

Válasz Bakó Imre bírálataira

Szidarovszky Tamás, 2025.03.15.

Először is nagyon köszönöm Bakó Imrének az értekezésem gondos átnézésére szánt idejét és energiáját, a bírálat elkészítését. A felmerült kérdésekre és észrevételekre válaszaim a következők:

1. **Észrevétel:** ... *szerintem a X. elméleti spektroszkópia fejezet, amihez a tézispontok szerint 15 cikk tartozik, nem igazán illeszkedik a dolgozat hangvételéhez, gondos kidolgozásához. Ez a fejezet összesen 4 oldalt foglal el a dolgozatban.*

Válasz: Köszönöm az észrevételt. A X. fejezethez tartozó eredmények azért kaptak annyira kis súlyt a dolgozatban, mert témájukban szorosan kapcsolódnak korábbi PhD munkámhoz, illetve a publikációk jelentős része PhD témavezetőmmel való fennmaradt kollaboráció eredménye. Úgy gondoltam, hogy az önálló kutatási profilt bemutató doktori értekezésben jobb ha ezek a munkák nem, vagy csak említés szintjén szerepelnek. Végül úgy ítélt meg, hogy említésre mindenképpen méltók, hiszen önállóan megteremtett, a PhD munkámon túlmutató eredményekről is szólnak.

2. **Észrevétel:** *A jelölt a dolgozat írásának egy teljesen újszerű módszerét mutatja be. Megpróbálja a lehető legegyszerűbben bemutatni a komoly elméleti és programozási problémák megoldása során kapott eredményeit, amely számos esetben megoldhatatlan feladat.*

Válasz: Köszönöm ezt az észrevételt, amit kritikaként és elismerő megjegyzésként is tudok értelmezni, mindenesetre mindenképpen hasznos visszajelzés.

3. II. fejezet

- (a) **Kérdés:** *Mi indokolja, hogy a "fény" tulajdonságainak jellemzésére néha a Thz, néha a nm jelölést használja?*

Válasz: Azt hiszem ez a bíráló által is észrevételezett szakzsargonra való hajlamomat tükrözi, a szakirodalomban bevett elnevezéseket használtam. A 800 nm esetében úgy gondolom azért szokás ezt használni, mert ez implicite sugallja, hogy a forrás egy Ti:zafír lézeroszcillátor, és femtoszekundumos, nagyenergiás impulzusokról van szó. A THz esetében nem tudom miért alakult ki az impulzusokra a frekvenciájuk alapján történő hivatkozás.

- (b) **Kérdés:** *Mikor nevezhetjük a molekulákat "laza szerkezetűnek" ? (8. oldal)*

Válasz: Akkor szokás laza szerkezetűnek nevezni egy molekulát, ha a molekula rezgési módusai között találunk olyan alacsonyfrekvenciás, nagyamplitúdójú rezgést, aminek jellemzésére a harmonikus közelítés, illetve annak perturbatív korrekciója is kvalitatíve rossz leírást ad a vizsgált folyamatok és/vagy tulajdonságok kapcsán. A dolgozat 8. oldalának kontextusában laza szerkezetű a molekula, ha a forgási gerjesztést követő dinamika során nem őrzi meg a gerjesztés előtti szerkezetét, forgási állandói jelentősen változnak az időben.

4. III. fejezet

- (a) **Kérdés:** *Milyen térerő/intenzitás esetén nem igaz a 2. egyenlet? Itt megjegyezném, hogy ezt a két mennyiséget amelyek tényleg kapcsolatban vannak egymással, gyakran használja rokonértelmű kifejezésként.*

Válasz: Sajnos nincsen jobb válaszom erre, minthogy akkor nem igaz a 2. egyenlet, ha az impulzus által az elektronszerkezeten kiváltott hatás nem kezelhető perturbatíván. Hogy ez milyen intenzitásnál van így, az függ a rendszertől és az impulzus hullámhosszától is, például van-e rezonáns elektronátmenet. Mindenesetre ha ionizáció történik, akkor már érdemes aggódni, emiatt szokás úgy becsülni a 2. egyenlet használhatóságát, hogy a molekula ionizációs potenciáljából és az impulzusparamétereiből számítható Keldysh-féle paraméter [1] értékét ellenőrizzük, hogy ne legyen egynél kisebb szám, ami már az alagútemisszió vagy gát feletti ionizáció tartományára utal.

