pozícióját és rombuszok a (2,3)CI helyeit, és a szaggatott vonallal rajzolt körök a vizsgált útvonalak. Az utak mentén $\varphi = 0$ a függőleges irányt jelöli. A vizsgált körök sugara $q = 0.1 \text{ \AA}$, középpontjuk pedig az (a)–(c) panelek esetén az (1,2)CI, míg a (d)–(f) panelek esetén az egyik (2,3)CI. Az (a) és (d) panelekben az első három állapot közötti nemadiabatikus csatolások (NACT) tangenciális ($\tau_{ij\varphi}$) komponense, a (b) és (e) panelekben a kétállapot közelítésben számolt ADT szögek (γ_{ij}), míg a (c) és (f) panelekben a háromállapot közelítésben meghatározott ADT mátrix diagonális elemei (A_{ii}) vannak ábrázolva. A megfelelő panelben szintén fel vannak tüntetve a teljes kör bejárása utáni ($\varphi = 2\pi$ -hez tartozó) értékei az ADT szögeknek (α_{ij}), illetve az ADT mátrixok diagonális elemeinek (D_{ii}).

3. Kónikus kereszteződés és nemadiabatikus csatolás

három általános koordináta közül egyet mindig rögzítettünk, ezért a továbbiakban a kónikus kereszteződés helyeként csak az így meghatározott felület egy-egy pontjáról beszélhetünk. A nemadiabatikus csatolási tagokat *ab initio* módszerrel határoztuk meg, majd a vonalintegrál eljárást használtuk a konfigurációs tér degenerált pontjának meghatározásához. Számításaink alátámasztották az elméletből jósolható eredményt, nevezetesen, amikor a zárt görbe körülveszi az (1,2)CI-t, de nem tartalmazza a (2,3)CI-t, akkor a vonalintegrál eljárás (3.1 ábra (a), (b) és (c) panelek) az α_{12} topológiai fázisra a várt π értéket adja. Ezt az eredményt (0 vagy π – attól függően, hogy van-e (1,2)CI a tartományban) jósolja az ún. kétállapot közelítés, amely azon a feltételezésen nyugszik, hogy a görbe által körülvelt tartományban a vizsgált két elektronállapot egymáshoz való csatolódásának erőssége lényegesen nagyobb, mint bármelyikük csatolódása bármely más állapothoz. Ezzel szemben, az ugyanezen középpont körüli lényegesen nagyobb körök (pl. 3.2 ábra (d), (e) és (f) panelek) esetén az integrál értéke jelentősen eltér a várt értéktől. Ezt követően meghatároztuk a (2,3)CI helyét, és ismét alkalmaztuk a vonalintegrál eljárást. Most olyan görbét választottunk, amely a (2,3)CI-t tartalmazta (3.1 ábra (d), (e) és (f) panelek). Ismét π értéket kaptunk az α_{23} -ra, amely eredmény bizonyosságát adta annak, hogy valóban megtaláltuk a (2,3)CI-t, és ez a CI okozta, hogy a túl nagy tartományokra vett vonalintegrálok esetén nem használható a kétállapot közelítés, azaz α_{12} jelentősen eltér a várt π értéktől. A 3.2 ábra (a), (b) és (c) paneljeiben egy olyan körre vonatkozó eredményeket láthatunk, amely az (1,2)CI mellett közrefogja az egyik (2,3)CI-t is. Itt mindkét kétállapot közelítésben számolt topológiai fázis (α_{12} és α_{23}) jelentősen eltér a π értéktől. Ezen túlmenően azt is könnyű belátni, hogy ezen ADT szögek – a kezdőpontba való visszatérés után – nem invariánsak az integrálás kezdőpontjára sem. Amint azt a (c) panelben láthatjuk, a D mátrix diagonális elemei közül az első és a harmadik is előjelet vált. Ez pedig azt jelenti, hogy a megfelelő hullámfüggvények is előjelet váltanak az út bejárása során. Az egyetlen CI-t közrefogó görbék esetén a bejárás során mindkét érintett állapot (melyek között a CI létrejött) hullámfüggvénye előjelet vált (innen a π érték a Berry fázisra). Amennyiben a tanulmányozott út közrefogja az (1,2)CI-t is és a (2,3)CI-t is, akkor az 1.

3. Kónikus keresztződés és nemadiabatikus csatolás



3.2. ábra. Eredmények a $\text{H} + \text{H}_2$ rendszerre a két rögzített atom $R_{\text{HH}} = 0.74 \text{ \AA}$ távolsága mellett. Az (a)–(c) panelek esetén a középpont az (1,2)CI és a (2,3)CI közötti szakasz felezőpontjában van, és a kör sugara $q = 0.15 \text{ \AA}$. A (d)–(f) panelek esetén a középpont az (1,2)CI, míg a kör sugara $q = 0.3 \text{ \AA}$. A további magyarázatokat lásd a 3.1-es ábránál.

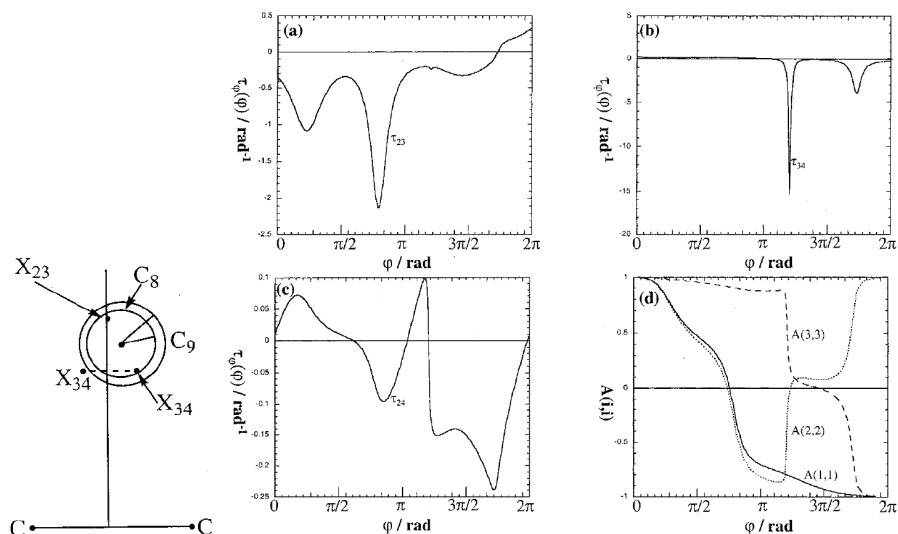
3. Kónikus kereszteződés és nemadiabatikus csatolás

és a 2., ill. a 2. és a 3. állapotoknak kell előjelet váltaniuk. Ez összességében két előjelváltást jelent a 2. állapotra, melyek „semlegesítik” egymást. Ez az egyszerű kép is alátámasztja azt, amit a D mátrixban kaptunk. A hullámfüggvények ilyen előjelváltása egyszerűen a definíciókon keresztül a NACT előjelváltását is okozza – kivéve τ_{13} -ét, hiszen itt mindkét hullámfüggvény előjelet vált. Ezeket az előjelváltásokat valóban meg is figyelhetjük az (a) panelben. Ezen előjelváltás egyik következménye az lesz, hogy a vizsgált kör mentén a NACT mint a φ koordináta függvénye periodikus lesz ugyan, de nem 2π , hanem 4π hosszán. Így azonban a kétállapot közelítésben számolt topológiai fázis, ami csak egy teljes körbejárás menti integrálást tartalmaz, nem lesz egyértelműen jellemző magára az útvonalra, hanem a kezdőponttól is függeni fog. Ez a szempont különösen fontos az α_{23} értékének értelmezésénél. Ha nem vesszük észre, hogy τ_{23} előjelet váltott a körbejárás során, akkor pusztán az ADT szög 2.9-es értéke alapján akár arra a következtetésre is lehetne jutni, hogy ugyan nem tökéletes, de még használható a görbe által körülvelt tartományban a kétállapot közelítés. A 3.2 ábra (c) és (f) paneljei szemléltetik, hogy a háromállapot közelítés ADT mátrixa segítségével megfelelő pontossággal lehet leírni a diabaticus potenciálokat ($|D_{ii}| \cong 1$). Ez azt jelenti, hogy a konfigurációs tér vizsgált tartományában ezen állapotok csatolása a többi elektronállapothoz elhanyagolható az egymás közötti csatolásokhoz viszonyítva és így a hozzájuk tartozó diabaticus potenciálok kellő pontossággal meghatározhatóak a többi állapot figyelmen kívül hagyásával is.

3.2. A C_2H molekula

Ismét a vonalintegrál eljárást alkalmazva, a $2^2A'$, a $3^2A'$ és a $4^2A'$ elektronállapotok közötti csatolást vizsgáltuk a nemadiabatikus csatolási tagok számításának segítségével [69, 70]. Ezeket a csatolási tagokat most is *ab initio* eljárással határoztuk meg. Munkánk során igazolást nyert, hogy mivel a három elektronállapot szorosan csatolt, a kétállapot közelítés nem használható eredményesen. Igazoltuk továbbá, hogy ahol a kétállapot kvantálási

3. Kónikus kereszteződés és nemadiabatikus csatolás



3.3. ábra. A három nemadiabatikus csatolás ($\tau_{23\varphi}$, $\tau_{24\varphi}$ és $\tau_{34\varphi}$) és az ADT mátrix diagonális elemei a C_9 jelzésű kör mentén, amely körülveszi a (2,3)CI-t és az egyik (3,4)CI-t. (Mivel csak a 2., 3. és 4. állapotok vannak – azaz az alapállapot nincs – belevéve a számításokba, az ADT mátrix indexei „el vannak csúsztatva” az állapotok indexeihez képest.) A rögzített szén atomok távolsága: $R_{CC} = 1.25\text{\AA}$. A hidrogén atom a C_9 kör mentén mozog.

eljárás nem alkalmazható, a háromállapot közelítés vezet helyes eredményre. A háromállapot kvantálás során a 3×3 -as nemadiabatikus csatolási mátrixot számítottuk. A számítások során különböző görbéket vizsgáltunk (ezek helyzete vagy mérete volt eltérő), de minden esetben körbefogták a releváns CI-eket. A különböző görbékhez tartozó eredmények a számítási pontosság keretein belül azonosak voltak a háromállapot közelítés által jósolt értékekkel – figyelembe véve, hogy milyen és mennyi CI-t tartalmazott az adott görbe. A 3.3 ábra egy olyan útra vonatkozó eredményeket szemléltet, amely közrefog egy (2,3)CI-t és egy (3,4)CI-t is. Ezeken túlmenően a vizsgált zárt görbe $\varphi \approx \frac{5}{4}\pi$ -nél rendkívül közel kerül az egyik – a körön kívül elhelyezkedő – (3,4)CI-hez, így a nemadiabatikus csatolás kónikus kereszteződések közelében mutatkozó szingularitása miatt a τ_{34} -et ábrázoló (b) panelben megjelenik egy feltűnően keskeny és nagy abszolút értékű „tüske”. Ennek természetesen az ADT mátrixban is meg van a maga hatása, az ábrázolt diagonális elemek közül a CI-hez kapcsolódó két érték „lépcsőszerűen” változik meg ezen a he-

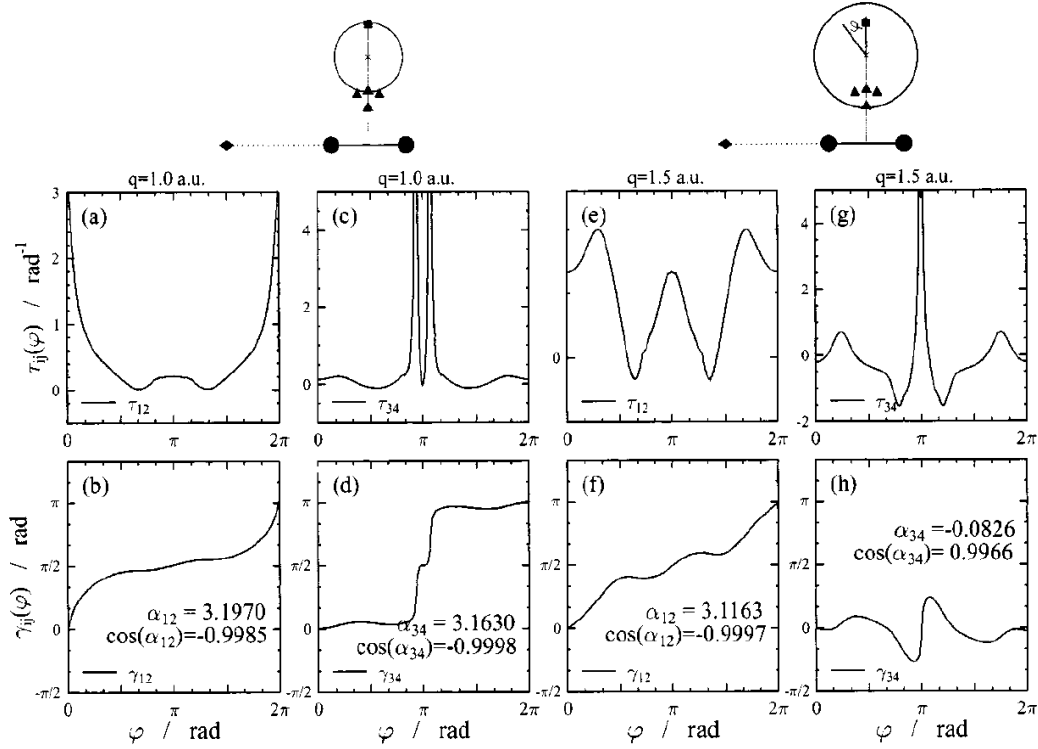
3. Kónikus kereszteződés és nemadiabatikus csatolás

lyen. A két eltérő állapotok közötti kónikus kereszteződést tartalmazó görbe esetében a $2^2A'$ és a $4^2A'$ állapotok hullámfüggvénye vált előjelet az út teljes bejárása során, és a megfelelő közelítésnek – amely figyelembe veszi az összes, a tartományban jelentős csatolási tagot – a topológiai mátrix diagonálisában ezen állapotoknak megfelelő helyen kell a -1 értéket adnia, ill. $+1$ -et a többi pozícióban. Mint az ábráról látható, jelen esetben elegendő mindössze azt a három állapotot figyelembe venni, amelyek közvetlenül érintkeznek egymással a tartományon belüli kónikus kereszteződések formájában.

3.3. Az NaH_2 molekula

Ennél a molekulánál az $1^2A'$, $2^2A'$, $3^2A'$ és a $4^2A'$ elektronállapotok közötti csatolást vizsgáltuk szintén a nemadiabatikus csatolási tagok számításának segítségével [71, 75, 77]. Ezek értékét ebben az esetben is *ab initio* eljárással határoztuk meg. Munkánk során rögzített értéken tartottuk az $R_{\text{HH}}=2.18$ a.u. távolságot és az Na atom mozgatásával kerestük a rendszer elfajult elektronállapotú helyeit, ill. vizsgáltuk az ezen CI-khez tartozó nemadiabatikus csatolási tagoknak a konfigurációs térbeli szerkezetét. Összesen hét különböző kónikus kereszteződést találtunk. Egyet az alapállapot és az első gerjesztett állapot között ((1,2)CI), a H–H tengelyre merőleges szimmetriatengelyen elhelyezkedve C_{2v} szimmetriával. Kettőt az első és második gerjesztett állapotok között ((2,3)CI), a H–H tengelyen szimmetrikus pozíciókban $D_{\infty h}$ szimmetriával. A többi négyet pedig a második és harmadik gerjesztett elektronállapotok között ((3,4)CI). Ezen utóbbiak közül kettő a szimmetriatengelyen helyezkedik el C_{2v} szimmetriával, míg a másik kettő a tengely két oldalán, mintegy iker CI párt alkotva, C_s szimmetriával található. Vizsgáltuk az egyes CI-khez tartozó nemadiabatikus csatolási tagokat azok közvetlen környezetében is. Számításainkkal igazoltuk, hogy mind a hét kónikus kereszteződés elliptikus szerkezetű, azaz a CI középpontú kicsi sugarú körök esetén a nemadiabatikus csatolás π szerint periodikus, és egy jellegzetes 2 maximummal rendelkező alakja van. Azt találtuk, hogy ezek minden esetben egyenes mentén „koncentrálódnak”, nevezetesen, öt alkalommal

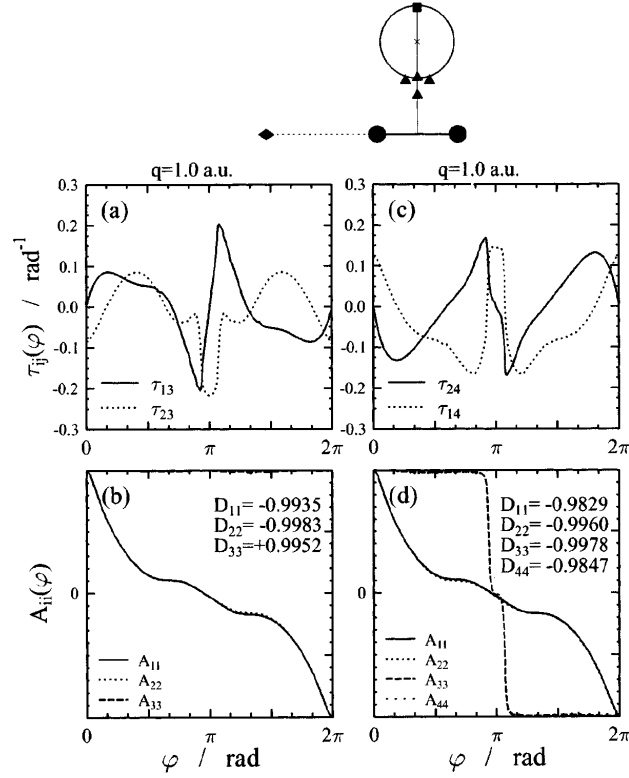
3. Kónikus keresztveződés és nemadiabatikus csatolás



3.4. ábra. A nemadiabatikus csatolások ($\tau_{12\varphi}$ és $\tau_{34\varphi}$) és a megfelelő ADT szögek két, a fenti ábrán jelzett kör mentén, amelyek körülveszik az (1,2)CI-t és az egyik vagy mind a négy (3,4)CI-t. A két rögzített hidrogén atom távolsága: $R_{\text{HH}} = 2.18 \text{ a.u.}$ A geometria szemléltetésére szolgáló felső ábrán fekete körök jelzik a rögzített atomokat, egy négyzet az (1,2)CI, egy rombusz az egyik (2,3)CI, és háromszögek a (3,4)CI-k helyét.

párhuzamosan a H–H tengellyel, a maradék két esetben pedig merőlegesen arra, a szimmetriatengely mentén. Igazoltuk továbbá, hogy ahol a háromállapot kvantálási eljárás nem alkalmazható, a négyállapot közelítés vezet helyes eredményre. A négyállapot kvantálás során a 4×4 -es nemadiabatikus csatolási mátrixot számítottuk, amely megadja a négy releváns csatolási tagot. A számítások során különböző görbékét vizsgáltunk (ezek helyzete vagy mérete volt különböző), de minden esetben körbefogták a releváns CI-ket. A különböző görbékhez tartozó eredmények a számítási pontosság keretein belül azonosak voltak a négyállapot közelítés által jósolt értékekkel, figyelembe véve, hogy milyen és mennyi CI-t tartalmazott az adott görbe. A 3.4 és 3.5

3. Kónikus kereszteződés és nemadiabatikus csatolás



3.5. ábra. További nemadiabatikus csatolások ($\tau_{13\varphi}$, $\tau_{123\varphi}$, $\tau_{14\varphi}$ és $\tau_{324\varphi}$) és a három-, ill. a négyállapot közelítés ADT mátrixának diagonális elemei. A számolások a fenti ábrán jelzett kör mentén történtek, amely körülveszi az (1,2)CI-t és az egyik (3,4)CI-t. A további részleteket lásd a 3.4-es ábra aláírásában.

ábrák ezen eredmények egy részét mutatják be.

A 3.4 ábrán különböző körökön kétállapot közelítésben elvégzett számolások eredményei vannak szemléltetve. Jól látható, hogy bár a konfigurációs térnek a vizsgált körök által határolt részében több, eltérő állapotok közötti kónikus kereszteződés is található, mégis megfelelő pontossággal működik a kétállapot közelítés. Ennek nyilvánvalóan az az oka, hogy a kónikus kereszteződésekben érintett négy állapot két egymástól is elszeparált, két-két állapotot tartalmazó részre bontható.

A 3.5 ábra azt szemlélteti, hogy milyen körültekintést igényel a vizsgálatba vont alterek dimenziójának helyes megválasztása. Amennyiben pl. a két-

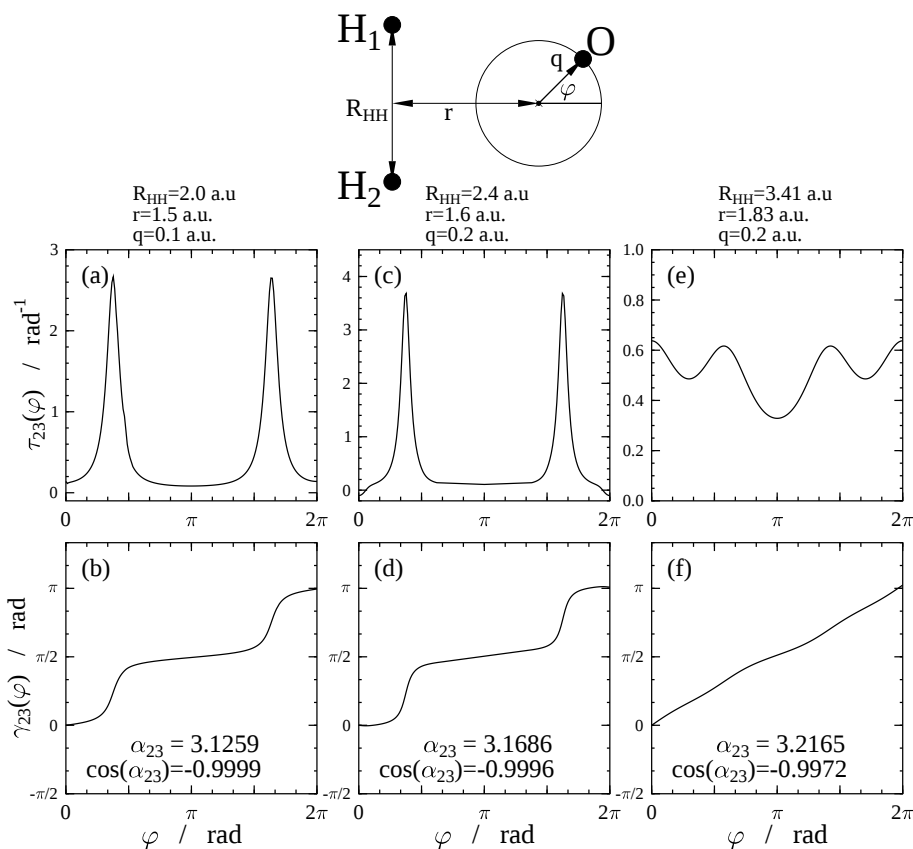
3. Kónikus kereszteződés és nemadiabatikus csatolás

dimenziós topológiai mátrix diagonális elemeinek a 3.4 ábra (b) paneljében feltüntetett értékeit ($\cos \alpha$) nem találjuk eléggé közelinek a várt ± 1 -hez, akkor pusztán egy újabb állapotnak a vizsgálatokba történő bevonásával egy furcsa eredményt kapunk. Bár a háromdimenziós topológiai mátrix diagonalisában valóban közel 1 abszolútértékű számok jelennek meg, azok nem tükrözik a $3^2A'$ állapot előjelváltását a görbe bejárása során. Bár a négyállapot közelítés topológiai mátrixának diagonális elemei picit távolabb kerülnek a várt értéktől, helyesen jelzik minden elektronállapot esetére az előjeleket. A -1 -től való nagyobb eltérések oka lehetne egy figyelembe nem vett ötödik állapot hatása is, de ebben az esetben a kétállapot közelítésre hatással kellett volna lennie ennek az elektronállapotnak, amit viszont nem tapasztaltunk (3.4 ábra (d) panel). Valószínűbb, hogy a nagyobb mátrixok integrálása közben az összegződő numerikus hibák kapnak nagyobb szerepet ebben az eltérésben.

