MTA doktori értekezés

Molekulák erős külső terekben

Szidarovszky Tamás

Kémiai Intézet, ELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A (Dated: May 31, 2024)

TARTALOMJEGYZÉK

| I. | Előszó | 5 |
|------|--|----|
| II. | Molekulák lézerterekben: bevezetés | 6 |
| III. | Molekulák lézerterekben: lézerindukált irányítottság és orientáció | 11 |
| | A. Elméleti bevezetés | 11 |
| | B. LIMAO és alkalmazása $\rm CH_3X$ (X=F,Cl,Br és I) molekulákra | 19 |
| | 1. Irányítottság optikai impulzussal | 20 |
| | 2. Irányítottság és orientáció THz-es impulzussal | 27 |
| | 3. Összegzés | 34 |
| | C. A merev rotátor közelítésen túl | 34 |
| | 1. H_2He^+ | 35 |
| | 2. H_2O | 38 |
| IV. | Molekulák lézerterekben: fényöltöztetett spektroszkópia | 44 |
| | A. Elméleti módszerek | 45 |
| | 1. Fényöltöztetett állapotok számítása - általános eset | 45 |
| | 2. Fényöltöztetett állapotok számítása - egyszerűsítések | 48 |
| | 3. A fényöltöztetett állapotok időbeli változása | 49 |
| | 4. Fényöltöztetett állapotok közti átmenetek - általános eset | 50 |
| | 5. Fényöltöztetett állapotok közti átmenetek - egyszerűsítések | 52 |
| | B. Számítási részletek | 54 |
| | C. Eredmények és diszkusszió | 54 |
| | 1. A fényöltöztetett színképek értelmezése | 54 |
| | 2. A fényöltöztetett színkép függése az öltöztetőtér intenzitásától | 55 |
| | 3. A színkép függése az öltöztetőtér hullámhosszától | 60 |
| | 4. Fényöltöztetett színképek véges hőmérsékleten | 61 |
| | 5. Az öltöztetőtér bekapcsolási sebességének hatása | 64 |
| | D. Összefoglalás | 67 |
| | E. A fényöltöztetett molekulák teljes elnyelési színképében megjelenő sávalakról | 67 |
| | F. Fényindukált kónikus kereszteződések lenyomata a színképben | 69 |

| V. | Molekulák lézerterekben: lézerindukált fragmentáció | 72 |
|-------|---|-----|
| | A. Hosszúéletű $C_2H_2^{++}$ és $C_2H_4^{++}$ kationok fragmentációja | 72 |
| | B. H_2He^+ fotodisszociációja erős lézertérben | 75 |
| | C. Fourier transzformációs spektroszkópia erős lézerimpulzusokkal | 79 |
| VI. | Polaritonkémia: bevezetés | 84 |
| VII. | Polaritonkémia: elektronikus polaritonok | 87 |
| | A. Kvantált fény által indukált kónikus kereszteződés | 88 |
| | 1. Elmélet | 89 |
| | 2. Numerikus eredmények | 93 |
| | B. Kollektív atom-molekula polaritonállapotok | 99 |
| | 1. A háromtagú rendszer polaritonfelületei | 99 |
| | 2. Elnyelési színkép | 102 |
| VIII. | Polaritonkémia: rezgési-forgási polaritonok | 106 |
| | A. Egy új és hatékony eljárás rezgési-forgási polaritonok számítására | 107 |
| | 1. Az általános elméleti módszer | 107 |
| | 2. Alkalmazás a H_2O molekulára | 110 |
| | 3. Eredmények | 111 |
| | 4. Összegzés | 116 |
| | B. HCl molekulák kollektív rezgési-forgási polaritonállapotai | 119 |
| | 1. Elmélet - rezgési-forgási polaritonok | 120 |
| | 2. Eredmények - rezgési polariton energia felületek (VPES) | 121 |
| | 3. Eredmények - topológiai tulajdonságok | 123 |
| | 4. Eredmények - nemadiabatikus és kollektív hatások | 124 |
| | 5. Összefoglalás | 128 |
| IX. | Polaritonkémia: permutációs szimmetria és Pauli-elv | 128 |
| | 1. Elmélet | 130 |
| | 2. Eredmények és diszkusszió | 135 |
| | 3. Összegzés | 139 |
| Х. | Elméleti molekulaspektroszkópia | 141 |

| | A. Rezonanciaállapotok | 141 |
|-----|--|-----|
| | B. $H_n He_m^+$ ionok | 143 |
| | C. Iontörzs váltás a XeKr Rydberg-állapotaiban | 143 |
| XI. | Köszönetnyilvánítás | 145 |
| | Referenciák | 146 |

I. ELŐSZÓ

Értekezésemben a PhD fokozatom megszerzését követően végzett kutatómunkámat mutatom be. Tematikájában ez három részre oszlik: molekulák nagyintenzitású lézerterekkel való kölcsönhatásának vizsgálata (II–V. fejezetek), molekulák kölcsönhatása mikroszkópikus üregrezonátorok kvantált sugárzási terével, avagy polaritonkémia (VI–IX. fejezetek) és elméleti molekulaspektroszkópia (X fejezet).

A bemutatott témák sokfélesége miatt kutatómunkám három fő csapásirányához három külön bevezetés megírása mellett döntöttem (II, VI és X fejezetek). A jobb érthetőség kedvéért egyes fejezetek és részfejezetek külön kiegészítő bevezetéssel vagy korábbi tartalmak rövid ismétlésével kezdődnek. Mivel az elméleti molekulaspektroszkópia témakörében végzett munkám részben tekinthető a PhD kutatásom folytatásaként (bár teljesen új jellegű kihívásokról és új együttműködésekről is van szó), a X fejezet minimális kitekintést és technikai részletet tartalmaz, eredményeimet tömören mutatja be. Ezzel szemben a molekulák erős terekkel való kölcsönhatásával foglalkozó II–IX fejezeteknél gyakran igyekeztem már-már tankönyvbe illő részletességgel beszámolni az alkalmazott elméleti és számításos módszerekről, természetesen terjedelmi okok miatt is sem volt minden esetben erre lehetőség.

II. MOLEKULÁK LÉZERTEREKBEN: BEVEZETÉS

A lézertechnológia elmúlt évtizedekben történő rohamos fejlődése lehetővé tette, hogy időben rendkívűl rövid, femto- [1, 2] vagy akár attoszekundumos [3–5] lézerimpulzusokkal vizsgáljunk molekulákat. Az impulzusok időbeli összenyomása olyan extrém nagy térerősségek létrehozását is lehetővé tette, 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 a kölcsönhatása lézerterekkel egy nagyon sokoldalú és gazdag terület, aminek még a felületes áttekintése is messze túlmutat a jelen értekezésen. Hogy néhány példát említsek, az ultrarövid és nagyintenzitású lézerimpulzusokkal való kölcsöhatások vizsgálata olyan új jelenségek felfedezéséhez vezetett mint a filamentáció (angolul: filamentation; plazmaoszlop képződik a közegben, amiben a lézerimpulzus terjed) [7], magasharmonikusok előállítása (angolul: high-harmonic generation (HHG); olyan impulzussorozat képződik a fotoelektronok iontörzzsel való újraütközései miatt, amiben az impulzusok központi frekvenciája az ionizáló lézer központi frekvenciájának akár soktízszerese) [8, 9] küszöb feletti ionizáció (angolul: above threshold ionization (ATI); többfotonos jelenség, amiben az atom/molekula az ionizáció során a szükségesnél több fotont nyel el) [10], küszöb feletti disszociáció (angolul: above threshold dissociation; mint az ATI csak disszociáció során) [11], kötésgyengülés és kötéserősödés (angolul: bond softening és bond hardening; nagyintenzitású térrel való kölcsöhatás miatt kötőtt rezgési állapotok predisszociálnak, vagy disszociatív potenciálon kötött rezgési állapotok alakulnak ki) [6, 11–16], lézerindukált térbeli irányítottság és orientáció (angolul: laser-induced alignment and orientation (A&O), lsd. lejjebb) [17–20], lézerindukált kónikus kereszteződések (angolul: light-induced conical intersection (LICI), lsd. lejjebb) [21, 22], stb. Alább három oyan konkrét részterületről írok kicsit bővebben bevezetést, amikhez kutatómunkám kapcsolódik.

Lézerindukált irányítottság és orientáció (A & O) – Közepes intenzitású lézerterekkel előidézett időfüggő folyamatok egy ága, amikor molekulák forgási állapotainak gerjesztésével izotróp molekulaeloszlásból egy térben irányított, orientált molekulaeloszláshoz jutunk [17–20]. Az irányítottság és orientáció jelenségét az 1 ábra szemlélteti. Az anizotróp molekulaeloszlások előidézésének kézenfekvő alkalmazási területei például a molekulák csapdázása, izotóp és fotofragmens szétválasztás, reakció kontroll [17, 18]. Ezek mellett

a lézerindukált A&O használatos a koherens forgási spektroszkópiában is [23–26], illetve az attokémia térnyerésével [3–5] megújult érdeklődésnek örvend: a pikoszekundumos időskálán előidézett irányítottság/orientáció nagyon hasznos eszköz további femto- és attoszekundumos kísérletek előkészítéséhez, hiszen így az ultragyors kísérletek molekulacentrált rendszerben történnek, ami sokkal részletgazdagabb információval bír, mint amit izotróp minta adna [27–29]. Továbbá a koherens molekulaforgást ki lehet használni arra is, hogy egyedi közeget állítsunk elő különleges tulajdonságú magasharmonikusok keltéséhez [30–32].

A lézerindukált A&O mind elméleti mind kísérleti módszerekkel már évtizedek óta kutatott terület, számos fajtáját és megvalósítási módját ismerjük [17–20]. Megkülönböztetünk adiabatikus [33–36] és nemadiabatikus A&O-t [37–41]. Adiabatikus esetben a lézerimpulzus időben sokkal hosszabb mint a molekulák forgásának karakterisztikus ideje, így az anizotróp eloszlás a impulzus alatt van csak jelen, a térerősség burkolójának időbeli lefolyását követi adiabatikusan. Ezzel szemben a nemadiabatikus esetben a impulzus sokkal rövidebb a karakterisztikus forgási időnél, és egy koherens forgási hullámcsomagot generál, ami jól meghatároztt időközönként, a forgási állapotok fázisainak megfelelő összeállásával (rotational revival) mutat térbeli irányítottságot vagy orientációt. Az A&O megvalósulhat egy [39, 42, 43], kettő [34], vagy három [44–47] térbeli irány mentén, lehet használni lineárisan [38, 39, 42] vagy cirkulárisan [43] polarizált lézerfényt, egy [42, 43] vagy több impulzust [37, 38, 44, 46], de használható optikai centrifuga is [34]. A lézer fénye eshet az optikai [38, 42, 44] és/vagy terahertz-es (THz) [38, 48, 49] tartományokba, az A&O nem csak gázfázisban idézhető elő, hanem hélium nanocseppekben is [42, 43].

A témához kapcsolódó munkásságomat a III fejezet részletezi. Röviden itt összefoglalva



FIG. 1: A térbeli irányítottság és orientáció szemléltetése.

és zárójelben feltüntetve a munka színterét: kidolgoztam és implementáltam egy olyan felhasználóbarát számítógépes programot, melynek segítségével szimulálhatóvá vált molekulák lézerindukált térbeli orientációja, irányítottsága [50] (Tokiói Egyetem, ELTE). A program segítségével vizsgáltuk CH₃X (X=F,Cl,Br,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 hullámosszú femtoszekundumos lézerimpulzusok, néhány ciklusos THz-es impulzusok) esetén meghatározó molekulatulajdonságokat [51, 52] (ELTE, ELI-ALPS-szal együttműködésben). A lézerindukált forgási dinamikát leggyakrabban a merev rotátor közelítés keretén belül értelmezik és szimulálálják. 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 [53], amiről könyvfejezet is készült [54] (Tokiói Egyetem, ELTE). A módszer alkalmazásaiként a H₂He⁺ és H₂O molekulák lézerindukált rezgési-forgási dinamikájára végeztem numerikus szimulációkat, és vizsgáltam a merev rotátor modelltől való eltéréseket.

Fényöltöztetett molekulák rovibronikus spektruma – A spektroszkópia két évszázados történelmének ellenére a mai napig bővül új módszerekkel és technikákkal [55]. Ez részben köszönhető a molekulaspektroszkópia nagy sikerének az alapkutásokban és ipari alkalmazásokban, de nagymértékben köszönhető a fényforrások rendkívűli fejlődésének. Például a frekvenciafésű-alapú (angolul: frequency comb) technikák extrém nagy pontosságú méréseket tettek lehetővé a frekvencia tartományban [56–59], míg az ultrarövid és nagyintenzitású lézerimpulzusok elérhetősége [1, 3] utat nyitott az időfelbontott spektroszkópiának femtovagy akár attoszekundumos időskálán [3, 60].