- (b) **Kérdés:** *Milyen esetben szükségesek a magasabb rendű polarizálhatóságok? (12. oldal)*

Válasz: Egyik eset, hogy a fényimpulzus intenzitásának növekedésével válik szükségessé a magasabb rendű tagok figyelembe vétele. A lézerindukált irányítottság és orientációs számításoknál ellenőrzésképpen érdemes egy-egy próbaszámítást csinálni a használnál magasabb rendű tag(ok) bevonásával is, hogy meggyőződünk, elég tagot figyelembe vettünk. Másik eset, ha olyan jelenségekört vizsgálunk, ami csak magasabb rendű tagoknál jelenkezik. Erre példa amikor egy fényimpulzussal és azzal fázisban levő másodharmonikusával egyszerre idézünk elő orientációt (ún. $(\omega, 2\omega)$ kísérlet), ilyenkor ugyanis szimmetria okokból az elektromos térben harmadrendű hiperpolarizációs kölcsönhatási tag az első, ami nemnulla járulékot ad az orientációhoz [2, 3].

- (c) **Kérdés:** *A 20. oldalon megemlíti hogy számolásokat közepes és nagyintenzitású lézerimpulzusok esetén végzi, amikor a levezetés csak a nem túl nagy intenzitásokra igaz (11. oldal). Milyen módon lehet ezt a két megjegyzést közös nevezőre hozni?*

Válasz: A dolgozat szövege itt valóban inkonzisztens, ennek oka, hogy az intenzitásra vonatkozó “közepes” és “nagy” jelzőket elég lazán használtam, adott kontextusra vonatkoztatva. A 20. oldalon a “nagy intenzitás” az ott feltüntetett legnagyobb intenzitásra vonatkozik, ami még várhatóan nem vezet számottevő ionizációhoz. Tágabb értelemben viszont a nagy intenzitás alatt inkább arra gondolunk, amikor a lézerimpulzus már biztosan, akár többszörösen is ionizál.

- (d) **Kérdés:** *A 20. oldalon bevezetésre kerül a molekuláris anizotropia fogalma, mint egy fontos befolyásoló tényező. Milyen módon vezethető le ez a korábban leírt egyenletekből?*

Válasz: Lineáris, illetve szimmetrikus pörgettyűk esetén a polarizálhatóság tenzorának szimmetria miatt csak két független komponense van, az $\alpha_{\parallel}$ párhuzamos és $\alpha_{\perp}$ merőleges komponens. A két komponens különbözőségét tükrözi a polarizálhatóság anizotrópiája, aminek formulája $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$.

- (e) **Kérdés:** *A 4. ábrán láthatjuk, hogy a CH_3F molekula esetén közepes intenzitásnál az alapvonal lényegesen alacsonyabb és eltér a többi vizsgált molekulától. Mi ennek a fizikai oka?*

Válasz: Az alapvonal elmozdulását a forgási gerjesztettség okozza, így az alacsonyabb alapvonal a CH_3F esetében a kilógóan kisebb mértékű gerjesztettségére utal, aminek oka a molekula jóval kisebb polarizálhatósága a többi molekulához képest [4].

- (f) **Kérdés:** *Mi az oka annak, hogy a kísérleti és a számolási paraméterek nem tökéletesen egyeznek? (21. oldal)*

Válasz: Az, hogy a számolások célja nem a különböző molekulákra vonatkozó

különböző kísérletek reprodukálása volt, hanem a különböző molekulák dinamikájának összehasonlítása ugyanolyan paraméterek mellett. A már meglévő számolások kísérletekkel való összevetése csak egy önellenőrzésként szolgált.

