

Válasz Földi Péter bírálataira

Szidarovszky Tamás, 2025.03.15.

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

1. **Észrevétel:** *Talán a szövegszerkesztő magyarítása sikerülhetett volna jobban (Fig. 1→1. ábra, elválasztások, sorvégek "túllógása", esetleg fejléc használata), illetve a fejezetek is jobban elváltak volna, ha új oldalon kezdődnek (de ez már szubjektív).*

Válasz: Egyetértek az észrevétellel, sajnos a munka végén nem fordítottam kellő figyelmet a megjelenésre, így a szövegszerkesztő által generált ábra- és táblázatnevek angol nyelvűek maradtak, illetve terheli a szöveget sok nem megfelelő sortörés, hibás szóelválasztás.

2. **Kérdés:** *Az 5. és 6. ábrán, a nagyobb intenzitású terek esetén (felső panelek), az irányítottság kevéssé oszcilláló része (a dolgozat szóhasználatával: az alapvonal) a legtöbb molekula esetén a véletlenszerűséget jelentő 1/3-os értéknél észrevehetően nagyobb. Kapcsolható valamilyen szemléletes magyarázat ehhez a jelenséghez?*

Válasz: Nem vagyok teljesen biztos a válaszomban, de a jelenséget én a következő módon értelmezem. Az izotróp eloszlás termikus egyensúlyban úgy áll elő, hogy a különböző energiájú, azaz különböző J és K kvantumszámokhoz tartozó forgási állapotok esetén a $2J + 1$ degenerált, különböző térbeli vetületekhez, azaz különböző M kvantumszámokhoz tartozó állapotok betöltöttsége megegyezik. Mivel $|M| \leq J$, illetve lineárisan polarizált impulzussal gerjesztve a rendszert csak $\Delta M = 0$ átmenetek megengedettek, a gerjesztés egy adott J és K esetén a különböző M értékek populációjának egyenlőségét felrúgja (pl. $M = 2$ esetén csak $J \geq 2$ állapotok közötti átmenetek játszódhatnak le, míg $M = 0$ esetén $J \geq 0$ közöttiek). Így még ha nem is jön létre konstruktív interferencia, az izotrópia feltétele sérül.

3. **Kérdés:** *Az időfüggő Schrödinger egyenlet megoldása (pl. IV. fejezet, 35. ábra) kapcsán a dolgozat kissé szűkszavúan fogalmaz az alkalmazott módszerekről. Azt szeretném megkérdezni a jelölttől, hogy ezeknél a számításoknál pontosan milyen numerikus eljárás mutatkozott a leginkább célravezetőnek?*

Válasz: Az említett fejezetben szereplő időfüggő számításokra a szimulációs állapottér mérete maximum párszáz dimenziós. Ez annak köszönhető, hogy molekuláris bázisként a molekula (egy korábbi lépésben meghatározott) térmentes sajátállapotait választottuk, ami a vizsgált jelenségkörhöz egy kompakt reprezentációt ad. Ekkora bázisméretnél nem kellett fáradni optimális numerikus eljárás megkeresésével, a Hamilton-mátrix minden időlépésben történő közvetlen diagonalizációjával történt az időfejlesztő operátor előállítás.

4. **Kérdés:** *A forgási illetve rotációs átmenetekkel rezonáns fotonok energiája már nem nagyságrendekkel nagyobb a szobahőmérséklethez tartozó kT termikus energiánál. Pl. a vízmolekula kapcsán a VIIIA fejezet végén vázolt termikus tulajdonságok számításánál van-e, lehet-e szerepe annak, hogy termikus egyensúly esetén a fotonmódus nincs jó közelítéssel vákuumállapotban?*

Válasz: Egyetértek, amennyiben jelen vannak forgási átmenetekkel rezonáns módusok (néhány vagy néhány tíz cm^{-1} hullámszám), akkor szobahőmérsékleten, termikus egyensúlyban számolni kell a nullánál magasabb fotonszámú állapotok betöltöttségével is. Az

említett fejezetben a legalacsonyabb energiájú (és a szimulációban egyetlen) rezonátormódus hullámszáma 1630 cm^{-1} , ami elég nagy a 400 K -hez tartozó kb. 280 cm^{-1} -hez képest, azaz nem várható ilyen hatás. Ugyanakkor a szimuláció tartalmazta az egy- és kétfotonos állapotokat is, így képes lenne leírni a vákuumállapottól való eltérést.