A spektroszkópiai technikák egy része kettő vagy több fényimpulzust használ a mérés során. Az impulzusok egy része ún. pumpa impulzus, ami valamilyen változást idéz elő a mintában. Ezeket ún. próba impulzus(ok) követi(k), ami(k) közvetlenül vagy közvetetten mérik a pumpa impulzus által előidézett változást. Ha a impulzusok hossza rövidebb a vizsgált jelenségeknél, akkor sokszor megismételve a kísérletet különböző időkésleltetéssel a pumpa és próba impulzusok között időfelbontott dinamikai információhoz [61, 62], többdimenziós spektroszkópiához [63], vagy akár nagyfelbontású színképhez [64] jutunk. Ha a pumpa és próba impulzusok időben átfednek, akkor a mért jel nem a külső tértől mentes molekuláról ad információt, hanem az ún. fényöltöztetett (angolul: light-dressed)

rendszerről [65, 66], amiben a pumpa impulzus tölti be az öltöztetőtér szerepét. Ha mind a pumpa, mind a próba impulzusok hosszabbak mint a vizsgált jelenségek, akkor a mérés a fényöltöztetett rendszer statikus optikai válaszát tükrözi, az így mért színkép a fényöltöztetett molekula színképe. A pumpa impulzussal, mint erős lézerfénnyel 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 nemcsak annak vizsgálatára alkalmas, hogy miképpen változnak meg a molekuláris tulajdonságok erős lézerfénnyel történő kölcsönhatás esetében, hanem alkalmas hagyományos esetben tiltott átmenetek mérésére is.

Vonatkozó munkámat a IV fejezet mutatja be (ELTE, Debreceni Egyetemmel együttműködésben). Röviden összefoglalva, kidolgoztam a lézerfénnyel öltöztetett molekulák színképének számításához szükséges elméleti eszköztárat [67–69], példaként vizsgáltam a lézerfénnyel öltöztetett Na₂ molekula spektrumának a hőmérséklettől és az öltöztetőtér paramétereitől való függését, új mérési eljárást javasoltam hagyományosan tiltott átmenetek meghatározására [67, 69], a színkép intenzitásprofilját értelmeztük [70], továbbá kimutattuk a fényöltöztetett spektrumban a fényindukált kónikus kereszteződés nemadiabatikus hatását [68, 71]. A [68] 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.

Lézerindukált fragmentáció és alkalmazásai – A lézerimpulzusok által előidézett folyamatoknak egy családja a molekulák (irányított) fragmentációja vagy izomerizációja [72–76]. A fragmentáció során egy vagy több kötés felhasad az erős lézerfénnyel való kölcsöhatás alatt vagy után [2]. Az ultrarövid és nagyintenzitású lézerimpulzusokkal való kölcsönhatás vezethet (többszörös) ionizációhoz, gerjesztéshez, így izomerizációs folyamatokhoz, fotodisszociációhoz. A (többszörös) ionizáció mechanizmusa lehet többfotonos (angolul: multiphoton ionization (MPI); az ionizáció több foton elnyelésével értelmezhető), alagúteffektus általi (angolul: tunnel ionization; az ionizáció az elektromos tér által torzult Coulomb potenciálon található gáton keresztüli alagúteffektussal értelmezhető), vagy gát-feletti ionizáció (angolul: over-the-barrier ionization; az elektromos tér olyannyira torzítja a Coulomb potenciált, hogy az elektron pályájának energiája a kontinuumba kerül, így potenciálgát se korlátozza az elektron szökését) [2, 77]. A többszörös ionizációt általában az iontörzs

ún. Coulomb robbanása (angolul: Coulomb explosion; a pozitív töltések túlsúlya által indukált gyors disszociáció) követi [2, 6]. A lézerindukált fragmentáció az iontörzs disszociatív állapotaiból így általában gyors, femtoszekundumos vagy pikoszekundumos folyamat [78–81]. A fragmentációs folyamatokat lehet irányítani is megfelelő elektronállapotok populációjának befolyásolásával [73, 75, 76]. Fontos a mélyebb pályákon elhelyezkedő elektronok szerepe az ionizáció során, hiszen ezek eltávolítása disszociatív, elektrongerjesztett kationhoz vezet [73, 76, 82]. Bár a disszociáció tipikusan gyors folyamat, a disszociatív állapotok bonyolult potenciális energia felületei kereszteződhetnek más elektronállapotokkal, megnyitva számos fragmentációs csatornát [83]. 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. Ezen felül, a lézerindukált fragmentációt fel lehet használni spektroszkópiai mérésekre is, ahogy azt a nemrég kifejleszett ultranagy felbontású Fourier transzformációs spektroszkópia erős lézerimpulzusokkal (angolul: strong-field ultrahigh resolution Fourier-transform spectroscopy (SURF)) módszer is tanúsítja [64, 84–86]. A SURF egy olyan nagyintenzitású femtoszekundumos lézerimpulzusokat használó pumpa-próba módszer, amiben az első impulzus egyszeresen töltött kationokat generál, a második impulzus pedig tovább ionizál, ami Coulomb robbanáshoz vezet. A két impulzus közti késleltetés függvényében rögzítjük a (Coulomb robbanással) keletkező ionokat. Ennek a görbének a Fourier-transzformáltjában megjelennek az egyszeresen töltött kation energiaszintjeihez tartozó átmeneti frekvenciák, azaz végső soron egy nagyfelbontású kationspektroszkópiai módszerhez jutottunk. Kationokon végezni spektroszkópiai méréseket más módszerekkel általában körülményes a megfelelő mennyiségű kation előállítása és csapdázása miatt. Ezzel szemben a SURF módszernél elég a semleges molekulából kiindulni, ami nagy előny, továbbá a SURF technika nemcsak átmeneti frekvenciákat, hanem fázisinformációt is szolgáltathat.

A molekulák lézerindukált fragmentációjához kapcsolódó munkáimat a V. fejezet tárgyalja, tevékenységeim rövid összefoglalása a következő. 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 nemesgázatommal komplexáljuk. Az így kapott H_2 He⁺ kation nagyintenzitású lézertérben történő fotodisszociációját vizsgáltam nagypontosságú elméleti számításokkal [87] (Tokiói Egyetem). Kiderült, hogy a H_2 He⁺ egy igazán gazdag lézerindukált dinamikával ren-

delkező rendszer, lényeges nemadiabatikus effektusokkal, számos disszociációs csatornával. Részt vettem olyan kísérleti munkák értelmezésében, ahol 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 [88] (Tokiói Egyetem, Bécsi Műszaki Egyetemmel együttműködésben). Dolgoztam olyan pumpa-próba kísérletek elméleti modellezésén és értelmezésén, melyekben a két lézerimpulzus közti időkésleltetés függvényében mért jel (ami az első impulzus által generált kationok rezgési hullámcsomagjának karakteriszikus frekvenciáit tartalmazza) Fourier-transzformációjával állítják elő kationok nagyfelbontású színképét (SURF mérések) [85]. A nagypontosságú elméleti szimulációk segítségével sikerült értelmezni és asszignálni a H_2O^+ kationokra mért jeleket, azaz a rezgési átmenetekhez tartozó frekvenciákat (ELTE, Tokiói Egyetemmel együttműködésben).

III. MOLEKULÁK LÉZERTEREKBEN: LÉZERINDUKÁLT IRÁNYÍTOTTSÁG ÉS ORIENTÁCIÓ

A. Elméleti bevezetés

Gázfázisban a molekulák lézerindukált dinamikájának szimulálásához az alábbi időfüggő Schrödinger egyenletet (angolul: time-dependent Schrödinger equation (TDSE)) kell megoldanunk

$$i\hbar\partial_t |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle,$$
(1)

ahol az időfüggő $\hat{H}(t)$ Hamilton operátor tartalmazza a molekula lézertérrel való kölcsönhatását. Amennyiben a lézer intenzitása nem túl nagy és a fény nem rezonáns elektronátmenettel, az elektrongerjesztést perturbatíve vehetjük figyelembe [89], ami a

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 - \boldsymbol{\varepsilon}(t)\hat{\boldsymbol{\mu}} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon}(t)(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\boldsymbol{\varepsilon}(t)) + \cdots$$
(2)

alakú Hamilton operátorhoz vezet, ahol \hat{H}_0 a külső tértől mentes rezgési-forgási Hamilton operátor az elektronalapállapotban, $\hat{\mu}$ az állandó dipólus momentum, $\hat{\alpha}$ a polarizálhatóság tenzora és $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ az elektromos térerősség vektora. Az elektrongerjesztés perturbációs sorát

folytatva, természetesen magasabb rendű polarizálhatóságok is figyelembe vehetőek.

A (2) Hamilton operátor mátrixreprezentációját praktikus a térmentes

$$\hat{H}_0|\Psi^{JMn}\rangle = E^{Jn}|\Psi^{JMn}\rangle,\tag{3}$$

időfüggetlen Schrödinger egyenletet kielégítő $|\Psi^{JMn}\rangle$ sajátállapotok bázisán felépíteni, ahol E^{Jn} az állapothoz tartozó sajátenergia, J a forgási impulzusmomentum kvantumszáma, M ennek a tércentrált z-tengelyre vett vetülete, n pedig az összes többi kvantumszám, ami az egyedi állapotok definiálásához szükséges. Az egyszerűség kedvéért $\boldsymbol{\varepsilon}(t) = (0, 0, \varepsilon(t))$ alakú, lineárisan polarizált fényt feltételezve, a (2) Hamilton operátor mátrixelemei

$$\langle \Psi^{JMn} | \hat{H}(t) | \Psi^{J'M'n'} \rangle =$$

$$E^{Jn} \delta_{JJ'} \delta_{nn'} \delta_{MM'} - \langle \Psi^{JMn} | \boldsymbol{\varepsilon}(t) \boldsymbol{\mu} | \Psi^{J'M'n'} \rangle - \frac{1}{2} \langle \Psi^{JMn} | \boldsymbol{\varepsilon}(t) (\boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\varepsilon}(t)) | \Psi^{J'M'n'} \rangle =$$

$$E^{Jn} \delta_{JJ'} \delta_{nn'} \delta_{MM'} - \boldsymbol{\varepsilon}(t) \sum_{k=-1}^{1} \langle \Psi^{JMn} | D_{0k}^{1*} \boldsymbol{\mu}^{\mathrm{BF},(1,k)} | \Psi^{J'M'n'} \rangle -$$

$$\frac{\boldsymbol{\varepsilon}^{2}(t)}{\sqrt{6}} \left[\sum_{k=-2}^{2} \langle \Psi^{JMn} | D_{0k}^{2*} \boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{BF},(2,k)} | \Psi^{J'M'n'} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi^{JMn} | \boldsymbol{\alpha}^{\mathrm{BF},(0)} | \Psi^{J'M'n'} \rangle \right]$$

$$(4)$$

alakúak, ahol $\mu^{\text{BF},(1,k)} \equiv \mu^{\text{BF},(1,k)}(\mathbf{R}), \alpha^{\text{BF},(2,k)} \equiv \alpha^{\text{BF},(2,k)}(\mathbf{R})$ és $\alpha^{\text{BF},(0)} \equiv \alpha^{\text{BF},(0)}(\mathbf{R})$ az állandó dipólnak és polarizálhatóságnak az \mathbf{R} rezgési koordinátáktól függő testcentrált (angolul: body fixed (BF)) komponensei szférikus bázis reprezentációban [90, 91] (angolul: spherical basis representation; a Descartes koordinátákban megadott komponensek olyan kombinációi, amik forgatásra úgy transzformálódnak mint a gömbharmonikusok, avagy az impulzusmomentum sajátállapotok): $\mu^{(1,0)} = \mu_3, \mu^{(1,\pm1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mp\mu_1 - i\mu_2), \alpha^{(0)} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}), \alpha^{(2,\pm2)} = \frac{1}{2}[\alpha_{11} - \alpha_{22} \pm i(\alpha_{12} + \alpha_{21})], \alpha^{(2,\pm1)} = \frac{1}{2}[\mp(\alpha_{13} + \alpha_{31}) - i(\alpha_{23} + \alpha_{32})]$ és $\alpha^{(2,0)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha_{33} - \alpha_{22} - \alpha_{11})$. A szférikus reprezentáció nagy előnye, hogy ebben a reprezentációban a molekulatulajdonságok kísérletekből vagy kvantumkémiai számításokból kapott testcentrált komponensei és a megfelelő tércentrált komponensek közti transzformációt a Ω forgási koordinátáktól függő $D_{0k}^i(\Omega) \equiv D_{0k}^i$ Wigner-D mátrixok írják le [90, 91] (a Wigner-D mátrixok a testcentrált és tércentrált koordináta rendszereket összekötő forgatás mátrixreprezentációi impulzusmomentum sajátállapotok bázisán), ami praktikus a mátrixelemek számítása során.