- (g) **Kérdés:** *A 10. ábrán látható adatok $T=1$ és 10 K-en történő számolásokhoz kapcsolódnak. Miért vannak az adatok az 1 “table”-ban $T=0,0$ 0.1 illetve 5 K-en,*
Válasz: A [4] cikkünkben, ahonnan a dolgozatban bemutatott eredmények származnak, szerepelnek 5 K-es számítások is, azért került ez a táblázatba. A 0.1 K pedig azt hivatott jelölni, hogy hol kezd el megjelenni a különböző molekulák partíciós függvényében észrevehető különbség.
- (h) **Kérdés:** *Mi volt az oka annak, hogy a molekulaparaméter vizsgálatakor, kb. 0.1 - 0.3 D-nél nagyobb értéket használt? (31 oldal)*
Válasz: Emlékszem, hogy ezt a kérdést magam is feltettem a hallgatónak, amikor a minden molekulára ugyanolyan állandó dipól értékkel végzett szimulációkat bemutatta. Nem volt különösebb oka, de mivel a szimulációk céljának megfelelő érték, így maradt.
- (i) **Kérdés:** *Mi az oka a CCSD(T) illetve B3LYP módszerek esetén a különböző bázis használatának? Ismereteim szerint a két módszer más jellegű módon konvergál az alkalmazott báziskészlet függvényében?*
Válasz: A [4] munkánkban mindkét elméleti szint esetén számos bázissal számoltunk. A szisztematikusan javított, általunk legjobbnak ítélt eredmény a CCSD(T)/aug-cc-pwCVQZ, viszont szerettük volna ezt összevetni a jóval olcsóbb DFT számítások eredményével is, hogy lássuk mire számíthat az ember hasonló, de más rendszerek esetében, ha ott csak az olcsó alternatívával él. A B3LYP számítások során a legnagyobb bázis az aug-cc-pV5Z volt, ezért szerepel ez. Az összehasonlítás tehát adott számítási kapacitás mellett ésszerű időn belül elvégezhető legjobb CCSD(T) eredményeket vetette össze azzal, ha ugyanolyan számítási kapacitás mellett csak egy DFT számítást végzünk minél nagyobb, de még olcsónak mondható számítást eredményező bázis mellett.
- (j) **Kérdés:** *Volt valami oka annak, hogy H_2He^+ rezonáns illetve nemrezonáns esetekre két különböző intenzitású impulzust használtak?*
Válasz: Igen, a rezonáns esetben már jóval kisebb intenzitás is elegendőnek bizonyult a szignifikáns rezgési-forgási gerjesztettséghez. A szükségesnél magasabb intenzitásértékeket amiatt kerültem, hogy ne növeljem a szimulációnak azt a hibáját, ami a fotodisszociáció elhanyagolásából ered (a kötött állapotok bázisán végeztem a dinamikát).

5. IV. fejezet

- (a) **Kérdés:** *Mit tekintünk ebben az esetben erős illetve gyenge lézertérnek? (44, 45 oldal)*
Válasz: Ebben a fejezetben (is) új kontextusban értelmezendő a lézertér intenzitása. Az itt használt intenzitások $MWcm^{-2}$ és $GWcm^{-2}$ között mozognak, míg a lézerindukált irányítottságnál és orientációnál használt értékek $GWcm^{-2}$ körüliek THz-es impulzusra, és $TWcm^{-2}$ körüliek a 800 nm-es fényimpulzusokra. A későbbi, lézerindukált fragmentációs munkáknál a több száz $TWcm^{-2}$ intenzitás a jellemző érték.

- (b) **Kérdés:** *Ezen fejezetben a polarizálhatóságot is figyelembe vevő tagot miért nem kell figyelembe venni? (46. oldal)*

Válasz: A molekulákat alkotó magok és elektronok együttes kezelése során, feltéve, hogy a molekula méretének skáláján a külső tér térfüggése elhanyagolható (ún. “long wavelength approximation” vagy “dipole approximation”), külső térrel való kölcsönhatás kizárólag a dipólusmomentumon keresztül van [5]. A polarizálhatóság mint mennyiség úgy jelenik meg, hogy a külső térnek az elektronszerkezetre kifejtett hatását perturbációs sorral írjuk le, és ennek a különböző rendű tagjai adják az állandó dipólt, első- és magasabb rendű polarizációkat. A kérdéshez kapcsolódó fejezetben a molekulára alkalmazott bázis tartalmaz különböző elektronállapotokat, így az elektrongerjesztés nem perturbatív, hanem explicit módon van kezelve, ezért nem jelenik meg a polarizáció a képletekben.

- (c) **Kérdés:** *Milyen fényintenzitások esetén hanyagolhatók el fény-anyag kölcsönhatási tagok? (48. oldal)*

Válasz: Ha jól gondolom itt a nemrezonáns tagok elhanyagolására vonatkozik a kérdés. Biztos receptről nem tudok, de ami egy praktikus megközelítés, hogy ha a fényintenzitás akkora, hogy az abból adódó offdiagonális kölcsönhatási tag már nem elhanyagolható a kölcsönhatás által összekötött szintek energiakülönbségéhez képest, mondjuk eléri az energiakülönbség tíz százalékát, akkor érdemes ellenőrizni az elhanyagolás hatásait.