3.4. A víz molekula

Vizsgálatokat végeztünk a víz molekula topologikus tulajdonságait illetően is [81,82]. Nevezetesen az atommagok relatív helyzetét leíró konfigurációs térben kerestük azokat a vonalakat, amelyek mentén az $1^2A'$ és a $2^2A'$ (1,2)CI ill. a $2^2A'$ és a $3^2A'$ (2,3)CI elektronállapotok degeneráltak. A nemadiabatikus csatolási tagokat ismét *ab initio* módszerrel határoztuk meg, és újra a vonalintegrál eljárást használtuk a konfigurációs tér degenerált pontjainak meghatározásához. A számítások során elfajulást az $1^2A'$ és a $2^2A'$ elektronállapotok között csak a rendszer lineáris (O–H–H, ill. H–O–H) elrendezése esetén találtunk. Ezzel szemben a $2^2A'$ és a $3^2A'$ elektronállapotokat vizsgálva azt kaptuk, hogy ezek csak a molekula C_{2v} szimmetriájú elrendezése esetén válhatnak degenerálttá, nevezetesen az ilyen típusú CI-eket a H–H tengelyre merőleges szimmetriatengelyen lokalizáltuk. A 3.6 ábrán a (2,3)CI vonalát körülvevő három görbe menti eredmények vannak bemutatva. Mindhárom esetben megállapítható, hogy a körülvelt térrészben a kétállapot közelítés elegendő a diabatikus transzformáció kivitelezéséhez. A két rövidebb H–H

3. Kónikus keresztveződés és nemadiabatikus csatolás

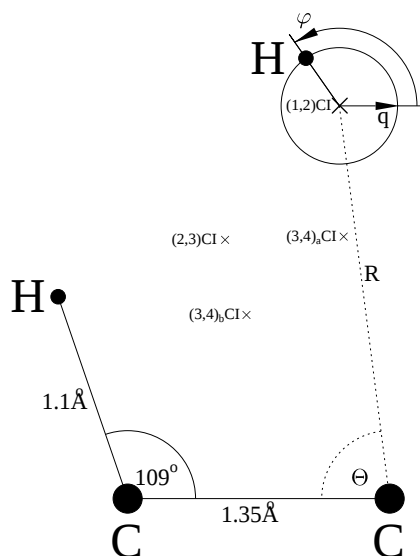


3.6. ábra. A víz molekula $2^2A'$ és a $3^2A'$ állapotai közötti nemadiabatikus csatolási tagok (τ_{23}) és az ADT szögek (γ_{23}) a körüljárási út mentén, három különböző geometriai elrendezés esetére.

távolság mellett jól megfigyelhető a nemadiabatikus csatolási tag közelítőleg elliptikus szerkezete, a hidrogénekkel nagyjából párhuzamos irányban. (Amennyiben csökkentenénk a körök sugarát, akkor a csúcsok közelebb kerülnének a $\varphi = \pi/2$ ill. $\varphi = 3\pi/2$ helyhez.)

3.5. Az acetilén molekula

Ezt követően egy bonyolultabb, már a biológiai rendszerek tanulmányozásához is fontos molekulát, a C_2H_2 rendszert vizsgáltuk [84, 85]. Itt sikerült azonosítanunk egy nagyon fontos CI-t ($(1,2)CI$) az alap ($1^2A'$) és az első

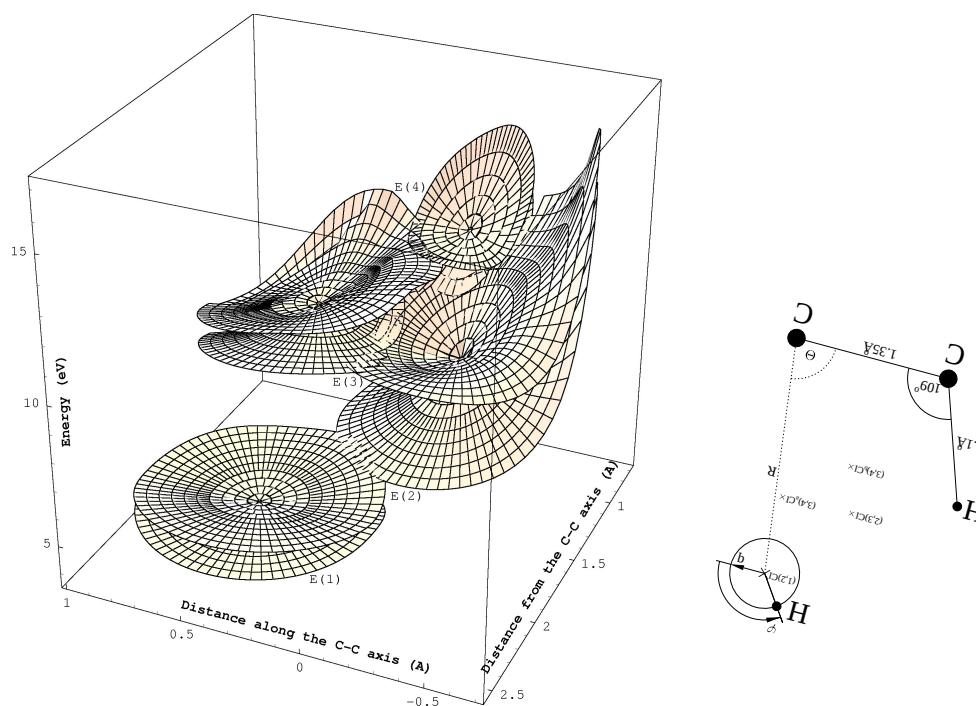


3.7. ábra. A C_2H_2 molekula tanulmányozásához használt rögzített geometria a két szén és az egyik hidrogén számára, valamint a meghatározott kónikus elfajulások helyei.

gerjesztett ($2^2A'$) állapotok között, valamint megmutattuk, hogy a közelben újabb CI-k vannak az első három gerjesztett állapot ($2^2A'$, $3^2A'$ és $4^2A'$) között. Ezen kónikus kereszteződések helyét – egy (2,3)CI és két (3,4)CI – pontosan meghatároztuk. A kapott pozíciók a 3.7-es ábrán vannak feltüntetve. A rendszer vizsgált állapotaihoz tartozó potenciális energia felületeket az elfajulások környékén a 3.8 ábrán szemléltetem. Az egyes CI-k körül felvett kicsiny körök mentén jól alkalmazható volt a két állapot közelítés lényegében addig, amíg a körbe nem került bele egy újabb, más állapotok közötti CI is.

A fejezetben bemutatásra került – és egyéb szorosan kapcsolódó – eredmények a [65–89] közleményekben kerültek publikálásra.

3. Kónikus keresztveződés és nemadiabatikus csatolás



3.8. ábra. Az acetilén molekula alsó négy A' szimmetriához tartozó potenciális energia felülete a két szén és az egyik hidrogén atom rögzített pozíciója mellett. Az egyértelműbb szemléltetés érdekében a geometriát bemutató ábra is újra meg van adva a jobb oldalon a megfelelő orientációba forgatva. (A koordináták a „mozgó” hidrogén atom helyzetét írják le a két szén atom közötti szakasz felezőpontjához viszonyítva.)

4. fejezet

Renner–Teller rendszerek

1933-ban G. Herzberg és E. Teller észrevették, hogy háromatomos molekulák lineáris geometriához tartozó degenerált elektronállapota felhasad, amint a molekula egy kicsit is hajlítottá válik [27]. Egy évvel később R. Renner [28] megmagyarázta ezt a felhasadási effektust. Megmutatta, hogy a hajlítás szögéhez tartozó rezgés és az elektron mozgása között csatolás jön létre. Megjósolta, hogy ennek a csatolódásnak az elektronspektrum vibrációs sávjában megjelenő anomáliákhoz kell vezetnie. Később G. Herzberg híres munkájában [29] úgy hivatkozik erre a jelenségre, mint “Renner–Teller” (RT) effektus.

A Renner–Teller-hatás legegyszerűbb alakjában nyílt héjú lineáris háromatomos molekulák esetén fordul elő. Legyen az elektron impulzusmomentum operátor z komponensének $(\hat{L}_z^{el})$ az egyik sajátállapota $|\Lambda\rangle$, amelyhez $\hbar\Lambda$ sajátérték tartozik. Ekkor a $|\pm\Lambda\rangle$ elektronállapotok degeneráltak $E_{|\Lambda|}^{el}$ saját energiával. Kicsit kimozdítva a lineáris helyzetből a rendszert, bevezethetünk egy másik kvantumszámot, nevezetesen a magok impulzusmomentumához tartozó kvantumszámot. Legyen $|l, v\rangle$ a hajlításhoz tartozó harmonikus rezgés sajátfüggvénye, amely egyben sajátfüggvénye a mag rezgési impulzusmomentum operátor z komponensének $(\hat{L}_z^{vib})$ is $\hbar l$ sajátértékkel. Amennyiben a lineáristól való eltérés elegendően kicsi, mind a Λ , mind pedig az l „jó kvantumszámok” (megmaradó mennyiségek). A lineáris geometriából törénő kimozdítás azonban egy új hatást eredményez. A hajlított molekula

4. Renner–Teller rendszerek

összes, adott energiához tartozó elektronállapota – a $\sum$ állapotok kivételével – két állapotra hasad fel. Bevezethetünk egy q koordinátát, amely a lineáristól való eltérést méri. Renner feltételezte, hogy $q > 0$ esetére a $|\Lambda\rangle$ (ha $\Lambda > 0$, $|\Pi\rangle$ ($\Lambda = 1$), $|\Delta\rangle$ ($\Lambda = 2$), $|\Phi\rangle$ ($\Lambda = 3$) ...) elektronállapot felhasad és a megjelenő két állapothoz tartozó energia értékek $E_{|\Lambda|}^{el} \pm \sigma(q)$ lesznek, ahol $\sigma(q) = \sigma_0 q^2$. Amennyiben σ_0 elegendően kicsiny a Λ és az l jó kvantumszámok, ha viszont a σ_0 értéke nő, akkor a Λ és az l külön-külön már elveszítik relevanciájukat, de az összegük $K = \Lambda \pm l$ viszont továbbra is „jó kvantumszám” lesz. A molekula hajlása csatolást eredményez az elektronmozgás és a magrezgés között (ún. „elektron-rezgés” csatolódás, „vibronic coupling” jön létre). Ennek következtében a háromatomos molekulák spektrumát lineáris geometriánál, (vagy kis kitérés esetén, ami gyenge csatolást jelent) a $(\nu, \Lambda, l (= \pm 1))$ kvantumszámokkal jellemezhetjük, míg erős elektron-rezgés csatolódás esetén pedig a $(\nu^{(\pm)}, K (= \Lambda \pm 1))$ kvantumszámok jellemzik az állapotot. Itt ν az eredeti geometriához tartozó rezgési kvantumszám, míg ν^+ és ν^- a hajlított geometriához tartozó megfelelő két állapot rezgési kvantumszámai.

Észrevehetjük, hogy míg a Jahn–Teller-hatásnál, vagy bármely más módon kialakult kónikus kereszteződések esetén (ahogyan az elnevezés is jelzi) a rendszer adiabatikus potenciális energia függvénye lineárisan viselkedik az elfajulás környezetében (2.22), addig ez nem teljesül a Renner–Teller-hatásnál. Itt az elfajulás környezetében az adiabatikus energiák kvadratikusán hasadnak fel.

Fontosnak tartottam a jelen fejezet bevezetésében a Renner–Teller-hatást röviden összefoglalni, de a jelen dolgozat tárgya nem a Renner típusú molekulák spektroszkópiájának tanulmányozása területére esik. Ehelyett inkább az „elektron-mag” csatolódásra, azaz a nemadiabatikus jellemzőkre és a járulékos topológiai hatásokra fogok fókuszálni. Ebben az esetben kvadratikus degeneranciapontok jelennek meg. A lineáris molekula tengelyének minden pontja kvadratikus típusú, ún. Renner–Teller degeneranciapont lesz. Eltérően az előző fejezetekben vizsgált kónikus kereszteződési pontokhoz képest ezek helyét ismerjük, nem kell keresni őket. Feltételezzük, hogy a kónikus

4. Renner–Teller rendszerek

kereszteződésekhez hasonlóan a nemadiabatikus csatolás értéke itt is nagyon nagy lesz a RT degenerancia pontok közelében, így a Born–Oppenheimer közelítés itt is érvényét veszíti. Vizsgálatunk tárgyát a RT nemadiabatikus csatolási tagok (NACT) ill. az általuk indukált topológiai hatások képezik. Tudomásunk szerint ezzel a szakirodalomban korábban még nem foglalkoztak.

Első vizsgálatunkat az NH_2 molekulán végezzük [90,91]. A NACT két adiabatikus elektronállapot között most is az előző esetekhez hasonlóan számítható:

$$\vec{\tau}_{12}(\vec{R}) = \left\langle \Phi_1(\vec{r}|\vec{R}) | \nabla \Phi_2(\vec{r}|\vec{R}) \right\rangle, \quad (4.1)$$

ahol $\vec{R}$ a mag, $\vec{r}$ pedig az elektron koordinátákat, Φ_1 és Φ_2 pedig a két adiabatikus elektronállapotot jelöli. Esetünkben ez a két állapot a hajlított geometriához tartozó 2B_1 alap és a 2A_1 első gerjesztett állapotok, amelyek a lineáris geometriához tartozó Π állapotból alakulnak ki a felhasadás révén. Szintén az eddigiekhez hasonlóan lerögzítünk két atomot a konfigurációs térben és a harmadiknak – egy a degenerancia körüli zárt görbe mentén – követjük a mozgását. A korábbiakban ez a zárt görbe háromatomos rendszerek esetén mindig a molekula síkjában volt. Most viszont kilépünk ebből a síkból, s a zárt görbe síkját a molekula tengelyére merőlegesen vesszük fel, úgy, hogy a tengelyt – a degenerancia helyét – körbefogja (4.1 ábra). Az aktuális számítások elvégzéséhez a következő 3 hengerkoordinátát (φ, q, z) vezetjük be (4.1 ábra). Lerögzítve a bal oldali H1 atomot az origóba és feltételezve, hogy a z tengely egybeesik a molekula tengellyel: (i) a z koordináta jelöli a H1 és a mozgó atomok távolságát a tengely mentén; (ii) q jelöli a zárt görbéként használt – tengely középpontú – kör sugarát; (iii) a φ szög a megfelelő henger szögkoordináta. Ekkor a NACT φ szög szerinti komponense a korábbiakhoz hasonlóan számítható:

$$\tau_{\varphi 12}(\varphi|q, z) = \left\langle \Phi_1(\varphi|q, z) \left| \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi_2(\varphi|q, z) \right. \right\rangle. \quad (4.2)$$

A korábbiakból ismert, hogy a kónikus kereszteződések esetén a szingularitást körülvevő zárt görbe mentén integrálva a NACT φ szög szerinti komponensét

4. Renner–Teller rendszerek

megkapható a Berry–, vagy topológiai fázis:

$$\alpha(q, z) = \int_0^{2\pi} \tau_{\varphi 12}(\varphi | q, z) d\varphi. \quad (4.3)$$

Azt várjuk, hogy a Berry-fázis értékére a Renner–Teller esetben kapható eredmény is hasonló lesz a kónikus kereszteződésekre korábbiakban kapottakhoz abban az értelemben, hogy az α értéke π egészszámú többszöröseként kapható meg:

$$\alpha(q, z) = n\pi. \quad (4.4)$$

Jelen esetben a $\tau_{\varphi 12}(\varphi | q, z)$ értéke a henger szimmetria miatt nem függ φ -tól, ezért a következő írható:

$$\alpha(q, z) = 2\pi\tau_{\varphi}(q, z), \quad (4.5)$$

ahol már elhagytuk az állapotokra utaló $(1, 2)$ indexet. Összevetve a 4.4 és 4.5 egyenleteket, azt kapjuk, hogy

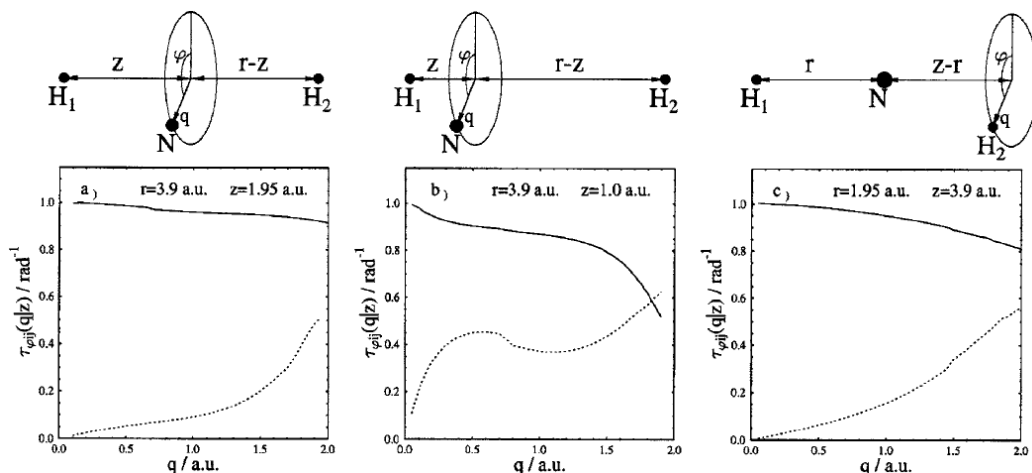
$$\tau_{\varphi}(q, z) = \begin{cases} n \\ (2n + 1)/2, \end{cases} \quad (4.6)$$

ahol n egész szám. Itt is megjegyezzük, hogy a 4.4 egyenlet csak akkor teljesül a konfigurációs tér egy adott tartományán, ha a vizsgált 2B_1 és 2A_1 állapotok elszeparált Hilbert-alteret alkotnak.

Az aktuális elektronszerkezet számításokhoz most is a MOLPRO programot használtam és a nemadiabatikus csatolási tagokat a korábbiakhoz hasonlóan CASSCF módszerrel számoltam.

A kapott eredmények röviden a következők: (i) Függetlenül attól, hogy melyik atom mozgott, függetlenül a z -koordináta aktuális értékétől a $\tau_{\varphi}(q \gtrsim 0.0, z)$ értéke mindhárom esetben ~ 1.0 . Ez azt jelenti, hogy a NACT vonalintegrálja nagy valószínűséggel most is kvantált, aminek értéke 2π , míg ez az érték kónikus kereszteződéshez kapcsolódó NACT esetén π volt. (ii) Az

4. Renner–Teller rendszerek



4.1. ábra. Ab-initio RT NACT az NH_2 molekulára. A kapott eredményeket a mozgó atom molekulatengelytől mért q távolságának függvényeként ábrázoltuk különböző konfigurációk esetére: (a) A mozgó atom a nitrogén és a $z = 1.95$ bohr ($r = 3.90$ bohr); (b) A mozgó atom a nitrogén és a $z = 1.00$ bohr ($r = 3.90$ bohr); (c) A mozgó atom a hidrogén és a $z = 3.90$ bohr ($r = 1.95$ bohr).

ábrákon jól látszik, hogy a $\tau_{\phi}(q, z)$ értéke a q értékének növelésekor (a molekula egyre inkább hajlítottá válik) monoton csökken. A csökkenés mértéke függ a z -koordinátától. A kapott numerikus eredmények a $\tau_{\phi}(q, z)$ csökkenését illetően – a különböző speciális eseteket tekintve – eltérőek, s ebben az eltérésben még megmutatkozik az eltérő számú elektronállapotok figyelembe vétele is a különböző CASSCF számításokban. Megnyugtató azonban, hogy nagyon kicsi kitérés esetén ($q \sim 0$), amikor közelebb kerülünk a Renner–Teller elfajulás helyéhez, a $\tau_{\phi}(q \sim 0.0, z) \sim 1.0$.

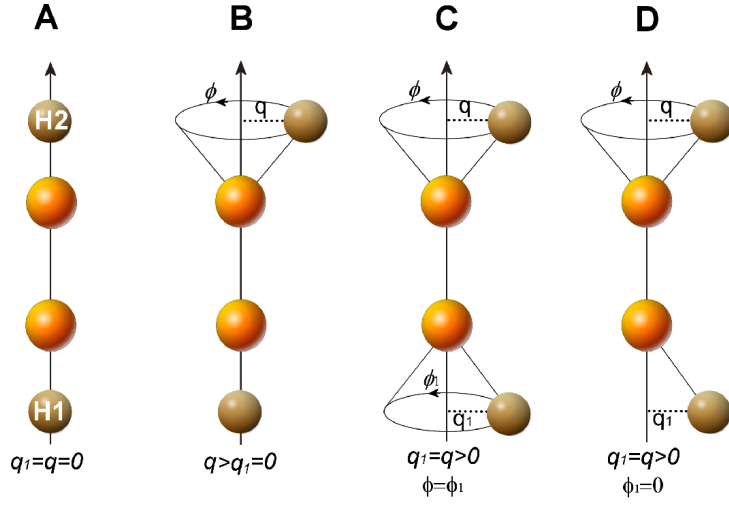
Ezen fejezetben közölt kutatási eredményeimet részletesen a [90,91] publikációkban foglaltam össze. Ott részletesen tárgyaltam a már korábban bevezetett D mátrix topológiai tulajdonságait is, ill. a háromállapot közelítéshez tartozó diabaticizálást Renner–Teller molekulák esetére, amely már lényegesen nagyobb meghajlások esetére is sikeresen alkalmazható volt, mivel a három állapot a konfigurációs tér egy nagyobb tartományán belül alkot elszeparált Hilbert–alteret, mint a legalsó két állapot.