A $|\Psi^{JMn}\rangle$ állapotok és így a mátrixelemek konkrét alakja függ a molekulára alkalmazott

modelltől, a molekula típusától. Merev rotátor közelítésben a molekulának az egyensúlyi vagy valamely rezgési állapotra átlagolt szerkezetével dolgozunk. Ekkor a molekulát forgási állandója/állandói ás az állandónak tekinthető molekulatulajdonságai (dipól és polarizálhatóságok) definiálják. A $|\Psi^{JMn}\rangle$ térmentes sajátállapotok bázisa a lehetséges forgási állapotok. Szimmetrikus pörgettyű esetén ezek a $|JKM\rangle$ forgási állapotok, ahol K a forgási impulzusmomentumnak a molekulacentrált z-tengelyre vett vetülete [90]. Aszimmetrikus pörgettyűkre a forgási állapotok a szimmetrikus pörgettyű állapotok lineáris kombinációi $|JMn\rangle = \sum_{K=-J}^{J} c_{JK}^{n} |JKM\rangle$, míg lineáris pörgettyűk esetén a sajátállapotok $|JM\rangle_{\theta,\phi} = \sqrt{2\pi} |J0M\rangle_{\theta,\phi}$ módon írhatóak, ahol az alsó indexben feltüntetett két forgási koordináta jelöli, hogy itt csak két koordinátára történik integrálás a mátrixelemek számítása során. Ilven módon merev rotátor közelítésben minden mátrixelem számítás a $|JKM\rangle$ állapotokkal vett mátrixelemek számítására vezethető vissza. A merev rotátor közelítésen túllépve a sajátállapotokat a rezgési szabadsági fokok mentén is sorba kell fejtenünk egy alkalmas bázison, azaz $|\Psi^{JMn}\rangle = \sum_{v} \sum_{K} C_{Kv}^{Jn} |v\rangle |JKM\rangle$. Ezzel a legáltalánosabb esettel kifejezve a (4) egyenletben szereplő mátrixelemeket a következő kifejezésekhez jutunk

$$\sum_{k=-1}^{1} \langle \Psi^{JMn} | D_{0k}^{1} * \mu^{\text{BF},(1,k)} | \Psi^{J'M'n'} \rangle = \sum_{k=-1}^{1} \left(\sum_{v,v'} \langle v | \mu^{\text{BF},(1,k)} | v' \rangle \sum_{K,K'} C_{Kv}^{Jn} * C_{K'v'}^{J'n'} \langle JKM | D_{0k}^{1} * | J'K'M' \rangle \right),$$
(5)

 \acute{es}

$$\sum_{k=-2}^{2} \langle \Psi^{JMn} | D_{0k}^{2} * \alpha^{\text{BF},(2,k)} | \Psi^{J'M'n'} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi^{JMn} | \alpha^{\text{BF},(0)} | \Psi^{J'M'n'} \rangle = \sum_{k=-2}^{2} \left(\sum_{v,v'} \langle v | \alpha^{\text{BF},(2,k)} | v' \rangle \sum_{K,K'} C_{Kv}^{Jn*} C_{K'v'}^{J'n'} \langle JKM | D_{0k}^{2} * | J'K'M' \rangle \right)$$

$$- \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{v,v'} \langle v | \alpha^{\text{BF},(0)} | v' \rangle \sum_{K} C_{Kv}^{Jn*} C_{Kv'}^{Jn'},$$
(6)

ahol $\langle JKM|D_{0k}^{j}{}^*|J'K'M'\rangle = (2J+1)^{1/2}(2J'+1)^{1/2}(-1)^{-k+M'-K'} \begin{pmatrix} J & j & J' \\ M & 0 & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & j & J' \\ K & -k & -K' \end{pmatrix}$, amiben a (:::) kifejezés a Wigner 3-*j* szimbólumokat jelöli [90]. A 3-*j* szimbólumok tulaj-donságai miatt következik, hogy csak az M = M' mátrixelemek nem nullák, ami várható egy

hengeres szimmetriával rendelkező rendszer esetén. A korábbiak értelmében merev rotátor közelítésben a (5) és (6) egyenletek egyszerűsödnek, a v-re és v'-re történő összegzések elhagyandók. Szimmetrikus és lineáris pörgettyűk esetén a K-ra K'-re történő összegzés sincsen.

Tehát a molekulamodell kiválasztása után, és feltételezve, hogy a $|\Psi^{JMn}\rangle$ állapotokat a (3) egyenlet megoldásával megkaptuk (ez csak a nem merev molekulák esetében jelenthet kihívást), a (5) és (6) egyenletekben szereplő mátrixelemek a dipól és polarizálhatóság ismeretében kiszámíthatóak. Ezzel megkapjuk az (1) időfüggő Schrödinger-egyenlet általunk használt bázisban vett reprezentációját. Végső feladatunk ennek numerikus megoldása adott lézerimpulzus(ok)ra (adott $\varepsilon(t)$ függvényre) és adott $|\Psi^{JMn}\rangle$ kezdeti állapotra.

A gyakorlatban a kísérleteket természetesen valamilyen véges hőmérsékleten végzik, így ezzel is el kell számolni a szimulációkban. Termikus egyensúlyban a rendszer kezdeti állapotát a $-E_i$

$$\hat{\rho}(t=0) = \sum_{i} w_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_{i} g_i \frac{e^{\frac{Z_i}{k_{\rm B}T}}}{Q(T)} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \tag{7}$$

sűrűségoperátor segítségével tudjuk leírni , ahol az *i* összegzés a (3) egyenlet megoldásaira történik, $Q(T) = \sum_{l} g_{l} e^{-\frac{E_{l}}{k_{\mathrm{B}}T}}$ a (rezgési-)forgási partíciós függvény, k_{B} a Boltzmann állandó és g_{i} jelöli az *i*-edik állapot magspinstatisztikai súlyát (angolul: nuclear spin statistical weight (NSSW)). Az NSSW a Pauli-elv miatt jelenik meg [91]: az atommagok maguk is rendelkeznek spinnel, lehetnek fermionok vagy bozonok, így a (rezgési-)forgási hullámfüggvény csak olyan magspinfüggvénnyel párosulhat, amivel a teljes szorzat hullámfüggvény kielégíti a fermionokra (bozonokra) vonatkozó antiszimmetrikus (szimmetrikus) permutációs tulajdonságot, azaz a Pauli-elvet. A megfelelő spinfüggvények száma az NSSW. Az NSSW megállapításáról részletes leírás található merev rotátorok esetére a [50] cikk kiegészítő anyagában, az általános elméletet a [91] könyv tartalmazza.

Ritka gázok és/vagy kellően gyors folyamatok esetén (tehát a dekoherenciát és relaxációs folyamatokat elhanyagolva) nem szükséges a sűrűségoperátor időfejlődését explicit módon kiszámítanunk. A sűrűségoperátor időfejlődését $\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0)\hat{U}^{\dagger}(t, t_0)$ módon felírva, valamely \hat{A} fizikai mennyiség várható értékének időfejlődését kifejezhetjük

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \text{Tr}\left[\hat{\rho}(t)\hat{A}\right] = \sum_{i,j} g_i \frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{Q(T)} \langle \chi_j | \psi_i(t) \rangle \langle \psi_i(t) | \hat{A} | \chi_j \rangle = \sum_i g_i \frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{Q(T)} \langle \psi_i(t) | \hat{A} | \psi_i(t) \rangle \tag{8}$$

módon, ahol kihasználtuk, hogy a két skaláris szorzat sorrendjének felcserélése után a *j*re való összegzés egy egységoperátort ad. Tehát a véges hőmérséklet úgy jelenik meg, hogy több $|\psi_i(t=0)\rangle$ kezdeti állapotra kell az (1) egyenletet megoldani, és az így kapott $|\psi_i(t)\rangle$ állapotokkal kapott időfüggő várható értékeket a Boltzmann faktorokkal súlyozva kell átlagolni. Mivel az időfüggő állapotokat a (3) egyenletben szereplő sajátállapotok bázisán reprezentáljuk

$$|\psi_i(t)\rangle = \sum_{JMn} C_{JMn}^{(J_i M_i n_i)}(t) |\psi^{JMn}\rangle$$
(9)

módon a $C_{JMn}^{(J_i M_i n_i)}(t)$ időfüggő koefficiensekkel, a várható értékek alakja

$$\langle \psi_i(t) | \hat{A} | \psi_i(t) \rangle = \sum_{JMn, J'M'n'} C_{JMn}^{(J_iM_in_i)*}(t) C_{J'M'n'}^{(J_iM_in_i)}(t) \langle \Psi^{JMn} | \hat{A} | \Psi^{J'M'n'} \rangle, \qquad (10)$$

ahol $C_{JMn}^{(J_iM_in_i)}(t=0) = \delta_{JJ_i}\delta_{MM_i}\delta_{nn_i}$. Az irányítottság számításához $\hat{A} = \cos^2(\theta)$, míg az orientációhoz a $\hat{A} = \cos(\theta)$ mennyiség használandó, ahol θ a tércentrált és testcentrált z tengelyek közti szög. A $\langle \Psi^{JMn} | \cos(\theta) | \Psi^{J'M'n'} \rangle$ és $\langle \Psi^{JMn} | \cos^2(\theta) | \Psi^{J'M'n'} \rangle$ mátrixelemek számítása megintcsak visszavezethető a szimmetrikus pörgettyű állapotokkal kapott mátrixelemekre, amik [50, 90]

$$\langle JKM | \cos^2(\theta) | J'K'M' \rangle = \frac{1}{3} \delta_{JJ'} \delta_{KK'} \delta_{MM'} + \frac{2}{3} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} (-1)^{M+K'} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ K & 0 & -K' \end{pmatrix}$$
(11)

 $\acute{\mathrm{es}}$

$$\langle JKM | \cos(\theta) | J'K'M' \rangle = \sqrt{(2J+1)(2J'+1)}(-1)^{M+K'} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & 0 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ K & 0 & -K' \end{pmatrix}$$
(12)

alakúak. A Wigner 3-*j* szimbólumok tulajdonságai miatt $\langle JKM | \cos^2(\theta) | J'K'M' \rangle$ csak akkor nem nulla ha M = M', K = K' és $|J - J'| \leq 2$, illetve $\langle JKM | \cos(\theta) | J'K'M' \rangle$ akkor nem nulla ha M = M', K = K' és $|J - J'| \leq 1$.

Időátlagolt kölcsönhatás: A (2) operátor egyszerűsődhet, ha a lézerimpulzus időben sokkal hosszabb mint az elektromos tér oszcillációjának $2\pi/\omega$ periódusideje, illetve az oszcilláció sokkal gyorsabb mint a molekulaforgás T^{rot} karakteriszikus ideje (az egyszerűség kedvéért most merev pörgettyűben gondolkodunk, de a leírtak általánosíthatók rezgő-forgó molekulákra is). A impulzus térerősségének nagyságát egy $\varepsilon_{\rm env}(t)$ burkoló és $\cos(\omega t + \varphi)$ oszcilláló tag szorzataként felírva láthatjuk, hogy $\int_{t}^{t+2\pi/\omega} \varepsilon_{\rm env}(t')\cos(\omega t' + \varphi)dt' \simeq \varepsilon_{\rm env}(t) \int \cdots dt' = 0$ és $\int_{t}^{t+2\pi/\omega} \varepsilon_{\rm env}^2(t)\cos^2(\omega t + \varphi)dt' \simeq \varepsilon_{\rm env}^2(t) \int \cdots dt' = \frac{1}{2}E_{\rm env}^2(t)$, tehát az állandó dipollal való kölcsöhatás kiesik, ha a molekula nem tudja követni a gyors osz-cilláció alatt a térerősség változását. Az így kapott időátlagolt (angolul: cycle-averaged) Hamilton operátor

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 - \frac{1}{4}\varepsilon_{\rm env}^2(t) \left(\mathbf{e}\boldsymbol{\alpha}\mathbf{e}\right)$$
(13)

alakú, ahol ${\bf e}$ az elektromos tér polarizációvektora.

Amit azt a bevezetésben már említettem, megkülönböztetünk adiabatikus és nemadiabatikus lézerindukált (rezgési-)forgási dinamikát [17]. Adiabatikus esetben, amikor a lézerimpulzus időben sokkal hosszabb mint a molekulák forgásának $T^{\rm rot}$ karakteriszikus ideje (és az elektromos tér oszcillációjának $2\pi/\omega$ periódusideje), a molekula sajátállapotai az adiabatikus tétel [92] értelmében a pillanatnyi térerősség burkolóval perturbált $\hat{H}(\tau) =$ $\hat{H}_0 - \frac{1}{4}\varepsilon_{\rm env}^2(\tau)$ (**e** α **e**) Hamilton operátor $|\psi(\tau)\rangle$ sajátállapotai. Az iránybeli rendezettség csak az impulzus alatt van jelen, a térerősség burkolójának időbeli lefolyását követi adiabatikusan (2. ábra), az irányítottság és orientáció számítása $\langle \cos^2(\theta) \rangle_{\tau} = \langle \psi(\tau) | \cos^2(\theta) | \psi(\tau) \rangle$ és $\langle \cos(\theta) \rangle_{\tau} = \langle \psi(\tau) | \cos(\theta) | \psi(\tau) \rangle$ módon végezhető. Adiabatikus irányítottság és orientáció (A&O) esetén tehát az időfüggő problémát a perturbált Hamilton operátor időfüggetlen Schrödinger egyenletének megoldására vezettük vissza.



FIG. 2: Az adiabatikus irányítottság szemléltetése.

Ezzel szemben a nemadiabatikus esetben az impulzus rövidebb vagy összemérehető a karakteriszikus forgási idővel, és egy koherens forgási hullámcsomagot generál, ami jól meghatároztt időközönként, a forgási állapotok fázisainak megfelelő összeállásával (rotational revival) mutat térbeli irányítottságot vagy orientációt a gerjesztő tér lecsengése után is (3. ábra). Röviden most áttekintjük, hogyan jönnek létre a különböző A&O jelek a molekulák térmentes dinamikája során [23].



FIG. 3: A nemadiabatikus irányítottság szemléltetése.