- (d) **Kérdés:** *Az 50. oldal elején kifejtett megfogalmazás nem egészen világos. Meg tudná ezt egy kicsit pontosabban fogalmazni? A sajátállapotok lineáris kombináció nem tekinthető egy kölcsönös megféleltetésnek?*

Válasz: A kölcsönösen egyértelmű megféleltetés alatt azt értem, hogy adiabatikusan bekapcsolva az öltöztetőteret meg tudom mondani egyértelműen, hogy egy adott térmentes sajátállapot melyik öltöztetett állapottá alakul, és fordítva, minden öltöztetett állapotra meg tudom mondani, hogy melyik térmentes sajátállapotból jött létre. Viszont ha az öltöztetőter tökéletes rezonanciában van egy átmenettel, akkor ez módosul olyan módon, hogy a rezonáns átmenetben résztvevő térmentes állapotokra együtt tudom csak megmondani, hogy mely öltöztetett állapotokat hozzák létre. Egy térmentes állapotból indulva tehát több öltöztetett állapot is lehet a végeredmény, illetve a több lehetséges öltöztetett állapot közül egyet véve nem tudom megmondani, hogy melyik térmentes állapotból jött létre, csak azt, hogy a rezonáns átmenetben résztvevő állapotok közül valamelyikből.

- (e) **Kérdés:** *Mit jelent ebben az esetben a numerikus pontosság? (54. oldal)*

Válasz: Valóban nem egyértelmű megfogalmazás. Azt jelenti a numerikus pontosság itt, hogy a használt potenciális energia görbékhez és magtömegekhez tartozó rezgési-forgási energiaszintek legalább annyi jegyre (valójában sokkal több jegyre) konvergensek, mint a dolgozatban szereplő értékek.

- (f) **Kérdés:** *Milyen módon lehetne a számításait kísérletileg validálni? Létezik ilyen kísérleti módszer? (67. oldal)*

Válasz: Tisztán forgási szintek öltöztetésére és ezek spektroszkópiában való felhasználására van példa [6–8], de nem tudok olyanról, hogy (ro)vibronikus öltöztetés mellett mértek volna színképet. Egy (legalább) kétimpulzusos kísérletről lenne szó, ahol a pumpa impulzus adiabatikusan kapcsol be a molekula időskáláihoz képest, tehát ns-os vagy hosszabb impulzus, a próba impulzus(ok) meg valami-

lyen módon rögzíti(k) a színeképet. Elvben ez lehet egyszerű abszorpció (én ilyet számoltam), de akár be lehetne vetni a nemlineáris spektroszkópia egyéb trükkös impulzusszekvenciáit is, viszont ezekhez nem értek, illetve nem tudom megítélni, hogy milyen kísérleti elrendezés lehetne a legpraktikusabb.

- (g) **Észrevétel:** *A 68. oldalon legalább valami kísérleti eredményt be lehetne mutatni.*

Válasz: Nem tudok ilyenről.

6. V. fejezet

- (a) **Kérdés:** *Mi az oka annak, hogy a CASSCF és az FCI esetén különböző bázisokat használt? (73, 74 oldal)*

Válasz: A 73-74. oldalakon bemutatott C-H potenciális energia görbék csak CASSCF számításokkal készültek. FCI számításokról csak a 75. oldalon esik szó, de azok már a H_2He^+ molekulára vonatkoznak.

- (b) **Kérdés:** *Milyen módon jellemezhetjük a H..He kötés erősségét?*

Válasz: A H_2He^+ molekulában a H..He kötés mentén az első disszociációs energia $D_0 = 1775 \text{ cm}^{-1}$, ami jelentősen kisebb, mint egy tipikus kovalens kötésé, például a H_2O -ban lévő OH mentén kb. 41000 cm^{-1} , míg a H_2 -ben kb. 36000 cm^{-1} a D_0 értéke. Ugyanakkor, az 1775 cm^{-1} jóval nagyobb, mint amiket dimereknél látunk, például a $(\text{H}_2\text{O})_2$ dimer esetén kb. 260 cm^{-1} , míg a $(\text{H}_2)_2$ dimer esetén alig 3 cm^{-1} a D_0 . Ezek fényében a H..He kötés gyengének tekinthető ha a H_2He^+ -ra mint molekulára tekintünk, de erősnek tekinthető ha a H_2He^+ -ra mint H_2^+-He komplexre tekintünk.

