

Válasz Kubinyi Miklós bírálataira

Szidarovszky Tamás, 2025.03.15.

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

1. **Észrevétel:** *Alig esik szó a kísérleti módszerekről, amelyekkel tanulmányozni lehet azokat a jelenségeket, amelyeket a Jelölt elméleti módszerekkel vizsgált. Az erős fény-anyag kölcsönhatások vizsgálatához speciális, esetenként egyedi mérőrendszerek szükségesek, amelyeket inkább csak sejteni lehet a leírtak alapján. A mérőrendszerek elvi vázlata és rövid leírása nagyban megkönnyítette volna a leírtak megértését.*

Válasz: Egyetértek a kritikával, a különböző területekhez tartozó, legmeghatározóbb kísérleti módszerek sematikus bemutatása szerintem is sokat segített volna az elméleti módszereket kontextusba helyezni, megérteni.

2. **Észrevétel:** *Furcsa, hogy az ábrafeliratok elején FIG. 1, FIG. 2, stb. olvasható, a táblázatok feliratában pedig TABLE I, TABLE II, stb. A szövegben sok a hibás elválasztás, talán a használt szövegszerkesztő program nem tudja, hogyan kell a magyar szavakat elválasztani.*

Válasz: Sajnos nem fordítottam kellő figyelmet a munka végén a megjelenésre, így elsíklottam az ábra- és táblázatnevek angol mivoltja felett, amiket a szövegszerkesztő program automatikusan generált. Az elválasztásokat is automatikusan csinálta a program, ezeknek a korrigálásáról is sajnos megfeledeztem.

3. **Kérdés:** *Vizsgálja a hőmérséklet hatását molekulák fényindukált orientációjára, továbbá a fényöltöztetett Na_2 molekulák spektrumára. A számításokat nagyon alacsony (néhány tized K- es, vagy néhány K-es) hőmérsékletekre végzi el. Vizsgálhatók ezek a jelenségek kísérletileg ilyen alacsony hőmérsékleteken?*

Válasz: Az említett szimulációknál azért esett a választás a nagyon alacsony hőmérsékletekre, hogy olyan módon látszódjon a véges hőmérséklet hatása, ami mellett az eredmények még könnyen értelmezhetőek maradnak. Az Na_2 molekula esetén például szobahőmérsékleten igen sok állapot betöltött, ami a fényöltöztetett színekben rengeteg átmenetet eredményez. Ezeknek a kihámozása nem járul hozzá az alapjelenség fizikájának megértéséhez, amire munkám döntően oszpontosított. Volt arra is példa, hogy más munkákkal való összevetéshez számoltam lézerindukált forgási dinamikát szobahőmérsékleten is, lásd. [1]. De hogy a kérdésre is válaszoljak, vannak kísérleti módszerek kisnyomású, ultrahideg gázok létrehozásához, lásd például a szuperszonikus tágulást alkalmazó [2] munkát.

4. **Kérdés:** *Sok fotokémiai kutatás célja, hogy a gerjesztett reaktáns molekulában valamelyik kémiai kötés szelektíven felhasadjon. Növelhető-e az ilyen reakciókban a szelektivitás, ha a reakciót nagy energiájú fényimpulzusokkal indukáljuk?*

Válasz: Ez egy nehéz kérdés, amire azt hiszem nem tudok egyértelmű választ adni. Az, hogy nagy energiájú az impulzus, az önmagában még elég tág fogalom, az energiát egyszerűen szólva az impulzus intenzitásának és időbeli hosszának szorzata adja. Néhány femtoszekundumos impulzusokat például állítanak úgy elő, hogy 40-50 fs impulzusokat préselnek össze időben, ami egyrészt nagy intenzitásnövekedéshez, másrészt spektrális kiszélesedéshez vezet, tehát egészen más jellegű kölcsönhatást fog eredményezni egy molekulával, mint a kezdeti hosszabb impulzus, holott az impulzus teljes energiája (az

optikai elemeken történő veszteséggel most nem számolva) változatlan. Az intenzitásra fókuszálva, azt gondolhatjuk, hogy mivel a nagy intenzitás lehetőséget ad nemrezonáns, többfotonos átmenetekre is, ez új opciókat ad a molekuláris szintű kontrollra, elvben több szabadsági fokunk van a szelektivitást megtalálni. Ugyanakkor a nagy intenzitás, és az ezzel általában járó spektrális kiszélesedés azt is eredményezi, hogy nem kívánt mellékfolyamatok is lezajlanak, pl. a molekula ionizációja, ami csökkentheti a szelektivitást. Mindenesetre vannak munkák, amik nagyintenzitású terek segítségével elért kvantum kontrollról számolnak be [3–9].