5. **Kérdés:** *Kissé általánosabban: az üregbeli elektromágneses tér állapota a molekulával történő kölcsönhatás előtt akár preparálható is. Más szóval, ha egyetlen módusra gondolunk, annak az állapota sokféle (a termikus mellett pl. (nem-nulla)fotonszám sajátállapot, koherens állapot, stb.) lehet. Kérdésem a szerzőhöz, hogy a dolgozatban ismertetett eredmények között van-e olyan, amely esetén várható, hogy kvalitatív módon függ az üregbeli tér állapotától?*

Válasz: A dolgozatban bemutatott eredményeknél mindig stacionárius állapotokat, azok közti átmeneteket, vagy azokból indított dinamikát vizsgáltunk. A stacionárius állapotokat pedig az “anyag + sugárzási tér” rendszer sajátállapotaiként kaptuk, tehát az üregbeli elektromágneses tér állapotát a teljes rendszert leíró Hamilton mátrix sajátvektoraik koefficiensei diktálták. Ha ezzel ellentétben, a bíráló javaslata alapján preparálnánk a sugárzási térnek egy előre definiált kezdeti állapotot, akkor az valamilyen anyagi állapottal párosítva várhatóan nem lesz stacionárius állapot, tehát időfüggő folyamatokra számíthatunk, pl. energiacserére a sugárzási tér és a molekula között, fotonok elnyelése és kisugárzása formájában. Nagyon hasonló forgatókönyvvvel foglalkoztam az értekezésem beadása óta [1], bár itt nem a sugárzási teret, hanem a molekulát preparáltam valamilyen kezdeti állapotban vákuumállapotú sugárzási tér mellett.

6. **Kérdés:** *A dolgozatban szereplő Hamilton-operátorok jellemzően hossz mértékben kerültek felírásra, és a külső térrel való kölcsönhatás a molekula elektromos dipólmomentumán keresztül valósul meg. Erős elektromágneses terekben az anyag mágneses dipólmomentuma is szerepet játszhat. A szerző szerint milyen mértékben tenné bonyolultabbá a dolgozatban összefoglalt számításokat, ha ezt a kölcsönhatást is figyelembe vennénk? Arra gondolok, hogy pl. egyetlen kvantált módus és egy molekula csatolása esetén a mágneses dipól tag ugyan összetettebb kölcsönhatást jelent, de a probléma dimenzióját ez nem feltétlenül növeli, így a számítások numerikusan továbbra is kezelhetők maradnak. Igaz ez? Ismeretes-e esetleg olyan eredmény, amely ezt a kérdést járja körül, a dolgozatban ismertetett módszerekhez hasonló alapossággal?*

Válasz: Munkám során valóban mindenhol éltem a feltételezéssel, hogy a sugárzás hullámhossza jelentősen meghaladja a vizsgált rendszer méretét (ún. “long-wavelength approximation” vagy dipól közelítés), így a sugárzás helyfüggésétől eltekintettem, aminek következménye, ahogy a bíráló is írja, hogy a kölcsönhatás a külső térrel kizárólag a molekula dipólmomentumán keresztül történik. Ez a közelítés sérülhet ha ez a méretkülönbség nem áll fenn, pl. magasfelharmonikus keltésnél a fotoelektron pályájának mérete ha összemérhetővé válik a sugárzás hullámhosszával, vagy klasszikusan gondolkodva pl. ha olyan erős a tér, hogy a fotoelektron akkora sebességekre tesz szert, amiknél a Lorentz-erő már nem elhagyható. A dipól közelítés a képletekben úgy jelenik meg, hogy a vektorpotenciál $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \dots$ helyfüggésének első tagjával számolunk. Figyelembe véve a következő lineáris tagot is, a bíráló által is említett mágneses dipól, illetve elektromos kvadrupól kölcsönhatási tagokkal kell számolnunk. Lézertérrel kölcsönható atomokra/molekulákra a dipól közelítésen túli esetekre találunk bőven szakirodalmat [2, 3], de vannak még megválaszolatlan kérdések, például, hogy a mágneses dipól vagy kvadrupól kölcsönhatás figyelembe vétele milyen hatással van a fényindukált kónikus

