

Tézispontok

Szidarovszky Tamás*

Kémiai Intézet, ELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem

H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

(Dated: May 31, 2024)

* tamas.janos.szidarovszky@ttk.elte.hu

I. RÖVID SZAKMAI ÖSSZEFOGLALÓ

Az MTA doktori értekezésemben részletesen kifejtett kutatómunkámat itt röviden, tematikus csoportosításban foglalom össze némi kontextussal. Az időrendiséget az alábbi bekezdés tartalmazza, illetve az egyes eredményeknél zárójelben jelzem, hogy hol született a munka.

PhD fokozatom 2013-as megszerzését követően egy bő évig (amíg be nem fejeztem fizika BSc tanulmányaimat) az ELTE-n kutattam tudományos munkatársként az elméleti molekulaszpektroszkópia területén (IC fejezet). Ezután 2014-2017 között a Tokiói Egyetemen voltam posztdoktori kutató, majd adjunktus, és molekulák nagyintenzitású lézerterekkel való kölcsönhatását vizsgáltam (IA fejezet). Bár a Tokiói Egyetemen 2016-ban kapott “tenure position” szakmailag páratlan lehetőség volt, 2017-ben végül úgy döntöttem, hogy visszatérek hazámba és megpróbálok itthon szakmai karriert építeni. Azóta az ELTE Kémiai Intézetében vagyok tudományos munkatárs, határozatlan idejű állást 2022-ben kaptam. Az ELTE égisze alatt folytatott kutatómunkám elsősorban molekulák erős terekkel való kölcsönhatására összpontosul, amik lehetnek lézerterek (IA fejezet), vagy mikroszkópikus üregrezonátorok kvantált sugárzási tere (IB fejezet). Ezen kívül ápolok az elméleti molekulaszpektroszkópia területét érintő együttműködések is (IC fejezet).

A. Molekulák lézerterekben

A lézertechnológia elmúlt évtizedekben történő rohamos fejlődése lehetővé tette, hogy időben rendkívül rövid, femto- [1, 2] vagy akár attoszekundumos [3–5] impulzusokkal vizsgáljunk molekulákat. Az impulzusok időbeli összenyomása olyan extrém nagy térerősségek létrehozását is lehetővé teszi, amik akár meg is haladhatják a molekulákat összetartó elektrosztatikus tereket [2, 6]. Mivel mind frekvenciában, mind időben, mind térerősségben sok nagyságrendet átívelő (egymástól nem független) paramétertérből válogathatunk, a molekulák különböző szabadsági fokainak kölcsönhatása lézerterekkel egy nagyon sokoldalú és gazdag terület.

Lézerindukált irányítottság és orientáció – Molekulák közepes intenzitású lézerterekkel előidézett időfüggő folyamatainak egy ága, amikor a forgási állapotok gerjesztésével izotróp molekulaeloszlásból egy térben irányított, orientált molekulaeloszláshoz jutunk [7–10]. Az

anizotróp molekulaeloszlások előidézésének kézenfekvő alkalmazási területei (molekulák csapdázása, izotóp- és fotofragmens szétválasztás, reakciókontroll, stb.) mellett a pikoszekundumos időskálán előidézett irányítottság/orientáció nagyon hasznos eszköz további femto- és attoszekundumos kísérletek előkészítéséhez is, hiszen a fény-anyag kölcsönhatás mértéke általában függ attól, hogy a molekula térben hogyan áll a lézertér polarizációs vektorához képest.

Ennek kapcsán kidolgoztam és implementáltam egy olyan felhasználóbarát számítógépes programot, melynek segítségével szimulálhatóvá vált molekulák lézerindukált térbeli orientációja, irányítottsága [11] (Tokiói Egyetem). A program segítségével vizsgáltuk CH_3X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) molekulák lézerindukált forgási dinamikáját, nagy hangsúlyt fektetve a szükséges molekulaparaméterek kvantumkémiai számításának megfelelő módjára, illetve feltérképezve a forgási dinamika lézertér paramétereitől való függését és a különböző lézerterek (800 nm hullámhosszú optikai lézerimpulzusok, néhány ciklusos THz-es impulzusok) esetén meghatározó molekulatulajdonságokat [12, 13] (ELTE, ELI-ALPS-szal együttműködésben). A lézerindukált forgási dinamikát leggyakrabban a merev rotátor közelítés keretén belül értelmezik és szimulálják. Nem triviális kérdés a molekulák laza szerkezetének és a rezgési-forgási csatolásnak a térbeli irányítottságra és orientációra tett hatása. Kidolgoztam egy ennek vizsgálatára alkalmas általános elméleti keretrendszert [14], amiről könyvfejezet is készült [15]. A módszer alkalmazásaiként a H_2He^+ és H_2O molekulák lézerindukált rezgési-forgási dinamikájára végeztem numerikus szimulációkat, és vizsgáltam a merev rotátor modelltől való eltéréseket (Tokiói Egyetem és ELTE).