- (c) **Kérdés:** *Lehetőség van arra, hogy a 45. ábrán látható kisebb (mellék) csúcsokhoz valami fizikai értelmezést rendeljünk? (83. oldal)*

Válasz: Igen, a kisebb mellékcúcsok olyan átmeneti frekvenciákhoz tartoznak, amikben a résztvevő állapotok kis súllyal szerepelnek a hullámcsomagban és/vagy kicsi a hozzájuk tartozó számított átmeneti mátrixelem. A 45. ábrán ez kombinációs rezgéseket vagy forró sávokat jelent.

7. VI. fejezet

- (a) **Kérdés:** *Mekkora az üregrezonátor mérete? (84 oldal)*

Válasz: Ez függ attól, hogy a molekulának melyik szabadsági fokait igyekszünk rezonánsan csatolni a sugárzási térrel, pontosabban annak legkisebb fotonenergiájú módusával. Figyelembe véve azt, hogy a legnagyobb megengedett hullámhossz fele kell legyen legalább az üregrezonátor kiterjedése egy irányba, elektronikus polaritonok esetén, ahol a látható tartományba eső fotonok kellenek, a kísérleti üregvastagságok így (pár) száz nanométeresek [9]. Rezgési polaritonok esetén a folyadékfázisú, ún. mikrofluidikus rezonátorok néhány mikrométeresek [10]. A gázfázisú kísérleteknél cm-es rezonátort használnak [11], itt viszont messze nem a legkisebb energiájú módussal valósul meg az erős csatolás.

- (b) **Kérdés:** *Léteznek olyan sötét polaritonok amelyek valamiféle delokalizált szerkezetet írnak le? (85. oldal)*

Válasz: Igen, ideális esetben a sötét állapotok lehetnek olyan koherens szuperpozíciók, ahol a különböző tagokban más-más molekula van gerjesztett állapotban, ilyen értelemben a gerjesztettség delokalizálódik. A delokalizáció igaz tud lenni a polartionállapotokra is, ezért is aktívan kutatott kérdés a polaritonok felhasználása

intermolekuláris energiatranszferre [12–16]. Az, hogy a gyakorlatban mennyire megvalósítható a térben nagy kiterjedésű kvantumkoherencia, az egy másik, legjobb tudomásom szerint még nem tisztázott kérdés [17].

- (c) **Kérdés:** *Melyek azon pontok ahol az elmélet nem sikeres, illetve milyen fejlődés várható ezen a területen? (86. oldal)*

Válasz: Nincsen még a rezgési polaritonok elméleti leírására olyan modell, ami értelmezni tudná a mikrofluidikus üregrezonátorokban vizsgált, különböző kémiai reakciók különböző módon módosuló, vagy éppen nem módosuló kinetikáját [17–19]. Egy-egy reakcióra már vannak kvalitatíve értelmes eredmények [20, 21], itt a sugárzási módus mint a reakciókoordinátával csatolt, disszipatív szabadsági fok érvényesül. Ami még messze nem tisztázott, hogy milyen mértékben és módon valósul meg a mezoszkópikus mennyiségű, különböző lokális környezetbe ágyazott molekulának a sugárzási módsussal való kollektív csatolása. Mi a hatása a rendezetlenségnek? Mi a szerepe a nemegyensúlyi folyamatoknak? Mennyire valósul meg a kvantumkoherencia? A legkurrensebb kérdésekről talán a 2023-ban kiadott, polaritonkémiaának szentelt Chemical Reviews kötetből érdemes tájékozódni.

- (d) **Kérdés:** *Miért nem szükséges figyelembe venni a másodrendű tagot? (67. egyenlet)*

Válasz: Ha a bíráló a g -ben négyzetes tagra (dipól önkölcsönhatás) gondol, akkor azt általában olyankor lehet elhagyni, ha g értéke kellően kicsi. De természetesen van, hogy nem lehet elhagyni, lásd például a VIII/A fejezetet vagy a [22–24] munkákat.