5. **Kérdés:** *Játszik-e szerepet az értekezésben tárgyalt, erős lézerterekben fellépő jelenségekben, így a lézerindukált fragmentációban a két-foton abszorpció?*

Válasz: Igen. A lézerindukált irányítottság témakörében a kétfotonos abszorpció kiemelkedően fontos, hiszen az felelős a polarizálhatóságon keresztül megvalósuló kölcsönhatásban az átmenetekért. A lézerindukált fragmentáció kapcsán kicsit árnyaltabb a kérdés, de az bizonyos, hogy a két- és többfotonos abszorpció ott is meghatározó szerepet játszik. A dolgozatban szereplő etilén és acetilén molekulák példáját nézve, azoknak a kétszeres ionizációjához nagyságrendileg 20 eV szükséges. Az ionizáláshoz használt lézerimpulzus központi frekvenciája 800 nm, ami kb. 1,5 eV-nak felel meg, azaz a kísérletben megvalósuló kétszeres ionizációhoz legalább tíz, de inkább több foton elnyelésére van szükség. Ez arra is enged következtetni, hogy a folyamatok értelmezéséhez nem feltétlenül a különböző fotonszámmal járó átmenetek követése a legpraktikusabb. Ezt az erős terekkel foglalkozó szakirodalom is megerősíti, a lézertér paramétereiből származtatható ún. Keldysh-féle skálaparaméter [10] ad felvilágosítást, hogy az ionizáció mechanizmusa inkább többfotonos (angolul: multiphoton ionization (MPI)), vagy alagúteffektus általi / gát-feletti ionizáció (angolul: tunnel ionization / over-the-barrier ionization) [11].

6. **Kérdés:** *Az értekezés témájának korszerűségére utal az is, hogy a közelmúltban a Chemical Reviews különszámot szentelt a polaritonkémiaának. Ennek egyik cikkében (K. Hirati et al., Chem. Rev. 123, 8099, 2023) a polaritonok foton komponensének elektromos terét gyenge térnek tekintik, az erős kölcsönhatást a nagyszámú abszorbens együttesen nagy dipólusmomentumának tulajdonítják. Mi a véleménye a polaritonkémiaának az ilyen besorolásáról a fotokémiaán belül? Vonatkozik-e a polaritonokra is az értekezés címe: “Molekulák erős külső terekben”?*

Válasz: A mikroszkópikus üregrezonátorokban megvalósuló térerősségek valóban eltörpülnek azon térerősségek mellett, amiket lézerterek esetén erős, vagy nagyintenzitású térnek szokás nevezni. Ugyanakkor, ahogy a bíráló is említi, a kvantált sugárzási térrel való kölcsönhatás teret ad kollektív állapotok létrejöttének, ami a kollektív csatolási erősség $\sqrt{N}$ -es skálázódásán keresztül elvezet az erős csatolás tartományába. Hogy jogos-e ilyenkor erős külső térről beszélni, az talán szubjektív kérdés, véleményem szerint igen, hiszen kísérletileg kimérhető módon megvalósul olyan fény-anyag kölcsönhatás, ami meghaladja a rendszer disszipatív folyamatait, átrendezi az energetikai viszonyokat (polaritonok jönnek létre); másképpen fogalmazva, nem kezelhető perturbatív módon a külső tér jelenléte. Megjegyzem azt is, hogy plazmonikus nanostruktúrák segítségével sikerült már megvalósítani polaritonok létrejöttét egyetlen molekula esetén is [12].