Lézerindukált fragmentáció és alkalmazásai – A nagyintenzitású lézerterekkel való kölcsönhatás vezethet fotodisszociációhoz, illetve többszörös ionizációhoz is, amit általában Coulomb-robbanás követ [2]. A H_2^+ molekulaion népszerű rendszer az erős fény-anyag kölcsönhatással foglalkozó elméleti munkákban. Kémikus szemlélettel a legegyszerűbb módja túllépni ezen az egyszerű rendszeren, ha a H_2^+ iont egy inert He nemesgázzal komplexáljuk. Az így kapott H_2He^+ kation nagyintenzitású lézertérben történő fotodisszociációját vizsgáltam nagy pontosságú elméleti számításokkal [16] (Tokiói Egyetem). Kiderült, hogy a H_2He^+ egy igazán gazdag lézerindukált dinamikával rendelkező rendszer. Első két elektrongerjesztett állapota metszi egymást, ami lényeges nemadiabatikus effektusokhoz vezet. A vizsgált fotodisszociáció során három potenciális energia felületen összesen hat disszociációs csatorna játszik szerepet, a termékek H_2 , H_2^+ , HHe , HHe^+ , H , H^+ és He .

A többszörös ionizációt követő Coulomb-robbanásból származó fragmensek, illetve azok sebességének detektálásából lehet következtetni a fény-anyag kölcsönhatás során zajló folyamatokra, a molekula ionizáció előtti és utáni dinamikájára. Részt vettem ilyen jellegű kísérleti munkák értelmezésében. A mérések során a C_2H_2 és C_2H_4 molekulákból nagyintenzitású lézerimpulzusokkal generált ionok Coulomb-robbanásából származó fragmensek mérése nagyon hosszú élettartamú dikationok jelenlétére utalt. A kísérleti eredményeket véges élettartamú rezonanciaállapotok jelenlétével tudtuk reprodukálni és magyarázni elméleti úton [17] (Tokiói Egyetem, Bécsi Műszaki Egyetemmel együttműködésben).

Dolgoztam olyan pumpa-próba kísérletek elméleti modellezésén és értelmezésén, melyekben a két lézerimpulzus közti időkéseletetés függvényében mért jel (ami az első impulzus által generált kationok rezgési hullámcsomagjának karakterisztikus frekvenciáit tartalmazza) Fourier-transzformációjával állítják elő kationok nagyfelbontású színeképét [18]. A nagyponosságú elméleti szimulációk segítségével sikerült értelmezni és asszignálni a H_2O^+ és D_2O^+ kationokra mért jeleket, azaz a rezgési átmenetekhez tartozó frekvenciákat (ELTE, Tokiói Egyetemmel együttműködésben).

Fényöltöztetett molekulák rovibronikus spektruma – A modern spektroszkópia és anyagtudomány egyik fontos célja annak felderítése, hogy miképpen változnak meg a molekuláris tulajdonságok erős lézerfényvel történő kölcsönhatás esetében. Az ilyen változások vizsgálatának egy módja, ha a kölcsönhatás közben egy másik elektromágneses tér segítségével rögzítjük a molekulák színeképét. Az erős lézerfényvel való kölcsönhatás miatt a molekulák hullámfüggvénye különböző sajátállapotok keveréke lesz, ami a molekulatulajdonságok és a hagyományos spektroszkópiában megszokott kiválasztási szabályok megváltozásához vezet. Emiatt a fényöltöztetett molekulák spektroszkópiája új, értékes tudományos eredményekkel szolgálhat.

Kidolgoztam egy elméletet a lézerfényvel öltöztetett molekulák spektrumának számítására [19–21], példaként vizsgáltam a lézerfényvel öltöztetett Na_2 molekula spektrumának a hőmérséklettől és az öltöztetőtér paramétereitől való függését, új mérési eljárást javasoltam hagyományosan tiltott átmenetek meghatározására [19, 21], a színekép intenzitásprofilját értelmeztük [22], továbbá kimutattam a fényöltöztetett spektrumban a fényindukált kónikus kereszteződés nemadiabatikus hatását [20, 23] (ELTE, Debreceni Egyetemmel együttműködésben). A [20] munkánk bekerült az Amerikai Kémiai Társaság (ACS) "Strong Field Chemistry" (Kémia Erős Külső Terekben) című tematikus összeállításába, mely az elmúlt évtized válogatott eredményeit és a kutatási terület jövőbeli irányvonalát emeli ki.