5. fejezet

Renner–Teller és Jahn–Teller kereszteződések

Ebben a fejezetben az előző részben tárgyalt Renner–Teller típusú degenerációk és a kónikus kereszteződések kapcsolatát fogjuk tanulmányozni. A vizsgálataink elején sikerült megmutatni, hogy lineáris többatomos molekulák esetén, amelyek RT elfajulást mutatnak, szükségszerűen meg kell jelennie kónikus kereszteződés(ek)nek is, amikor a molekulát kimozdítjuk a lineáris konfigurációból. Ilyenkor természetesen megszűnik mind a tengely-, mind pedig a síkbeli szimmetria. Ezen topológiai sajátosság igazolásához a korábban már használt vonalintegrál eljárást alkalmaztuk [24, 25], azaz a NACT-ot integráltuk zárt görbe mentén a konfigurációs térben. Számolásainkat a C_2H_2^+ molekulán végeztük. Az 5.1 ábra szemlélteti a vizsgált konfigurációkat. Az 5.1(A) ábra mutatja a kiinduló, lineáris konfigurációt. Ebben a geometriában a rendszer elektron alapállapota kétszeresen degenerált, amelyhez $|\Lambda| = 1$ tartozik. Itt Λ az elektron impulzusmomentum operátor z komponensének a sajátértéke. Az előző fejezethez hasonlóan most is hengerkoordináta-rendszert használunk a leíráshoz. Bevezetjük a q koordinátát, amely az atom vagy atomok molekulatengelyhez viszonyított kimozdulását adja meg, ill. a φ szöget, amely a zárt görbe mentén történő mozgás pozícióját írja le. A C_2H_2^+ molekulában tekintsük a q koordinátát mint a H_2 atom lineáristól történő kitérésének a mértékét (5.1B ábra). Kis kitérések esetére ($q \rightarrow 0$) két valós elektron

5. Renner–Teller és Jahn–Teller kereszteződések



5.1. ábra. A $C_2H_2^+$ molekula különböző konfigurációi. Ezek részletes leírását a dolgozatban adtam meg.

sajátfüggvényt definiálhatunk, amelyek közül az egyik szimmetrikus, a másik pedig antiszimmetrikus a molekula síkjára vett tükrözésre nézve. Ezek $|\xi_1(q)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\xi_\Lambda\rangle + |\xi_{-\Lambda}\rangle)$ és $|\xi_2(q)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i}(|\xi_{-\Lambda}\rangle - |\xi_\Lambda\rangle)$. Ekkor az elektron impulzusmomentum operátor z komponensére azt kapjuk, hogy

$$\langle \xi_1(q) | \hat{L}_z | \xi_2(q) \rangle \approx i\hbar\Lambda. \quad (5.1)$$

Vegyük észre, hogy az elektronok φ szöggel történő tengely körüli elfordulása ekvivalens a magok ellentétes irányban történő φ szöggel történő elfordításával. Ez azt jelenti, hogy az elektron impulzusmomentum z komponensének mátrixeleme arányos a merev forgáshoz tartozó NACT φ komponensével:

$$\tau_\varphi^{rigid}(q \rightarrow 0) \equiv \left\langle \xi_1 \left| \frac{\partial}{\partial \varphi} \xi_2 \right\rangle_{q \rightarrow 0} = -\frac{i}{\hbar} \langle \xi_1 | \hat{L}_z | \xi_2 \rangle_{q \rightarrow 0} = \Lambda. \quad (5.2)$$

A most meghatározott nemadiabatikus csatolással kiszámítva a vonalintegrál értékét az 5.1(B) konfiguráció esetére, azt kapjuk, hogy

$$\alpha(\Gamma) = \oint_\Gamma \vec{\tau}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s} = \int_0^{2\pi} \tau_\varphi(q, \varphi) d\varphi = 2\pi. \quad (5.3)$$

5. Renner–Teller és Jahn–Teller kereszteződések

Itt a Γ zárt görbe (zárt kör) körülfogja a RT molekulatengelyt. Visszakaptuk az előző fejezetben megismert RT hatáshoz tartozó topológiai (Berry-) fázis értéket.

A továbbiakban a két hidrogén atom pozíciójának megfelelően két különböző NACT-ot vezetünk be. Ezek $\tau_{\varphi_1}(q_1, \varphi_1; q_2, \varphi_2)$, ami a H1 atom mozgásához kötődik, ill. $\tau_{\varphi_2}(q_1, \varphi_1; q_2, \varphi_2)$, ami pedig a H2 atomhoz. Folytatásként vizsgáljuk az 5.1 ábra (C), illetve (D) konfigurációit. A (C) konfigurációban mindkét H atomot kimozdítottuk, és mindkettővel zárt kör mentén körbejárnuk a tengelyt, miközben a φ_1 és φ_2 szög értéke minden pillanatban azonos. A molekula tehát síkbeli, ill. a két hidrogén atom távolsága a forgatás során állandó, és így ez a forgás merevnek tekinthető. Ez a forgatás egy Renner molekulában olyan hatást eredményez, amelyhez tartozó $\vec{\tau}_{12}$ NACT a 5.2 egyenletet elégíti ki. Ekkor a $\vec{\tau}_{12}$ egy zárt görbementi integráljára az 5.3 egyenletnek megfelelően 2π értéket kapunk. Ezt az alábbi módon írhatjuk:

$$\alpha(\Gamma_C) = \alpha(q_1, q_2) = \int_0^{2\pi} [\tau_{\varphi_1}(q_1, \varphi; q_2, \varphi) + \tau_{\varphi_2}(q_1, \varphi; q_2, \varphi)] d\varphi = 2\pi. \quad (5.4)$$

Ennél a konfigurációnál a $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ szöggel számoltunk. Meg kell jegyeznünk, hogy pontos 2π értéket csak $q = 0$ esetén kapnánk, de kis q értékekre is jó közelítéssel érvényes a fenti érték. Az előbbi integrál felírható, mint két másik integrál kifejezés összege:

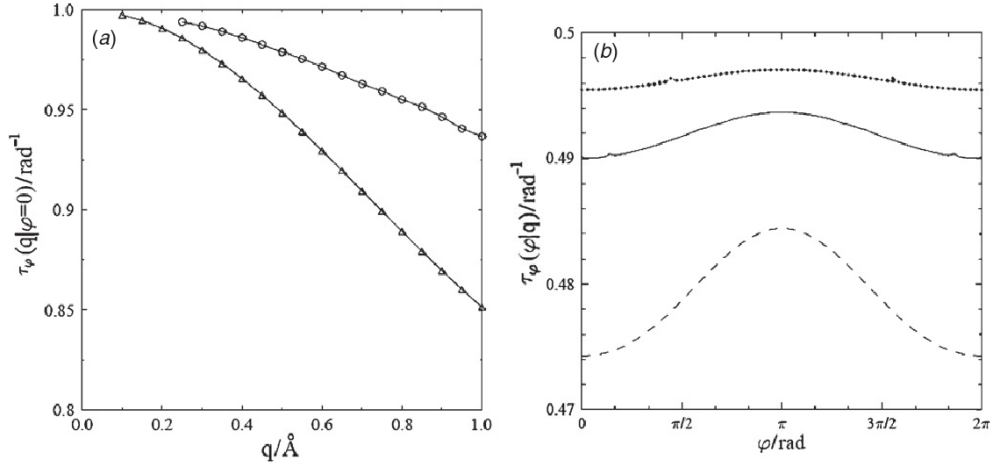
$$\int_0^{2\pi} \tau_{\varphi_1}(q_1, \varphi; q_2, \varphi) d\varphi + \int_0^{2\pi} \tau_{\varphi_2}(q_1, \varphi; q_2, \varphi) d\varphi = 2\pi. \quad (5.5)$$

Felhasználva, hogy a két forgó atom azonos (jelen esetben mindkettő hidrogén), és $q_1 = q_2 = q$, a szimmetria miatt mindkét integrál értékére π adódik, így írhatjuk, hogy

$$\int_0^{2\pi} \tau_{\varphi_1}(q, \varphi, q, \varphi) d\varphi = \pi. \quad (5.6)$$

Az előbbi integrálban rögzítsük az egyik φ szöget: $\varphi = \varphi_{20}$, s ha q értéke elegendően kicsiny, akkor azt várjuk, hogy az előbbi integrál értéke csak ki-

5. Renner–Teller és Jahn–Teller kereszteződések



5.2. ábra. (a) A $\tau_\varphi(q, \varphi)$ NACT a (B) konfiguráció ($\circ \circ \circ \circ$); ill. a (C) merev forgás ($\triangle \triangle \triangle \triangle$) esetére. (b) A $\tau_{\varphi_1}(q_1 = q, \varphi, q_2 = q, \varphi_2 = 0)$ NACT a (D) konfiguráció esetére mint a φ forgási szög függvénye, 3 különböző q értékre. Ezek $q = 0.2\text{\AA}$ ($\bullet \bullet \bullet \bullet$); $q = 0.3\text{\AA}$ (folytonos vonal); $q = 0.5\text{\AA}$ (---).

csit változik, és így azt a becslést adhatjuk rá, hogy $\alpha(\Gamma_D) \approx \pi$. (Látható ugyanis, hogy ezen megszorításokkal a (D) szituációt kaptuk vissza.) Mivel α a topológiai fázis, és értékére π -t várunk, a korábbiakból következik, hogy a zárt görbének a (D) konfiguráció esetében egy kónikus kereszteződést szükségszerűen körbe kellene vennie. Ezt az eredményt *ab initio* számítással ellenőriztük, és a kapott eredményeket az 5.2a és 5.2b ábrákon szemléltettük. Tekintsük először az 5.2a ábrát. Ezen a $\tau_\varphi(q)$ NACT értékét az egyik atom forgására (B), ill. a két hidrogén atom merev forgásának (C) a konfigurációira adtuk meg. Látható, hogy mindkét esetben, amennyiben q értéke elegendően kicsiny ($< 0.2\text{\AA}$), a NACT értékeire ~ 1 adódik, ahogyan az az (5.2) egyenletből is várható. A NACT nagyobb kitéréseknél megfigyelhető jelentősebb csökkenését az magyarázza, hogy amikor a q értéke elkezd növekedni, a kétállapot közelítés – ahogyan ezt már a 3. fejezetben is tárgyaltuk – egyre pontatlanabbá válik és a NACT értéke egyre jobban eltér a várt 1-től.

Az 5.2(b) ábrán az *ab initio* NACT értékeket ($\tau_{\varphi_1}(q_1 = q, \varphi, q_2 = q, \varphi_2 = 0)$), mint a φ forgási szög függvényét ábrázoltuk 3 különböző – az 5.1 D ábra szerinti – kimozdításra ($q = 0.2; 0.3; 0.5\text{\AA}$). Látható, hogy bár a kapott görbék többé-kevésbé függenek a φ szögtől, azért a feltételezésünk – mely

5. Renner–Teller és Jahn–Teller kereszteződések

szerint a nemadiabatikus csatolás közel konstans a kör mentén – nem volt teljesen megalapozatlan. Alkalmazva a vonalintegrálást (2.42 egyenletet) a vizsgált görbékre, a topológiai fázis értékre sorrendben az alábbiakat kapjuk: $\alpha(\Gamma_D) = 3.12; 3.09; 3.01$. A kapott eredmények alapján megerősítést nyert az a feltételezésünk, hogy a (D) konfiguráció esetén a zárt görbéknek minden esetben tartalmazniuk kell egy kónikus kereszteződést. Ez az eredmény egy eddig ismeretlen kapcsolatot tükröz a két radikálisan különböző típusú potenciális energia kereszteződés között.

Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy lineáris elrendezés esetén a Renner–Teller sajátosságokat mutató többatomos molekulákat kimozdítva a lineáris geometriából, a RT sajátosság (kvadratikusan degeneranciák a tengely mentén) megszűnik, de keletkezik viszont egy (lineáris típusú degenerancia) kónikus kereszteződés.

A fejezet további részében ezen két eltérő típusú degenerancia közötti kapcsolatot szeretném topológiai szempontból tovább vizsgálni.

Ezzel kapcsolatban először említést kell tennem arról, hogy 2008-ban Vértesi T. és R. Engelman [30] analitikus modell segítségével, perturbációs közelítésben rámutatott, hogy lineáris molekulák RT jellegének megszűnése után nem egy, hanem két kónikus kereszteződésnek kell kialakulnia. Mivel mi a korábbi *ab initio* számításainkban nem ezt találtuk, arra terelődött a gyanú, hogy talán túlságosan nagy kitérést (q értéket) használtunk a H atomra, s a perturbációs sorfejtés viszont csak kis q értékekre használható. Az újabb *ab initio* számításokkal már ebbe az irányba indultunk el [95]. A kapott eredményeket az 5.3 és 5.4 ábrákon, ill. az 5.1-5.3 táblázatokban ismertetem. Az 5.1 táblázatban néhány rögzített, a korábbi számításainkban is használt q_1 értékre (első oszlop) tüntettük fel a már korábban is megtalált CI-re kapott koordináta értékeket (második oszlop). A harmadik oszlop ezek arányát tartalmazza. Ez az arány arról tanúskodik, hogy a CI maga sokkal közelebb van a tengelyhez, mint a rögzített atom q_1 kimozdítása. Mivel a vizsgált rendszerünk szimmetrikus, a két oszlopot felcserélhetjük, és úgy is tekinthetünk az így létrejövő adatokra, hogy valamely piciny kimozdításhoz tartozik egy olyan CI is, amely viszont távolabb van a tengelytől, mint a ki-

5. Renner–Teller és Jahn–Teller kereszteződések

5.1. táblázat. Az első kónikus kereszteződés koordinátája ($q_2 < q_1$) a H1 rögzített atom különböző q_1 értékeire. A második oszlop tartalmazza a H2 atom pozícióját a meghatározott kónikus kereszteződés helyén. A q_1 és q_{CI_1} arányt a harmadik oszlop tartalmazza.

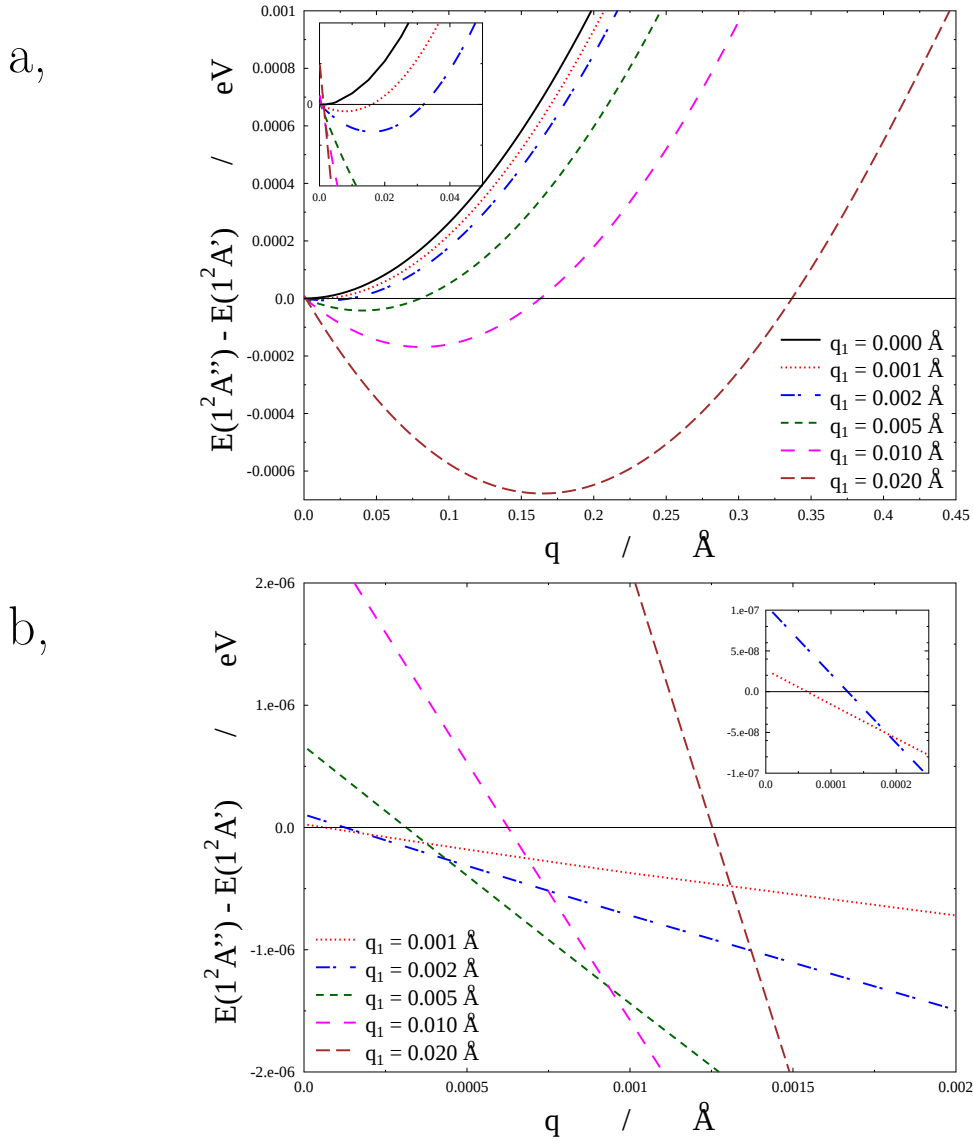
$q_1[\text{\AA}]$	$q_{CI_1}[\text{\AA}]$	q_1/q_{CI_1}
0.1	0.0062	16.1
0.3	0.0179	16.8
0.5	0.0283	17.7

5.2. táblázat. Felhasználva a rendszer szimmetriáját az 5.1 táblázat első két oszlopa felcserélhető. A második oszlop adja a „második kónikus kereszteződés” koordinátáját ($q_2 > q_1$) a rögzített H1 atom nagyon kicsi kitéréseinek az értékeire.

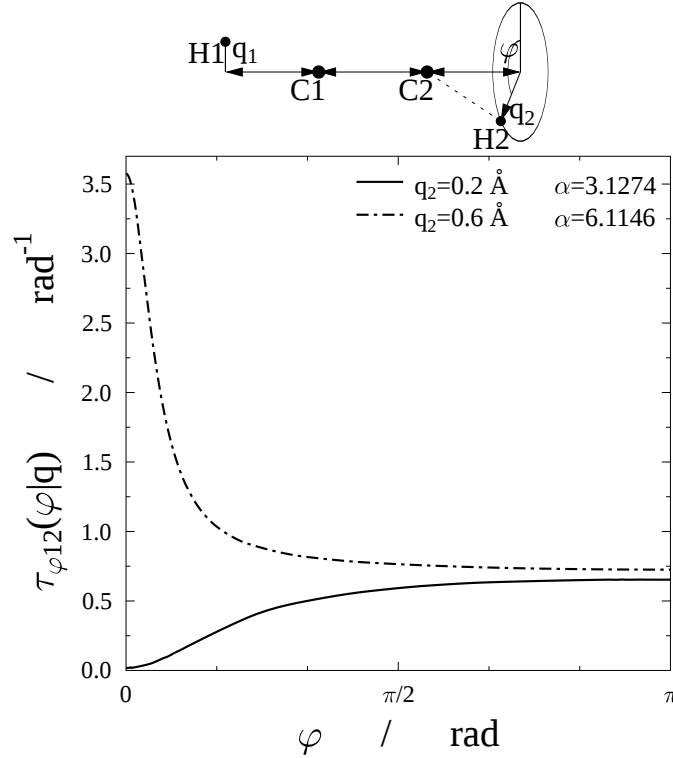
$q_1[\text{\AA}]$	$q_{CI_2}[\text{\AA}]$	q_{CI_2}/q_1
0.0062	0.1	16.1
0.0179	0.3	16.8
0.0283	0.5	17.7

mozdítás maga. Ezek láthatók az 5.2 táblázatban. A harmadik oszlopban itt is az első két oszlop aránya található, de most fordított sorrendben végezve el az osztást. A táblázatok harmadik oszlopa szerint, az elfajulások esetén a két kimozdítás aránya nagyjából a 16-hoz konvergál, ha közeledünk a lineáris elrendezéshez. Nagyobb kimozdítások esetén viszont ez az arány lassan még tovább növekszik. Ez a nagy arány érték indokolhatja, hogy az eredeti számolásainkban miért nem vettük észre a kimozdításnál nagyobb távolságra elhelyezkedő „második” CI-ket. Még a legkisebb alkalmazott $q_1 = 0.1\text{\AA}$ kitérés esetén is a második CI pozíciója feltételezhetően messze kívül esik az általunk tanulmányozott tartományon.

Ezt követően a vizsgálatainkat a fentieknél lényegesen kisebb kitérések felé terjesztettük ki, hogy láthassuk mindkét CI-t egy adott rögzített kitérítés mellett. Az 5.3a-5.3b ábrákon az $1^2A''$ és $1^2A'$ elektronállapotok közötti energiakülönbséget ábrázoltuk a kimozdított és rögzített H1 atom különböző q_1 értékeire mint a H2 atom q_2 kitérésének függvénye. Az ábrán (főképpen a kinagyított részen) jól látszik, hogy az ábrázolt görbék két helyen metszik az x tengelyt. Ez a két metszéspont a két kónikus kereszteződés helye. Ész-



5.3. ábra. Energia különbségek a q függvényeként a (D) konfiguráció esetére. A H1 atomot q_1 kimozdításnál rögzítettük, míg a H2 atommal körbevevesszük a $C - C$ tengelyt. Ezen körök sugarát jelöli a q . Az $1^2A''$ és $1^2A'$ elektronállapotok közötti energiakülöbséget ábrázoltuk (mindkettő a lineáris geometriához tartozó $X^2\Pi^u$ degenerált állapot felhasadásakor alakult ki). (a) A 6 különböző görbe a H1 atom 6 különböző q_1 kitéréséhez tartozik. (b) Az (a) ábra görbéi felnagyított skálán nagyon kicsi q értékekre.



5.4. ábra. Ab initio NACT φ komponens $\tau_{\varphi 12}(\varphi|q_1, q_2)$ a $q_1 = 0.025\text{\AA}$ értéknél rögzített H1 atom esetére két eltérő q értékre. Ezek $q = q_2 = 0.2\text{\AA}$ és $q = q_2 = 0.6\text{\AA}$.

revehetjük, hogy q_1 értékének növelése esetén a két metszéspont távolsága egyre inkább növekszik. Az 5.4 ábrán a $q_1 = 0.025\text{\AA}$ esetet tekintettünk, és a $q_2 = 0.2\text{\AA}$, ill. $q_2 = 0.6\text{\AA}$ értékekre számítottuk a NACT és a topológiai fázis értékeit. Látható, hogy az első esetben a $\tau_{\varphi 12}$ értékeiből számított topológiai fázis (α) értéke nagyon közel van π -hez, vagyis a görbe csak egy kónikus kereszteződést vesz körül (a $q_2 = 0\text{\AA}$ és $q_2 = 0.2\text{\AA}$ értékek között csak egy CI található), míg a második esetben már $\alpha \approx 2\pi$, vagyis a $q_2 = 0.6\text{\AA}$ sugarú körben már kettő kónikus kereszteződés található. Feltételezhető, hogy a korábbi számításaink esetében is valami hasonló történt. Olyan nagy távolságra mozdítottuk ki és rögzítettük az egyik hidrogén atomot, hogy a második CI pozíciója már olyan távol esett a tengelytől, hogy a topológiai fázis számítása során már a felvett zárt görbén kívül esett – mint most a $q_2 = 0.2\text{\AA}$ sugarú kör esetén –, és ezért nem vettük észre annak létezését.

5. Renner–Teller és Jahn–Teller kereszteződések

5.3. táblázat. A két kónikus kereszteződés koordinátája mint a H1 atom különböző rögzített kitéréseinek (q_1) a függvénye. A második oszlop tartalmazza a H2 atom helyzetét az első kónikus kereszteződés koordinátájánál. A harmadik oszlop mutatja a H2 atom pozícióját a második kónikus kereszteződés koordinátájánál.

$q_1[\text{\AA}]$	$q_{CI_1}[\text{\AA}]$	$q_{CI_2}[\text{\AA}]$	q_1/q_{CI_1}	q_{CI_2}/q_1
0.001	0.000063	0.0158	15.9	15.8
0.002	0.000126	0.0318	15.9	15.9
0.005	0.000314	0.0803	15.9	16.1
0.010	0.000626	0.1632	16.0	16.3
0.020	0.001253	0.3367	16.0	16.8

Az 5.3 táblázatban viszonylag kicsiny $q_1 = 0.001\text{\AA}$ értékektől kezdve egészen a $q_2 = 0.02\text{\AA}$ értékig meghatároztam néhány rögzített kimozdítás esetére a két kónikus kereszteződés helyét. A 4. és 5. oszlopokban pedig a q_1/q_{CI_1} és q_{CI_2}/q_1 arányokat tüntettem fel. Látható, hogy a közölt arányok 16 körüli értékek. Ez a szám az adott rendszerre jellemző, s természetesen ezt a értéket valamelyest befolyásolják a numerikus számítás részletei is. Gondolok itt az alkalmazott bázisra, aktív térre stb... Összeszorozva a 4. és 5. oszlop számait, azt kapjuk, hogy

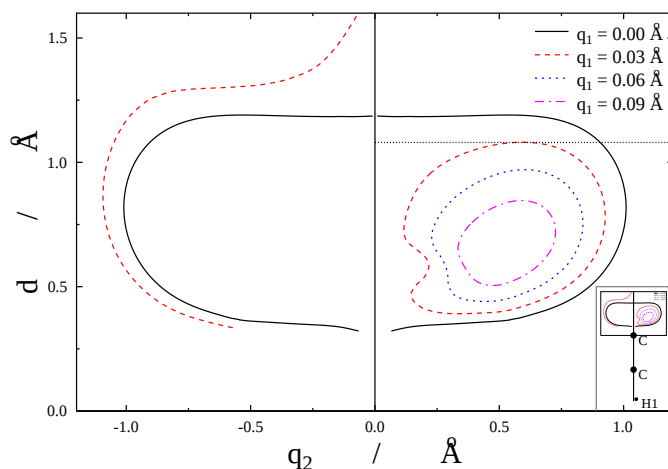
$$(q_1/q_{CI_1})(q_{CI_2}/q_1) = q_{CI_2}/q_{CI_1} \sim 256 \quad (5.7)$$

Eszerint a jelenleg tanulmányozott rendszer esetében a két kónikus kereszteződés koordinátájának aránya közel 256, vagyis az egyik CI kb. 256-szor közelebb van a tengelyhez, mint a másik.