- (e) **Kérdés:** *Mi az oka annak, hogy csak a legnagyobb hullámhosszú foton rezonál? (88. oldal)*

Válasz: Az üregrezonátor mérete a peremfeltételek miatt szab egy felső határt a rezonátormódusok hullámhosszának, a legnagyobb megengedett hullámhossz a rezonátor méretének kétszerese, azaz legalább egy fél hullámhossznak bele kell férnie a rezonátorba. A 88. oldalon az a feltételezés fogalmazódott meg, hogy az üregrezonátor mérete olyan méretű (annyira kicsi), hogy a megengedett legnagyobb hullámhosszhoz tartozó fotonenergia legyen rezonáns a vizsgálandó átmenettel. Az ennél kisebb hullámhosszak, felhangok is lehetnek rezonánsak valamilyen átmenettel, de ezeknél a fotonenergia annyira nagy, hogy kívül esik a vizsgált energiatartományon.

- (f) **Kérdés:** *Mekkora lehet a 90. oldalon megemlített közelítések hibája?*

Válasz: Az itt használt legnagyobb, 60 GWcm^{-2} klasszikus térintenzitásnak megfelelő g csatolási érték atomi egységben 10^{-3} körüli, az átmeneti dipól $3\text{--}4$ körüli érték, $1/\hbar\omega_c$ pedig tíz körül van. Az elhanyagolt négyzetes kölcsönhatási tag tehát a legrosszabb esetben a lineáris tag $3\text{--}4\%$ -a.

- (g) **Kérdés:** *Milyen fontosabb gyakorlati alkalmazását tudná említeni a polartion kémiaának?*

Válasz: Elektronikus polaritonok esetén a gerjesztett potenciális energia felület változik meg, így a fotokémiai reakciók szelektivitásának, sebességének módosítását emelném ki [25–31], míg rezgési polaritonok esetén a kísérletileg kimért, folyadékfázisú termikus reakciók katalizálása a legkiemelkedőbb alkalmazás [17, 18, 32–38]. További alkalmazás a polaritonok segítségével megvalósuló intermolekuláris energiatranszfer [16, 27, 39–42].

8. VIII. fejezet

- (a) **Kérdés:** *Itt “gold standard”-nak nevezi a CCSD(T)/aug-cc-pVQZ módszert? Van ennek valami oka?*

Válasz: Legjobb tudomásom szerint a kellő méretű bázissal használt CCSD(T) módszert szokás a kvantumkémiaiában “gold standard”-nak nevezni [43], ezért neveztem így.

9. X. fejezet

- (a) **Kérdés:** *Volt valami specifikus oka annak, hogy ez a fejezet összesen 4. oldal és 15 cikkben szereplő anyagról szól?*

Válasz: Erre a kérdésre fent, az első észrevételre való válaszomban tértem ki.

10. **Kérdés:** *Milyen lehetőségeket lát a munkája során bevezetett elméleti és programozási fejlesztéseknek nagyobb molekulák esetén, illetve lát-e lehetőséget gyakorlati alkalmazásra?*

Válasz: A számítások, modellek döntően nagy pontosságú, a spektroszkópiában is használatos modellekre épültek, és a módszereket általában igyekeztem úgy bevezetni, implementálni, hogy ne legyenek kötve egy adott molekuláris modellhez. A fejlesztett módszerek kiterjesztése nagyobb molekulákra tehát azt az utat, azokat a közelítéseket, egyszerűsítéseket tudja követni, amit a hagyományos elméleti kémiában megszoktunk, legalábbis a kvantumos leírás határain belül.

Gyakorlati alkalmazásra (kísérleti eredmények értelmezése, validálása értelmében) már sor került több ízben, például a SURF mérések [44] vagy gázfázisú rezgési-forgási polaritonok spektroszkópiája [22] kapcsán. Ennél még gyakorlatibb alkalmazásra, mondjuk a számításoknak ipari felhasználására nem látok reális alapot. Természetesen a nagyintenzitású lézereknek van, illetve a polaritonkémiaának talán valamikor lehet majd ipari felhasználása, de az általam végzett számítások inkább az alapkutatási fázisban járulnak hozzá ezekhez a területekhez.

Budapest, 2025.03.15.