B. Polaritonkémia

Mikroszkópikus méretű üregrezonátorba zárt molekulák esetében a molekulák csatolása a rezonátor elektromágneses módusaival igen nagy lehet a fény kvantált természete miatt. Ez különleges, úgynevezett polariton állapotok kialakulásához vezet, melyekben az üregrezonátor elektromos terének különböző kvantumállapotai keverednek a molekula különböző sajátállapotaival, potenciálisan megváltoztatva a kémiai reaktivitást, fotokémiai tulajdonságokat, stb. [24–31]. A polaritonkémianak egy érdekessége, hogy az üregrezonátor fotonmódusával egyszerre hatnak kölcsön a molekulák, így a fotonmódus közvetítésével indirekt kölcsönhatás lép fel köztük [24, 30]. Ez az indirekt kölcsönhatás vezet az ún. kollektív állapotok létrejöttéhez is, amik olyan állapotok, melyekben a sugárzási tér és több különböző molekula gerjesztett állapotainak koherens szuperpozíciója szerepel. Amikor N darab azonos rendszer rezonánsan kölcsönhat egy fotonmódussal, akkor a rezonáns átmenetben az egyszeresen gerjesztett sokaság elvben két ún. ‘világos’ (alsó- és felső) polaritonra, és $N - 1$ ún. ‘sötét’ polaritonra oszlik [30, 32–34]. Azt az egyszerű példát véve, amikor két darab kétállapotú rendszer hat kölcsön egy fotonmódussal, a két ‘világos’ polaritonállapot $|\Psi_{\pm}\rangle \propto (|e\rangle|g\rangle|0\rangle + |g\rangle|e\rangle|0\rangle \pm \sqrt{2}|g\rangle|g\rangle|1\rangle)$ alakú, míg a ‘sötét’ polariton hullámfüggvénye $|\Psi_d\rangle \propto |e\rangle|g\rangle|0\rangle - |g\rangle|e\rangle|0\rangle$, formában írható, ahol $|g\rangle$ és $|e\rangle$ a kétállapotú rendszerek alap- és gerjesztett állapotát jelölik, illetve $|0\rangle$ és $|1\rangle$ a fotonmódus vákuumállapota és az egy fotont tartalmazó állapota. A makroszkópikus mennyiségű ‘sötét’ állapot jelenléte a szakirodalomban kulcsfontosságú szerepet játszott a rezgési polaritonállapotokat tartalmazó rendszerek fizikai és kémiai tulajdonságainak értelmezésében [32–35].

Mikor a sugárzási tér fotonenergiája elektrongerjesztésekkel rezonáns, akkor az elektrongerjesztett állapotok tudnak hatékonyan csatolni a fotongerjesztett állapotokkal, létrehozva elektronikus polaritonállapotokat és az ezekhez tartozó polariton potenciális energia felületeket. Kapcsolódó munkáim során kimutattam üregrezonátorba zárt molekulák spektrumában a rezonátor kvantált fénye által indukált, polaritonfelületek közötti kónikus kereszteződés nemadiabatikus hatását [36], illetve vizsgáltam bonyolultabb, többkomponensű rendszerek polaritonállapotaiban a rezonátortér által közvetített indirekt kölcsönhatást [37] (ELTE, Debreceni Egyetemmel együttműködésben).

Ha a sugárzási tér az infravörös (IR) tartományba esik, akkor rezgési(-forgási) polaritonok létrejöttével kell számolnunk, a sugárzási tér gerjesztett állapotaival a rezgési(-forgási) ger-

jesztett állapotok keverednek. Megmutattam, hogy ilyenkor is felmerülhetnek nemadiabaticus hatások: a molekulák orientációjától függ a fény-anyag csatolás, így a rezgési polaritonok energiája. A forgási koordináták terében tehát rezgési polaritonfelületeket kapunk, melyek között kónikus kereszteződések is lehetnek, amik megváltoztatják a színeképet, fényindukált dinamikát [38] (ELTE, Debreceni Egyetemmel együttműködésben).