Ilyen típusú vizsgálatot számos más Renner–Teller típusú rendszer esetében is elvégeztünk (H_2CN , HC_2O , H_2B_2^+ és HC_2S), és a kapott eredmények minden esetben alátámasztották a két kónikus kereszteződés megjelenését a Renner–Teller tulajdonság megszűnése után. Természetesen a két CI távolságának az aránya más és más volt a különböző rendszerek esetében. A részletes számításokat itt most nem közlöm, ezek megtalálhatóak [97]-ben.

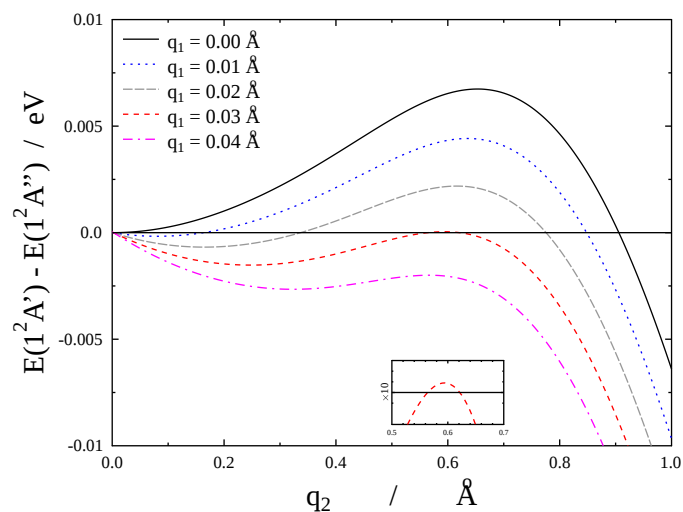
Visszatérve a C_2H_2^+ rendszerre, folytassuk tovább a topológiai jellegű vizsgálatokat. Eddig még nem került említésre, de már a kezdeti vizsgálatok során

is találtunk kónikus kereszteződést a C_2H_2^+ rendszerben. Ezt a molekula tengelyétől meglehetősen távol, energiakülönbség számítások segítségével találtuk, de a topológiai hatását ekkor még nem tudtuk kimutatni [93]. Ebben a munkában a $q_1 = 0\text{\AA}$ esetre az 5.5-ös ábrán szaggatott vonallal jelölt vonal mentén végeztünk vizsgálatokat. Észleltük a kb. $q_2 = 0.905\text{\AA}$ -nél megjelenő kónikus elfajulást, azonban ennek a topológiai tulajdonságokban mindössze annyi nyomát találtuk, hogy a tengelyközéppontú szimmetrikus körökön számolt nemadiabatikus csatolási tagok részint előjelet váltottak ($\tau_{12\varphi}$), illetve „megcserélődtek” ($\tau_{13\varphi}$ és $\tau_{23\varphi}$). Az előjelváltásnak elvileg semmi jelentőséget nem kellene tulajdonítani, hiszen ez lehet valamelyik érintett állapothoz tartozó hullámfüggvény előjelváltásának a következménye is. (Általános esetben, egy-egy útvonal mentén számolva sok előjelváltást tapasztalunk a szomszédos geometriák között, és azok megfelelő korrigálása elengedhetetlen pl. a helyes integrálás érdekében.) A megcserélődés viszont egyértelműen utal arra, hogy az eredetileg legmélyebben elhelyezkedő – 1-es, vagy alap – állapot a későbbiekben már nem lesz a legalacsonyabb energiájú állapot. Az 1-es és 2-es állapotok cseréje pedig szintén magyarázhatja a $\tau_{12\varphi}$ csatolás előjelváltását. Ugyanakkor a legalsó két állapot közötti csatolás abszolútértéke lényegében változatlanul 1 közeli érték maradt, azaz a topológiai fázisban nem mutatkozott meg egy újabb CI, ami a nagyobb sugarú körökben megjelent volna. Az új vizsgálat [96] felfedte, hogy ezzel az elfajulással kapcsolatban egy egyszerű felismerés maradt el a korábbi munkában: $q_1 = 0\text{\AA}$ kitérés mellett a $q_2 = 0.905\text{\AA}$ -nél talált kereszteződés nemcsak a vizsgált egyenesen jelenik meg egy pont formájában, hanem a szimmetria miatt egy teljes kör mentén, azaz mintegy „párhuzamosan” fut az integráláshoz használt köreinkkel, és nem arra merőlegesen. További megfontolások azt is egyértelművé teszik, hogy nem lehet szó egyetlen körről, hanem egy olyan „zárt ellipszoid” jellegű hengersizmetrikus felület egy pontját találtuk meg, amely egyértelműen elválasztja egymástól azt a két térrészt, amelyek egyikében az alapállapot A' , míg a másikon A'' szimmetriájú. Ezen felület minden pontja lineáris jellegű elfajulási pont, azaz egy kónikus kereszteződés. Numerikus vizsgálatainkban meghatároztuk a felület további pontjait is, és egy, a tengelyen áthaladó síkkal vett metszetét folytonos fekete vonallal ábrázoltuk az 5.5-ös ábrán.



5.5. ábra. Elfajulási pontok a molekula síkjában. $q_1 = 0$ értékre ezen pontok a molekulatengelyen (kvadratikusan elfajulás) ill. egy forgásfelületen (lineáris elfajulás) helyezkednek el. Itt a molekula síkjának és a forgásfelületnek a metszetét ábrázoltuk (folytonos vonal). Kicsi, de nem nulla q_1 értékekre ezek a degenerancia pontok (szaggatott vonallal ábrázolva) három vonalon helyezkednek el. Az egyetlen baloldalon található vonal a q_1 növelésével távolodik a molekulatengelytől. A másik vonal annyira közel van a tengelyhez, hogy nem is lehet korrektül ábrázolni, míg a harmadik egy zárt görbét képez. Ez a zárt görbe nagyobb q_1 távolságok esetén eltűnik a molekula síkjából.

Amikor a molekulát kimozdítjuk a lineáris geometriából ($q_1 > 0$), a Renner–Teller jelleg megszűnik, helyette keletkezik két kónikus kereszteződés és az ellipszoid jellegű felületből egy harmadik. Ennek a topológiának a molekula síkjába eső metszete látható az 5.5 ábrán, illetve egy, az ezen síkban lévő, a molekula tengelyre merőleges egyenes mentén számolt energiák vannak az 5.6 ábrán feltüntetve. A q_1 növelésével a második és harmadik kereszteződési pont fokozatosan közeledik egymáshoz, s egy bizonyos q_1 értéknél ezek együtt tűnnek el először a vizsgálathoz használt, a tengelyre merőleges egyenesről (ez a q_1 érték a jelenlegi paraméterek mellett $\sim 0.03\text{Å}$), majd később pedig már a molekula síkjából is ($q_1 \lesssim 0.12\text{Å}$ -nél). Mindez annak átgondolására is serkent minket, hogy miért találtunk az első vizsgálataink során csupán egyetlen kónikus kereszteződést a hajlított molekulában. A választott kitéréseink (q_1) sokkal nagyobbak voltak, mint az itt feltárt határ, amelynél a második – és vele együtt a harmadik – CI már eltűnik az akkor tanulmányozott egyenesről.



5.6. ábra. Az $1^2A''$ és $1^2A'$ elektronállapotok energia különbségének görbéi a q_2 függvényeként (5.5 ábra pontozott vonala mentén). Az 5 görbe 5 különböző q_1 értékhez tartozik.

A jelen fejezetben közölt kutatási eredmények a [92–97] publikációkban vannak összefoglalva. Az elvégzett *ab initio* számítások részletei (bázis, aktív tér, kötéstávolságok stb.) szintén ezekben találhatóak meg.

6. fejezet

Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

Ebben a fejezetben szeretném bemutatni az ultragyors, kónikus kereszteződésekén keresztül lejátszódó, sugárzás nélküli molekuladinamikai folyamatok vizsgálatával kapcsolatos eredményeimet. Ezeket célszerű két külön alfejezetben tárgyalni.

Az első rész kónikus kereszteződések meghatározására, ill. azok tanulmányozására összpontosít nagy, biológiai fontosságú molekulában. Konkrétan a tetrahidrokannabinol (THC) molekulát vizsgáltuk [98]. Ennek kapcsán elsősorban elektronszerkezet számítást végeztem, amely magában foglalja gerjesztett elektronállapotok vizsgálatát is.

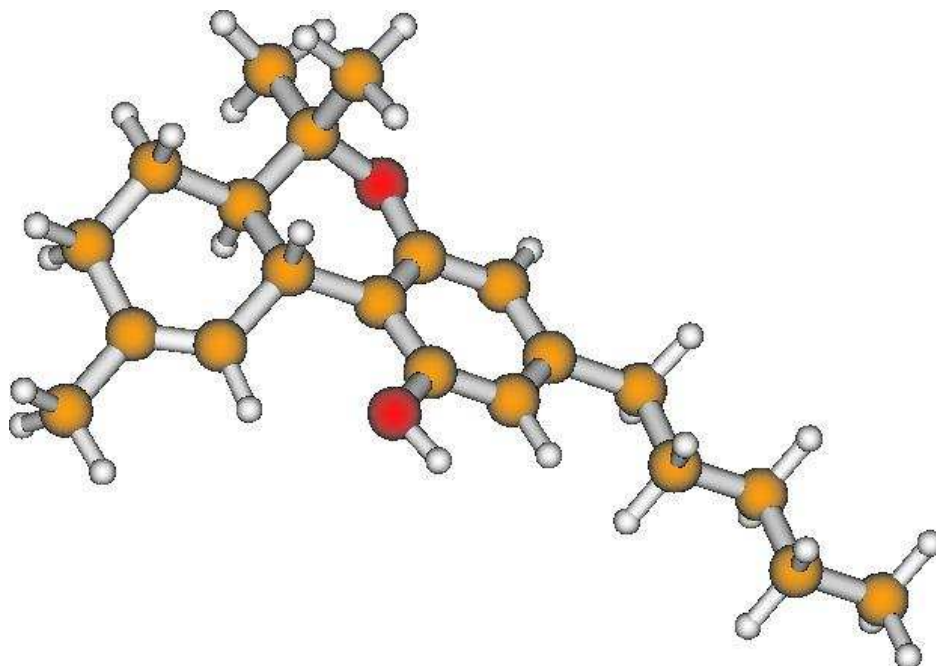
A második részben kifejezetten óriás molekulák, vagy kisebb rendszerek környezetbe ágyazott, rövid idejű és nagyon gyors dinamikai folyamatait vizsgáltam. Ennek kapcsán egy, már korábban kidolgozott, ún. „3 effektív módus” dinamikai módszert [43–47] fejlesztettem tovább, és alkalmaztam a pirazin és butatrién molekulákra [99, 100].

6.1. A Tetrahidrokannabinol molekula

Az irodalomból ismert tény, hogy egy molekuláris rendszer fotostabilitása erős összefüggést mutat a rendszerben jelenlevő kónikus kereszteződésekkel [31, 32]. Különös tekintettel az alap- és az optikailag legalacsonyabban fekvő gerjesztett állapotok között megjelenő(k)re. Ilyenkor szerencsés esetben, ha a rendszer gerjesztődik, akkor kónikus kereszteződésekön keresztül nagyon gyorsan, ún. sugárzásmentes lebomlással (a leadott energiai hő formájában szétoszlik a rendszer, ill. a környezet rezgési módusain) vissza tud jutni alapállapotba. Ez a nagyon gyors folyamat femtoszekundumos időskálát jelent. Így mielőtt a következő gerjesztő foton eléri a molekulát, az már nagy valószínűséggel ismét alapállapotban van, és az előző folyamat újra ismétlődhet. Ellenben, ha sokáig marad gerjesztett állapotban – csak lassan tud legerjesztődni fluoreszcencia vagy foszforeszcencia stb. által ún. sugárzásos legerjesztődéssel – akkor az ismétlődő gerjesztés még mindig gerjesztett állapotban találhatja, s így nagy valószínűséggel szét is rombolja azt.

Az utóbbi 20 év folyamán a fotofizika, fotokémia igen nagy fejlődésen ment keresztül, köszönhetően a nagy kapacitású, igen gyors számítógépek megjelenésének és az elektronszerkezet leírására alkalmas közelítő módszerek rohamos fejlődésének. Ezek együtt lehetővé teszik igen pontos, megbízható elektronszerkezeti számítások elvégzését. Másrésről a femtoszekundumos lézer technika megjelenése nagyon pontos kísérletek elvégzésére ad alkalmat. Ennek a két dolognak együttesen köszönhetően ma már tudjuk, hogy a biológiai létezés szempontjából legfontosabb építőköveink, mint az aminosav molekulák, DNS bázisok, stb. – habár különböző mértékben – de mind-mind fotostabil viselkedést mutatnak. A vizsgálatok jelenleg ott tartanak, hogy különböző biológiai környezetbe ágyazva vizsgálják ezen tulajdonságaikat.

A kónikus kereszteződések fotostabilitás szempontjából meghatározó szerepét én a tetrahidrokannabinol (THC) molekulán keresztül vizsgáltam. Azért választottam ezt a rendszert, mert erre konkrétan ilyen típusú vizsgálatok még nem történtek, de botanikai kísérletekből már ismert [33–35], hogy a vadmindent nagy valószínűséggel ezen vegyület védi a nap káros sugárzásának



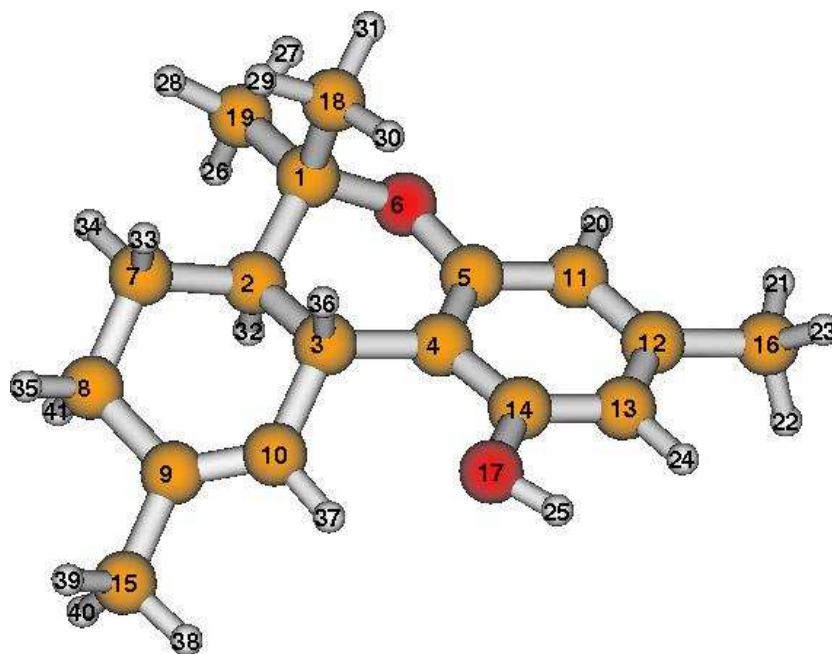
6.1. ábra. A Δ^9 -tetrahidrokannabinol (THC) molekula egyensúlyi geometriája. (Barna színnel vannak jelölve a szén atomok, pirossal az oxigén atomok, és fehérrel a hidrogének.)

hatásaitól. Ezenkívül ez a molekula igen intenzív orvostudományi kutatások célkeresztjében is áll mint lehetséges emberi bőrt védő alapanyag [36].

A 6.1 ábrán ezen molekula alapállapothoz tartozó egyensúlyi konfigurációját mutatom be. A rendszer 49 atomból áll, amely meglehetősen sok egy *ab initio* számításhoz. Egy lehetséges egyszerűsítést jelentett a – fotofizikai szempontból nem igazán fontos¹ – nyúlvány eltávolítása, és csak a visszamaradó rész további vizsgálata. Az egyszerűsítés után csak 41 atomunk marad a csonkított, (t)THC-nek (t – „truncated”) nevezett rendszerben (lásd 6.2 ábra).

Mivel a rendszer még így is meglehetősen nagy, az alapállapotú elektron-szerkezet leírására a DFT („density functional theory”, sűrűségfunkcionál

¹A fotofizikai, fotokémiai szempontból releváns reakciók szinte kizárólag a gyűrűs szerkezet közelében játszódnak le. Sokszor ezek kinyílásával és/vagy bezáródásával kapcsolatosak, de igen gyakoriak még a gyűrűk közreműködésével megvalósuló, ún. ESIPT (excited states intramolecular proton transfer) folyamatok is.



6.2. ábra. A csonkított tetrahidrokannabinol ((t)THC) molekula egyensúlyi geometriája. Az ábrán megjelenő számok a későbbiekben az egyes atomokra történő egyszerűbb hivatkozások céljából vannak feltüntetve.

elmélet) módszert, a gerjeszt állapot megfelelő vizsgálatára pedig TDDFT („time-dependent DFT”, időtől-függő sűrűségfunkcionál elmélet) közelítést választottam B3-LYP függvényekkel és def2-SV(P) bázissal. A kapott eredményeket a kónikus kereszteződés közvetlen közelében, a már korábban is használt CASSCF módszerrel ellenőriztem. A kvantumkémiiai számítások paramétereinek ismertetésével kapcsolatban a [98] dolgozatra utalnék.

Alap- és gerjesztett állapothoz tartozó egyensúlyi geometriákat, vertikális gerjesztési energiákat, oszcillátor erősségeket, dipólusmomentumokat, nyeregponthoz, az alap- és az első gerjesztett állapotokhoz tartozó potenciális energia felületek reakcióútjait számítottam.

A számításokkal kapcsolatos legfontosabb kérdés annak eldöntése, hogy hogyan néz ki a fotofizikailag releváns út, mik lesznek az alkalmas vezető koordináták. Mivel feltételeztük, hogy a rendszer fotostabilitásában szerepe lesz egy, az alap- és az első gerjesztett állapot közötti kónikus kereszteződésnek, azokat a mikrofizikai folyamatokat kerestük, amelyek a rendszert egy

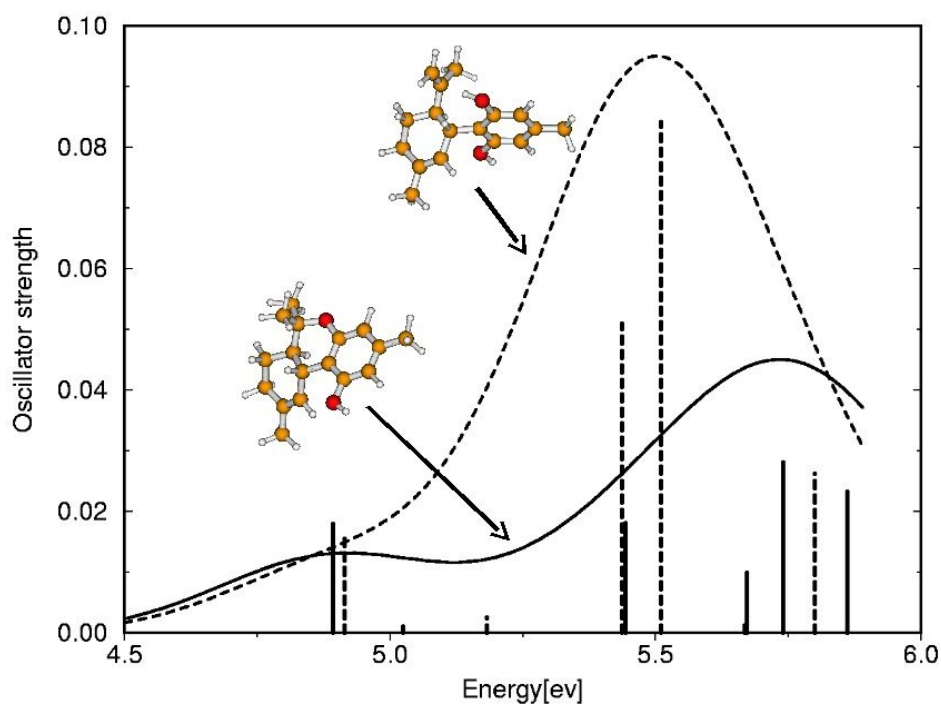
6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

6.1. táblázat. A csonkított THC molekula vertikális gerjesztési energiái (ΔE), oszcillátor erősségei (f) és dipólus momentumai (μ) az alapállapothoz tartozó egyensúlyi geometriában TDDFT/def2-SV(P) módszerrel számítva.