Szidarovszky Tamás

-
- [1] L. Keldysh et al., Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- [2] H. Hasegawa and Y. Ohshima, Nonadiabatic molecular alignment and orientation, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science XII*, edited by K. Yamanouchi, L. Roso, R. Li, D. Mathur, and D. Normand (Springer International Publishing, Cham, 2015) pp. 45–64.
- [3] T. Szidarovszky, M. Jono, and K. Yamanouchi, LIMA0: Cross-platform software for simulating laser-induced alignment and orientation dynamics of linear-, symmetric- and asymmetric tops, *Comp. Phys. Commun.* **228**, 219 (2018).
- [4] 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).
- [5] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications*, Weinheim (Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004).

- [6] A. Sanli, X. Pan, S. Magnier, J. Huennekens, A. M. Lyyra, and E. H. Ahmed, Measurement of the Na_2 $5^1\sigma_g^+ \rightarrow A^1\sigma_u^+$ and $6^1\sigma_g^+ \rightarrow A^1\sigma_u^+$ transition dipole moments using optical-optical double resonance and Autler–Townes spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **147**, 204301 (2017).
- [7] E. H. Ahmed, J. Huennekens, T. Kirova, J. Qi, and A. M. Lyyra, The Autler–Townes effect in molecules: Observations, theory, and applications, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **61**, 467 (2012).
- [8] C. Y. Lee and B. H. Pate, Dressed states of molecules and microwave-infrared double-resonance spectroscopic techniques employing an electric quadrupole focusing field, *J. Chem. Phys.* **107**, 10430 (1997).
- [9] J. A. Hutchison, T. Schwartz, C. Genet, E. Devaux, and T. W. Ebbesen, Modifying chemical landscapes by coupling to vacuum fields, *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 1592 (2012).
- [10] J. Lather, P. Bhatt, A. Thomas, T. W. Ebbesen, and J. George, Cavity catalysis by cooperative vibrational strong coupling of reactant and solvent molecules, *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 10635 (2019).
- [11] A. D. Wright, J. C. Nelson, and M. L. Weichman, A versatile platform for gas-phase molecular polaritonics, *The Journal of Chemical Physics* **159**, 164202 (2023).
- [12] X. Zhong, T. Chervy, S. Wang, J. George, A. Thomas, J. A. Hutchison, E. Devaux, C. Genet, and T. W. Ebbesen, Non-radiative energy transfer mediated by hybrid light-matter states, *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 6202 (2016).
- [13] B. Xiang, R. F. Ribeiro, M. Du, L. Chen, Z. Yang, J. Wang, J. Yuen-Zhou, and W. Xiong, Intermolecular vibrational energy transfer enabled by microcavity strong light–matter coupling, *Science* **368**, 665 (2020).
- [14] T. E. Li, A. Nitzan, and J. E. Subotnik, Collective vibrational strong coupling effects on molecular vibrational relaxation and energy transfer: Numerical insights via cavity molecular dynamics simulations, *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 15533 (2021).
- [15] J. A. Gómez and O. Vendrell, Vibrational energy redistribution and polaritonic fermi resonances in the strong coupling regime, *The Journal of Physical Chemistry A* **127**, 1598–1608 (2023).
- [16] D. J. Tibben, G. O. Bonin, I. Cho, G. Lakhwani, J. Hutchison, and D. E. Gómez, Molecular energy transfer under the strong light–matter interaction regime, *Chemical Reviews* **123**, 8044–8068 (2023).
- [17] 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).
- [18] K. Hirai, J. A. Hutchison, and H. Uji-i, Molecular chemistry in cavity strong coupling, *Chemical Reviews* **123**, 8099–8126 (2023).
- [19] J. A. Campos-Gonzalez-Angulo, Y. R. Poh, M. Du, and J. Yuen-Zhou, Swinging between shine and shadow: Theoretical advances on thermally activated vibropolaritonic chemistry, *The Journal of Chemical Physics* **158**, 230901 (2023).
- [20] C. Schäfer, Polaritonic chemistry from first principles via embedding radiation reaction, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **13**, 6905 (2022).
- [21] C. Schäfer, J. Flick, E. Ronca, P. Narang, and A. Rubio, Shining light on the microscopic resonant mechanism responsible for cavity-mediated chemical reactivity, *Nature Communications* **13**, 7817 (2022).
- [22] T. Szidarovszky, Ab initio study on the dynamics and spectroscopy of collective rovibrational polaritons, *Journal of Chemical Physics* **162**, 034117 (2024).