A rezgési polaritonok modellezése során egy nehézség, hogy bár az IR sugárzási tér nem rezonáns elektronikus átmenetekkel, annak hatása az elektronszerkezetre gyakran nem elhanyagolható. Emiatt az elektronszerkezeti számításokat a sugárzási tér jelenlétét tartalmazó elméleti módszerekkel kell leírni, melyek egyrésztől drágák, másrésztől kevés módszer áll rendelkezésre [39]. Ennek kapcsán kidolgoztam egy rezgési(-forgási) polaritonok nagypontosságú számítására alkalmas elméleti keretrendszert [40], ami pusztán térmentes molekulatulajdonságokat igényel inputként, így maximálisan tud támaszkodni a kvantumkémia már létező, finomra csiszolt eszköztárára (ELTE).

A kollektív állapotok kapcsán felmerülő kérdés, hogy a különböző kollektív állapotok eleget tesznek-e a Pauli-elvnek, valóban léteznek-e a természetben. Az eredő spinjüket tekintve a molekulák, mint mikroszkópikus entitások maguk is fermionok vagy bozonok, így a belőlük létrejött kollektív polaritonállapotoknak is tudnia kell a Pauli-elv diktálta permutációs szimmetriát (a molekulák egészének permutációjára nézve). A fenti egyszerű példában könnyen látható, hogy a $|\Psi_{\pm}\rangle$ ‘világos’ polaritonok csak bozonikus, míg a $|\Psi_d\rangle$ ‘sötét’ állapotok csak fermionikus kétállapotú rendszerek esetén létezhetnek. A Pauli-tiltott állapotok hiánya a természetben jól ismert jelenség a molekulaspektroszkópusok számára [41, 42], de úgy tűnik a polaritonkémiaiban eddig figyelmen kívül maradt. Csoportelméleti módszerekkel megmutattam, hogy a Pauli-elv valóban nagymértékben korlátozza a fizikailag elérhető kollektív állapotok számát, illetve numerikus szimulációkkal bemutattam ennek hatását a “ $3\times\text{H}_2\text{O} + \text{IR}$ sugárzási tér” rendszer energetikájára és termodinamikájára [43] (ELTE).

C. Elméleti molekulaspektroszkópia

Kutatómunkám egyik központi pillére molekulák fény-anyag kölcsönhatásának vizsgálata során a nagypontosságú, realisztikus molekulamodellek fejlesztése és alkalmazása. Ezzel összhangban nem is szakadtam el teljesen tudományos gyökereimtől, az elméleti molekulaspektroszkópiától. Ezen a területen elért eredményeimet csak nagyon tömören ismertetem, hiszen a munkák egy része tekinthető a PhD témám közvetlen folytatásának, másrészt az eredmények jelentős hányada a volt PhD témavezetőmmel együttműködésben, közösen témavezetett hallgatók munkájának gyümölcse, így úgy ítélt meg, hogy a független tudományos kibontakozásomat bemutatni hivatott MTA doktori pályázatomban nem érdemes nagy hangsúlyt fektetni ezekre a munkákra. Ugyanakkor sok jelentős eredmény született, ami döntően egyéni munkám vagy témavezetésem eredménye.

Kutatásaim során gyakran felütik fejüket, így kiemelt figyelmet is fordítottam az ún. rezonanciaállapotokra, melyek a disszociációs energiánál magasabb energiájú molekulaállapotok, véges élettartammal [44]. Ezek a metastabil állapotok központi szerepet játszanak kémiai reakciók alakulásában, szórási folyamatokban, lézerindukált folyamatokban, továbbá molekulák makroszkópikus termodinamikai tulajdonságaiban is. Munkám kiterjedt hatékony kvantitatív számításukra irányuló módszerfejlesztésre [45, 46] (ELTE), konkrét gyengén kötött (ArNO^+) és közepesen erősen kötött (H_2He^+) rendszerek részletes vizsgálatára [47, 48] (ELTE, Bordeaux-i Egyetemen és Tokiói Egyetemen együttműködésben), a H_2He^+ , C_2H_2 és C_2H_4 lézerindukált fragmentációja során betöltött szerepükre [16, 17] (Tokiói Egyetem), termodinamikai függvényekre tett hatásukra [49, 50] (ELTE), illetve H_nHe_m^+ típusú rendszerek IR spektroszkópiai méréseiben való megjelenésükre [51, 52] (ELTE, Kölni Egyetemen együttműködésben).

A H_nHe_m^+ típusú kationok elméleti modellezése kiemelt figyelmet kapott részemről az elmúlt pár évben. Nemcsak a mikroszkópikus szuperfluiditás miatt érdekes ezek elméleti vizsgálata [53] (ELTE), hanem az asztrokémiai fontosságuk kapcsán mostanában végzett nagyfelbontású spektroszkópiai kísérleti munkák értelmezése miatt is [51, 52, 54] (ELTE, Kölni Egyetemen együttműködésben).