7. **Kérdés:** *A polaritonok elméletében fontos szerepe van a fénymódusok elektromos terére felírt operátornak (65-ös egyenlet). Kérem, magyarázza meg, mit jelent a kifejezésben a sugárzási módus térfogata, és mit nevez foton keltő és megszüntető operátornak.*

Válasz: A kérdést talán úgy a legkönnyebb megválaszolni, ha röviden áttekintjük az elektromágneses sugárzás fenomenológikus kvantálásának a menetét. A klasszikus elektromágneses sugárzás tereit, az elektromos- és mágneses mezőt kifejezhetjük a térbeli függésük mentén vett Fourier-transzformáltjaik, illetve véges V térfogatot feltételezve, Fourier soraik segítségével. Az elektromos térre például $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^*(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, amit átírunk $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\hbar\omega(\mathbf{k})/2\varepsilon_0 V} a_{\mathbf{k}}(t) \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}}^*(t) \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ alakba, ahol $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$, $\omega(\mathbf{k})$ és $a_{\mathbf{k}}(t)$ a $\mathbf{k}$ hullámszámvektorhoz tartozó polarizáció, körfrekvencia, illetve ún. normálkoordináta. Felhasználva a Maxwell-egyenleteket, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ is hasonló módon kifejezhető $a_{\mathbf{k}}(t)$ és $a_{\mathbf{k}}^*(t)$ segítségével. Megintcsak a Maxwell-egyenletekre támaszkodva felírhatóak a $a_{\mathbf{k}}(t)$ és $a_{\mathbf{k}}^*(t)$ mennyiségek, illetve a belőlük képzett $q_{\mathbf{k}}(t) = 1/\sqrt{\hbar\omega(\mathbf{k})}(a_{\mathbf{k}}(t) + a_{\mathbf{k}}^*(t))$ és $p_{\mathbf{k}}(t) = -i\sqrt{\hbar\omega(\mathbf{k})/2}(a_{\mathbf{k}}(t) - a_{\mathbf{k}}^*(t))$ mennyiségek időfüggését meghatározó differenciálegyenletek. Kiderül, hogy $q_{\mathbf{k}}(t)$ és $p_{\mathbf{k}}(t)$ pont úgy viselkedik, mint egy $\omega(\mathbf{k})$ körfrekvenciájú harmonikus oszcillátor koordinátája és kanonikusan konjugált impulzusa. A sugárzási tér teljes energiáját (Hamilton függvényét) felírva azt kapjuk, hogy $H = 1/2 \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}^2(t) + \hbar^2\omega^2(\mathbf{k})q_{\mathbf{k}}^2(t)$. Az elektromos sugárzás energiája tehát a különböző $\mathbf{k}$ hullámszámú módusokhoz tartozó oszcillátorenergiák összege. Mivel a harmonikus oszcillátort tudjuk hogyan kell kvantálni, ezen a ponton kvantálhatjuk a sugárzási teret is, a különböző $\mathbf{k}$ -khoz tartozó $q_{\mathbf{k}}(t)$ és $p_{\mathbf{k}}(t)$ mennyiségekből időfüggetlen operátort csinálunk, előírjuk rájuk a jól bevált kommutációs relációt. Ez definiálja az $a_{\mathbf{k}}(t)$ és $a_{\mathbf{k}}^*(t)$ mennyiségekből származtatott $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ és $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ operátorok kommutációs relációját is. A Hamilton operátort kifejezve $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ és $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ -vel, $\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega(\mathbf{k})(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + 1/2)$. Egyetlen módot nézve az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldását rögtön fel tudjuk írni, $\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega(n + 1/2)|n\rangle$, hiszen teljesen analóg egy harmonikus oszcillátorral. A kvantált sugárzási tér egy módusának tehát a sajátállapotait egy egész számmal jellemezhetjük, és a módus energiája arányos ezzel az egész számmal. Ezt az egész számot így a fotonszámmal azonosítjuk. Az $\hat{a}$ és $\hat{a}^\dagger$ operátorok hatása a sajátállapotokra $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$, illetve $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$. Ezen a ponton válaszolok a bíráló kérdéseire. A V sugárzási térfogat az a térbeli térfogat, amiben a sugárzás egésze van, egy üregrezonátor esetében ez az üregrezonátor térfogata. Az $\hat{a}^\dagger$ foton keltő és $\hat{a}$ foton eltüntető operátorokat pedig fent definiáltam, nevüket onnan kapták, hogy egy jól meghatározott fotonszámú állapotra hatva annak fotonszámát egyel növelik, illetve csökkentik.