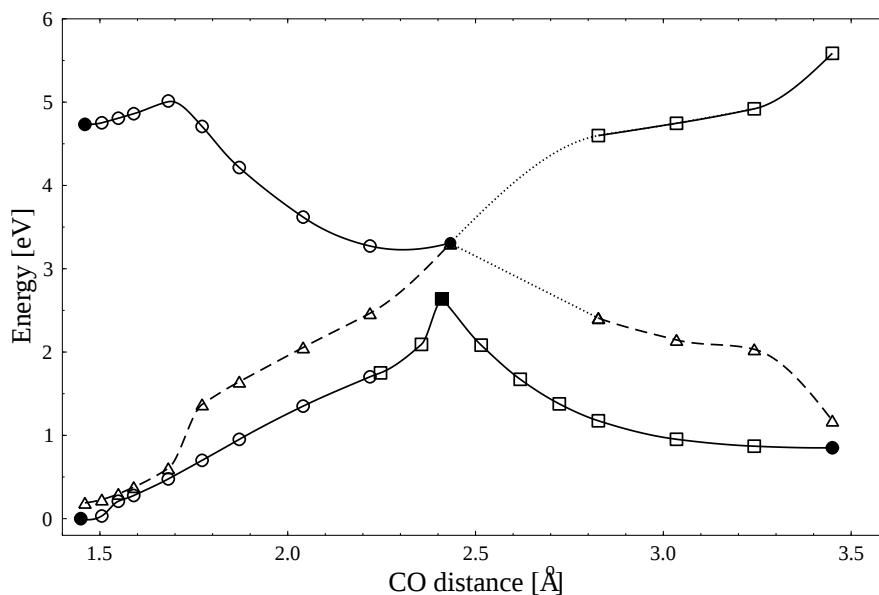
Állapot	Zárt forma			Nyitott forma		
	ΔE [eV]	f	μ [debye]	ΔE [eV]	f	μ [debye]
S_0	0	-	1.04	0.85 ^a	-	2.57
S_1	4.89	0.018	1.00	4.91	0.016	0.95
S_2	5.44	0.018	0.93	5.02	0.001	0.22
S_3	5.67	0.010	0.68	5.18	0.002	0.37
S_4	5.74	0.028	1.12	5.44	0.051	1.58
S_5	5.86	0.023	1.04	5.51	0.084	2.00

^a A globális minimumhoz (zárt forma) viszonyítva

a Franck–Condon geometriához tartozó kezdő gerjesztett állapotból elvezetünk egy ilyen kereszteződéshez, melyen keresztül sugárzásmentes folyamattal visszakerülhet az alapállapotba. Azt találtuk, hogy esetünkben ez a reakcióút az oxigén atomot is tartalmazó hatatomos gyűrű kinyílásával kapcsolatos. Ennek megfelelően a másik stabil geometriát a kinyitott gyűrűnél kerestük. Mind a zárt, mind pedig a nyitott gyűrűhöz optimalizáltuk az alapállapot geometriáit, s ezen konfigurációkban mindkét állapothoz kiszámítottuk a vertikális gerjesztéseket, az oszcillátor erősséget és a dipólusmomentumot. A kapott eredményeket a 6.1 táblázatban foglaltuk össze. Itt látszik, hogy mindkét esetben az első gerjesztett állapot nagyon hasonló energiával, és közepes nagyságú oszcillátor erősséggel rendelkezik ($f=0.018$, $\Delta E = 4.89$ eV), és ($f=0.016$, $\Delta E = 4.91$ eV)). Tehát mindkét konfiguráció optikailag gerjeszthető. Az abszorpciós spektrumot a 6.3 ábrán is feltüntettük. A 6.4 ábrán az alap és az első gerjesztett szinglett elektronállapothoz tartozó potenciális energia metszeteket adtuk meg. Ez utóbbit az optimalizált alapállapot geometriában is kiszámítottuk. A számolások során három olyan magkoordinátát találtunk, amelyek meghatározó szerepet játszanak a (t)THC molekula gerjesztett állapotból kónikus kereszteződésen át végbemenő, ún. relaxációs mechanizmusában. Ezek: a C_1-O_6 kötés megnyúlása, amely a hatatomos gyűrű kinyílásához vezet, és a H_{31} atom elmozdulása a C_{18} -tól a O_6 -hoz. A 6.2 táblázatban a reakcióút egyensúlyi pontjaihoz tartozó – néhány előbbi



6.3. ábra. A csonkított THC molekula abszorpciós energiaspektruma a két vizsgált alapállapotú egyensúlyi geometriában (zárt forma: folytonos vonal és nyílt forma: szaggatott vonal) DFT/def2-SV(P) és TDDFT/def2-SV(P) módszerrel számítva. A spektrumborító görbe, a spektrumvonalak 1.5 eV félértékszélességű Gauss-függvénnyel számított konvolúciójával lett meghatározva.



6.4. ábra. A csonkított THC molekula S_0 alap-, ill. S_1 első gerjesztett szinglett állapotaihoz tartozó energiaprofilok TDDFT/def2-SV(P) módszerrel, a minimális energiájú út mentén számítva. Az eltérő szimbólumok a különböző geometria optimalizációknak felelnek meg: (●) – megszorítás nélküli geometria optimalizáció; (■) – megszorítás nélküli keresés az átmeneti állapotra; (○) – geometria optimalizáció rögzített C_1-O_6 távolsággal; (□) – geometria optimalizáció rögzített C_1-O_6 és $C_{18}-H_{31}$ távolságokkal. A szaggatott vonal háromszögekkel (△) az S_0 alapállapotot jelenti, amelynek a számítása az S_1 állapothoz tartozó minimális út mentén történt.

6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

6.2. táblázat. A rekcióút egyensúlyi pontjaihoz tartozó néhány paraméter (a) A három leglényegesebb távolság, amely a gyűrű kinyílását (C_1-O_6) és az intermolekuláris hidrogén transzfert ($C_{18}-H_{31}$ és O_6-H_{31}) írják le, valamint a jellemző energetikai paraméterek. (b) Néhány fontos dihedrális szög, amelyek azon két „alrendszer” viszonylagos térbeli helyzetét írják le, amelyek elhelyezkednek a HOMO és a LUMO molekula pályák a C_1-O_6 kötés felhasadása után.

(a)	$R_{1,6}$ [Å]	$R_{18,31}$ [Å]	$R_{6,31}$ [Å]	ΔE [eV]	E_{vib} [eV]	ΔE_{total} [eV]
zárt forma	1.449	1.104	2.688	0	9.59	0
átmeneti állapot	2.411	1.273	1.428	2.64	9.38	2.43
nyílt forma	3.450	2.362	0.977	0.85	9.52	0.79

(b)	$\Theta_{4,3,2,1}$	$\Theta_{5,4,3,2}$	$\Theta_{18,1,2,3}$	$\Theta_{19,1,2,18}$
zárt forma	-44.7°	13.3°	-59.3°	-126.6°
átmeneti állapot	-80.0°	66.4°	-47.5°	-178.2°
nyílt forma	-63.4°	102.9°	-67.9°	-179.7°

koordinátákkal kapcsolatos – paraméter értékét adtam meg. A kapott folyamat másik fontos eleme – a gyűrű kinyílása mellett – az irodalomban már jól ismert, ún. gerjesztett állapotú intramolekuláris hidrogén transzfer („excited-state intramolecular hydrogen transfer”, ESIHT), amely egyike a leggyorsabb fotokémiai folyamatoknak. A molekula a kezdeti gerjesztés utáni S_1 -hez tartozó Franck–Condon egyensúlyi pontból (baloldali stabil állapot) gyakorlatilag majdnem energiagát nélkül (~ 0.2 eV) utazik az alapállapottal létrejött kónikus kereszteződéshez, amelyen keresztül nagyon gyorsan vissza kerül alapállapotba.

Habár erre a rendszerre dinamikai vizsgálatokat még nem végeztünk, azt gondoljuk, hogy sikerült megtalálni egy, a THC molekula fotostabilitásában meghatározó szerepet játszó folyamatot.

6.2. Effektív módusok és kvadratikus csatolódás

Ebben a fejezetben dinamikai vizsgálatokról fogok beszámolni. Ez egyrészt egy módszer továbbfejlesztését, másrészt pedig annak alkalmazását jelenti.

A kónikus kereszteződésen keresztül lejátszódó kvantumdinamika eredendően kvantummechanikai leírást igényel, mert tartalmazza számos elektronállapot és a magok mozgásának erős csatolódását. Számos különböző eljárás létezik az irodalomban a mag Schrödinger-egyenlet numerikus megoldására. Ezek tipikusan 5-6 módusnál nem tudnak többet kezelni [37–39]. Mi az ún. „linear vibronic coupling Hamiltonian” [2] közelítéstől fogunk kiindulni, amely nem az egzakt mag Hamilton-operátor megoldását keresi valamilyen közelítésben, hanem egy azt jól modellező Hamilton-operátor problémáját oldja meg nagyon pontosan. A dinamikai probléma megoldására pedig az ún. „multi-configuration time-dependent Hartree” (MCTDH) módszert használjuk [40–42]. Jelenleg ezen két megközelítés kombinációja az egyetlen olyan módszer, amely többatomos rendszerek kvantumdinamikáját (20–30 szabadsági fokot figyelembe véve) ellenőrizhető pontossággal képes leírni.

2005-ben L. S. Cederbaum és munkatársai kifejlesztettek egy módszert a rövid távú, kónikus kereszteződéseken keresztül lejátszódó, nagyon gyors dinamikai folyamatok leírására [43]. A módszer kifejezetten nagy rendszerek, vagy kisebb rendszerek és a környezet kölcsönhatásának a dinamikai leírására készült. Ebben, az ún. három effektív módus modellben először a teljes rendszer Hamilton-operátorát osztják fel ún. rendszer és környezet részre, majd pedig egy ortogonális transzformáció bevezetésével a környezet Hamilton-operátorának a további particionálása történik meg. Eredményül három effektív módus adódik, amelyek a rendszert leíró Hamilton-operátorral együtt, kielégítő pontossággal kezelik óriás molekulák, vagy kisebb rendszerek környezettel együtt tekintett rövid távú, nagyon gyors dinamikai folyamatait [44–47]. Lehetővé válik tehát, hogy nagyon gyors, kónikus kereszteződéseken keresztül lejátszódó, rövid távú dinamikai folyamatokat vizsgáljunk sok atomot tartalmazó rendszerekben kielégítő pontossággal,

6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

amikor is a környezetet az összes módus explicit figyelembevétele helyett (ami szinte lehetetlen), csak három effektív módussal írjuk le. Ez a módszer a korábban már említett, ún. LVC („linear vibronic coupling”) Hamilton-operátor alkalmazásán alapul.

A közelmúltban ezt az eljárást fejlesztettük tovább oly módon, hogy mint kezdeti kiinduló Hamilton-operátort az ún. QVC („quadratic vibronic coupling”) Hamilton-operátort [48, 49] vettük alapul. Kíváncsiak voltunk, hogy nagy rendszerek rövid távú dinamikájának a pontos leírásában mennyire fontosak a kvadratikus tagok.

A következőkben ezen módszert ismertetem, majd pedig az alkalmazását mutatom be a pirazin molekulára. A butatriénre kapott eredményeinkkel kapcsolatban pedig az irodalomra utalnék [100].

Legyen $H^{(QVC)}$ egy N szabadsági fokú rendszer QVC modellben és két diabotikus állapot reprezentációban felírt Hamilton-operátora

$$H^{(QVC)} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + \sum_{k=1}^N H_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N H_{k,l}, \quad (6.1)$$

ahol

$$H_k = \frac{\omega_k}{2} (p_k^2 + x_k^2) \mathbf{1} + x_k \begin{pmatrix} \kappa_k^{(1,1)} & \kappa_k^{(1,2)} \\ \kappa_k^{(2,1)} & \kappa_k^{(2,2)} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

és

$$H_{k,l} = x_k x_l \begin{pmatrix} \gamma_{kl}^{(1,1)} & \gamma_{kl}^{(1,2)} \\ \gamma_{kl}^{(2,1)} & \gamma_{kl}^{(2,2)} \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

Itt x_k a k -adik rezgési módus koordinátája, p_k a kanonikusan konjugált impulzus és $\mathbf{1}$ egy 2×2 -es egység mátrix. Minden egyes H_k operátor két részből áll: az első tag egy harmonikus rezgés ω_k körfrekvenciával, a második kifejezés tartalmazza a két elektronállapot csatolódásával kapcsolatos lineáris rendű tagokat. A H_{kl} operátorok írják le a kvadratikus és bilineáris járulékat. A $\kappa_k^{i,i}$, $\gamma_{k,l}^{i,i}$ és $\kappa_k^{i,j}$, $\gamma_{k,l}^{i,j}$ ($i \neq j$) mennyiségek az „intra” és „inter” típusú

6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

csatolódási állandók.

Ezután bontsuk fel a (6.1) Hamilton-operátort, egy „rendszer” Hamilton-operátor ($H_{rendszer}$) és egy „környezet” Hamilton-operátor ($H_{környezet}$) összegére:

$$H = H_{rendszer} + H_{környezet}, \quad (6.4)$$

ahol

$$H_{rendszer} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + H_S(y_1, y_2, \dots, y_{N_S}) \quad (6.5)$$

és

$$\begin{aligned} H_{környezet} &= \sum_{k=1}^{N_B} \frac{\omega_k}{2} (p_k^2 + x_k^2) \mathbf{1} + \sum_{k=1}^{N_B} x_k \begin{pmatrix} \kappa_k^{(1,1)} & \kappa_k^{(1,2)} \\ \kappa_k^{(2,1)} & \kappa_k^{(2,2)} \end{pmatrix} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{N_B} x_k x_l \begin{pmatrix} \gamma_{kl}^{(1,1)} & \gamma_{kl}^{(1,2)} \\ \gamma_{kl}^{(2,1)} & \gamma_{kl}^{(2,2)} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Ez a felosztása a Hamilton-operátornak tetszőleges lehet. Ha a rendszer csak egyetlen egy magányos nagy molekulából áll, akkor a releváns módusok begyűjthetők a $H_{rendszer}$ operátorba, a visszamaradók pedig definiálják a $H_{környezet}$ operátort. Ha viszont a rendszer egy kis molekula, amelyet elhelyezünk egy környezetben, akkor a felbontás nyilvánvaló. Most bontsuk további két részre a $H_{környezet}$ operátort. Ez megtehető egy unitér transzformáció bevezetésével. Ekkor azt kapjuk, hogy

$$H_{környezet} = H_{eff} + V_{környezet}. \quad (6.7)$$

Megfelelően megválasztott felbontásban a $H_{rendszer}$ és H_{eff} operátorok összege, a

$$H' = H_{rendszer} + H_{eff} \quad (6.8)$$

operátor vezérli a rendszer rövid távú dinamikáját, míg a megmaradó rész

6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

– $V_{környezet}$ – a hosszú távú dinamikában játszik szerepet. A [44–47]-ben a H_{eff} operátort három effektív módus építi fel, amelyek csatolják a két elektronállapotot. Az ottaniakhoz hasonlóan, mi is bevezetjük az alábbi kifejezéseket: $\sum_{k=1}^{N_B} \kappa_k^{(1,1)} x_k = \bar{\kappa}^{(1,1)} \tilde{X}_1$, $\sum_{k=1}^{N_B} \kappa_k^{(1,2)} x_k = \sum_{k=1}^{N_B} \kappa_k^{(2,1)} x_k = \bar{\kappa}^{(1,2)} \tilde{X}_2$, és $\sum_{k=1}^{N_B} \kappa_k^{(2,2)} x_k = \bar{\kappa}^{(2,2)} \tilde{X}_3$, amelyek megjelennek a $H_{környezet}$ operátorban mint effektív módusok. Itt $\bar{\kappa}^{(1,1)} \equiv \sqrt{\sum_{k=1}^{N_B} \kappa_k^{(1,1)2}}$, $\bar{\kappa}^{(1,2)} \equiv \sqrt{\sum_{k=1}^{N_B} \kappa_k^{(1,2)2}}$, és $\bar{\kappa}^{(2,2)} \equiv \sqrt{\sum_{k=1}^{N_B} \kappa_k^{(2,2)2}}$ az effektív csatolási állandók. Ezek a módusok ($\tilde{X}_1$, $\tilde{X}_2$ és $\tilde{X}_3$) mindazonáltal sem nem ortogonálisak egymásra, sem pedig fizikai jelentéssel nem bírnak. Kifejezhetők viszont mint három ortogonális módus lineáris kombinációi. Ez a következő módon tehető meg [44–47]:

$$\begin{aligned} (X_1, X_2, X_3)^T &= U_{3 \times 3} \left(\tilde{X}_1, \tilde{X}_2, \tilde{X}_3 \right)^T \\ &= U_{3 \times 3} V_{3 \times N_B} (x_1, x_2, \dots, x_{N_B})^T \\ &= T_{3 \times N_B} (x_1, x_2, \dots, x_{N_B})^T \end{aligned} \quad (6.9)$$

Itt az X_1 , X_2 és X_3 vektorok ortonormáltak és az $U_{3 \times 3}$ mátrix ortogonalizálja a $\tilde{X}_l$, $l = 1, 2, 3$ módusokat. Az $U_{3 \times 3}$ és $V_{3 \times N_B}$ mátrixok segítségével előállíthatunk egy $T_{3 \times N_B}$ transzformációs mátrixot ($U_{3 \times 3}^{-1} = V_{3 \times N_B} T_{3 \times N_B}^T$) a kezdeti környezeti módusok és az ortogonalizáltak között. A $V_{3 \times N_B}$ transzformációs mátrix megadja a kapcsolatot a kezdeti környezeti módusok és a közbenső normalizáltak között $\left(\tilde{X}_1, \tilde{X}_2, \tilde{X}_3 \right)^T = V_{3 \times N_B} (x_1, x_2, \dots, x_{N_B})^T$, ahol

$$V_{3 \times N_B} = \begin{pmatrix} \kappa_1^{(1,1)} / \bar{\kappa}^{(1,1)} & \dots & \kappa_{N_B}^{(1,1)} / \bar{\kappa}^{(1,1)} \\ \kappa_1^{(1,2)} / \bar{\kappa}^{(1,2)} & \dots & \kappa_{N_B}^{(1,2)} / \bar{\kappa}^{(1,2)} \\ \kappa_1^{(2,2)} / \bar{\kappa}^{(2,2)} & \dots & \kappa_{N_B}^{(2,2)} / \bar{\kappa}^{(2,2)} \end{pmatrix}. \quad (6.10)$$

A T transzformáció egyszerűen kiterjeszthető az összes környezeti módusra olyan módon, hogy a mátrixának az első 3 sora maradjon a fenti $T_{3 \times N_B}$, miközben a teljes transzformáció ortogonális legyen. Alkalmazva ezt a kiterjesztett T transzformációt az eredeti környezeti módusokra, a $\sum_{k=1}^{N_B} \kappa_k^{(i,j)} x_k$ és $\frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{N_B} \gamma_{kl}^{(i,j)} x_k x_l$ kifejezések a $H_{környezet}$ (6.6) operátorban kifejezhetőek

6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

mint

$$\sum_{k=1}^{N_B} \kappa_k^{(i,j)} x_k = \bar{\kappa}^{(i,j)} \sum_{k=1}^3 K_k^{(i,j)} X_k \quad (6.11)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{N_B} \gamma_{kl}^{(i,j)} x_k x_l = \sum_{k=1}^{N_B} \frac{d_{kk}^{(i,j)}}{2} X_k^2 + \sum_{\substack{k,l=1 \\ k < l}}^{N_B} d_{kl}^{(i,j)} X_k X_l \quad (6.12)$$

a $K_k^{(i,j)}$ és $d_{kl}^{(i,j)}$ együtthatókkal, amelyekre

$$K_k^{(i,j)} \equiv \sum_{l=1}^{N_B} \frac{\kappa_l^{(i,j)}}{\bar{\kappa}^{(1,1)}} t_{kl} \quad \text{és} \quad d_{kl}^{(i,j)} \equiv \sum_{m,m'=1}^{N_B} \gamma_{mm'}^{(i,j)} t_{km} t_{lm'} \quad (6.13)$$

ahol t_{kl} a T mátrix eleme ($T = \{t_{kl}\}$).

Most már származtatható a Eq.(6.7) egyenletben bevezetett effektív Hamilton-operátor. A teljesség kedvéért a $V_{\text{környezet}}$ operátornak is megadjuk az alakját. Az eredmények:

$$\begin{aligned} H_{eff}^{(i,j)} &= \mathcal{E}_{eff}^{(i,j)} + H_A^{(i,j)} + H_B^{(i,j)} + H_C^{(i,j)} + H_D^{(i,j)} + H_E^{(i,j)} \\ V_{\text{környezet}}^{(i,j)} &= \mathcal{E}_{\text{környezet}}^{(i,j)} + H_b^{(i,j)} + H_c^{(i,j)} + H_d^{(i,j)} + H_e^{(i,j)} \end{aligned} \quad (i, j = 1, 2) \quad (6.14)$$

A $H_{eff}^{(i,j)}$ és $V_{\text{környezet}}^{(i,j)}$ operátorokban megjelenő tagok pedig:

6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_{eff}^{(i,i)} &\equiv \sum_{k=1}^3 \left(\frac{1}{2} \Omega_k + \frac{1}{4} d_{kk}^{(i,i)} \right) & \mathcal{E}_{környezet}^{(i,i)} &\equiv \sum_{k=4}^{N_B} \left(\frac{1}{2} \Omega_k + \frac{1}{4} d_{kk}^{(i,i)} \right) \\
 \mathcal{E}_{eff}^{(1,2)} &\equiv \mathcal{E}_1^{(2,1)} \equiv \sum_{k=1}^3 \frac{1}{4} d_{kk}^{(1,2)} & \mathcal{E}_{környezet}^{(1,2)} &\equiv \mathcal{E}_{r1}^{(2,1)} \equiv \sum_{k=4}^{N_B} \frac{1}{4} d_{kk}^{(1,2)} \\
 H_A^{(i,j)} &\equiv \bar{\kappa}^{(i,j)} \sum_{k=1}^3 K_k^{(i,j)} X_k & (H_a^{(i,j)} &\equiv 0) \\
 H_B^{(i,i)} &\equiv \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2} \Omega_k (P_k^2 + X_k^2 - 1) & H_b^{(i,i)} &\equiv \sum_{k=4}^{N_B} \frac{1}{2} \Omega_k (P_k^2 + X_k^2 - 1) \\
 H_C^{(i,i)} &\equiv \sum_{\substack{k,l=1 \\ k < l}}^3 d_{kl} (P_k P_l + X_k X_l) & H_c^{(i,i)} &\equiv \sum_{\substack{k,l=4 \\ k < l}}^{N_B} d_{kl} (P_k P_l + X_k X_l) \\
 H_B^{(1,2)} &\equiv H_B^{(2,1)} \equiv H_C^{(1,2)} \equiv H_C^{(2,1)} \equiv 0 & H_b^{(1,2)} &\equiv H_b^{(2,1)} \equiv H_c^{(1,2)} \equiv H_c^{(2,1)} \equiv 0 \\
 H_C'^{(i,j)} &\equiv 0 & H_c'^{(i,i)} &\equiv \sum_{k=1}^3 \sum_{l=4}^{N_B} d_{kl} (P_k P_l + X_k X_l) \\
 H_D^{(i,j)} &\equiv \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2} d_{kk}^{(i,j)} (X_k^2 - \frac{1}{2}) & H_d^{(i,j)} &\equiv \sum_{k=4}^{N_B} \frac{1}{2} d_{kk}^{(i,j)} (X_k^2 - \frac{1}{2}) \\
 H_E^{(i,j)} &\equiv \sum_{\substack{k,l=1 \\ k < l}}^3 d_{kl}^{(i,j)} X_k X_l & H_e^{(i,j)} &\equiv \sum_{\substack{k,l=4 \\ k < l}}^{N_B} d_{kl}^{(i,j)} X_k X_l
 \end{aligned}$$

$$i, j = 1, 2, \quad (6.15)$$

ahol $\bar{\kappa}^{(i,j)}$ ($i, j = 1, 2$) az effektív csatolási állandók, és

$$d_{kl} \equiv \sum_{m=1}^{N_B} \omega_m t_{km} t_{lm} \quad \Omega_k = d_{kk} = \sum_{m=1}^{N_B} \omega_m t_{km}^2 \quad d_{kl}^{(i,j)} = \sum_{m,m'=1}^{N_B} \gamma_{mm'}^{(i,j)} t_{km} t_{lm'} \quad (6.16)$$

Amint az látható a (6.15) egyenletekből, a H_{eff} operátort csak három módus építi fel. A maradék $N_B - 3$ módus (N_B a környezeti módusok száma) a $V_{környezet}$ operátorban jelenik meg. A numerikus számítások során ez a $V_{környezet}$ operátor elhanyagolható, mivel a rendszer rövid távú dinamikájához nem ad jelentős járulékot.

Most már ismert a QVC H_{eff} Hamilton-operátor explicit alakja, amelynek segítségével lehetőség nyílik makromolekuláris rendszerek rövid távú, kónikus kereszteződéseken keresztül lejátszódó, nagyon gyors dinamikai folyamatainak a tanulmányozására. Mielőtt azonban erre rátérnénk, még tisztáznunk kell néhány, a molekulaszpektrummal kapcsolatos fizikai fogalmat. Megmu-

6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

tatjuk az összefüggést a számítható autokorrelációs függvény [50] és a kísérleteileg mérhető spektrum között. Az autokorrelációs függvény az alábbiakban definiálható

$$C(t) = \langle 0 | \exp(-iHt) | 0 \rangle. \quad (6.17)$$

Ez a kezdeti hullámfüggvény és a csatolt elektronállapotokba történő gerjesztés után t idővel későbbi hullámfüggvény közötti átfedést jelenti. Ennek a függvénynek a Fourier-transzformáltjaként kapható meg a spektrális intenzitás eloszlásfüggvény ($P(E)$). Az irodalomból ismert, hogy a rövid távú dinamikát az ezen eloszlásfüggvény logaritmusának ($\ln[C(t)]$) a $t = 0$ -nál vett sorfejtésében megjelenő első néhány együttható – ún. kumulant – határozza meg [51]. A $C(t)$ és $P(E)$ függvények ilyen jellegű rokonsága miatt a kumulantok összefüggést mutatnak a spektrum megfigyelhető sajátosságaival. Nevezetesen a nullad- és elsőrendű kumulantok adják a spektrum teljes intenzitását, ill. a súlypontját. A másod- és harmadrendek pedig a spektrum szélességét, ill. aszimmetriáját írják le.