Végül, sikerült elméleti úton értelmezni egy 20 éve elvégzett kísérlet különös eredményeit. A spektroszkópiai mérések szerint a XeKr molekulának a XeKr^+ iontörzs $A^2\Pi_{3/2}$ állapotához konvergáló Rydberg-sorozatában viszonylag szűk energiatartományon belül iontörzs váltás

következik be, lazán fogalmazva a gerjesztési energia függvényében változik, hogy az iontörzsben a pozitív töltés a Xe vagy a Kr atomon lokalizált. Ezt a jelenséget különböző Rydberg-sorozatok közti nemadiabatikus kölcsönhatások segítségével sikerült elméleti úton értelmezni [55].

II. TÉZISPONTOK

1. Molekulák lézerterekben

- (a) Egy cross-platform és felhasználóbarát program (LIMAO) készítése, amivel molekulák lézerindukált irányítottságát és orientációját lehet szimulálni a merev rotátor közelítésen belül [11].
- (b) A CH_3X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) molekulák lézerindukált irányítottságának és orientációjának (forgási dinamikájának) feltérképezése, különös figyelmet szentelve a LIMAO program számára szükséges molekulaparaméterek kvantumkémiai előállítására [12, 13].
- (c) Nem merev molekulák lézerindukált irányítottságának és orientációjának (rezgési-forgási dinamikájának) modellezésére alkalmas általános elméleti keretrendszer kidolgozása, alkalmazása a H_2He^+ és H_2O molekulákra [14, 15].
- (d) A H_2He^+ molekulaion nagyintenzitású lézertérben történő fotodisszociációjának elméleti vizsgálata: disszociációs csatornák azonosítása, nemadiabatikus effektusok és rezonanciaállapotok szerepének vizsgálata [16]. A C_2H_2 és C_2H_4 molekulák Coulomb-robbanása során azonosított hosszú élettartamú dikationok elméleti értelmezése [17].
- (e) A H_2O^+ és D_2O^+ kationok “Strong-field Ultrahigh Resolution Fourier transform spectroscopy” (SURF) pumpa-próba módszerrel mért infravörös színképének elméleti modellezése, a kísérleti eredmények értelmezése, validálása [18].
- (f) A fényöltöztetett spektroszkópia általános elméletének kidolgozása [19, 21, 22], alkalmazása klasszikus és kvantált sugárzási terek esetére [20, 23, 36, 37].
- (g) Fényindukált kónikus kereszteződések mérhető, közvetlen hatásának kimutatása a fényöltöztetett színképben [20].

2. Polaritonkémia

- (a) Üregrezonátorba zárt Na_2 molekulák színeképében a rezonátor kvantált fénye által indukált, polariton felületek közötti kónikus kereszteződés nemadiabatikus hatásának kimutatása [36].
- (b) Többkomponensű rendszerek elektronikus polaritonállapotaiban a rezonátortér által közvetített indirekt kölcsönhatás kimutatása az energiaspektrumban, elnyelési színeképben [37].
- (c) A forgási koordináták terében létező rezgési polaritonfelületek koncepciójának bevezetése, a köztük fellépő nemadiabatikus hatások (kónikus kereszteződések) kimutatása, a sugárzási tér által közvetített indirekt kölcsönhatás kimutatása a “ $2 \times \text{HCl} + \text{IR}$ sugárzás” rendszer lézerindukált dinamikájában [38].
- (d) Egy rezgési(-forgási) polaritonok hatékony és pontos számítására alkalmas általános elméleti keretrendszer kidolgozása [40].
- (e) A Pauli-elv polaritonkémiai vonatkozásának vizsgálata: a fizikailag elérhető állapottér korlátozásának kimutatása csoportelméleti módszerekkel, az eredmények demonstrálása a “ $3 \times \text{H}_2\text{O} + \text{IR}$ sugárzási tér” rendszeren szimulációval [43].

3. Elméleti molekulaspektroszkópia

- (a) Módszerfejlesztés a rezgési-forgási állapotok variációs alapú nagy pontosságú számításában és karakterizálásában [56–58], a magmozgásszámítás alkalmazásai spektroszkópiái és termokémiai adatbázisok gyarapítására [59, 60].
- (b) A H_nHe_m^+ rendszerek elméleti vizsgálata [48, 53], vonatkozó spektroszkópiái mérések értelmezése, támogatása [51, 52, 54].
- (c) Módszerfejlesztés a rezgési-forgási rezonanciaállapotok nemhermitikus kvantumkémia eszköztárával való számításában [45, 46], vonatkozó alkalmazások [47, 48].
- (d) A rezonanciaállapotok termokémiai hatását leíró elmélet kidolgozása és alkalmazása [49, 50].
- (e) A XeKr egy Rydberg-sorozatában bekövetkező iontörzs váltás elméleti értelmezése [55].