Kezdetben a molekulák izotróp eloszlást mutatnak, ami az 1/3 irányítottságnak és 0 orientációnak felel meg. A lézerimpulzus ezután gerjeszti a molekulákat és egy forgási hullámcsomagot generál (lásd. (9) egyenlet). Ha a külső tér t_{end} időpillanatban szűnik meg, az időfüggő koefficiensek alakja

$$C_{JMn}^{(J_iM_in_i)}(t+t_{\rm end}) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E^{Jn}t\right)C_{JMn}^{(J_iM_in_i)}(t_{\rm end}),\tag{14}$$

a $t_{\rm end}$ -t követő térmentes időfejlődésnek megfelelően. Az \hat{A} operátor várható értéke ekkor

$$\langle \hat{A} \rangle (t+t_{\text{end}}) = \sum_{JMn, J'M'n'} C_{JMn}^{(J_i M_i n_i)^*}(t_{\text{end}}) C_{J'M'n'}^{(J_i M_i n_i)}(t_{\text{end}}) \langle \Psi^{JMn} | \hat{A} | \Psi^{J'M'n'} \rangle \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \omega_{J'n', Jn} t\right),$$
(15)

ahol $\omega_{J'n',Jn} = E^{J'n'} - E^{Jn}$. $\langle \hat{A} \rangle (t + t_{end})$ időfüggését az $\omega_{J'n',Jn}$ frekvenciákkal oszcilláló exponenciálisok adják. Általános esetben nem biztosított, hogy konstruktív interferencia

áll elő, de lineáris vagy szimmetrikus pörgettyűkre könnyen belátható, hogy igen. Ilyenkor ugyanis a az $\omega_{J'n',Jn}$ átmeneti frekvenciák alakja

$$\omega_{J'n',Jn} = k_{J'n',Jn}\Omega \qquad \text{vagy} \qquad \omega_{J'n',Jn} = k_{J'n',Jn}\Omega + \Phi, \tag{16}$$

ahol $k_{J'n',Jn}$ egész szám, Ω és Φ pedig állandók. Konstruktív interferencia (rotational revival) áll elő tehát $\langle \hat{A} \rangle (t+t_{end})$ -ban, ha $t h/\Omega$ -nak egész számú többszöröse, ahol h a Planck-állandó [23].

Nézzük meg konkrétan az orientációt $(\hat{A} = \cos(\theta))$ és irányítottságot $(\hat{A} = \cos^2(\theta))$ szimmetrikus pörgettyűk esetén. Az orientáció mátrixelemei akkor nem nullák, ha K = K'és $|J - J'| \leq 1$ (lásd (12)-es egyenlet), csak ezek a tagok adnak járulékot a konstruktív interferenciához. Példaként a prolát szimmetrikus pörgettyűk $E^{J,K} = hcBJ(J+1) + hc(A - B)K^2$ energiaképletét használva

$$\omega_{J'K',JK} = E^{J'K'} - E^{JK} = \begin{cases} 2hcBJ + 2hcB, & \text{ha} \quad J' = J + 1 \text{ és } K' = K\\ 0, & \text{ha} \quad J' = J \text{ és } K' = K, \end{cases}$$
(17)

tehát a J' = J tagok járuléka időben állandó, az orientáció periódusideje $T_{rev} = 1/(2Bc)$ a J' = J + 1 járulék miatt. Irányítottság esetén a mátrixelemek akkor nem nullák, ha K = K'és $|J - J'| \leq 2$ (lásd (11) egyenlet), tehát a releváns átmeneti frekvenciák

$$\omega_{J'K',JK} = E^{J'K'} - E^{JK} = \begin{cases} 4hcBJ + 6hcB, & \text{ha} \quad J' = J + 2 \text{ és } K' = K\\ 2hcBJ + 2hcB, & \text{ha} \quad J' = J + 1 \text{ és } K' = K\\ 0, & \text{ha} \quad J' = J \text{ és } K' = K. \end{cases}$$
(18)

Praktikusan a J' = J + 1 tagok járuléka kioltja egymást, így csak a J' = J + 2 tagok adnak irányítottságot, amik váltakozó előjellel vezetnek konstruktív interferenciához (angolul: half revival) $T_{\rm rev} = 1/(4Bc)$ időközönként. Az irányítottság konstruktív interferenciái tehát kétszer olyan sűrűn valósulnak meg, mint az orientációé.

B. LIMAO és alkalmazása CH₃X (X=F,Cl,Br és I) molekulákra

Annak érdekében, hogy az A&O kísérleteket végző kollégák is tudjanak kis erőfeszítéssel szimulációkat végezni a kísérletek tervezéséhez és értelmezéséhez, kifejleszettünk egy felhasználóbarát és platformfüggetlen (angolul: cross-platfrom) szoftvert [50], melynek neve LIMAO (a *Laser-Induced Molecular Alignment and Orientation* kifejezésből nyerve). A LIMAO program a merev rotátor közelítés keretén belül alkalmas tetszőleges molekula lézerindukált A&O szimulálására. Inputként a molekulát definiáló forgási állandók, dipólus momentum(ok), polarizálhatóságok, a különböző szimmetriájú forgási állapotokhoz tartozó magspinstatisztikai súlyok, illetve a lézerimpulzusok paraméterei adandók meg, továbbá a numerikus számításra vonatkozó néhány paramétert kell rögzíteni. Outputként a program generálja a lézerindukált irányítottságot és orientációt az idő függvényében. A LIMAO program részleteiről bővebben itt nem írok, inkább alkalmazásokat mutatok be. Az érdeklődő olvasó a LIMAO programról bővebben a [50] cikkből tájékozódhat.

Ugyan a LIMAO program futtatása nem nehéz, az ehhez szükséges molekulaparaméterek nem mindig állnak rendelkezésre az irodalomban. Ilyen esetben a legkézenfekvőbb megoldás, ha a molekulaparamétereket kvantumkémiai módszerekkel számítjuk [93]. Ilyenkor persze újabb kérdés, hogy az A&O szimulációkhoz szükséges molekulatulajdonságokat milyen módszerekkel érdemes számolni. Ennek feltérképezésére vizsgáltuk a CH_3X (X = F, Cl, Br, I) prolát szimmetrikus pörgettyűk lézerindukált A&O dinamikáját [51]. További motivácója volt munkánknak a halogénszubsztitúció A&O-ra tett hatásának vizsgálata, illetve kívánt forgási dinamika előidézéséhez megfelelő lézerimpulzusok megtalálása [52]. Munkánk jelentős része különböző mennyiségek számos kvantumkémiai módszerrel történő meghatározásáról és összehasonlításáról szól, amit a jelen értekezéshez kissé száraznak tartok, így inkább a lézerindukált dinamikára kapott eredmények egy részét mutatom be itt. A különböző kvantumkémiai módszerekkel kapott molekulaparaméterek táblázatait és ezek részletes analízisét a [51] cikkünkben lehet megtalálni.

1. Irányítottság optikai impulzussal

Ebben a fejezetben a CH₃X molekulák lézerindukált irányítottságát vizsgáljuk, mikor olyan közepes- vagy nagyintenzitású (1–30 TWcm⁻²) optikai lézerimpulzusokkal gerjesztjük őket, amik elérhetőek akár asztali Ti:Sa lézerrendszerekkel [1] vagy dedikált fényforrás intézetekben [5]. Megnézzük a különböző molekulaparaméterek, mint például a forgási állandók és a polarizálhatóság szerepét, az irányítottságnak ezekre való érzékenységét, illetve a különböző szimmetriájú forgási állapotok járulékát is vizsgáljuk. Végül, a teljesség kedvéért a kísérleti körülmények, azaz a hőmérséklet és az impulzus paraméterek hatását is nézzük.

A külünböző molekulaparaméterek szerepe - Először nézzük a szubsztituens cseréjének hatását az irányítottságra optikai ($\lambda = 800 \text{ nm}$) gerjesztő impulzus esetén. Ha a hőmérséklet és a lézerparaméterek fixek, akkor a forgási állandókon és a polarizálhatóság anizotrópiáján $(\Delta \alpha)$ múlik a kialakuló iránytottság. A forgási állandók határozzák meg a forgási állapotok fázisainak megfelelő összeállásához (angolul: rotational revival (RotRev)) szükséges időt és befolyásolják a maximális irányítottság értékét is: a nehezebb molekuláknak kisebb a $B_{\rm e}$ forgási állandója, ami hosszabb RotRev időkhöz és kisebb irányítottsághoz vezet. A kisebb irányítottság onnan ered, hogy az adott hőmérsékleten a kisebb forgási állandó miatt több különböző forgási állapot populálódik (lásd lejjebb). A nagyobb polarizálhatóság anizotrópia növeli a maximális irányítottságot a nagyobb mértékű gerjesztés miatt, ahogy azt alább megmutatjuk. A CH_3X molekulák esetén a B_e forgási állandók csökkennek a halogén méretének növelésével, ugyanakkor a polarizálhatóság anizotrópia növekszik: $\Delta \alpha_{\rm CH_{3}F} < \Delta \alpha_{\rm CH_{3}CI} <$ $\Delta \alpha_{\rm CH_3Br} < \Delta \alpha_{\rm CH_3I}$, ahol a legnagyobb különbség X = F és Cl között van. Ezek fényében tehát az várható, hogy a halogén méretének növelésével növekszik a RotRev-ek közti idő, míg a maximális irányítottság esetén a kisebb forgási állandó és nagyobb $\Delta \alpha$ polarizálhatóság anizotrópia ellentétes hatásai versengenek.

Optikai pulzusok esetén a dipólusmomentumnak nincsen hatása az A&O-ra, hiszen a fenti III A fejezetben is bemutatottak alapján ekkor a dipólus-fény kölcsönhatás időben kiátlagolódik [89]. Ezt teszteltük is numerikusan, a dipólus-fény kölcsönhatást tartalmazó szimulációk és a dipólus-fény kölcsönhatást nem tartalmazó, a lézerimpulzusok burkolóját tartalmazó időátlagolt kölcsöhatással futtatott szimulációk azonos eredményeket adtak.

A 4 ábra T = 5 K-es szimulációk eredményét mutatja a négy CH₃X molekulára két



FIG. 4: A CH₃X molekulák lézerindukált irányítottságának összehasonlítása egy közepes és egy nagyintenzitású optikai gerjesztőimpulzus esetén. A szimulációs paraméterek: T/K = 5, $\lambda/nm = 800$, $I/TW \text{ cm}^{-2} = 30$ (felső panel) és 5 (alsó panel), impulzusburkoló intenzitásprofil félértékszélessége (FWHM) = 100 fs és a lézerimpulzus 1 ps-ra centrált.

különböző intenzitású gerjesztő impulzus esetén. A különböző molekulákra az időfüggő irányítottság görbék láthatóan mások, de hasonlóságokat is fel lehet fedezni. A nagyobb intenzitású impulzus esetén a CH₃F molekula kitűnik alacsony alapvonalával és kisebb maximális irányítottságával, míg a többi molekula maximális irányítottsága hasonló, csak a RotRev-ek periódusideje más. A kisebb intenzitású impulzussal csak jóval kisebb irányítottság érhető el. Az egy teljes RotRev ciklus alatt váltakozó előjellel kétszer előforduló konstruktív interferenciák (angolul: half revival (HalfRev)) $T_{\rm rev} = 1/(4cB_{\rm e})$ ideje: 9.71, 18.75, 25.98 és 32.95 ps a CH₃F, CH₃Cl, CH₃Br és CH₃I molekulákra. A kísérleti lézerindukált irányítottság görbékkel eredményeink szép egyezést mutatnak, lásd például CH₃Cl esetére a 94 forrás 1-es ábráját, CH₃Br esetére a 95 forrás 3-as ábráját és CH₃I esetére a 96 forrás 2-es ábráját, illetve a 97 és 95 források 4-es ábráit. Megjegyzendő, hogy a hivatkozott munkákban a kísérleti paraméterek nem teljesen egyeznek a szimulációban használtakkal, így persze nem várható el tökéletes egyezés.



FIG. 5: A polarizálhatóság anizotrópia lézerindukált irányítottságban betöltött szerepének vizsgálata oly módon, hogy minden molekula esetén a CH₃F forgási állandójával történt a szimuláció. A szimulációs paraméterek: T/K = 5, $\lambda/nm = 800$, $I/TW cm^{-2} = 30$ (felső panel) és 5 (alsó panel), FWHM/fs = 100 és a lézerimpulzus 1 ps-ra centrált.

A polarizálhatóság anizotrópiájának szerepe - Hogy felfedjük a polarizálhatóság anizotrópiájának pontos szerepét a lézerindukált forgási dinamikában, újrafuttattuk a szimulációkat olyan módon, hogy mind a négy molekulára a CH₃F-hez tartozó forgási állandókat használtuk. Az 5 ábrán bemutatott görbék megerősítik, hogy a RotRev-ek periódusidejét a forgási állandó határozza meg, míg a maximális irányítottságot a polarizálhatóság anizotrópia. Az 5 ábra alacsony intenzitású impulzushoz tartozó alsó panelén a CH₃F görbe kitűnik alacsony oszcillációs amplitúdójával, mindenesetre a csúcsok magassága hűen tükrözi a polarizálhatóság anizotrópiák relatív nagyságát. Az 5 ábra felső panelén bemutatott nagyintenzitású impulzus esetén a CH₃F méginkább elüt a jelentősen kisebb alapvonalával és kisebb mértékű forgási gerjesztettségével, hasonlóan a 4 ábrához. A másik három molekula esetén nagyon hasonlóak a görbék, azaz magas intenzitás esetén a polarizálhatóságbeli különbségek kevésbé érvényesülnek mint alacsony intenzitás esetén, ami arra utal, hogy a gerjesztettségben telitődés következik be, ezt a IIIB1 rész részletezi.