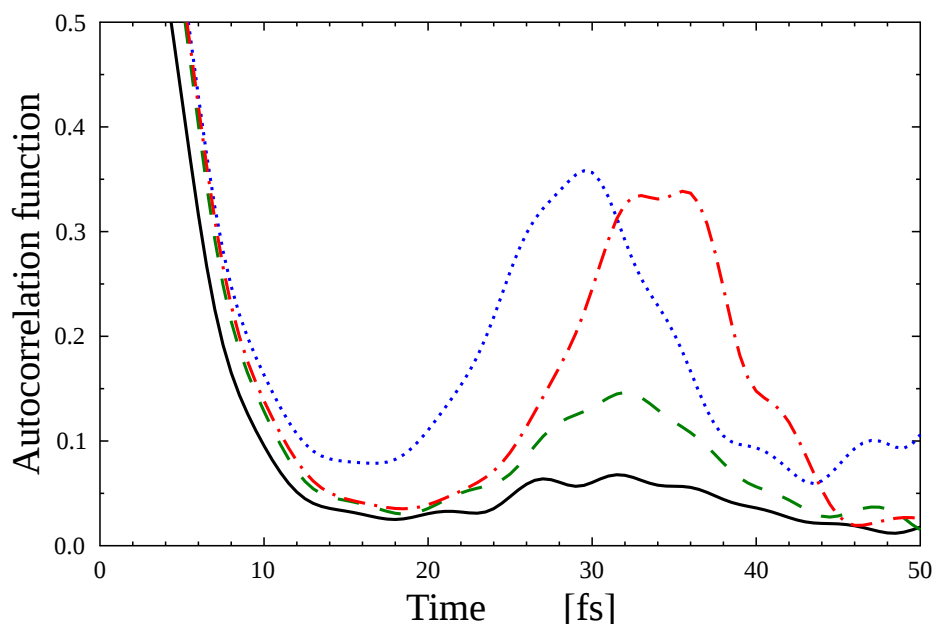
A korábbiakban bizonyítást nyert [44–47], hogy az LVC modellben definiált H' operátorra

$$H = H_{rendszer} + H_{környezet} = H_{rendszer} + H_{eff} + V_{környezet} = H' + V_{környezet} \quad (6.18)$$

teljesül, hogy 3. rendig bezárólag megtartja az egzakt operátorhoz tartozó valószínűségeloszlást. Ez azt jelenti, hogy mindegy, hogy a H , vagy pedig az „effektív” H' operátorokat használjuk a dinamikai számításokban, ugyanazokat az eredményeket kapjuk a spektrum azon tulajdonságaira vonatkozóan, amelyek az első négy valószínűségeloszlással kapcsolatosak.

Hasonló bizonyítást elvégezve az általunk kifejlesztett QVC három effektív módus modellre, csak a másodrendig történő megmaradást tudtuk bizonyítani. (A bizonyítás hosszadalmassága miatt azt itt most nem közöljük, de megtalálható a [100] függelékében.)

Most be szeretnék mutatni néhány eredményt, amit az előbbieken kifejlesztett módszerrel kaptunk a pirazin molekulára. A Hamilton-operátor fel-



6.5. ábra. A pirazin molekula autokorrelációs függvénye. Folytonos vonal: az egzakt 24 módusú eredmény. Szaggatott vonal: a lineáris „vibronic” csatolás modell eredménye (6-módus). Pontozott vonal: a 3 effektív módus modell eredménye. Pontozva szaggatott vonal: a kvadratikus 3 effektív módus modell eredménye.

bontásakor ($H = H_{rendszer} + H_{környezet}$) a molekula mind a 24 módusát a $H_{környezet}$ operátorba tettük. Ekkor a rendszermódusok száma nulla ($N_S = 0$), és csak három effektív módus írja le a molekula rövid távú dinamikáját. A numerikus számítások során a már korábban említett „multiconfiguration time-dependent Hartree” (MCTDH) módszert használtuk.

Autokorrelációs függvényt, fotoelektron spektrumot és diabatikus populációt számítottunk a pirazin molekulára. Ez utóbbit az alábbi formula segítségével kapjuk meg:

$$P^F(t) = \langle \psi^F(t) | \psi^F(t) \rangle, \quad (6.19)$$

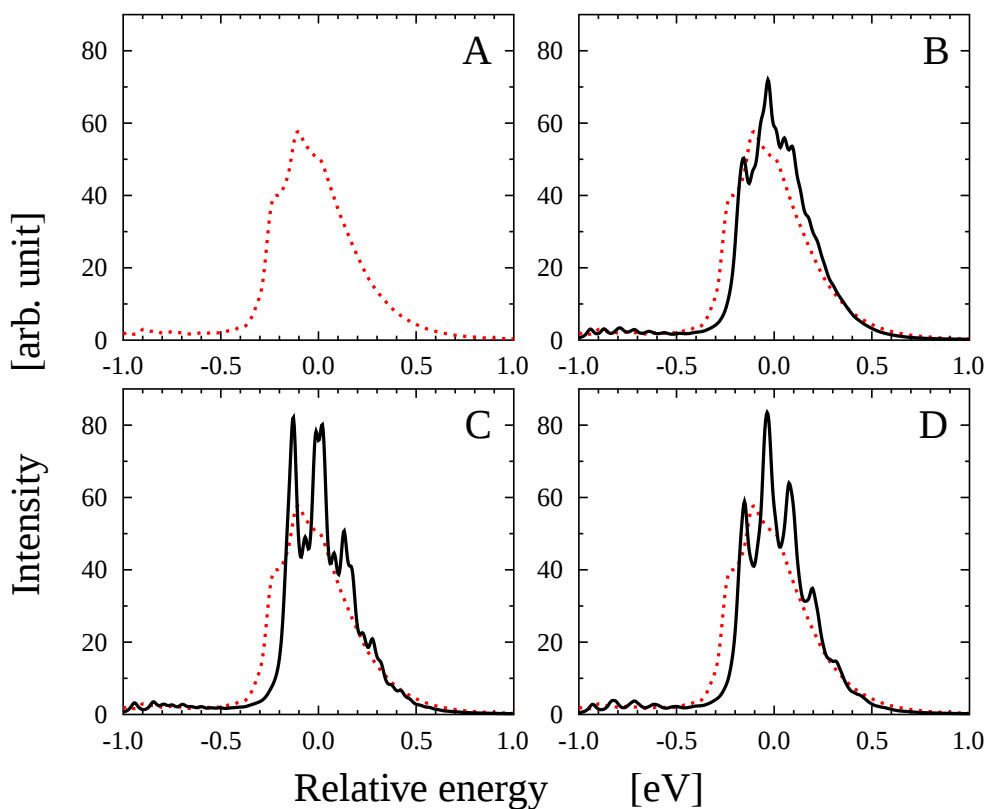
ahol $P^F(t)$ az alap ($F = A$) vagy az első gerjesztett ($F = G$) diabatikus állapot betöltöttségét jelenti. Itt ψ^F a diabatikus maghullámfüggvény az alap ($F = A$) vagy az első gerjesztett ($F = G$) elektronállapot esetére.

6. Ultragyors dinamika és kvadratikus csatolódás

A lehetséges összehasonlítások miatt négy különböző típusú számítást végeztünk. Ezek: (A) Egzakt számítás (a QVC Hamilton-operátort alapul véve) a pirazin mind a 24 módusának explicit figyelembe vételével [48]. (B) Az LVC Hamilton-operátoron alapuló számítás. Szimmetriai megfontolásokból eredően itt 6 vibrációs módus volt csak releváns. (C) Az LVC Hamilton-operátor használatán alapuló 3 effektív módus modell. (D) A QVC Hamilton-operátor használatán alapuló 3 effektív módus modell. Ez utóbbi az általunk kifejlesztésre került jelenleg ismertetett módszer. Ezen módszerekre a továbbiakban a következő jelölésekkel fogunk hivatkozni 24-módus, 6-módus, 3(LVC)-módus és 3(QVC)-módus.

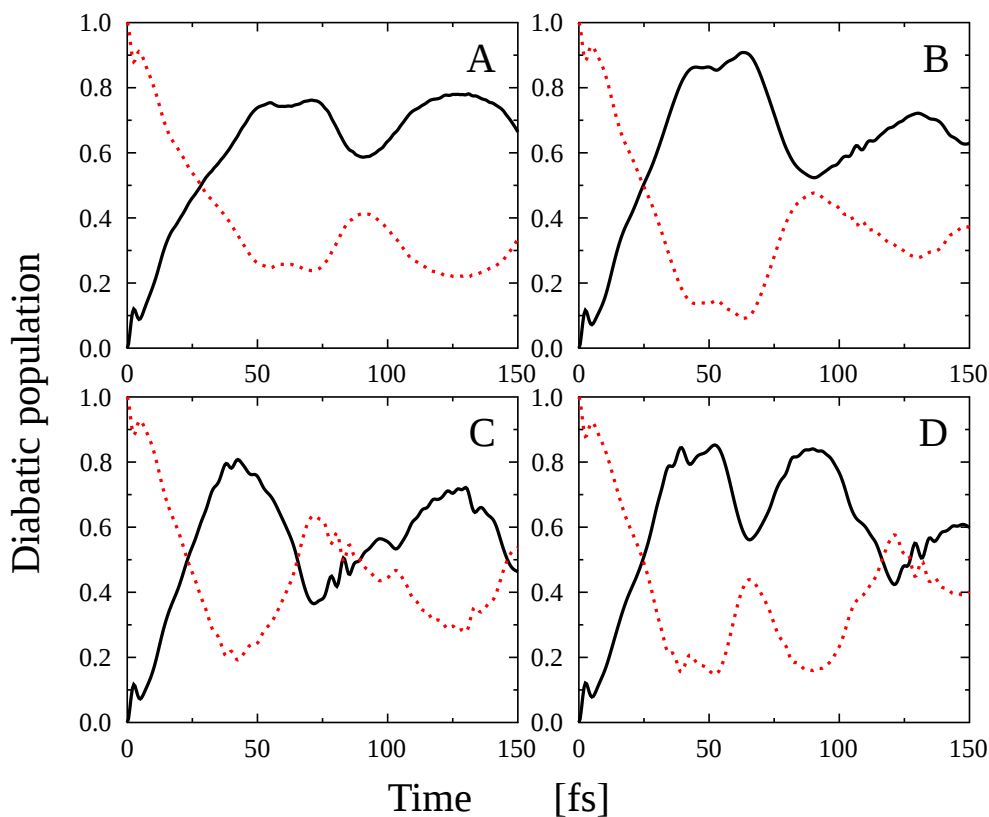
A 6.5 ábrán az előbbieken megnevezett négy különböző eljárással számított autokorrelációs függvényeket ábráztuk az első 50 fs-ig terjedő tartományban. Összehasonlítván a görbékét feltűnik, hogy három közülük (24-módus, 6-módus és 3(QVC)-módus) nagyon együtt halad 20 fs-ig. A 3(LVC)-módus görbe tér csak el 10 fs után. Körülbelül 20 fs után a görbék viszont már lényegesen eltérnek egymástól és a ($\sim 20 - 40$ fs) időintervallumban hirtelen kiemelkedés jelenik meg mindegyikben, de ezek alakja és nagysága különböző. A kiemelkedés a legkisebb a 24-módus görbénél, míg a legjelentősebb a két 3(LVC, QVC)-módus függvényénél. A 6-módus görbe középen halad ebben az intervallumban. A két 3(LVC, QVC)-módus „kiemelkedésnek” hasonló ugyan a magassága, de egymáshoz képes eltolódtak $\sim 5 - 6$ fs értékkel. Később, 45 fs után a három görbe (kivételesen a 3(LVC)-módus) ismét megközelítőleg együtt halad, és csak a 3(LVC)-módus eredmény különbözik tőlük. Összegezve azt mondhatjuk, hogy bár a 3(LVC)-módus és 3(QVC)-módus görbék alakja nagyon hasonló és csak $\sim 5 - 6$ fs értékkel tolódnak el egymáshoz képest, de mégis az első 20 fs-os tartományban a jelenlegi módszerünkkel számított sokkal jobb eredményt ad. Ezen az intervallumon nagyon pontosan reprodukálja a 24-módus modellel számított görbe értékeit.

A 6.6 ábrákon (A-D) a spektrumot ábráztuk az energia függvényében mind a négy módszer esetére. A 6.6A ábrán az egzakt 24-módus modellel kapott görbét ábráztuk, s az összehasonlítás kedvéért ezt a görbét a másik háromra is ráhelyeztük. Már korábban említettük, hogy a 3(QVC)-módus módszer



6.6. ábra. A pirazin molekula spektruma. A damping paraméter értéke 30 fs . Összehasonlításképpen mindegyik panelen feltüntettük az egzakt, 24 módusú számítás eredményét (pontosított vonalú görbe a háttérben). A panel: az egzakt 24 módusú számítás eredménye. B panel: a lineáris „vibronic” csatolás modell eredménye (6-módus). C panel: a lineáris 3 effektív módus modell eredménye. D panel: a kvadratikus 3 effektív módus modell eredménye.

csak másodrendig bezárólag adja vissza az egzakt operátor kumulánsait, amelyek összefüggést mutatnak a spektrum megfigyelhető sajátosságaival. Amint az várható volt, a 6-módus modellel kapott spektrum hasonlít legjobban az egzaktéhoz. Mindazonáltal az egzakt spektrum globális alakját – többé-kevésbé – a mi 3(QVC)-módus módszerünk is jól visszaadja. Néhány oszcilláció előfordul, főleg a $(0 - 0.3 \text{ eV})$ intervallumban, de összességében jobban hasonlít az egzakt módszerrel kapotthoz, mint a 3(LVC)-módus módszerrel kapott. Eltekintve ezen oszcillációktól, látható, hogy a maximum helye, a szélessége, sőt még az aszimmetriája is a spektrumnak kielégítően



6.7. ábra. A pirazin molekula diabaticus állapotainak betöltöttsége az idő függvényeként. Az alsó (folytonos vonal) és felső (szaggatott vonal) állapotok betöltöttségei. A panel: az egzakt 24 módusú eredmény. B panel: a lineáris „vibronic” csatolás modell eredménye (6-módus). C panel: a 3 effektív módus modell eredménye. D panel: a kvadratikus 3 effektív módus modell eredménye.

megkapható az új módszerrel.

A 6.7 ábrákon a diabaticus állapotok betöltöttségét ábrázoltuk. Minden egyes panel egy adott módszer alkalmazásával mutatja be az alsó és felső diabaticus populációkat. Látható, hogy gyakorlatilag nincs különbség az egyes ábrák között az első 4 fs-ig. Hosszabb idők esetén azonban már jelentős eltérések tapasztalhatóak. A populációs függvények oszcillációjának frekvenciája többé-kevésbé megegyezik a három korábbi módszer esetén, és ez határozottan kisebb a 3(QVC) módszer által kapottnál. Összehasonlítva az A panel eredményét (egzakt módszer) a D panelével (3(QVC)-módus), láthatunk egy

6. Ultragyors dinamika és kvadrátikus csatolódás

átfogó egyezést a függvények alakjában, de ezek értékei egymáshoz képest észrevehetően eltolódtak. Ezenfelül a 24-módus és 6-módus görbék menete simább, mint amik a két effektív modellből kaphatók. Ez utóbbi esetben a diabaticus betöltöttség függvények erősebben cizellált szerkezetet mutatnak.

Ezen fejezet kutatási eredményei részletesen a [98–100] publikációkban találhatóak meg.

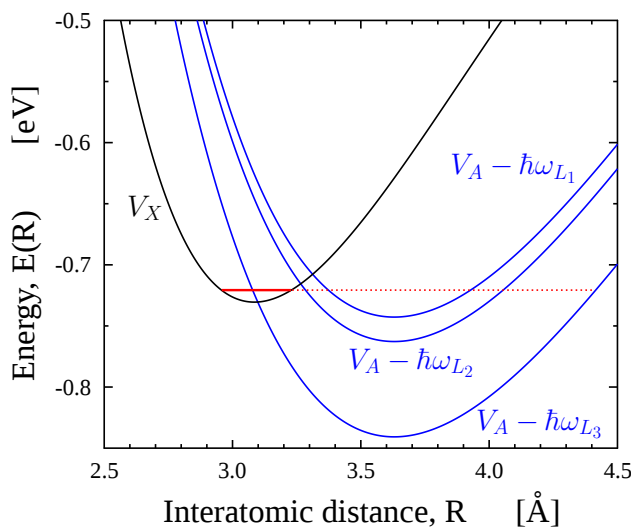
7. fejezet

Lézerrel indukált kónikus kereszteződések

Nemrégiben L. S. Cederbaum és munkatársai megmutatták [52–56], hogy kónikus kereszteződések már kétatomos molekulákban is kialakulhatnak¹ akár álló, akár pedig haladó lézerhullámok hatására. Az első esetben a lézer fény a tömegközéppont haladó mozgásához és a rendszer forgásához tartozó szabadsági fokokat vonja be a Hamilton-operátorba, míg a második esetben csupán a forgás biztosítja a hiányzó szabadsági fokot, amely a kónikus kereszteződés kialakulásához szükséges. Az így kialakuló kereszteződések következtében fellépő nemadiabatikus hatások egyrészt szignifikánsan csökkentik az álló lézerhullám hideg kétatomos molekulákat becsapdázó képességét [52], másrészt pedig haladó lézerhullámok esetére erősen módosítják a molekula spektrumát és a spektrális tulajdonságokat [53].

A fénnel indukált kónikus kereszteződések megjelenése egy új, fizikailag érdekes lézer-anyag kölcsönhatás kialakulásához vezet. Ezen fényindukált kónikus kereszteződések megjelenései a kétatomos molekulák eredeti, elektromos tér nélküli fizikai tulajdonságait jelentősen megváltoztatják. Más szavakkal, akár álló, akár pedig haladó lézerhullámokkal történő kölcsönhatás során

¹Elektromos tér nélkül kétatomos molekulákban az ún. „non-crossing rule” tiltja a kónikus kereszteződések kialakulását.



7.1. ábra. Az Na_2 molekula potenciális energia görbéi. V_X az $X^1\Sigma_g^+$ elektron alapállapotához tartozó potenciális energia. $V_A - \hbar\omega_{L_i}$ az egy fotonos gerjesztéssel keltett ún. „dressed” elektronállapothoz tartozó potenciális energia. Itt V_A az Na_2 dimer első gerjesztett $A^1\Sigma_u^+$ elektronállapotának megfelelő potenciális energia, a három különböző alkalmazott fotonenergia pedig: $\hbar\omega_{L_1} = 1.87\text{eV}$, $\hbar\omega_{L_2} = 1.89\text{eV}$ és $\hbar\omega_{L_3} = 1.968\text{eV}$. A lézerindukált kónikus kereszteződések (LICI) koordinátái az alábbi feltételek egyidejű teljesüléséhez köthetők: $\cos\theta = 0$, ($\theta = \pi/2$) és $V_X(R) = V_A(R) - \hbar\omega_L$. A második feltétel a következő magtávolságoknál teljesül a vizsgált fotonenergiákra: $R_{CI_1} = 3.31\text{Å}$, $R_{CI_2} = 3.27\text{Å}$ and $R_{CI_3} = 3.10\text{Å}$.

lehetőség nyílik jelentős mértékű, változtatható nagyságú nemadiabatikus effektusok mesterséges bevitelére egy molekuláris rendszerbe, mintegy új irányt kialakítva a molekuláris kvantum kontroll elméletek területén. A fénnel indukált erős nemadiabatikus hatás szabályozható módon csatolja a molekula különböző elektronállapotait, amely az elektromos tér intenzitásától függően akár végtelen nagy értéket is felvehet a kónikus kereszteződések közvetlen közelében. Van azonban egy lényeges különbség az ún. „természetes” kónikus kereszteződések és a lézer fénnel indukált megfelelőik között: Míg a „természetes” kónikus kereszteződések nem szabályozhatóak, addig a fénnel indukált megfelelőik igen. Ezen utóbbiak helyzetét a lézer frekvenciája, míg a nemadiabatikus csatolásuk erősségét a lézer intenzitása határozza meg. Vagyis változtatva a lézer fény frekvenciáját és intenzitását, eltérő tulajdon-

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések

ságú kónikus kereszteződések alakíthatunk ki. Ilyen módon szabályozni tudjuk a molekuláris rendszerbe „mesterségesen bevitt” nemadiabatikus hatások jellemzőit.

A lézerrel létrehozott elfajulás helyének a fény színétől való függését szemlélteti a 7.1-es ábra. Itt a nátrium alapállapotának energia profilja mellett az egyik lézerrel csatolható állapot görbéje látható különböző energiájú lézerekkel „felöltöztetve”.

7.1. Topológiai, vagy Berry–fázis

A topológiai, vagy Berry–fázist szintén ki tudtuk számítani a rendszerben, amelynek értéke pontosan annyinak adódott, mint „természetes” kónikus kereszteződések esetén. Ez a tény, mintegy ujjlenyomatát adja a lézerindukált kónikus kereszteződések megjelenésének [101, 103].

Vizsgálatainkhoz a nátrium molekulát választottuk. A rendszer dinamikáját az alábbi Schrödinger–egyenlettel lehet leírni:

$$i\hbar\dot{\Psi}(t) = \hat{H}(t)\Psi(t) = \left[\hat{T} + \hat{H}_{el} + \hat{d}(R) \cdot \vec{E}(t)\right] \Psi(t) \quad (7.1)$$

ahol $\hat{T}$ a magmozgás kinetikus energiájának operátora, $\hat{H}_{el}$ a térmentes eset potenciális energia operátora, $\hat{d}(R)$ az elektronállapotok közötti átmeneti dipólmomentum operátora, $\vec{E}(t)$ pedig a lézer fény elektromos terének vektora. Mivel munkánkban a lézer fény paramétereit igyekszünk úgy megválasztani, hogy csak két elektronállapot játsszon szerepet a vizsgált folyamatokban, a rendszer hullámfüggvényét erre a két elektronállapotra korlátozhatjuk, és így a fenti Schrödinger–egyenletet az alábbi alakba is írhatjuk:

$$\left[\begin{pmatrix} \hat{T} & 0 \\ 0 & \hat{T} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_X(R) & \vec{d}(R) \cdot \vec{E}(t) \\ \vec{d}(R) \cdot \vec{E}(t) & V_A(R) \end{pmatrix}\right] \begin{pmatrix} \psi_X(t) \\ \psi_A(t) \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\psi}_X(t) \\ \dot{\psi}_A(t) \end{pmatrix}. \quad (7.2)$$

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések

Itt V_X az alap ($X^1\Sigma_g^+$), és V_A a gerjesztett ($A^1\Sigma_u^+$) állapot potenciális energiája, ψ_X és ψ_A az elektronikus alap- és gerjesztett állapothoz tartozó maghullámfüggvények.