-
- [1] T. Brabec and F. Krausz, Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 545 (2000).
- [2] K. Yamanouchi, The next frontier, *Science* **295**, 1659 (2002).
- [3] F. Krausz and M. Ivanov, Attosecond physics, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009).
- [4] M. Nisoli, P. Decleva, F. Calegari, A. Palacios, and F. Martín, Attosecond electron dynamics in molecules, *Chem. Rev.* **117**, 10760 (2017).
- [5] S. Kühn, M. Dumergue, S. Kahaly, S. Mondal, M. Füle, T. Csizmadia, B. Farkas, B. Major, Z. Várallyay, E. Cormier, M. Kalashnikov, F. Calegari, M. Devetta, F. Frassetto, E. Månsson, L. Poletto, S. Stagira, C. Vozzi, M. Nisoli, P. Rudawski, S. Maclot, F. Campi, H. Wikmark, C. L. Arnold, C. M. Heyl, P. Johnsson, A. L’Huillier, R. Lopez-Martens, S. Haessler, M. Bocoum, F. Boehle, A. Vernier, G. Iaquaniello, E. Skantzakis, N. Papadakis, C. Kalpouzos, P. Tzallas, F. Lépine, D. Charalambidis, K. Varjú, K. Osvay, and G. Sansone, The ELI-ALPS facility: the next generation of attosecond sources, *J. Phys. B* **50**, 132002 (2017).
- [6] A. D. Bandrauk, Molecules in laser fields, in *Frontiers of Chemical Dynamics* (Springer Netherlands, 1995) pp. 131–150.
- [7] H. Stapelfeldt and T. Seideman, Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).
- [8] Y. Ohshima and H. Hasegawa, Coherent rotational excitation by intense nonresonant laser fields, *Int. Rev. Phys. Chem.* **29**, 619 (2010).
- [9] M. Leshko, R. V. Krems, J. M. Doyle, and S. Kais, Manipulation of molecules with electromagnetic fields, *Mol. Phys.* **111**, 1648 (2013).
- [10] C. P. Koch, M. Leshko, and D. Sugny, Quantum control of molecular rotation, *Rev. Mod. Phys.* **91**, 035005 (2019).
- [11] T. Szidarovszky, M. Jono, and K. Yamanouchi, LIMA: Cross-platform software for simulating laser-induced alignment and orientation dynamics of linear-, symmetric- and asymmetric tops, *Comp. Phys. Commun.* **228**, 219 (2018).
- [12] I. Simkó, K. Chordiya, A. G. Császár, M. U. Kahaly, and T. Szidarovszky, A quantum-chemical perspective on the laser-induced alignment and orientation dynamics of the CH₃X (X = F, Cl, Br, I) molecules, *Journal of Computational Chemistry* **43**, 519 (2022).

- [13] K. Chordiya, I. Simkó, T. Szidarovszky, and M. U. Kahaly, Achieving high molecular alignment and orientation for CH_3F through manipulation of rotational states with varying optical and THz laser pulse parameters, *Scientific Reports* **12**, 10.1038/s41598-022-10326-5 (2022).
- [14] T. Szidarovszky and K. Yamanouchi, Full-dimensional simulation of the laser-induced alignment dynamics of H_2He^+ , *Molecular Physics* **115**, 1916 (2017).
- [15] Laser-induced alignment and orientation dynamics beyond the rigid-rotor approximation, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science XIV*, edited by K. Yamanouchi, P. Martin, M. Sentis, L. Ruxin, and D. Normand (Springer International Publishing, 2018).
- [16] T. Szidarovszky and K. Yamanouchi, Photodissociation dynamics of weakly bound HeH_2^+ in intense light fields, *Physical Review A* **94**, 063405 (2016).
- [17] S. Larimian, S. Erattupuzha, E. Lötstedt, T. Szidarovszky, R. Maurer, S. Roither, M. Schöffler, D. Kartashov, A. Baltuška, K. Yamanouchi, M. Kitzler, and X. Xie, Fragmentation of long-lived hydrocarbons after strong field ionization, *Physical Review A* **93**, 053405 (2016).
- [18] H. Kageyama, T. Szidarovszky, T. Ando, A. Iwasaki, A. G. Császár, and K. Yamanouchi, Vibrational wave packet dynamics of H_2O^+ and H_2O by strong-field fourier transform spectroscopy, *Chemical Physics Letters* **805**, 139941 (2022).
- [19] T. Szidarovszky, A. G. Császár, G. J. Halász, and Á. Vibók, Rovibronic spectra of molecules dressed by light fields, *Physical Review A* **100**, 033414 (2019).
- [20] T. Szidarovszky, G. J. Halász, A. G. Császár, L. S. Cederbaum, and Á. Vibók, Direct signatures of light-induced conical intersections on the field-dressed spectrum of Na_2 , *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 2739 (2018).
- [21] Light-dressed spectroscopy of molecules, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science XV*, edited by K. Yamanouchi and D. C. Ch (Springer International Publishing, 2020).
- [22] G. J. Halász, T. Szidarovszky, and Á. Vibók, On the line shape of the total rovibronic absorption in laser-dressed diatomic molecules, *International Journal of Quantum Chemistry* **122**, e26868 (2022).
- [23] M. Pawlak, T. Szidarovszky, G. J. Halász, and Á. Vibók, Robust field-dressed spectra of diatomics in an optical lattice, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 3715 (2020).
- [24] T. W. Ebbesen, Hybrid Light-Matter States in a Molecular and Material Science Perspective, *Accounts of Chemical Research* **49**, 2403 (2016).
- [25] R. F. Ribeiro, L. A. Martínez-Martínez, M. Du, J. Campos-Gonzalez-Angulo, and J. Yuen-