FIG. 6: A forgási állandók hatásának lézerindukált irányítottságban betöltött szerepének vizsgálata oly módon, hogy minden molekula esetén a CH₃Cl polarizálhatóságával történt a szimuláció. A szimulációs paraméterek: T/K = 5, $\lambda/nm = 800$, $I/TW cm^{-2} = 30$ (felső panel) és 5 (alsó panel), FWHM/fs = 100 és a lézerimpulzus 1 ps-ra centrált.

A forgási állandók szerepe - Hogy felfedjük a forgási állandók szerepét a lézerindukált forgási dinamikában, futtattunk szimulációkat olyan módon, hogy mind a négy molekulára a CH₃Cl-hez tartozó polarizálhatóságot használtuk. A 6 ábrán bemutatott eredmények arról tanúskodnak, hogy a forgási állandók nem csak a RotRev-ek idejét határozzák meg, hanem az irányítottság maximumát is, ami kissé csökkenni látszik a halogénatom méretének növekedésével. Ahogy korábban már szerepelt, ennek magyarázata, hogy a halogénatom méretének növekedésével a legkisebb forgási állandó csökken, így adott hőmérsékleten a számottevő Boltzmann populációval rendelkező forgási állapotok száma nő, lásd az I táblázatot lejjebb. Az alacsonyabb intenzitású impulzus esetén a maximális irányítottság értékek közti különbségek jobban megjelennek, ami megintcsak az impulzus intenzitásának függvényében elért gerjesztési telítésre utal. A forgási állandók és a polarizálhatóság anizotrópia rögzítésével végzett számítások alapján azt vonhatjuk le következtetésül, hogy a halogénatom méretének növelésével a két paraméter ellentétes hatást vált ki a maximális irányítottságban, de a polarizálhatóság hatása dominál.



FIG. 7: A molekulaparaméterek pontosságának szerepe a CH₃F és CH₃Cl lézerindukált irányítottságban. A 'B3LYP' és 'CCSD(T)' görbék az aug-cc-pV5Z B3LYP és aug-cc-pwCVQZ CCSD(T) szinteken számolt egyensúlyi értékekkel, míg a 'vib. avg.' görbék a A_0 és B_0 forgási állandókkal születtek. A szimulációs paraméterek: T/K = 5, $\lambda/nm = 800$, $I/TW cm^{-2} = 30$, FWHM/fs = 100 és a lézerimpulzus 1 ps-ra centrált.

A molekulaparaméterek pontosságára való érzékenység - A 7 ábra a szofisztikált aug-ccpwCVQZ CCSD(T) [98, 99], illetve az olcsóbb aug-cc-pV5Z B3LYP [98, 100–102] elméleti módszerekkel nyert molekulaparaméterekkel szimulált lézerindukált irányítottságát mutatja a CH₃F és CH₃Cl molekuláknak. Az A_0 és B_0 forgási állandókkal kapott görbék közel azonosak a B3LYP görbékkel, mivel B_0 közel megegyezik $B_{e, a5Z B3LYP}$ értékével. Ez csak véletlen egybeesés, hiszen $A_{e, a5Z B3LYP}$ közelebb van $A_{e, awcQZ CCSD(T)}$ -hez mint A_0 -hoz, a konkrét értékeket lásd a [51] cikkben. A maximális irányítottság értékek nagyon hasonlóak a különböző molekulaparaméterekkel kapott görbék esetén, de a maximumok helye egyre távolodik az idővel. A forgási állandók pontos értéke a LIMAO szimulációknál tehát kritikus, a pontos polarizálhatóság értékek nem annyira fontosak. Utóbbi amiatt is igaz, mert a kísérletek során amúgy is nehéz a molekulák által tapasztalt pontos térerősséget tudni, aminek négyzetével a polarizálhatóság szorzódik a kölcsönhatási tagban.

A szimmetria és a magspinstatisztikai súlyok szerepe - A lézerindukált forgási átmenetek kiválasztási szabályait meghatározza a szimmetria [91]. A CH₃X molekulák polarizálhatósága a szimmetrikus pörgettyűk D_{∞} forgáscsoportjának Σ^+ teljesen szimmetrikus irreducibilis ábrázolása (irrep) szerint transzformálódik. A polarizálhatóság által közvetített (Raman-)átmenet a Γ_i és Γ_f irrepekhez tartozó *i* és *f* állapotok között megengedett, ha $\Sigma^+ \subseteq$ $\Gamma_f \otimes \Sigma^+ \otimes \Gamma_i = \Gamma_f \otimes \Gamma_i$. A D_{∞} csoport szorzótáblája alapján [103] tehát Raman-átmenet csak azonos irrephez tartozó állapotok között lehet.

Hogy a különböző irrepekhez tartozó forgási állapotok járulékát külön-külön lássuk, olyan



FIG. 8: A D_{∞} forgási szimmetriacsoport különböző irreduciblis reprezentációihoz (irrep) tartozó forgási állapotoknak a lézerindukált irányítottsághoz adott járuléka a CH₃Cl molekula esetén. Ez azon alapul, hogy az optikai kiválasztási szabályok szerint lézerindukált átmenetek csak egy irrephez tartozó forgási állapotok között jöhetnek létre. A szimulációs paraméterek: T/K = 5, $\lambda/nm = 800$, $I/TW cm^{-2} = 30$, FWHM/fs = 100 és a lézerimpulzus 1 ps-ra centrált.



FIG. 9: Bal panel: maximális irányítottság a lézerimpulzus intenzitásának függvényében. Jobb panel: mint a bal panel, de minden molekulánál a CH₃F forgási állandóját használva. A szimulációs paraméterek: T/K = 5, $\lambda/nm = 800$, FWHM/fs = 100 és a lézerimpulzus 1 ps-ra centrált.

szimulációkat végeztünk, melyekben egyetlen irrep magspinstatisztikai súlyát (NSSW) egynek vettük, a többi irrepét nullának. Az eredményeket a 8 ábra mutatja be a CH₃Cl molekulára. Az E_1 , E_2 , E_3 irrepekhez tartozó állapotok minden nT_{rev} ($n \in \mathbb{N}$) időben adnak RotRev-et, míg a Σ^+ és Σ^- irrepeknél (n + 1/2) T_{rev} is megjelenik, de ezek kioltják egymást, amikor az összes irrep szerepel a szimulációban.

A kísérleti paraméterek szerepe - lézerintenzitás: A teljesség kedvéért röviden a kísérleti paraméterek hatásával is foglalkozunk. A 9 ábra a lézerindukált irányítottság maximális értékét mutatja a Lézerintenzitás függvényében 1 és 30 TW cm⁻² között 5 K-en. A



FIG. 10: Maximális irányítottság a lézerimpulzus intenzitásának függvényében 1 K-en (bal panel) és 10 K-en (jobb panel) A szimulációs paraméterek: λ /nm = 800, FWHM/fs = 100 és a lézerimpulzus 1 ps-ra centrált.

korábbiakhoz hasonlóan a CH_3F molekula ismét kilóg, a vizsgált intenzitástartományban lineáris görbét mutat, míg a többi molekula esetén nemlineáris, telítettségbe menő görbéket látunk.

Kérdés, hogy a telítődést mutató görbealak a különböző Boltzmann populációk, vagy a különböző polarizálhatóság következménye. Megismételve a szimulációkat oly módon, hogy minden molekulára a CH₃F forgási állandóját használjuk hasonló eredményeket ad (lásd 9 ábra jobb panelét), tehát a CH₃F a többi molekuláéhoz képest nagyon kicsi polarizálhatósága miatt lóg ki.

A kísérleti paraméterek szerepe - hőmérséklet: A fluortól a jód felé haladva a halogénatom tömege és az r_{C-X} szén-halogén kötéstáv növekszik, és ezzel együtt a C–X kötésre merőleges tengelyekre vett tehetetlenségi nyomaték is nő. Ez a vonatkozó forgási állandók csökkenéséhez és a forgási állapotsűrűség nővekedéséhez vezet. Ennek megfelelően egy adott véges hőmérsékleten a nem elhanyagolható Boltzmann súllyal rendelkező forgási állapotok száma a fluor felől a jód felé haladva növekszik, amit a molekulák partíciós függvénye is tükröz. Valóban ezt látjuk az I táblázatban, $Q_{\rm rot}(T)$ értéke növekszik és a J = 0 állapot populációja csökken, ahogy a növekszik a halogénatom tömege. A számottevő Boltzmann populációval rendelkező forgási állapotok számának növekedése azt eredményezi, hogy a lézerindukált irányítottság véges hőmérséklet miatti átlagolásának nagyobb hatása lesz, csökken a maximális irányítottság. A 10 ábra a maximális irányítottságot mutatja a lézerimpulzus intenzitásának függvényében 1 és 30 TW cm⁻² között, 1 K-en és 10 K-en. A

| molekula | $Q_{ m rot}(T)$ | | | p(J=0) | | |
|----------|----------------------|-----------------|----------|----------------------|-----------------|----------|
| | $T = 0 \ \mathrm{K}$ | $T=0.1~{\rm K}$ | T = 5 K | $T = 0 \ \mathrm{K}$ | $T=0.1~{\rm K}$ | T = 5 K |
| CH_3F | 2 | 2 | 11.18811 | 1 | 1 | 0.179 |
| CH_3Cl | 2 | 2.00003 | 20.76103 | 1 | 1 | 0.096 |
| CH_3Br | 2 | 2.00076 | 28.31901 | 1 | 1 | 0.071 |
| CH_3I | 2 | 2.00491 | 32.62516 | 1 | 0.998 | 0.061 |

TABLE I: Forgási partíciós függvény $(Q_{rot}(T))$ és a J = 0 alapállapot populációja (p(J = 0)) T = 0, 0.1 és 5 K-en

vártaknak megfelelően az 5 K-es 9 ábrához képest a 10 K-es esett kisebb, az 1 K-es eset megnövekedett maximális irányítottságot mutat.

2. Irányítottság és orientáció THz-es impulzussal

Ebben a fejezetben azt nézzük, amikor a CH_3X molekulákat egy nagyintenzitású THz-es impulzussal gerjesztjük, ami nemadiabatikus irányítottságot és orientációt (A&O) eredményez. Az optikai impulzus esetéhez hasonlóan megnézzük a molekulaparaméterek szerepét, az A&O érzékenységét ezekre, és az impulzusparaméterek hatását, ami alatt az adiabatikus A&O tartományát is érintjük.

A lézerimpulzus paramétereinek szerepe, adiabatikus és nemadiabatikus tartományok -Először olyan realisztikus impulzusparamétereket nézünk, amik az ELI-ALPS lézerközpontban is elérhető impulzusokat tükröznek [5]: $\nu = 0.333$ THz (ami 11.1 cm⁻¹ hullámszámnak felel meg) vagy 0.25 THz (ami 8.3 cm⁻¹ hullámszámnak felel meg), $I = 5 \times 10^{-4}$ TW cm⁻², impulzusburkoló intenzitásprofil félértékszélessége (FWHM) = 2000 fs és CEP = $\pi/2$, ahol a CEP fázis az angol carrier envelope phase, avagy hordozó-burkoló fázisa a lézerimpulzusnak. A THz-es impulzusok intenzitása alacsonyabb az optikai impulzusokéinál, így a dipól-fény kölcsönhatás lesz a domináns, hiszen az lineárisan függ az impulzus térerősségétől, míg a polarizálhatósággal a kölcsönhatás négyzetes, továbbá elég alacsony a tér frekvenciája ahhoz, hogy a dipól-fény kölcsönhatás ne átlagolódjon ki. Ezek fényében az irányítottság mellett orientációra is számíthatunk.

Ahogy azt a 11 és 12 ábrák mutatják, a fenti THz-es impulzusok jelentős A&O-t tudnak előidézni a CH_3F molekulánál, a többi molekula esetén a jelenség kisebb. Az elért maximális A&O sorrendje $CH_3F > CH_3Cl > CH_3Br > CH_3I$. A III A fejezetben leírtaknak megfelelően az irányítottság konstruktív interferenciái alternáló előjellel mutatkoznak és ugyanolyan



FIG. 11: A CH₃X molekulák irányítottsága és orientációja THz-es impulzussal történő gerjesztést követően. Szimulációs paraméterek: T/K = 5, $\nu/THz = 0.25$, FWHM/fs = 2000, $I/TW \text{ cm}^{-2} = 5 \times 10^{-4}$, az impulzus 5 ps-ra centrált és CEP = $\pi/2$.

időközönként, mint az optikai impulzusoknál, míg az orientáció konstruktív interferenciái nem alternálnak és kétszer olyan ritkán valósulnak meg. A maximális A&O a 0.25 THz- es impulzus esetén magasabb, mint a 0.333 THz-es impulzus esetén, mert az előbbinek a fotonenergiája közelebb esik a $B_{\rm e}$ forgási állandó által meghatározott releváns átmeneti energiákhoz.