kereszteződésekre, változik-e a topológia, vagy a nemadiabatikus hatás? A polaritonkémiaiában is találunk a dipól közelítést (részben) nem alkalmazó munkákat [4–6], de a téma sokkal kevésbé alaposan körüljárt. Itt külön aspektus, hogy a kollektív állapotokat alkotó különböző molekulák lehetnek az üregrezonátor távoli pontjain, tehát az anyagi rendszer mérete összemérhető a rezonátormódus hullámhosszával, ugyanakkor lokálisan, egy-egy molekulára jó közelítés maradhat a dipólközelítés. Polaritonkémiai kontextusban nem találkoztam a mágneses dipól vagy a kvadrupól kölcsönhatás hatásait kvantitatív módon vizsgáló munkával, talán a [7, 8] munkákat érdemes említeni. Egyetértek, az említett kölcsönhatási tagok nem növelik a probléma dimenzióját, talán csak a különböző spinállapotok számosságával, ami a dipól közelítéses számításokban nem jelenik meg.

Budapest, 2025.03.15.

Szidarovszky Tamás

-
- [1] T. Szidarovszky, Ab initio study on the dynamics and spectroscopy of collective rovibrational polaritons, *Journal of Chemical Physics* **162**, 034117 (2024).
 - [2] M. F. Ciappina, J. A. Pérez-Hernández, A. S. Landsman, W. A. Okell, S. Zharebtsov, B. Förg, J. Schötz, L. Seiffert, T. Fennel, T. Shaaran, T. Zimmermann, A. Chacón, R. Guichard, A. Zaïr, J. W. G. Tisch, J. P. Marangos, T. Witting, A. Braun, S. A. Maier, L. Roso, M. Krüger, P. Hommelhoff, M. F. Kling, F. Krausz, and M. Lewenstein, Attosecond physics at the nanoscale, *Reports on Progress in Physics* **80**, 054401 (2017).
 - [3] J. Maurer and U. Keller, Ionization in intense laser fields beyond the electric dipole approximation: concepts, methods, achievements and future directions, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **54**, 094001 (2021).
 - [4] W. Ahn, I. Vurgaftman, A. D. Dunkelberger, J. C. Owruksy, and B. S. Simpkins, Vibrational strong coupling controlled by spatial distribution of molecules within the optical cavity, *ACS Photonics* **5**, 158 (2018).
 - [5] J. Galego, C. Climent, F. J. Garcia-Vidal, and J. Feist, Cavity casimir-polder forces and their effects in ground-state chemical reactivity, *Physical Review X* **9**, 021057 (2019).
 - [6] D. Jasrasaria, A. Mandal, D. R. Reichman, and T. C. Berkelbach, Simulating anharmonic vibrational polaritons beyond the long wavelength approximation, *The Journal of Chemical Physics* **162**, 014109 (2025).
 - [7] V. Rokaj, M. Penz, M. A. Sentef, M. Ruggenthaler, and A. Rubio, Quantum electrodynamical bloch theory with homogeneous magnetic fields, *Physical Review Letters* **123**, 047202 (2019).
 - [8] V. Rokaj, M. Penz, M. A. Sentef, M. Ruggenthaler, and A. Rubio, Polaritonic hofstadter butterfly and cavity control of the quantized hall conductance, *Phys. Rev. B* **105**, 205424 (2022).