- Zhou, Polariton chemistry: controlling molecular dynamics with optical cavities, *Chem. Sci.* **9**, 6325 (2018).
- [26] J. Feist, J. Galego, and F. J. Garcia-Vidal, Polaritonic Chemistry with Organic Molecules, *ACS Photonics* **5**, 205 (2018).
- [27] R. Chikkaraddy, B. de Nijs, F. Benz, S. J. Barrow, O. A. Scherman, E. Rosta, A. Demetriadou, P. Fox, O. Hess, and J. J. Baumberg, Single-molecule strong coupling at room temperature in plasmonic nanocavities, *Nature* **535**, 127 (2016).
- [28] F. Herrera and F. C. Spano, Cavity-controlled chemistry in molecular ensembles, *Physical Review Letters* **116**, 238301 (2016).
- [29] M. Hertzog, M. Wang, J. Mony, and K. Börjesson, Strong light–matter interactions: a new direction within chemistry, *Chemical Society Reviews* **48**, 937 (2019).
- [30] F. Herrera and J. Owrutsky, Molecular polaritons for controlling chemistry with quantum optics, *The Journal of Chemical Physics* **152**, 100902 (2020).
- [31] M. Kowalewski and S. Mukamel, Manipulating molecules with quantum light, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **114**, 3278 (2017).
- [32] F. Herrera and F. C. Spano, Dark vibronic polaritons and the spectroscopy of organic microcavities, *Physical Review Letters* **118**, 223601 (2017).
- [33] B. Xiang, R. F. Ribeiro, A. D. Dunkelberger, J. Wang, Y. Li, B. S. Simpkins, J. C. Owrutsky, J. Yuen-Zhou, and W. Xiong, Two-dimensional infrared spectroscopy of vibrational polaritons, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **115**, 4845 (2018).
- [34] F. Herrera and F. C. Spano, Theory of nanoscale organic cavities: The essential role of vibration-photon dressed states, *ACS Photonics* **5**, 65 (2018).
- [35] D. Sidler, M. Ruggenthaler, C. Schäfer, E. Ronca, and A. Rubio, A perspective on ab initio modeling of polaritonic chemistry: The role of non-equilibrium effects and quantum collectivity, *The Journal of Chemical Physics* **156**, 230901 (2022).
- [36] T. Szidarovszky, G. J. Halász, A. G. Császár, L. S. Cederbaum, and Á. Vibók, Conical intersections induced by quantum light: Field-dressed spectra from the weak to the ultrastrong coupling regimes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 6215 (2018).
- [37] T. Szidarovszky, G. J. Halász, and Á. Vibók, Three-player polaritons: nonadiabatic fingerprints in an entangled atom-molecule-photon system, *New Journal of Physics* **22**, 053001 (2020).