Az A&O dinamika adiabatikus tartományát a THz-es impulzus paramétereinek változtatásával kerestük. Ehhez a CH₃F molelkulát választottuk. Nemadiabatikus dinamika esetén a lézerimpulzus gyorsabban jelenik meg/tűnik el, mint a molekula karakteriszikus forgási ideje, és a molekula a tér lecsengése után is mutatja periodikusan a forgási állapotok konstruktív interferenciáját, azaz A&O-t. Adiabatikus esetben az impulzus lassabban jelenik meg/tűnik el, mint a molekula karakteriszikus forgási ideje, és az iránybeli rendezettség csak az impulzus alatt létezik. A 13 ábra a CH₃F orientációjának az impulzus frekvenciájától, hosszától és intenzitásától való függését mutatja. Ezek úgy lettek változtatva, hogy az $I \times FWHM$ impulzusenergia értéke ne változzon. A használt frekvenciák 0.5, 0.25 és 0.167



FIG. 12: A CH₃X molekulák irányítottsága és orientációja THz-es impulzussal történő gerjesztést követően. Szimulációs paraméterek: T/K = 5, $\nu/THz = 0.333$, FWHM/fs = 2000, $I/TW \text{ cm}^{-2} = 5 \times 10^{-4}$, az impulzus 5 ps-ra centrált és CEP = $\pi/2$.

THz, az intenzitásértékek 5×10^{-4} , 1×10^{-4} és 5×10^{-5} TW cm⁻², míg az FWHM értékek 2, 10 és 20 ps. Látható, hogy FWHM = 2 ps esetén a dinamika egyértelműen nemadiabatikus, mert itt még az impulzushossz jóval rövidebb a karakteriszikus forgási időnél. FWHM = 10 és 20 ps esetén már közel járunk az adiabatikus tartományhoz, a molekula orientációja követi az elektromos tér oszcillációját, de konstruktív interferenciák még láthatóak az impulzus lecsengése után is. A 13 ábrán látható görbék közül a $\nu = 0.25$ THz és FWHM = 10 ps esetben állunk legközelebb az adiabatikus esethez, de az elért orientáció mértéke csak mérsékelt. A maximális orientáció csökken a frekvencia növekedésével, mert ekkor a fotonfrekvencia távolodik a releváns forgási átmeneti frekvenciáktól, azaz csökken a forgási gerjesztettség. A 13 ábra egy adott fotonfrekvencia esetén demonstrálja, hogy az impulzushossz növelésével ugyancsak csökken az orientáció, aminek hátterében az áll, hogy növelve az impulzus hosszát, csökken annak spektrális sávszélessége és így kevesebb forgási átmentet fed le.



FIG. 13: A THz-es impulzus paramétereinek hatása a CH₃F orientációjára. A frekvencia (ν), intenzitás (I) és FWHM úgy lett variálva, hogy a teljes $I \times$ FWHM impulzus energia ne változzon. Minden panelre T/K = 5 és CEP = $\pi/2$. Felső panel: FWHM=2 ps, $I = 5 \times 10^{-4}$ TW cm⁻², az impulzus 5 ps-ra centrált; középső panel: FWHM=10 ps, $I = 1 \times 10^{-4}$ TW cm⁻², az impulzus 25 ps-ra centrált; alsó panel: FWHM=20 ps, $I = 5 \times 10^{-5}$ TW cm⁻², az impulzus 40 ps-ra centrált.

A molekulaparaméterek szerepe - forgási állandók, dipólus momentum és polarizálhatóság: A 11 és 12 ábrákon bemutatott szimulációkat megismételtük úgy, hogy az összes molekula polarizálhatóságát nullára vettük, ez numerikus pontosságon belül nem változatott semmit az eredményeken, tehát a polarizálhatóság szerepe elhanyagolható a használt intenzitásokon. Hogy tisztábban lássuk a forgási állandók szerepét a THz-es impulzusokkal való gerjesztés esetén, nulla polarizálhatósággal és minden molekulára egységesen 2 D dipólus momentum-



FIG. 14: A molekulaparaméterek hatásának vizsgálata CH₃X molekulák irányítottságára és orientációjára $\nu/\text{THz} = 0.25$ (felső panel) és 0.333 (alsó panel) THz-es impulzusok esetén. Minden molekulára a polarizálhatóság nullára, és a dipól 2 D-re lett állítva. A szimuláció paraméterei: T/K = 5, FWHM/fs = 2000, az impulzus 5 ps-ra centrált, $I/\text{TW} \text{ cm}^{-2} = 5 \times 10^{-4}$, CEP = $\pi/2$.

mal is végeztünk szimulációkat (ami azt illeti, a dipól nagyon hasonló a négy molekulára, 1.7–1.9 D között mozog). Amint arról a 14 ábra tanúskodik, a halogén cseréjére bekövetkező változások az orientációban szinte ugyanolyanok mint a 11 és 12 ábrák esetén, tehát itt a molekulák különböző viselkedése a forgási állandók különbségéből ered. A halogénatom méretének növelésével a forgási állandók csökkennek, azaz adott hőmérsékleten több forgási állapot lesz számottevően populálva, ami csökkenti a maximális orientációt. Továbbá a kisebb forgási állandó kisebb átmeneti frekvenciákat is eredményez, amik így távolodnak a THz-es impulzus központi frekvenciájától, csökkentve a gerjesztés mértékét.

A 11 és 12 ábrákon összegzett szimulációkat megismételtük úgy, hogy minden molekulára azonos, a CH₃F-hoz tartozó forgási állandót állítottunk be, ami gyakorlatilag minden molekulára azonos orientációt adott, megerősítve, hogy a közel azonos dipólusmomentumú molekulák esetén a forgási állandók értéke határozza meg a THz-es impulzus által indukált dinamikát.



FIG. 15: A CH₃F és CH₃Cl molekulák THz impulzussal indukált irányítottságának (felső panel) és orientációjának (alsó panel) érzékenysége a molekulaparaméterekre. A 'B3LYP' és 'CCSD(T)' görbék a aug-cc-pV5Z B3LYP és aug-cc-pwCVQZ CCSD(T) szinteken számolt egyensúlyi molekulaparaméterekkel szimulált görbéket jelölik. A 'vib. avg.' görbe (ami véletlenül egybeesik a 'B3LYP' görbével) az A_0 és B_0 forgási állandókkal és μ_0 dipóllal készült. A szimuláció egyéb paraméterei: T/K = 5, $\nu/THz = 0.25$, FWHM/fs = 2000, az impulzus 5 ps-ra centrált, $I/TW \, \text{cm}^{-2} = 5 \times 10^{-4}$ és CEP = $\pi/2$.

A molekulaparaméterekre való érzékenység - A 15 ábra a CH₃F és CH₃Cl molekulákra mutatja az A&O dinamikát különböző molekulaparaméter készletek esetén. Szerepelnek a nagypontosságú aug-cc-pwCVQZ CCSD(T) szinten számolt, az olcsóbb aug-cc-pV5Z B3LYP szinten számolt, illetve az egyensúlyi értékek helyett a rezgésileg átlagolt A_0 , B_0 és μ_0 értékek. Hasonlóan az optikai impulzusnál látottakhoz, a rezgésileg átlagolt értékekkel kapott eredmények és a aug-cc-pV5Z B3LYP egyensúlyi értékekkel kapott eredmények egybeesnek.

Látható a 15 ábrán, hogy a különböző paraméterkészletekkel számolt görbéknél nemcsak az orientációs maximumok csúsznak el, hanem maximális orientáció értéke is változik. Ez megerősíti a megállapítást, hogy fontos a pontos forgási állandók használata ilyen szimulációknál.



FIG. 16: A különböző szimmetriájú CH₃F forgási állapotok A&Odinamikája (lásd szöveget a részletekért). A szimuláció paraméterei: T/K = 5, $\nu/THz = 0.25$, FWHM/fs = 2000, az impulzus 5 ps-ra centrált, $I/TW \,\mathrm{cm}^{-2} = 5 \times 10^{-4}$ és CEP = $\pi/2$.

A szimmetria és a magspinstatisztikai súlyok szerepe - A teljesség kedvéért a THz-es impulzus esetére is vizsgáltuk a szimmetria szerepét. A CH₃X molekulák dipólja a D_{∞} forgáscsoport Σ^- irrepje szerint transzformálódik, ami meghatározza a dipól kiválasztási szabályokat: A Γ_i és Γ_f irrepekhez tartozó *i* és *f* állapotok közti átmenet megengedett, ha $\Sigma^+ \subseteq \Gamma_f \otimes \Sigma^- \otimes \Gamma_i$, azaz a direkt szorzat tartalmazza a teljesen szimmetrikus irrepet. A megengedett átmenetek tehát a következők: $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$, $E_1 \leftrightarrow E_1$, $E_2 \leftrightarrow E_2$ és $E_3 \leftrightarrow E_3$. Hogy lássuk a különböző szimmetriájú állapotok hogyan járulnak hozzá az A&O dinamikához, külön szimulációkat futtattunk le a kiválasztási szabályok által összekötött irrepek altereire (lásd a 16 ábrát) oly módon, hogy a magspinstatisztikai súlyt a vizsgálni kívánt irrepekre egynek, a többi irrepre nullának állítottuk. Ezek az alterek { Σ^+, Σ^- }, ${E_1}, {E_2}, {E_3}. Az A&O görbék elég hasonlóak a különböző esetekben, leszámítva kisebb$ $eltéréseket az {<math>E_2$ } görbénél a RotRev-ek vége felé. Az optikai impulzusnál látottakkal ellentétben (lásd 8 ábra) nem jelent meg új konstruktív interferencia a 16 ábrában a 11 ábrához képest.

3. Összegzés

Kifejleszettük a LIMAO nevű, felhasználóbarát és platformfüggetlen szoftvert, annak érdekében, hogy az A&O kísérleteket végző kollégák is tudjanak kis erőfeszítéssel szimulációkat végezni a kísérletek tervezéséhez és értelmezéséhez [50]. A programot használtuk CH_3X (X = F, Cl, Br és I) molekulák optikai és THz-es impulzussokkal indukált A&O dinamikájának szimulálására, aminek során részletesen és szisztematikusan vizsgáltuk, hogy a (1) molekulaparaméterek számításához milyen kvantumkémiai módszerek a legalkalmasabbak, (2) mi a különböző molekulaparaméterek szerepe a különböző impulzusok esetén, (3) hogyan függ az A&O dinamika az impulzusok paramétereitől, a molekulaparaméterektől és a forgási állapotok szimmetriájától, (4) hogyan és miért befolyásolja a lézerindukált forgási dinamikát a halogénatom szubsztitúciója. Több itt nem diszkutált részlet megtalálható a vonatkozó publikációinkban [51, 52]

C. A merev rotátor közelítésen túl

Vannak alkalmazások, amikor szükséges túllépni a korábbiakban használt merev rotátor közelítésen. Ilyen alkalmazások lehetnek, amikor a lézerimpulzus(ok) valamely rezgési átmenettel rezonánsak, vagy eleve nem merev rendszerek lézerindukált dinamikáját szeretnénk vizsgálni, például gyengén kötött komplexekét vagy alacsonyfrekvenciás, nagyamplitúdójú rezgéssel rendelkező molekulákét. Előbbi esetben a lézerfénnyel rezonáns rezgés gerjesztődik a fény-anyag kölcsönhatás során, így nem hagyható ki a modellből, utóbbi esetben a lézerrel történő forgási gerjesztés a rezgési-forgási csatolásokon keresztül a molekula szerkezetének, így a forgási állandóknak is a megváltozásához vezet. A tisztán forgási problémát kiterjeszteni a molekularezgésekkel igen nehéz feladat mind a technikai részletek, mind a számításigény miatt. Formálisan annyit kell tennünk, hogy az (5) és (6) egyenletekben megőrizzük a $|v\rangle$ rezgési bázisfüggvények szerinti sorfejtést. Ez azonban azt is jelenti, hogy a (3) egyenletben a rezgési-forgási Schrödinger-egyenletet kell megoldanunk, ami önmagában egy külön tudományterület [91, 104–106]. Ezen felül szükség van az 5 és (6) egyenletekben megjelenő, a rezgési koordinátáktól függő dipólus és polarizálhatóság felületekre, és a felületeknek a rezgési bázisfüggvényeken vett mátrixreprezentációjára is. Ha a tulajdonságfelületek nem érhetőek el a szakirodalomban, akkor ezek előállítása megintc-

sak számottevő kvantumkémiai feladat lehet [107]. A molekularezgések figyelembe vétele történhet különböző szofisztikáltságú szinteken, kezdve a széles körben alkalmazott harmonikus oszcillátor közelítéssel és annak perturbatív korrekcióival [91, 104], egészen a numerikusan egzakt variációs módszerekig [91, 105, 106].

A lézerindukált rezgési-forgási dinamika III A fejezetben ismertetett általános elméletét a viszonylag gyengén kötött H_2He^+ és az erősen kötött H_2O molekulákon teszteltem, nagypontosságú variációs módszereket vetve be a rezgési-forgási probléma leírására. A számítások technikai részleteit itt mellőzöm, ezek elérhetőek a vonatkozó publikációkban [53, 54]. Csupán annyit emelek ki, hogy mind a térmentes rezgési-forgási állapotok numerikusan egzakt számítása, mind a fényanyag kölcsönhatást tartalmazó, időfüggő probléma megoldása saját fejlesztésű programokkal történt. A számítások a szakirodalomban elérhető nagypontosságú potenciális energia felületekkel (PES) készültek, a dipól- és polarizálhatóság felületek részben a szakirodalomból, részben saját kvantumkémiai számításokból származtak. A lézerindukált dinamikai számítások konvergensek a térmentes kötött állapotok mint bázisfüggvények számára nézve.