Az elektromos tér időbeli változását általános esetben az alábbi formulával írhatjuk le:

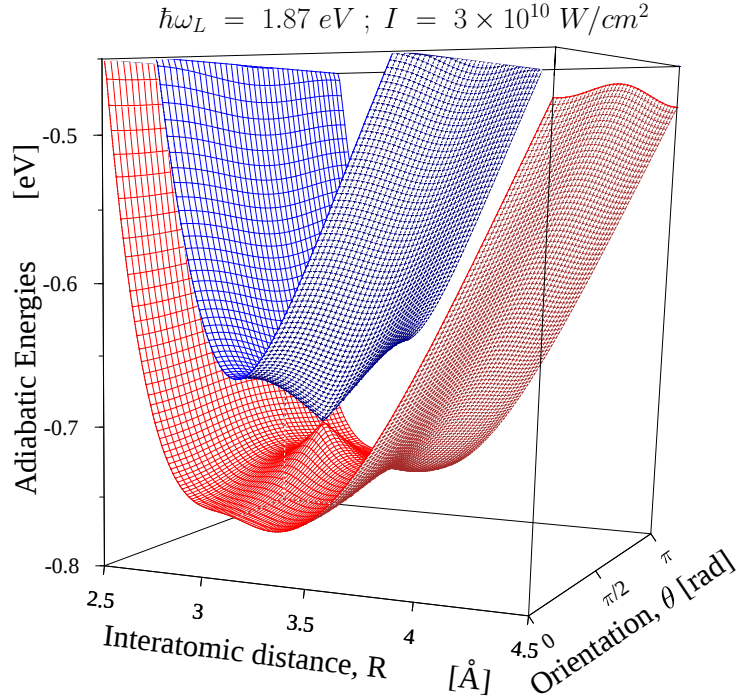
$$E(t) = \epsilon_0 f(t) \cos \omega_L t, \quad (7.3)$$

ahol ϵ_0 a tér amplitúdóját, ω_L a lézer körfrekvenciáját – vagy a fotonok energiáját ($\hbar = 1$) – jelöli. Az $f(t)$ függvény az ún. „boríték”, az elektromos tér amplitúdójának időbeli változását írja le egy lézer impulzus idején. Amennyiben a boríték függvényt azonosan 1-nek vesszük, akkor a Floquet-tétel alapján egy hatékony egyszerűsítést lehet alkalmazni a Hamilton-operátorunkon. Ha még az is feltételezhető, hogy a vizsgált időintervallumban csupán egyetlen fotonnal lép kapcsolatba a rendszer (a tér intenzitása, ill. ϵ_0 elegendően kicsi), akkor az általános (végtelen dimenziós) Floquet Hamilton-operátort leszűkíthetjük egy 2×2 -es mátrixra, amely a diabtikus állapotok hullámfüggvényére hat:

$$\begin{aligned} \hat{H}_F = & \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{L_{\theta\varphi}^2}{2\mu R^2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{L_{\theta\varphi}^2}{2\mu R^2} \end{pmatrix} \\ & + \begin{pmatrix} V_X(R) & (\epsilon_0/2)d(R) \cos \theta \\ (\epsilon_0/2)d(R) \cos \theta & V_A(R) - \hbar\omega_L \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Itt tételesen kiírtuk a magmozgás kinetikus energiájának operátorát (polárkoordinátákban kifejezve). A Floquet-közelítés miatt jelent meg a „felöltötött” gerjesztett állapot energiája mellett a foton energiájával történő eltolás, és az elektromos tér amplitúdójának 2-vel történő osztása. A molekula tengelye és az elektromos tér által bezárt szöget θ jelöli. A 7.4. egyenlet második sorában megjelenő diabtikus potenciál diagonalizálásával megkaphatjuk a lézer fény segítségével generált adiabatikus potenciális energia felületeket. Egyszerű megfontolással belátható, hogy az adiabatikus felületek akkor lehetnek elfajultak, ha egyidejűleg teljesül, hogy (i) az adiabatikus potenciálok is elfajultak: $V_X(R) = V_A(R) - \hbar\omega_L$, ill. (ii) a nemdiagonális

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések



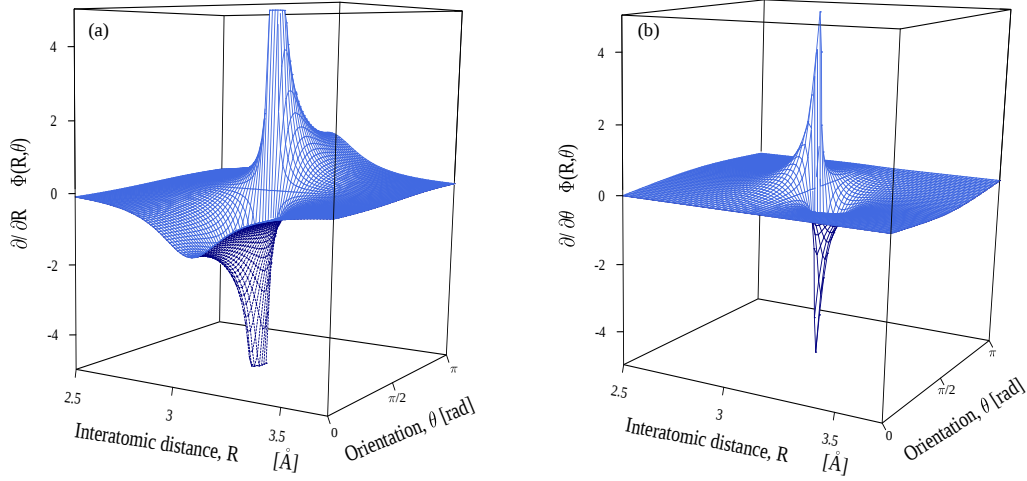
7.2. ábra. Lézerindukált kónikus kereszteződés (LICI) a nátrium dimer $V_{ad}^{alsó}(R, \theta)$ és $V_{ad}^{felső}(R, \theta)$ adiabatikus potenciális energiai felületei között. Az alkalmazott elektromos tér intenzitása és energiája: $I = 3.0 \times 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ és $\hbar\omega_L = 1.87 \text{ eV}$.

elemek eltűnnek: $(\epsilon_0/2)d(R)\cos\theta$. A két feltétel a kétdimenziós konfigurációs térben (R, θ) csak egy helyen teljesül. Az elfajuláshoz tartozó magtávolság függ a tér nélküli probléma potenciális energia függvényeitől a két vizsgált elektronállapatra és a lézer fény energiájától. Ami a θ szöget illeti, annak értéke minden esetben $\pi/2$ az elfajulás helyén, azaz a molekula itt merőleges az elektromos térre. Az adiabatikus potenciális energia felületeket a 7.2-es ábrán ábrázoltuk. Jól látható a lézer fény hatására kialakult kónikus kereszteződés.

Könnyen belátható, hogy a potenciális energia diagonalizálását az alábbi U unitér mátrixsal lehet elérni:

$$U(R, \theta) = \begin{pmatrix} \cos \Phi(R, \theta) & \sin \Phi(R, \theta) \\ -\sin \Phi(R, \theta) & \cos \Phi(R, \theta) \end{pmatrix}, \quad (7.5)$$

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések



7.3. ábra. Nemadiabatikus csatolási tagok (NACT) ($\tau_{12R} = \partial\Phi/\partial R$ és $\tau_{12\theta} = \partial\Phi/\partial\theta$) az Na_2 molekulára. Az alkalmazott elektromos tér intenzitása és energiája: $I = 3.0 \times 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ és $\hbar\omega_L = 1.968 \text{ eV}$.

ahol

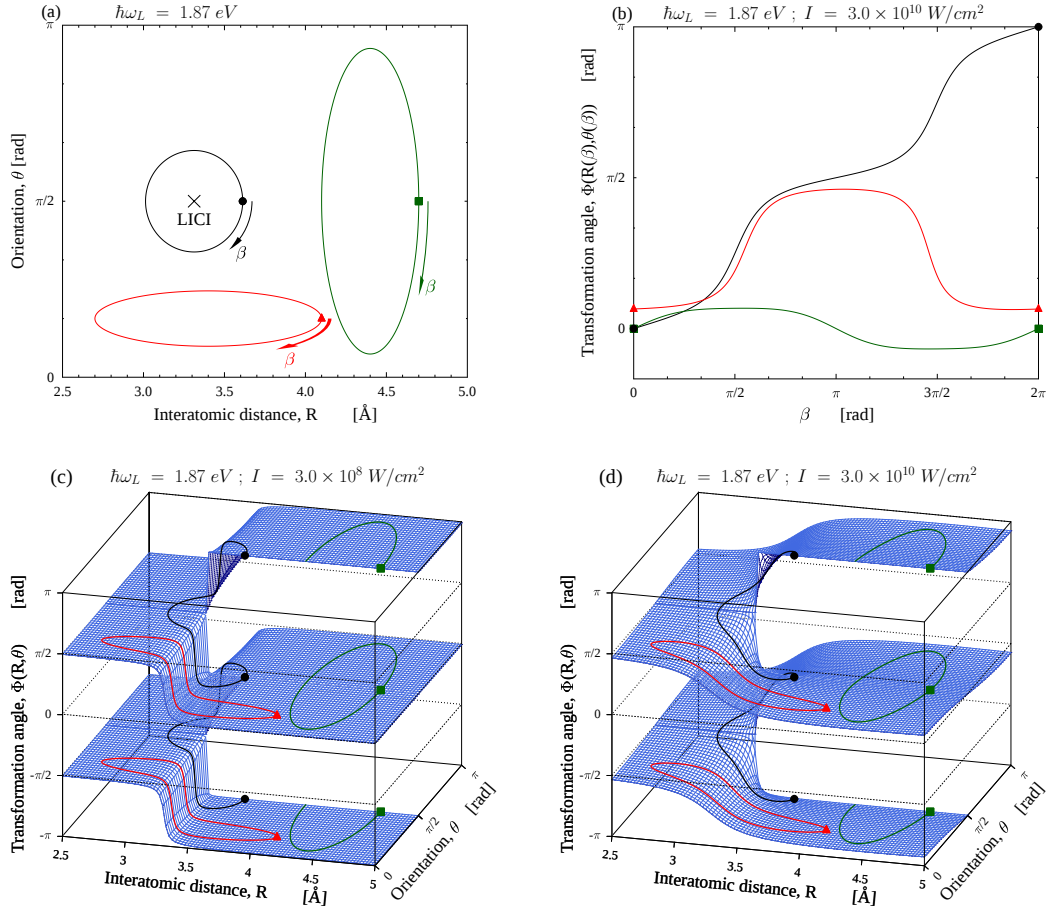
$$\Phi(R, \theta) = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{\varepsilon_0 d(R) \cos \theta}{V_A(R) - \hbar\omega_L - V_X(R)} \right). \quad (7.6)$$

Az irodalomból ismert [2,22], hogy a Φ transzformációs szög alapján az alábbi egyszerű formulákkal megadható a nemadiabatikus csatolás:

$$\tau_{12R} = \partial\Phi/\partial R \quad \text{és} \quad \tau_{12\theta} = \partial\Phi/\partial\theta. \quad (7.7)$$

Az így meghatározott NACT értékeket a 7.3 ábrán szemléltetjük. Az ábráról jól érzékelhető, hogy a kónikus kereszteződés helyén a nemadiabatikus csatolásnak szingularitása van. A nemadiabatikus csatolások ismeretében a vonalintegrál módszerrel meghatározhatjuk a lézerrel indukált kónikus kereszteződés topológiai fázisát is. A numerikus számolásokat olyan zárt görbék mentén fogjuk elvégezni, amelyeket a középpontjukon (R_0, θ_0) kívül egy „sugár” (ρ) jellemez, és az egyes pontjainak parametrizálásához használunk még

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések



7.4. ábra. (a) A topológiai fázis számításához használt zárt görbék geometriai elrendezése. Három különböző zárt görbét vizsgáltunk, de ezek közül csak egy vette körül a LICI-t; (b) A transzformáció szöge mint a görbe menti pillanatnyi koordináta függvénye a három különböző geometriai elrendezés esetére. Csak az egyik függvény (●) esetében tartalmazott a zárt körvonal LICI-t; Háromdimenziós ábra a transzformáció szögére mint R -nek és θ -nak a függvénye az intenzitás két különböző értékére: (c) $I = 3.0 \times 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ és (d) $I = 3.0 \times 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$.

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések

egy szöget (β):

$$\begin{aligned} R(\beta) &= R_0 + \rho \cos \beta \\ \theta(\beta) &= \theta_0 - \frac{2\rho}{R_0} \sin \beta. \end{aligned} \tag{7.8}$$

A 7.4a ábrán feltüntettünk három különböző ilyen zárt útvonalat, amelyek mentén vizsgálni fogjuk a topológiai fázist. Közülük csak az egyik veszi körül a lézerindukált kónikus kereszteződést. Az ábra (b) része mutatja mindegyik út mentén a transzformációs szöget mint a β paraméter függvényét. A vonalintegrál eljárással kapott topológiai, vagy Berry-fázis ezen függvény végső és kezdő értékének különbségével egyezik meg. Jól látható, hogy ez csak a kónikus kereszteződést is tartalmazó, a fekete körrel jelzett pontból induló, és ott végződő útvonal esetén tér el nullától. Ezen az útvonalon pedig éppen π adódik a topológiai fázisra, éppen úgy, ahogy a „természetes” kónikus kereszteződések esetén. Az ábra (c) és (d) panelje egy új aspektusból mutatja meg a helyzetet. Itt a 7.6 egyenlet szerint meghatározott transzformációs szögeket ábrázoltuk három dimenzióban, két különböző lézer intenzitás esetére. A berajzolt vonalak azokat az utakat jelölik, amelyek mentén a topológiai fázist kerestük. Ezek az ábrák szemléletesen mutatják, miért lesz minden olyan út mentén π a Berry-fázis, amely körülveszi a LIC-t, és miért lesz 0 a többi esetben.

7.2. Hullámcsomag dinamika

Dinamikai hullámcsomag számításokat végeztünk az Na_2 molekulára vonatkozóan, demonstrálván a fénnel indukált kónikus kereszteződések erős hatását a rendszer dinamikai viselkedésére, még viszonylag gyenge elektromos térben is. A kapott eredmények nagyon hasonlóak ahhoz, amit a szabad többatomos molekulák dinamikai viselkedésénél tapasztaltunk, ahol is az ún. „természetes” kónikus kereszteződések fejtik ki erős nemadiabatikus hatásukat a magok és az elektronok mozgásának erős csatolódása miatt [101, 103].

A fényindukált kónikus kereszteződésnek a rendszer dinamikájára gyakorolt

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések

hatásának vizsgálatára megoldottuk a magmozgás Schrödinger-egyenletét egy olyan Hamilton-operátorral, amely a $t = 0$ időpillanat előtt a lézermentes rendszert írta le ($\vec{E}(t < 0) = 0$), és ekkor a rendszer a globális (elektronállapot, vibráció, rotáció) alapállapotban volt, majd „hirtelen” bekapcsoltuk a lézer fényt, és áttértünk a 7.4 operátorra. Erről a megközelítésről – numerikus alkalmazásának egyszerűsége mellett – belátható ([101] appendixe), hogy a kísérletekkel összevethető eredményt szolgáltat, amennyiben a valós lézert sikerül a fény egy periódusánál rövidebb idő alatt bekapcsolni. (Későbbi numerikus vizsgálataink azt mutatták, hogy ennél sokkal enyhébb feltételek esetén is használható eredményeket ad a „hirtelen kapcsolásra” alapozott megközelítés.) A kapott eredményeket két olyan, a lézerek jelenlétében gyakran alkalmazott közelítés eredményeivel hasonlítottuk össze, melyek figyelmen kívül hagyják az indukált kónikus kereszteződést. Ezekben az esetekben a rendszer két általános koordinátája közül az egyiket csupán paraméterként vesszük figyelembe.

„Forgásmentes” megközelítés. Általánosan elterjedt megközelítés a lézer-molekula kölcsönhatások vizsgálata során. Ebben az esetben arra alapoznak, hogy a lézer hatása a kétatomos molekulára teljesen elhanyagolható, amikor az merőleges a fény polarizációjára, ill. a rotációs mozgás nagyon lassú, ezért figyelmen kívül lehet azt hagyni. Ilyenkor a Hamilton-operátor annyiban változik meg, hogy a θ -koordinátát paraméterre tesszük. Ezzel eltűnik az egyik tag a kinetikus energia operátorából, és a potenciális energia mátrixban a nemdiagonális elemekben, az elektronállapotok közötti csatolásban valamilyen fix θ értéket feltételezünk. A mi számolásainkban a $\cos \theta = 1$ közelítéssel élünk. Egy másik gyakran alkalmazott lehetőség $\cos \theta$ átlagának használata a két legelső rotációs hullámfüggvény között.

„Merev rotor” közelítés. Amikor kifejezetten a lézer hatására indukált forgásokat szeretnénk tanulmányozni a rendszerben, akkor gyakran élnek a merev rotor közelítéssel. Ilyenkor a mag távolságot tekintik paraméternek, tipikusan az alapállapotú egyensúlyi távolságot használva. Természetesen itt

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések

is elhanyagolásra kerül a kinetikus energia egyik része, ill. a $V_X(R)$ és $V_A(R)$ függvények is egyetlen behelyettesítési értékkel lesznek reprezentálva.

A Schrödinger-egyenletet az alábbi formális megoldásból kiindulva oldottuk meg:

$$|\psi(R, \theta, t) \rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_F t\right) |\psi(R, \theta, 0) \rangle. \quad (7.9)$$

Amennyiben a 7.4 Hamilton-operátort mátrix alakban fejezzük ki a kölcsönhatásmentes rendszer elektronikus és rovibrációs hullámfüggvényeivel $(|\varphi_{\nu,J}^X(R, \theta) \rangle; 0)^T$ és $(0; |\varphi_{\nu,J}^A(R, \theta) \rangle)^T$, akkor a sajátértékei (E_j) és sajátfüggvényei (ϕ_j) numerikusan meghatározhatóak. Ezt követően a $t = 0$ pillanatbeli kezdő hullámfüggvény kifejezhető ezen sajátfüggvények lineáris kombinációjaként: $|\psi(R, \theta, t = 0) \rangle = \sum_j c_j \phi_j$. Ezt felhasználva a 7.9 egyenlet átírható az alábbi, numerikusan jól kezelhető alakba:

$$|\psi(R, \theta, t > 0) \rangle = \sum_j \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_j t\right) c_j \phi_j. \quad (7.10)$$

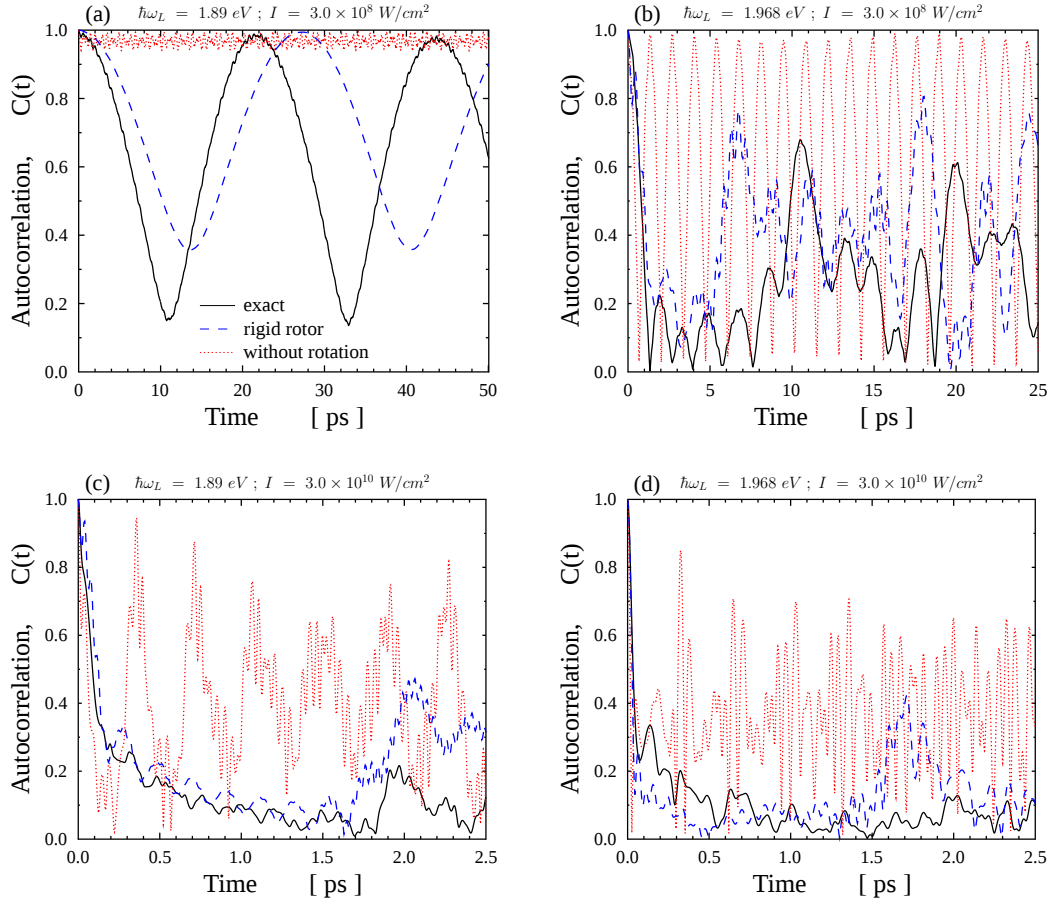
Kezdő hullámfüggvényünk a lézermentes rendszer elektronikus, rotációs és vibrációs alapállapota: $|\psi(R, \theta, t = 0) \rangle = (|\varphi_{\nu=0, J=0}^X(R, \theta) \rangle; 0)^T$.

A megoldás jellemzésére elsőként az autokorrelációs függvényt határoztuk meg:

$$\begin{aligned} C(t) &= | \langle \psi(R, \theta, 0) | \psi(R, \theta, t) \rangle | \\ &= \left| \int_0^\pi d\theta \cdot \sin \theta \int_0^\infty dR \cdot \psi(R, \theta, 0)^* \cdot \psi(R, \theta, t) \right|. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Ezt a mennyiséget meghatároztuk mindkét közelítő módszerrel is több különböző foton energia és lézer intenzitás esetére. A kapott eredményeket a 7.5-ös ábrán mutatjuk be. A három módszer közötti különbségek jelentősek. Az első szembetűnő jellegzetesség az (a) panel „rotációmentes” eredménye, amely lényegében végig egy közelében marad, azaz ebben a közelítésben alig érzékelhető a lézer fény hatása. A másik két görbe esetén megjelenő „viszonylag szabályos oszcilláció” azzal van összefüggésben, hogy itt a kezdő hullámfüggvény jól közelíthető mindössze két sajátfüggvényével a 7.4 Hamilton-operátornak.

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések



7.5. ábra. Autokorrelációs függvények egy- és kétdimenziós számítások esetére. Az egydimenziós számítások a forgás vagy a rezgés befagyasztásával történtek, míg a kétdimenziós esetben figyelembe vettük a LICI-t. Az alkalmazott elektromos tér intenzitása és energiája: $I = 3.0 \times 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (a, b) és $I = 3.0 \times 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (c, d); $\hbar\omega_L = 1.89 \text{ eV}$ (a, c) és $\hbar\omega_L = 1.968 \text{ eV}$ (b, d). A bemutatott görbék, mint pontozott, szaggatott és folytonos, sorrendben a következő számításokra utalnak: „forgásmentes”, „merev forgás”, és „egzakt”.

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések

Az oszcillációk periódusideje a megfelelő két sajátenergia különbségével van összefüggésben. A többi panelben a kép lényegesen összetettebb, de összességében megállapíthatjuk, hogy a vizsgált esetek mindegyikében fontos az egzakt Hamilton-operátor használata, azaz mindkét általános koordináta figyelembe vétele.

Ezt követően megvizsgáltuk a rendszer további két fontos jellemzőjét is az idő függvényében. Egyrészt az egyes diabtikus felületek betöltöttségét, másrészt pedig a molekulák igazodását a lézer polarizációjának irányához.