8. **Kérdés:** Az 58. és 59. ábrán látható, hogy a víz rezgési-forgási polaritonállapotokra számított termodinamikai mennyiségei hogyan változnak meg a csatolásmentes állapotokra számított mennyiségekhez képest. A hőmérséklet függvényében ábrázolt ΔC_p , ΔH , ΔS , ΔG görbéken egy, vagy két szélsőérték látszik. Mivel magyarázható a görbék ilyen menete?

Válasz: Pontos magyarázattal sajnos nemigen tudok szolgálni. Ami látszik, hogy a szélsőértékek nagyjából 20-80 K között jelentkeznek, ami egy olyan hőmérséklet tartomány, amiben maximum a $J = 1$ és $J = 2$ forgási állapotok kezdhetnek el számottevő Boltzmann populációt szerezni. Ezekre a legalacsonyabb energiájú forgási állapotokra a jóval nagyobb fotonenergiájú rezonátormódus jelenléte csak kis mértékben hat, az energiaszintek egyszerűen eltolódnak a csatolási erősség növekedésével (lásd 56. ábra alsó sorát). A termodinamikai mennyiségekre kifejtett hatás hőmérsékletfüggését tehát az energiaszintek eltolódásával és az emiatt kialakuló, különböző hőmérsékleteken különböző mértékű betöltöttségével hoznám összefüggésbe.

Budapest, 2025.03.15.

Szidarovszky Tamás

-
- [1] 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).
- [2] J. Grzesiak, M. Vashishta, P. Djuricanin, F. Stienkemeier, M. Mudrich, K. Dulitz, and T. Momose, Production of rotationally cold methyl radicals in pulsed supersonic beams, *Review of Scientific Instruments* **89**, 113103 (2018).
- [3] Y. Liu, X. Liu, Y. Deng, C. Wu, H. Jiang, and Q. Gong, Selective steering of molecular multiple dissociative channels with strong few-cycle laser pulses, *Physical Review Letters* **106**, 073004 (2011).
- [4] X. Xie, K. Doblhoff-Dier, S. Roither, M. S. Schöffler, D. Kartashov, H. Xu, T. Rathje, G. G. Paulus, A. Baltuška, S. Gräfe, and M. Kitzler, Attosecond-recollision-controlled selective fragmentation of polyatomic molecules, *Physical Review Letters* **109**, 243001 (2012).
- [5] A. Alnaser, M. Kübel, R. Siemering, B. Bergues, N. G. Kling, K. Betsch, Y. Deng, J. Schmidt, Z. Alahmed, A. Azzeer, J. Ullrich, I. Ben-Itzhak, R. Moshhammer, U. Kleineberg, F. Krausz, R. de Vivie-Riedle, and M. Kling, Subfemtosecond steering of hydrocarbon deprotonation through superposition of vibrational modes, *Nature Communications* **5**, 3800 (2014).
- [6] D. Brinks, F. D. Stefani, F. Kulzer, R. Hildner, T. H. Taminiau, Y. Avlasevich, K. Müllen, and N. F. van Hulst, Visualizing and controlling vibrational wave packets of single molecules, *Nature* **465**, 905–908 (2010).
- [7] Y. Silberberg, Quantum control with a twist, *Nature* **430**, 624 (2004).
- [8] X. Xie, S. Roither, M. Schöffler, E. Lötstedt, D. Kartashov, L. Zhang, G. G. Paulus, A. Iwasaki, A. Baltuška, K. Yamanouchi, and M. Kitzler, Electronic predetermination of ethylene fragmentation dynamics, *Physical Review X* **4**, 021005 (2014).
- [9] X. Xie, K. Doblhoff-Dier, H. Xu, S. Roither, M. S. Schöffler, D. Kartashov, S. Erattupuzha, T. Rathje, G. G. Paulus, K. Yamanouchi, A. Baltuška, S. Gräfe, and M. Kitzler, Selective control over fragmentation reactions in polyatomic molecules using impulsive laser alignment, *Physical Review Letters* **112**, 163003 (2014).
- [10] L. Keldysh *et al.*, Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- [11] K. Yamanouchi, The next frontier, *Science* **295**, 1659 (2002).
- [12] 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).