1. H_2He^+

 $A H_2He^+$ kötött állapotai: A H₂He⁺ molekula lineáris egyensúlyi szerkezettel rendelkezik, PES-ét két ekvivalens minimum jellemzi, melyekben a He atom a H₂⁺ molekula két különböző végéhez kötődik. Közepesen gyengén kötött komplexről van szó, az MRCI8 nevű PES-en [108] végzett számítások [109] alapján D_0 disszociációs energiája 1775.42 cm⁻¹. Ezalatt 420, efölött további 100 kötött rezgési-forgási állapottal rendelkezik (bizonyos állapotok szimmetriája csak D_0 -nál magasabb energiájú disszociációs csatornán való szétesést enged, melyekben a He atom mellett forgásilag gerjesztett H₂⁺ keletkezik, lásd. [109]).

A 17 ábra a H₂He⁺ molekula két J = 0 rezgési állapotának metszeteit ábrázolja. Látható a rezgési alapállapotot ábrázoló (a) panelen a molekula PES-ének két ekvivalens minimumához tartozó két lineáris szerkezet, míg a (b) panel tanúbizonysága annak, hogy a rezgési gerjesztés során a lineáris szerkezet megszűnik, illetve a He–H₂ nyújtási és H-H-He hajlítási módusok erősen csatolódnak. A H₂He⁺ molekula rezgési-forgási állapotait a (v_R $v_{\theta} v_R$)[J k] kvantumszámokkal jelölhetjük, ahol a három ($v_R v_{\theta} v_R$) rezgési kvantumszám rendre a H-H nyújtás, H-H-He hajlítás és H₂-He nyújtás kvantumszámai. A k érték a

J teljes impulzusmomentumnak (és a H₂ egység forgásához tartozó impulzusmomentumnak) molekulatengelyre vett vetülete (pontosabban annak abszolut értéke, a k pozitív vagy negatív előjelét az e és f címkékkel szokás jelölni, lásd. [110]). A munkám során kiszámolt rezgési-forgási állapotkról a 18 ábra ad összefoglaló képet. A 18 ábrán jól elkülönülnek a $(0 \ 0 \ 0)$ [J 0] címkével ellátott tisztán forgásilag gerjesztett állapotok, melyek egy lineáris pörgettyű forgási energiaszintjeit tükrözik. Ugyanakkor látható az is, hogy a rezgésileg gerjesztett $(0 \ 0 \ 1)$ [0 0] állapot és a forgásilag gerjesztett $(0 \ 0 \ 0)$ [1 1] állapot energiája közel esik egymáshoz, ami nagy rezgési-forgási csatolásra és a merev rotátor modell alkalmatlanságára utal.

 $A H_2He^+$ lézerindukált dinamikája: Két különböző lézerimpulzusra mutatom be a H₂He⁺ szimulált dinamikáját. Az első esetben a impulzus lineárisan polarizált, közepes intenzitású, rezgési átmenettel nem rezonáns, Gauss-alakú: $\lambda = 800$ nm, $I = 2 \cdot 10^{13}$ Wcm⁻², FWHM = 330 fs, ahol λ a központi frekvenciához tartozó hullámhossz, I az intenzitás, FWHM (full-width at half-maximum) pedig az impulzusburkoló intenzitásprofil félértékszélességét jelöli. A lézerindukált dinamika során a különböző fizikai mennyiségek időfüggését a 19 ábra mutatja, amin jól látszik, hogy az impulzust követően az irányítottság kezdeti cos²(ϕ) = 1/3 értéke megváltozik és oszcillálni kezd, nemadiabatikus irányítottság lép fel. A 19 ábrán azt is látni, hogy érdemi szerkezeti változás nem lép fel a dinamika során, tisztán forgási hullámcsomag keletkezett. Ezt támasztja alá az impulzus után kialakult populációeloszlás is, amit a 20 ábra (a) panele ábrázol. Csak (000)[J0] címkéjű állapotok mutatnak szignifikáns betoltöttséget, ezen belül is csak a páros J értékek, ami a J = 0 kezdeti állapotból kétfotonos, a polarizálhatóság által dominált átmenetekre utal.

Egészen más a helyzet, ha valamely rezgési átmenettel közel rezonáns impulzust alkalmazunk: $\lambda = 25 \,\mu\text{m}, I = 10^{12} \,\text{Wcm}^{-2}$, FWHM = 240 fs. Az ezt az esetet bemutató 21 ábrán szembeötlő a lézerindukált nemadiabatikus irányítottság mellett a molekula szerkezetének időfüggő dinamikája, ami a 20 ábra (b) panelén látható számos betöltött rezgési-forgási állapot szuperpozíciójának az eredménye. Ezesetben $\Delta J = 1$ dipól átmeneteket is látunk.

Végül, a 22 ábra teljes dimenziós variációs eredményeket vet össze a merev rotátor közelítéssel számolt eredményekkel. A felső panel esetében, mikor (000)[J0] címkéjű állapotok populálódnak, a két modellel számolt irányítottságok néhány pikoszekundumig jó egyezést mutatnak. Ezután azonban egyre markánsabb eltéréseket tapasztalunk, aminek oka, hogy a közepesen kötött H₂He⁺ molekula centrifugális torzulást szenved a


FIG. 17: A H_2He^+ molekula (a) rezgési alapállapotának, illetve kilencedik rezgési állapotának hullámfüggvény metszetei. A metszetek Jacobi koordináták mentén készültek: R a H_2 nyújtás, r a H_2 tömegközéppont és He közti nyújtás és θ az R és r menti irányok közti szög. A piros kontúrvonalak a rezgési állapotok energiájához tartozó klasszikusan megengedett tartományok határai.

forgási gerjesztés során, ami a forgási állandókat és forgási energiákat megváltoztatja, így az idő múlásával a forgási állapotok relatív fázisában egyre nagyobb eltéréseket tapasztalunk a merev rotátor modellhez képest. A 22 ábra alsó panelén láthatjuk, hogy amikor a lézerimpulzus közel rezonáns rezgési átmenetekkel, a merev rotátor közelítés kvalitatíve rossz a teljes szimulált időintervallumban.



FIG. 18: A H_2He^+ molekula rezgési-forgási állapotainak energiája (a PES minimumától mérve), J teljes impuzusmomentuma. Egyes állapotokra a közelítő kvantumszámok is jelölve vannak. A vörös szaggatott vonal jelöli a D₀ disszociációs energiát.

2. H_2O

A H_2O kötött állapotai: A H₂O molekula egy természetesen sokat vizsgált [111, 112] erősen kötött rendszer, első disszociációs energiája 41100 cm⁻¹ [111]. A vízmolekula merev szerkezetű, néhány kvantumnyi rezgési gerjesztés nem eredményez szignifikáns szerkezeti változást [113]. Hagyományosan a H₂O rezgési-forgási állapotait a $(v_1v_2v_3)[JK_aK_c]$ közelítő kvantumszámokkal címkézzük, ahol a v_1, v_2 és v_3 rendre a szimmetrikus nyújtáshoz, hajlításhoz és asszimmetrikus nyújtáshoz tartozó harmonikus kvantumszámok, míg J, K_a és K_c az asszimetrikus pörgettyű kvantumszámai [91]. A 23 ábra a külső tértől mentes H₂O molekulára számolt rezgési-forgási állapotok energiaszintjeit mutatja be.

A H₂O lézerindukált dinamikája: A H₂He⁺-hoz hasonlóan két különböző impulzusra mutatom be a lézerindukált rezgési-forgási dinamikát, a H₂He⁺-nál is használt ábrázolási módokkal. A 24 ábra mutatja a $\lambda = 800$ nm, $I = 5 \cdot 10^{13}$ Wcm⁻², FWHM = 96 fs paraméterekkel jellemzett impulzussal kapott időfüggő mennyiségeket. Nemadiabatikus irányítottság látható, szerkezeti változás nem. A 25 ábra (a) paneléről olvashatók le az ehhez



FIG. 19: A H₂He⁺ molekula irányítottságának és szerkezeti paramétereinek időfüggése, amikor az alapállapotú molekulát egy $\lambda = 800$ nm, $I = 2 \cdot 10^{13}$ Wcm⁻², FWHM = 330 fs impulzussal gerjesztjük. ϕ jelöli a testcentrált és tércentrált koordináta rendszerek

z-tengelyei közt bezárt szöget, $\epsilon(t)$ az impulzus elektromos terével arányos mennyiség, R a H-H távolság, r a H₂ tömegközéppont és He közti távolság és θ a H-H és H₂-He kötések közti szög.



FIG. 20: A lézerimpulzusokkal való kölcsönhatás után kialakult betöltöttsége a különböző rezgési-forgási állapotoknak. A vízszintes tengelyen a különböző állapotok sorszáma, a függőleges tengelyen a populációk négyzetgyöke látható. (a) A 19 ábrához tartozó impulzus esetén, (b) a 21 ábrához tartozó impulzus esetén.

a szimulációhoz tartozó végső populációk. Az öt leginkább betöltött állapot az (000)[000], (000)[202], (000)[220], (000)[404] és (000)[422], ami kétfotonos, Raman-átmenetekkel meg-valósuló tisztán forgási gerjesztettségre utal.



FIG. 21: Mint a 19 ábra, de az impulzusparaméterek: $\lambda = 25 \ \mu m$, $I = 10^{12} \ W cm^{-2}$, FWHM = 240 fs.

Ha a nyújtási rezgési átmenetekkel közel rezonáns impulzust használunk ($\lambda = 2500$ nm, $I = 5 \cdot 10^{13}$ Wcm⁻², FWHM = 160 fs), akkor a 26 ábrán látható dinamikát kapjuk. Annak ellenére, hogy a 25 ábra (b) panelén látható módon keletkezik számottevő rezgési gerjesztés, érdemi szerkezeti változás mégsem látszik a molekula merev mivoltja miatt. A leginkább betöltött állapotok (000)[000], (000)[202], (000)[220], (100)[331], (100)[515], (001)[505] és (100)[533], amik mind kétfotonos Raman-átmenetekre, mind egyfotons dipól átmenetre utalnak.

Végül a 27 ábra veti össze a teljes dimenziós eredményeket a merev rotátor modellekkel kapott eredményekkel. A felső panel azt bizonyítja, hogy merev molekula lévén, ha nem keletkezik rezgési gerjesztés a fény-anyag kölcsönhatás alatt, akkor a merev rotátor közelítés remekül működik, a két modell szinte azonos eredményt ad. Ugyanakkor, az alsó panelen az látható, hogy rezgési gerjesztés fellépése esetén számottevő a különbség, hiába nem történt érdemi változás a szerkezetben. A különbség a megvalósuló optikai átmenetek különbségeiből és az azokhoz tartozó kiválasztási szabályokból ered. Míg a merev rotátor közelítésben csak kétfotonos Raman átmenetek valósulhatnak meg ezen a paramétertartományon, ad-



FIG. 22: A H₂He⁺ lézerindukált irányítottságának szimulált időfüggése a teljes dimenziós variációs modellel (piros vonal) és merev rotátor modellel (zöld vonal) számolva. A felső panel lézerparaméterei $\lambda = 800$ nm, $I = 5 \cdot 10^{13}$ Wcm⁻², FWHM = 165 fs, az alsó panelé $\lambda = 25 \ \mu m$, $I = 10^{12}$ Wcm⁻², FWHM = 240 fs.



FIG. 23: A H₂O molekula rezgési-forgási állapotainak energiája (a PES minimumától mérve), J teljes impuzusmomentuma. Egyes állapotokra a közelítő kvantumszámok is jelölve vannak

dig a teljes dimenziós számolások elszámolnak a rezgési gerjesztéshez vezető egyfotonos dipól átmenetekkel is. Ez az irányítottságot meghatározó forgási állapoteloszlásban is

különbségekhez vezet. Megjegyzendő, hogy amennyiben a molekula pontcsoportjának nem a totálszimmetrikus irreducibilis ábrázolásához tartozó rezgés kerül gerjesztésre, az ehhez társuló forgási állapot szimmetriája is változik, hiszen az állapotok szimmetriájára vonatkozó kiválasztási szabályok a teljes hullámfüggvényre vonatkoznak, amiben a rezgési és forgási szimmetria együtt szerepel. Például az (100) rezgési gerjesztéshez az [515] forgási állapot társul, míg a (001) rezgéshez az [505].

A H_2He^+ és H_2O molekulákra végzett szimulációk alapján összegzésül megállapítható, hogy a lézerindukált irányítottság szimulálása során a merev rotátor közelítésen szükséges túllépni (a) gyengén kötött molekuláknál a centrifugális torzulás miatt még akkor is, ha a lézerimpulzus nem rezonáns rezgési átmenetekkel, illetve (b) mindig ha felmerülhet rezgési gerjesztés. Utóbbi akkor is igaz ha a rezgési gerjesztés nem vezet szignifikáns szerkezeti változáshoz (merev molekulák).



FIG. 24: A H₂O molekula irányítottságának és szerkezeti paramétereinek időfüggése, amikor az alapállapotú molekulát egy $\lambda = 800$ nm, $I = 5 \cdot 10^{13}$ Wcm⁻², FWHM = 96 fs impulzussal gerjesztjük. ϕ jelöli a testcentrált és tércentrált koordináta rendszerek z-tengelyei közt bezárt szöget, $\epsilon(t)$ az impulzus elektromos terével arányos mennyiség, R a H-H távolság, r a H₂ tömegközéppont és O közti távolság és θ a H-H és H₂-O kötések közti szög.