Molekuláris igazodás. Ezt a jelenséget a molekulatengely és a lézer polarizációs iránya közötti szög koszinuszának, pontosabban annak négyzetének várható értékével szokás jellemezni:

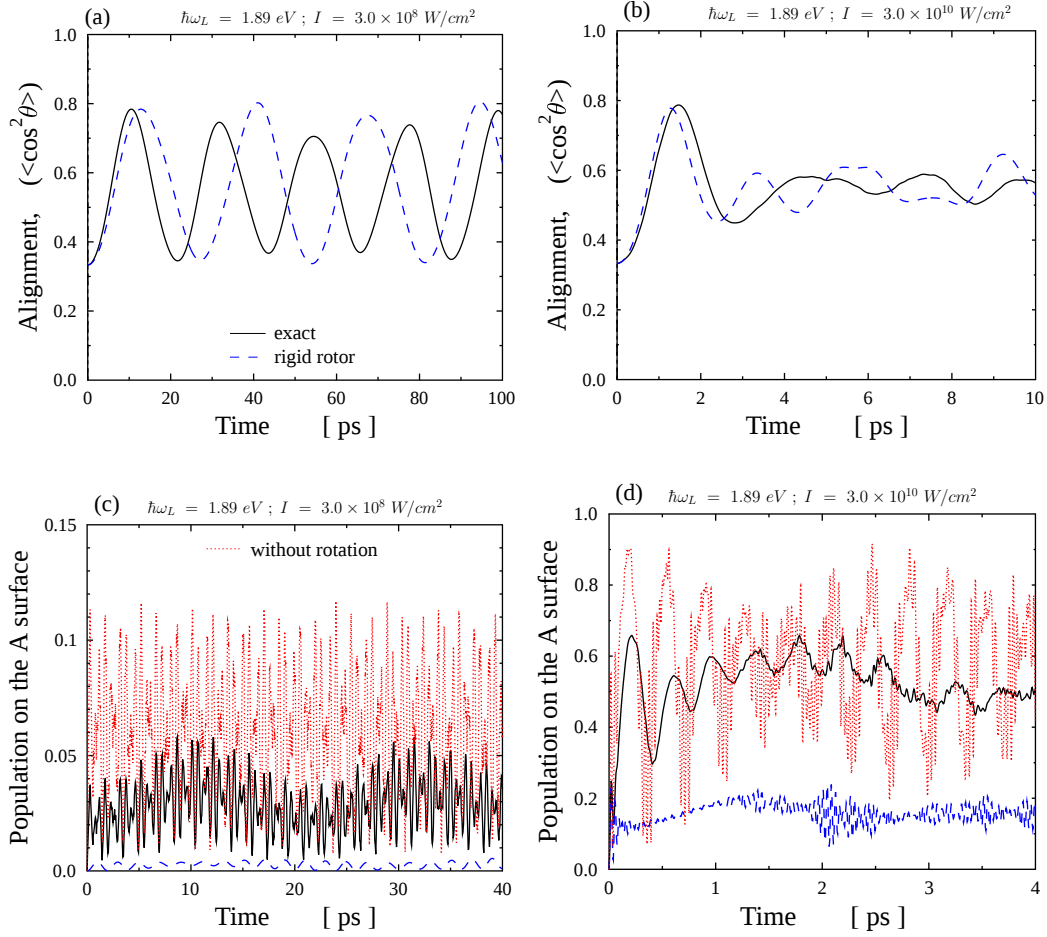
$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \langle \psi(R, \theta, t) | \cos^2 \theta | \psi(R, \theta, t) \rangle \quad (7.12)$$

Diabtikus betöltöttség. Az egyes elektronállapotokhoz tartozó diabtikus felületek betöltöttségét a hullámfüggvény projekciója után meghatározott normájával adhatjuk meg. Mivel a két betöltöttség összege mindig egy, mi csak a $A^1\Sigma_u^+$ gerjesztett állapot betöltöttségét fogjuk vizsgálni:

$$P^A(t) = \langle \psi_{dia}^A(R, \theta, t) | \psi_{dia}^A(R, \theta, t) \rangle \quad (7.13)$$

Annak érdekében, hogy a lézerindukált kónikus kereszteződés hatását fel tudjuk mérni, ezeket a mennyiségeket sem csak az „egzakt” Hamilton-operátorral leírt problémára határoztuk meg, hanem az egydimenziós közelítések esetére is. Az Na_2 molekulák térbeli irányítottságát vizsgáltuk mérsékelt intenzitású ($I \approx 10^8 - 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$) lézertérben. Sikerült megmutatnunk, hogy a fényindukált kónikus kereszteződések jelentősen módosítják már a kétatomos molekulák térbeli irányítottságát is. A kapott eredményeket a 7.6-os ábrán mutatjuk be. Az (a) és (b) panelekben két eltérő intenzitás esetére látható a molekuláris

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések



7.6. ábra. Molekuláris igazodás (a, b) és betöltöttség a V_A gerjesztett diabataikus energiafelületen (c, d) az idő függvényében. A két dimenziós egzakt (folytonos vonal) számítás a LICI figyelembevételével készült. Az egydimenziós esetekben a „merev rotor” (szaggatott vonal) és „forgásmentes” (pontozott vonal) modelleket használtuk. $\hbar\omega_L = 1.89 \text{ eV}$ fotonenergiát és két különböző intenzitás értéket $I = 3.0 \times 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (a, c), $I = 3.0 \times 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (b, d) használtunk.

7. Lézerrel indukált kónikus kereszteződések

igazodás az egzakt és a merev rotor közelítésben. Mivel a dinamika jelentősen felgyorsul a nagyobb térintenzitásoknál, a két panelben eltérő időskálát használtunk. Látható, hogy a molekula forgásának tanulmányozásánál sem hanyagolható el az indukált kónikus kereszteződés. Amennyiben a jelenséget megvizsgáljuk más fotonenergiák esetére is, a kép egy kicsit árnyaltabb lesz. Ha a kónikus kereszteződés távol esik a Franck–Condon régiótól, akkor a merev rotor közelítés egyre pontosabban leírja a valós folyamatokat. A (c) és (d) panelekben a lézerfény ugyanezen paramétereire esetére ábrázoltuk a gerjesztett állapot betöltöttségét. Itt már szerepelnek a „forgásmentes” megközelítés eredményei is. Bár ez utóbbiról elmondható, hogy közelebb van az egzakt értékekhez, összességében azt mondhatjuk, hogy itt is megerősítést nyert, miszerint a kétatomos molekulák lézer fénnel való kölcsönhatásának leírásánál fontos az indukált kónikus kereszteződések korrekt figyelembevétele. Különösen fontos kiemelni, hogy sok kísérleti munkánál úgy tekintenek az alacsony intenzitások mellett végrehajtott előzetes irányítottság beállításra, mint aminek nincs semmilyen másodlagos hatása a rendszerre. Azonban, ha figyelembe vesszük az indukált nemadiabatikus folyamatokat is, akkor kiderül, hogy ez a jelenség számottevően módosíthatja pl. a gerjesztett állapotok betöltöttségét.

A fejezetben bemutatásra került eredmények a [101–103] közleményekben kerültek publikálásra.

8. fejezet

Eredmények összefoglalása és kitékintés

Az elmúlt tíz esztendő folyamán molekuláris rendszerek nemadiabatikus folyamatainak vizsgálatával foglalkoztam. Ez magában foglalta mind az ún. „természetes”, mind pedig a lézerrel indukálható nemadiabatikus folyamatok vizsgálatát. Mindkét esetben a kutatás vezérfonalát a „kónikus kereszteződések” jelentették. Míg munkásságom elején elsősorban topológiai jellegű, statikus vizsgálatokat folytattam, addig legújabb kutatásaimban elsősorban a nagyon gyorsan lejátszódó, dinamikai folyamatok tanulmányozására került a hangsúly. Munkám egyik fontos területét képezték a Renner–Teller-féle molekuláris rendszerek nemadiabatikus tulajdonságainak vizsgálatai is.

A közeljövőben tudományos munkám során egyrészt molekuláris kapcsolókkal szeretnék foglalkozni, másrészt pedig folytatni tervezem a lézerrel indukált dinamikai folyamatok vizsgálatát.

A molekuláris kapcsolók működése tipikus nemadiabatikus folyamat. Ekkor egy molekula két jól meghatározott stabil (és elszeparált) állapota között, kónikus kereszteződésen keresztül ide-oda kapcsolható [57].

Nagyon sok alkalmazási lehetősége van [57–59], többek között informatikai vonalon is. Kis méretüknél fogva fontos szerepet játszanak a miniatürizálásban, lehetővé téve ezzel nagy sűrűségű adattárolást molekuláris szinten.

8. Eredmények összefoglalása és kitekintés

Alkalmazhatók az orvostudományban is, mivel segítségükkel szabályozható a gyógyszerek felszívódása a sejtekben. Ezen kívül az élő sejtek képződésében szerepet kaphatnak.

Az alap- és első gerjesztett elektronállapotok energiaprofilja szorosan kapcsolódik a molekulák kapcsoló tulajdonságaihoz. A konkrét elektronszerkezeti vizsgálatok során fontos megtalálni azt a mikroszkopikus folyamatot a rendszer stabil állapotai között, amely az elektronállapotok közötti kereszteződéshez vezet. Ilyen folyamatok lehetnek például a fotonindukált reverzibilis gyűrű nyitás-záródás, cisz-transz izomerizáció, fotonindukált proton transzfer, speciálisan a gerjesztett állapotban végbemenő intramolekuláris hidrogén transzfer (excited state intramolecular hydrogen transfer – ESIHT), stb. Ez utóbbi folyamat kombinálódhat a molekula egy részének (crane) az elfordulásával, miközben egy intramolekuláris hidrogénkötés felbomlik, és egy másik kialakul.

A lézerrel indukált kónikus kereszteződések hatásának vizsgálata során pedig három- és többatomos molekulák fizikai (elsősorban dinamikai) tulajdonságainak vizsgálatára szeretnék koncentrálni. Itt már sokkal összetettebb a probléma, mert a rendszernek egy helyett, legalább három belső rezgési szabadsági foka van, és a lézer fény hatására létrejövő forgást (amely a fény-indukált kónikus kereszteződés megjelenéséhez szükséges) sem lehet csak egyetlen szöggel leírni. Általános esetben itt már a három Euler-forgási szögre lesz szükség.

Tervezem még egy, a mag és elektrondinamika egyidejű leírására alkalmas elméleti eljárás kidolgozását. Jelenleg a magdinamika [60,61], illetve az elektrondinamika [62–64] tanulmányozása molekulákon belül külön-külön már megoldott mind elméleti, mind pedig kísérleti szinten. Együttes tárgyalásukra azonban az eltérő időskála miatt még nem sikerült korrekt elméleti leírást adni. Jelenleg ezen a területen is dolgozunk és már vannak részeredményeink.

9. fejezet

Köszönetnyilvánítás

Végezetül köszönetemet szeretném kifejezni mindazoknak, akik munkám során segítettek. Köszönettel tartozom munkahelyem, a Debreceni Egyetem Informatikai Kar vezetőinek és dolgozóinak a munkafeltételek biztosításáért. Őszinte köszönetemet szeretném kifejezni Michael Baer Professzornak, akivel elkezdtem a nemadiabatikus folyamatok területén dolgozni. Michael Baer a 2003/04 tanévben egyetemünk Szentgyörgyi Albert professzora volt, s hosszú, többéves együttműködésünk alatt tőle nagyon sokat tanultam. Nagyon hálás vagyok Lorenz S. Cederbaum Professzornak, aki a lézerekkel indukálható nemadiabatikus folyamatok területére irányította figyelmem és értékes tanácsaival, megjegyzéseivel hatékonyan segítette és segíti munkámat. Itt szeretném köszönetemet kifejezni Vibók Ágnes Professzornak, akivel 1996 óta közösen dolgozunk. A kutatási témákhoz több nemzetközi együttműködés is tartozik, ezért hálával tartozom még Suhai Sándor, Andrzej L. Sobolewski, Roi Baer, Horst Köppel, Ronie Kosloff és Nimrod Moiseyev Professzoroknak is a meghívásaikért, hasznos tanácsaikért és a közös munka lehetőségéért.

Irodalomjegyzék

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).
- [2] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- [3] M. Baer, G.D. Billing, *Adv. Chem. Phys. The Role of Degenerate States in Chemistry*, **124**, (2002).
- [4] W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel, *Adv. Ser. in Phys. Chem. Conical Intersections*, **15** (2004).
- [5] G. A. Worth, L. S. Cederbaum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127 (2004).
- [6] C. A. Mead, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **70**, 2284 (1979).
- [7] C. A. Mead, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 51 (1992).
- [8] D. R. Yarkony, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 985, (1996).
- [9] D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem.* **100**, 18612 (1996).
- [10] D. R. Yarkony, *Acc. Chem. Res.* **31**, 511 (1998).
- [11] D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6277 (2001).
- [12] S. Matsika, 2007. Conical intersections in molecular systems. In *Reviews of Computational Chemistry*, Vol. 23, ed. KB Lipkowitz, TR Cundari, pp. 83–124. New York: Wiley.
- [13] S. Matsika, P. Krause, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 621 (2011).
- [14] E. Teller, *J. Phys. Chem.* **41**, 109 (1937).

-
- [15] H. C. Longuet-Higgins, U. Opik, M. H. L. Pryce, R. A. Sack, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **244**,1 (1958).
- [16] M. V. Berry, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **392**, 45 (1984).
- [17] M. V. Berry, *J. Phys. A: Math. Gen.* **18**, 15 (1985).
- [18] B. K. Kendrick, *J. Phys. Chem. A* **107**, 6739 (2003).
- [19] S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.* **124**, 084105 (2006).
- [20] M. Baer, *Chem. Phys.* **259**, 123 (2000).
- [21] M. Baer, *Physics Reports* **358**, 75 (2002).
- [22] M. Baer Beyond Born Oppenheimer: Electronic Nonadiabatic Coupling Terms and Conical Intersections; Wiley: Hoboken, NJ, 2006.
- [23] Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Lindh, R.; Manby, F. R.; Schütz, M.; Celani, P.; Korona, T.; Rauhut, G.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklaß, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T. MOLPRO package.
- [24] M. Baer, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 112 (1975).
- [25] M. Baer, A. Alijah, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 489 (2000).
- [26] M. Baer, A. M. Mebel, and R. Englman, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 243 (2002).
- [27] G. Herzberg and E. Teller, *Z. Phys. Chemie B21*, 410 (1933).
- [28] R. Renner, *Z. Phys.* **92**, 172 (1934).
- [29] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. III*, Reprint Edition, Krieger, Malabar (1991).

-
- [30] T. Vértési, R. J. Englman, *J. Phys. B.* **41**, 025102, (2008).
 - [31] T. Andruniow, N. Ferre, M. Olivucci, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **101**, 17908, (2004).
 - [32] Z. Lan, L. M. Frutos, A. Sobolewski, W. Domcke, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 12707, (2008).
 - [33] D. W. Pate, *Economic Botany*, **37**, 396, (1983).
 - [34] J. Lydon, A. H. Teramura, *Phytochemistry*, **26**, 1216, (1987).
 - [35] J. Lydon, A. H. Teramura, C. B. Coffman, *Photochem. Photobiol. A* **46**, 201 (1987).
 - [36] G. Czifra, A. Varga, K. Nyeste, R. Marincsák, B. I. Tóth, I. Kovács, L. Kovács, T. J. Bíró, *Cancer. Res. Clin. Oncol.* **135**, 507, (2009).
 - [37] A. Kuppermann, in Dynamics of Molecules and Chemical Reactions,, Ed. R. E. Wyatt and J. Z. Zhang, Marcel Dekker, New York, (1996).
 - [38] A. Kuppermann, R. Abrol, *Adv. Chem. Phys.* **124**, 323 (2002).
 - [39] R. Schinke, Photodissociation Dynamics, Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
 - [40] H. D. Meyer,U. Manthe, L.S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
 - [41] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H.-D. Meyer, *Phys. Rep.* **324**, 1 (2000); G. A. Worth et al., The MCTD Package, Version 8.2, 2000; H.-D. Meyer, The MCTH Package, Version 8.3, 2002; see <http://www.pci.uni-heidelberg.de/cms/mctdh/>.
 - [42] H.-D. Meyer, F. Gatti, G. A. Worth, Eds.; Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications. Wiley-VCH,(2009),Weinheim.

-
- [43] L. S. Cederbaum, E. Gindensperger, I. Burghardt, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 113003-0 (2005).
- [44] E. Gindensperger, I. Burghardt, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **124**, 144103, (2006).
- [45] E. Gindensperger, I. Burghardt, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **124**, 144104, (2006).
- [46] E. Gindensperger, H. Köppel, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **126**, 034106, (2007).
- [47] E. Gindensperger, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **127**, 124107, (2007).
- [48] A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.*, **110**, 936 (1999).
- [49] S. Mahapatra, G. A. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, H. Köppel, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5567, (2001).
- [50] R. D. Levine, Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes (Oxford University Press, New York, (1969).
- [51] H. Cramér, Mathematical Methods of Statistics (Princeton University Press, Princeton, 1946).
- [52] N. Moiseyev, M. Sindelka, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* **41**, 221001, (2008).
- [53] M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* **44**, 045603, (2011).
- [54] M. Sindelka, N. Moiseyev, *J. Phys. B* **44**, 111002, (2011).
- [55] L. S. Cederbaum, Y. C. Chiang, F. V. Demekhin, N. Moiseyev, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 123001, (2011).

- [56] F. V. Demekhin, Y. C. Chiang, L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **84**, 033417 (2011).
- [57] A. L. Sobolewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 1243 (2008).
- [58] Molecular Switches. Ed. by Ben L. Feringa, 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [59] D. Dulic, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. De Jong, T. N. Bowden, J. Van Esch, B. L. Feringa, B. J. Van Wees, *Phys. Rev. Lett.* **91** 207402 (2003).
- [60] A. H. Zewail, Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical bond using ultrafast lasers - (Nobel lecture) *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* **39**, 15 2587-2631 (2000).
- [61] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*: **104**, 24 5660-5694 (2000).
- [62] N. Rohringer and R. Santra, *Phys. Rev. A* **79** 053402 (2009).
- [63] G. Eleftherios et al., *NATURE*: **466**, 739 (2010).
- [64] H. J. Wörner, et al. Conical Intersection Dynamics in NO₂ Probed by Homodyne High-Harmonic Spectroscopy, *Science* **334**, 208 (2011).

A dolgozat alapjául szolgáló publikációk

- [65] G. J. Halász, Á. Vibók, A. M. Mebel, M. Baer, *Chem. Phys. Lett.*, **358**, 163, (2002).
- [66] G. J. Halász, Á. Vibók, A. M. Mebel, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **118**, 3052 (2003).
- [67] M. Baer, Á. Vibók, G. J. Halász, D.J Kouri: *Advances in Quantum Chemistry*, **44**, 103, (2003).
- [68] G. J. Halász, Á. Vibók, A. M. Mebel, M. Baer, *Theory of Chem. React. Dyn.* Kluwer Academic Publishers. 67, (2004).

- [69] A. M. Mebel, G. J. Halász, Á. Vibók, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **117**, 991 (2002).
- [70] S. Hu, G. J. Halász, Á. Vibók, A. M. Mebel, M. Baer, *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 177 (2003).
- [71] Á. Vibók, G. J. Halász, T. Vértesi, S. Suhai, M. Baer, J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **119**, 6588 (2003).
- [72] T. Vértesi, Á. Vibók, G. J. Halász, A. Yahalom, R. Engelman,– M. Baer: *J. Phys. Chem.*, **107**, 7189, (2003).
- [73] Á. Vibók, G. J. Halász, A. M. Mebel, S. Hu, M. Baer: *Int. J. Quant. Chem.*, **99**, 594, (2004).
- [74] T. Vértesi, Á. Vibók, G. J. Halász, M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **120**, 2565, (2004).
- [75] Á. Vibók, G. J. Halász, S. Suhai, D. K. Hoffman, D. J. Kouri, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **124**, 024312 (2006).
- [76] M. Baer, T. Vértesi, G. J. Halász, Á. Vibók: *J. Phys. Chem.*, **108**, 9134, (2004).
- [77] Á. Vibók, T. Vértesi, E. Bene, G. J. Halász, M. Baer, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 8590 (2004).
- [78] T. Vértesi, Á. Vibók, G. J. Halász, M. Baer: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 4603, (2004).
- [79] T. Vértesi, Á. Vibók, G. J. Halász, M. Baer: *J. Chem. Phys.*, **120**, 8420, (2004).
- [80] T. Vértesi, Á. Vibók, G. J. Halász, M. Baer:– *J. Chem. Phys.*, **121**, 4000, (2004).
- [81] Á. Vibók, G. J. Halász, M. Baer, *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 7 (2004).

- [82] Á. Vibók, G. J. Halász, S. Suhai, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **122**, 134109 (2005).
- [83] T. Vértesi, E. Bene, Á. Vibók, G. J. Halász, M. Baer: *J. Phys. Chem.*, **109**, 3476, 2005.
- [84] G. J. Halász, Á. Vibók, M. Baer, *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 226 (2005).
- [85] M. Baer, T. Vértesi, G. J. Halász, Á. Vibók, S. Suhai, *Faraday Discuss.*, **127**, 1 (2004).
- [86] G. J. Halász, Á. Vibók, S. Suhai, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **127**, 244101 (2007).
- [87] C. Levy, G. J. Halász, Á. Vibók, I. Bar, Y. Zeiri, R. Kosloff, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **128**, 244302 (2008).
- [88] C. Levy, G. J. Halász, Á. Vibók, I. Bar, Y. Zeiri, R. Kosloff, M. Baer, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2482 (2009).
- [89] C. Levy, G. J. Halász, Á. Vibók, I. Bar, Y. Zeiri, R. Kosloff, M. Baer, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 6756 (2009).
- [90] G. J. Halász, Á. Vibók, R. Baer, M. Baer, *J. Chem. Phys.* **124**, 081106, (2006).
- [91] G. J. Halász, Á. Vibók, R. Baer, M. Baer, *J. Chem. Phys.* **125**, 094102, (2006).
- [92] G. J. Halász, Á. Vibók, R. Baer, M. Baer, *J. Phys. A*, **40**, F267, (2007).
- [93] G. J. Halász, Á. Vibók, D. K. Hoffman, D. J. Kouri, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **126**, 154309, (2007).
- [94] G. J. Halász, Á. Vibók, M. Baer, *J. Chem. Phys.*, **127**, 144108, (2007).
- [95] G. J. Halász, Á. Vibók, *Int. J. Quant. Chem.* **111**, 342, (2011).
- [96] G. J. Halász, Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* **494**, 150, (2010).

-
- [97] A. Papp, G. J. Halász, M. C. Bacchus-Montabonel, Á. Vibók, *Chem. Phys. Lett.* **504**, 211, (2011).
- [98] G. J. Halász, A. L. Sobolewski, Á. Vibók: *Theor. Chem. Acc.* **125**, 3-6, 503 (2010).
- [99] G. J. Halász, A. Papp, E. Gindensperger, H. Köppel, Á. Vibók: *Prog. in Theor. Chem. and Phys.*, **22**, 287-300, (2011).
- [100] Á. Vibók, A. Csehi, E. Gindensperger, H. Köppel, G. J. Halász: *J. Phys. Chem. A* **116**, 2629, (2011).
- [101] G. J. Halász, Á. Vibók, M. Šindelka, N. Moiseyev and L. S. Cederbaum: *J. Phys. B* **44**, 175102, (2011).
- [102] G. J. Halász, Á. Vibók, M. Šindelka, L. S. Cederbaum and N. Moiseyev: *Chem. Phys.* doi:10.1016/j.chemphys.2011.06.038, (2011).
- [103] G. J. Halász, M. Šindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum and Á. Vibók: *J. Phys. Chem. A* **116**, 2636, (2011).