- [38] T. Szidarovszky, P. Badankó, G. J. Halász, and Á. Vibók, Nonadiabatic phenomena in molecular vibrational polaritons, *The Journal of Chemical Physics* **154**, 064305 (2021).
- [39] J. Fregoni, F. J. Garcia-Vidal, and J. Feist, Theoretical challenges in polaritonic chemistry, *ACS Photonics* **9**, 1096 (2022).
- [40] T. Szidarovszky, An efficient and flexible approach for computing rovibrational polaritons from first principles, *Journal of Chemical Physics* **159**, 014112 (2023).
- [41] T. Furtenbacher, T. Szidarovszky, E. Mátyus, C. Fábri, and A. G. Császár, Analysis of the rotational-vibrational states of the molecular ion H_3^+ , *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 5471 (2013).
- [42] P. R. Bunker and P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (NRC Research Press, Ottawa, 2006).
- [43] T. Szidarovszky, Pauli principle in polaritonic chemistry, arXiv:2307.03508 (2023).
- [44] A. G. Császár, I. Simkó, T. Szidarovszky, G. C. Groenenboom, T. Karman, and A. van der Avoird, Rotational–vibrational resonance states, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 15081 (2020).
- [45] D. Papp, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, A general variational approach for computing rovibrational resonances of polyatomic molecules. application to the weakly bound H_2He^+ and $\text{h}_2\text{-CO}$ systems, *The Journal of Chemical Physics* **147**, 094106 (2017).
- [46] I. Simkó, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, Toward automated variational computation of rovibrational resonances, including a case study of the H_2 dimer, *Journal of Chemical Theory and Computation* **15**, 4156 (2019).
- [47] D. Papp, J. Sarka, T. Szidarovszky, A. G. Császár, E. Mátyus, M. Hochlaf, and T. Stoecklin, Complex rovibrational dynamics of the Ar-NO^+ complex, *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 8152 (2017).
- [48] D. Papp, A. G. Császár, K. Yamanouchi, and T. Szidarovszky, Rovibrational resonances in H_2He^+ , *Journal of Chemical Theory and Computation* **14**, 1523 (2018).
- [49] T. Szidarovszky and A. G. Császár, Toward accurate thermochemistry of the ^{24}MgH , ^{25}MgH and ^{26}MgH molecules at elevated temperatures: corrections due to unbound states, *The Journal of Chemical Physics* **142**, 014103 (2015).
- [50] I. Simkó, T. Furtenbacher, J. Hrubý, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, R. R. Gamache, T. Szidarovszky, N. Dénes, and A. G. Császár, Recommended ideal-gas thermo-

- chemical functions for heavy water and its substituent isotopologues, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **46**, 023104 (2017).
- [51] O. Asvany, S. Schlemmer, A. van der Avoird, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, Vibrational spectroscopy of H_2He^+ and D_2He^+ , *Journal of Molecular Spectroscopy* **377**, 111423 (2021).
- [52] M. Töpfer, A. Jensen, K. Nagamori, H. Kohguchi, T. Szidarovszky, A. G. Császár, S. Schlemmer, and O. Asvany, Spectroscopic signatures of HHe_2^+ and HHe_3^+ , *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 22885 (2020).
- [53] A. G. Császár, T. Szidarovszky, O. Asvany, and S. Schlemmer, Fingerprints of microscopic superfluidity in HHe_n^+ clusters, *Molecular Physics* **117**, 1559 (2019).
- [54] O. Asvany, S. Schlemmer, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, Infrared signatures of the HHe_n^+ and DHe_n^+ ($n = 3-6$) complexes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 5325 (2019).
- [55] Y. Fukuda, T. Szidarovszky, M. Nakata, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, Ion-core switching in rydberg series of XeKr , *Molecular Physics*, e2331615 (2024).
- [56] T. Szidarovszky and A. G. Császár, Grid-based empirical improvement of molecular potential energy surfaces, *The Journal of Physical Chemistry A* **118**, 6256 (2014).
- [57] E. Mátyus, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, Modelling non-adiabatic effects in H_3^+ solution of the rovibrational schrödinger equation with motion-dependent masses and mass surfaces, *The Journal of Chemical Physics* **141**, 154111 (2014).
- [58] J. Sarka, C. Fábri, T. Szidarovszky, A. G. Császár, Z. Lin, and A. B. McCoy, Modelling rotations, vibrations, and rovibrational couplings in astructural molecules – a case study based on the H_5^+ molecular ion, *Molecular Physics* **113**, 1873 (2015).
- [59] J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, A. C. Vandaele, N. F. Zobov, N. Dénes, A. Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I. E. Gordon, S.-M. Hu, T. Szidarovszky, and I. A. Vasilenko, IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. part IV. energy levels and transition wavenumbers for D_2^{16}O , D_2^{17}O , and D_2^{18}O , *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **142**, 93 (2014).
- [60] T. Furtenbacher, T. Szidarovszky, J. Hruba, A. A. Kyuberis, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, and A. G. Császár, Definitive ideal-gas thermochemical functions of the H_2^{16}O molecule, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **45**, 043104 (2016).