- [23] L. Borges, T. Schnappinger, and M. Kowalewski, Extending the tavis–cummings model for molecular ensembles—exploring the effects of dipole self-energies and static dipole moments, *The Journal of Chemical Physics* **161**, 10.1063/5.0214362 (2024).
- [24] C. Fábri, G. J. Halász, J. Hofierka, L. S. Cederbaum, and Ágnes Vibók, Impact of dipole self-energy on cavity-induced nonadiabatic dynamics (2024), arXiv:2411.07831 [physics.chem-ph].
- [25] M. Kowalewski, K. Bennett, and S. Mukamel, Non-adiabatic dynamics of molecules in optical cavities, *J. Chem. Phys.* **144**, 054309 (2016).
- [26] M. Kowalewski, K. Bennett, and S. Mukamel, Cavity Femtochemistry: Manipulating Nonadiabatic Dynamics at Avoided Crossings, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2050 (2016).
- [27] A. Mandal and P. Huo, Investigating new reactivities enabled by polariton photochemistry, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 5519 (2019).
- [28] H. L. Luk, J. Feist, J. J. Toppari, and G. Groenhof, Multiscale molecular dynamics simulations of polaritonic chemistry, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 4324 (2017).
- [29] G. Groenhof and J. J. Toppari, Coherent light harvesting through strong coupling to confined light, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4848 (2018).
- [30] R. Bhuyan, J. Mony, O. Kotov, G. W. Castellanos, J. Gómez Rivas, T. O. Shegai, and K. Börjesson, The rise and current status of polaritonic photochemistry and photophysics, *Chemical Reviews* **123**, 10877–10919 (2023).
- [31] C. A. DelPo, B. Kudisch, K. H. Park, S.-U.-Z. Khan, F. Fassioli, D. Fausti, B. P. Rand, and G. D. Scholes, Polariton transitions in femtosecond transient absorption studies of ultrastrong light–molecule coupling, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 2667–2674 (2020).
- [32] K. Hirai, J. A. Hutchison, and H. Uji-i, Recent progress in vibropolaritonic chemistry, *ChemPlusChem* **85**, 1981 (2020).
- [33] K. Nagarajan, A. Thomas, and T. W. Ebbesen, Chemistry under vibrational strong coupling, *Journal of the American Chemical Society* **143**, 16877 (2021).
- [34] B. S. Simpkins, A. D. Dunkelberger, and J. C. Owrutsky, Mode-specific chemistry through vibrational strong coupling (or a wish come true), *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 19081 (2021).
- [35] D. S. Wang and S. F. Yelin, A roadmap toward the theory of vibrational polariton chemistry, *ACS Photonics* **8**, 2818 (2021).
- [36] T. E. Li, B. Cui, J. E. Subotnik, and A. Nitzan, Molecular polaritonics: Chemical dynamics under strong light–matter coupling, *Annual Review of Physical Chemistry* **73**, 43 (2022).
- [37] A. D. Dunkelberger, B. S. Simpkins, I. Vurgaftman, and J. C. Owrutsky, Vibration-cavity polariton chemistry and dynamics, *Annual Review of Physical Chemistry* **73**, 429 (2022).
- [38] B. S. Simpkins, A. D. Dunkelberger, and I. Vurgaftman, Control, modulation, and analytical descriptions of vibrational strong coupling, *Chemical Reviews* **123**, 5020–5048 (2023).
- [39] I. S. Ulusoy, J. A. Gomez, and O. Vendrell, Modifying the nonradiative decay dynamics through conical intersections via collective coupling to a cavity mode, *The Journal of Physical Chemistry A* **123**, 8832 (2019).
- [40] M. Du, R. F. Ribeiro, and J. Yuen-Zhou, Remote control of chemistry in optical cavities, *Chem* **5**, 1167 (2019).
- [41] B. Gu and S. Mukamel, Cooperative conical intersection dynamics of two pyrazine molecules in an optical cavity, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, 5555 (2020).
- [42] 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).

- [43] R. O. Ramabhadran and K. Raghavachari, Extrapolation to the gold-standard in quantum chemistry: Computationally efficient and accurate ccsd(t) energies for large molecules using an automated thermochemical hierarchy, *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 3986–3994 (2013).
- [44] 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).