FIG. 25: A lézerimpulzusokkal való kölcsönhatás után kialakult betöltöttsége a különböző rezgési forgási állapotoknak. A vízszintes tengelyen a különböző állapotok sorszáma, a függőleges tengelyen a populációk négyzetgyöke látható. (a) A 24 ábrához tartozó impulzus esetén, (b) a 26 ábrához tartozó impulzus esetén.



FIG. 26: Mint a 24 ábra, de az impulzusparaméterek: $\lambda=2500$ nm, $I=5\cdot 10^{13}~{\rm W cm^{-2}},$ FWHM = 160 fs.



FIG. 27: A H₂O lézerindukált irányítottságának szimulált időfüggése a teljes dimenziós variációs modellel (piros vonal) és merev rotátor modellel (zöld vonal) számolva. A felső panel lézerparaméterei $\lambda = 800$ nm, $I = 5 \cdot 10^{13}$ Wcm⁻², FWHM = 96 fs, az alsó panelé $\lambda = 2500$ nm, $I = 5 \cdot 10^{13}$ Wcm⁻², FWHM = 160 fs.

IV. MOLEKULÁK LÉZERTEREKBEN: FÉNYÖLTÖZTETETT SPEKTROSZKÓPIA

Ahogy azt a II bevezető fejezetben röviden írtam, ha olyan molekulát lövünk meg lézerimpulzussal, ami eközben egy másik, ún. pumpa impulzussal is kölcsönhat, akkor a mért jel nem a külső tértől mentes molekuláról ad információt, hanem az ún. fényöltöztetett (angolul: light-dressed) rendszerről [65, 66], amiben a pumpa impulzus tölti be az öltöztetőtér szerepét. Ha az impulzusok hosszabbak mint a vizsgált jelenségek, akkor a mérés a fényöltöztetett rendszer statikus optikai válaszát tükrözi, az így mért színkép a fényöltöztetett molekula színképe. A pumpa impulzussal, azaz lézerfénnyel 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 nemcsak annak vizsgálatára alkalmas, hogy miképpen változnak meg a molekuláris tulajdonságok erős lézerfénnyel történő kölcsönhatás esetében, hanem alkalmas hagyományos esetben tiltott átmenetek mérésére is.

Atomok esetén a fényöltöztetett állapotok közti átmeneteknek mind a kísérleti, mind az elméleti vizsgálata kiforrott terület [65]. Molekulák esetén a fényöltöztetett elek-

tronállapotok fogalmát, amit fényöltöztetett potenciálként (angolul: light-dressed potentials) is szokás hívni nagy sikerrel alkalmazta mind elmélet mind kísérlet a fényindukált magmozgások értelmezésére [13, 14, 114–120]. Bizonyos mértékig molekulák fényöltöztetett rezgési-forgási állapotaival is találkozhatunk a szakirodalomban. Például, forgási átmenetek Autler–Townes-féle felhasadását [121] használták molekulaparaméterek meghatározására [122, 123], és rovibronikus átmenetek asszignálására is [124].

Az alábbiakban bemutatom azt az általános elméletet, amit fényöltöztetett molekulák rovibronikus állapotainak és optikai átmeneteinek számítására dolgoztam ki [67, 69], illetve tárgyalom a fényöltöztetett spektroszkópia néhány jellemzőjét és alkalmazását is, mint például a színkép térerősség- és lézerfrekvencia-függése, hagyományosan tiltott átmenetek mérése [67] vagy a fényindukált kónikus kereszteződések [21, 22] (angolul: light-induced conical intersection, LICI) kimutatása [68].

A. Elméleti módszerek

Az fényöltöztetett színképek itt részletezett módszere három részlépésből áll. Először előállítjuk azokat a külső tértől mentes sajátállapotokat, amik relevánsak lehetnek a fényindukált folyamatokban. Második lépésként a külső tértől mentes sajátállapotokat mint bázisfüggvényeket használva meghatározzuk a Floquet-elmélet keretein belül a közepes intenzitású öltöztetőtér által generált fényöltöztetett állapotokat [66, 125, 126]. Harmadik lépésként pedig meghatározzuk a gyenge próba impulzus által indukált, fényöltöztetett állapotok közti átmeneteket.

Hogy a fenti eljárás helytálló legyen, az alábbi feltételezésekkel élünk. (1) Kezdetben a molekula egy külső tértől mentes sajátállapotban van. (2) A közepes intenzitású öltöztetőtér adiabatikusan kapcsol be, azaz az impulzus burkolója sokkal lassabb időskálán változik, mint a molekula rovibronikus átmeneteihez tartozó időskálák. (3) A próba impulzus, amivel a fényöltöztetett molekula színképet rögzítjük gyenge, perturbatíve kezelhető.

1. Fényöltöztetett állapotok számítása - általános eset

Ebben a fejezetben áttekintjük a Floquet elméletet [66, 125, 126], aminek segítségével a közepes intenzitású terek által létrehozott fényöltöztetett állapotokat számítjuk. Vegyük egy időben periodikus térrel kölcsönható molekula Hamilton operátorát:

$$\hat{H}_{\rm d}(t) = \hat{H}_{\rm mol} + \hat{W}_1(t),$$
(19)

$$\hat{H}_{\rm d}(t+T) = \hat{H}_{\rm d}(t),\tag{20}$$

ahol \hat{H}_{mol} a külső tértől mentes molekula Hamilton operátora, $\hat{W}_1(t)$ a kölcsöhatás a molekula és az öltöztetőtér között, $T = 2\pi/\omega_1$ az öltöztetőtér periódusideje. Ekkor az időfüggő Schrödinger egyenlet (TDSE)

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H}_{\rm d}(t)|\psi(t)\rangle$$
(21)

általános megoldásának alakja

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{k} c_k e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_k t} |\Phi_k(t)\rangle, \qquad (22)$$

ahol ε_k az ún. kvázienergia és $|\Phi_k(t)\rangle$ a Floquet állapotok (esetünkben a fényöltöztetett állapotok). A Floquet állapotokra igaz, hogy

$$|\Phi_k(t+T)\rangle = |\Phi_k(t)\rangle,\tag{23}$$

 $\acute{\mathrm{es}}$

$$(\hat{H}_{\rm d}(t) - i\hbar\partial_t)|\Phi_k(t)\rangle = \hat{H}_{\rm F}(t)|\Phi_k(t)\rangle = \varepsilon_k|\Phi_k(t)\rangle.$$
(24)

Ahogy az a (24) egyenlet alapján belátható, ha ε_k kvázienergia, akkor $\varepsilon_k + \hbar m \omega_1$ is kvázienergia, amihez a $e^{im\omega_1 t} |\Phi_k(t)\rangle$ Floquet állapot tartozik, ahol *m* egész szám. A (22) egyenletből látszik, hogy az ilyen energiaeltolással kapott új kvázienergiák nem reprezentálnak új fizikai állapotot, hiszen az $\varepsilon_k + \hbar m \omega_1$ és $e^{im\omega_1 t} |\Phi_k(t)\rangle$ páros ugyanazt a járulékot adja a hullámfüggvényhez mint az ε_k és $|\Phi_k(t)\rangle$ páros.

Mivel a $|\Phi_k(t)\rangle$ állapotok periodikusak időben, Fourier-sorba fejthetőek:

$$|\Phi_k(t)\rangle = \sum_n |\varphi_{kn}\rangle e^{in\omega_1 t}.$$
(25)

A (25) egyenletet a (24) egyenletbe helyettesítve és feltételezve, hogy $\hat{W}_1(t) = -\mathbf{E}_1 \hat{\boldsymbol{\mu}} \cos(\omega_1 t) = -\frac{1}{2} \mathbf{E}_1 \hat{\boldsymbol{\mu}} (e^{i\omega_1 t} + e^{-i\omega_1 t})$, a (24) egyenlet

$$(\hat{H}_{\rm mol} + \hbar n\omega_1) \sum_n |\varphi_{kn}\rangle e^{in\omega_1 t} - \frac{1}{2} \mathbf{E}_1 \hat{\boldsymbol{\mu}} \sum_n |\varphi_{kn}\rangle (e^{i(n+1)\omega_1 t} + e^{i(n-1)\omega_1 t}) = \varepsilon_k \sum_n |\varphi_{kn}\rangle e^{in\omega_1 t}$$
(26)

alakot ölti. Ezután megszorozva a (26) egyenletet az $\frac{1}{T}e^{-im\omega_1 t}$ függvénnyel és integrálva a T periódusidőre kapjuk hogy

$$(\hat{H}_{\rm mol} + \hbar m \omega_1) |\varphi_{km}\rangle - \frac{1}{2} \mathbf{E}_1 \hat{\boldsymbol{\mu}} (|\varphi_{k,m-1}\rangle + |\varphi_{k,m+1}\rangle) = \varepsilon_k |\varphi_{km}\rangle.$$
(27)

A $|\varphi_{km}\rangle$ Fourier-együtthatókat pedig sorbafejthetjük a külső tértől mentes molekula rovibronikus sajátállapotain:

$$|\varphi_{km}\rangle = \sum_{\alpha,v,J} C_{m,\alpha vJ}^{(k)} |\alpha vJ\rangle, \qquad (28)$$

ahol α, v , és J az elektronikus, rezgési és forgási kvantumszámokat jelölik. A (28) sorfejtést használva a (27) egyenlet egy mátrix sajátérték problémára vezethető vissza

$$\sum_{n,\alpha,v,J} (\mathbf{H}_{\mathrm{F}})_{m\alpha'v'J',n\alpha vJ} C_{n,\alpha vJ}^{(k)} = \varepsilon_k C_{m,\alpha'v'J'}^{(k)},$$
(29)

ahol

$$(\mathbf{H}_{\mathrm{F}})_{m\alpha'v'J',n\alpha vJ} = \left(\langle \alpha'v'J'|\hat{H}_{\mathrm{mol}}|\alpha vJ\rangle + \hbar m\omega_1 \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{vv'} \delta_{JJ'}\right) \delta_{nm} - \frac{1}{2} \langle \alpha'v'J'|\mathbf{E}_1 \hat{\boldsymbol{\mu}}|\alpha vJ\rangle \left(\delta_{n,m-1} + \delta_{n,m+1}\right).$$
(30)

A \mathbf{H}_{F} mátrix kiírva

$$\mathbf{H}_{\mathrm{F}} = \begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & \mathbf{H}_{\mathrm{A}} + \hbar\omega_{1}\mathbf{I} & \boldsymbol{\lambda} & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{A}} & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{X}} & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \boldsymbol{\lambda}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{X}} + \hbar\omega_{1}\mathbf{I} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{A}} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}} & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{A}}^{\dagger} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{A}}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{A}} & \boldsymbol{\lambda} & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{A}} & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{X}} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{X}}^{\dagger} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}}^{\dagger} & \boldsymbol{\lambda}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{X}} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{A}} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{A}}^{\dagger} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}}^{\dagger} & \boldsymbol{\lambda}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{X}} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{A}} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{A}}^{\dagger} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{A}} - \hbar\omega_{1}\mathbf{I} & \boldsymbol{\lambda} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{A}} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{A}} - \hbar\omega_{1}\mathbf{I} & \boldsymbol{\lambda} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{g}_{\mathrm{A}\mathrm{B}\mathrm{g}\mathrm{g}\mathrm{e}\mathrm{e}\mathrm{a}\mathrm{X} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{X}} - \hbar\omega_{1}\mathbf{I} & \mathbf{\lambda} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{g}\mathrm{d}\mathrm{g}\mathrm{g}\mathrm{g}\mathrm{e}\mathrm{e}\mathrm{a}\mathrm{X} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}}^{\dagger} & \mathbf{\lambda}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{X}} - \hbar\omega_{1}\mathbf{I} & \mathbf{\lambda} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{g}\mathrm{d}\mathrm{g}\mathrm{g}\mathrm{g}\mathrm{e}\mathrm{e}\mathrm{a}\mathrm{X} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}}^{\dagger} & \mathbf{\lambda}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{X}} - \hbar\omega_{1}\mathbf{I} & \cdots \\ \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{g}\mathrm{d}\mathrm{g}\mathrm{g}\mathrm{g}\mathrm{e}\mathrm{e}\mathrm{a}\mathrm{X} & \mathbf{g}_{\mathrm{X}\mathrm{X}}^{\dagger} & \mathbf{\lambda}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{X}} - \hbar\omega_{1}\mathbf{I} & \cdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{g}\mathrm{d}\mathrm{g}\mathrm{g}\mathrm{g}\mathrm{e}\mathrm{e}\mathrm{a}\mathrm{X} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \right\}$$

alakú, ahol minden sor/oszlop az α elektronikus kvantumszám(ok) és (30)-ban szereplő nFourier indexek egy különböző kombinációjához tartozik (az egyszerűség kedvéért két elektronállapotot feltételeztünk X és A jelöléssel, ahol X tartozik az elektronalapállapothoz), és minden egyes mátrixelem a (31) egyenletben a rezgési-forgási állapottéren ható egy operátor mátrixreprezentációja.

$$(\mathbf{H}_{\mathbf{A}})_{v'J',vJ} = \langle \mathbf{A}v'J' | \hat{H}_{\mathrm{mol}} | \mathbf{A}vJ \rangle, \qquad (32)$$

$$(\mathbf{H}_{\mathbf{X}})_{v'J',vJ} = \langle \mathbf{X}v'J' | \hat{H}_{\mathrm{mol}} | \mathbf{X}vJ \rangle, \qquad (33)$$

$$(\boldsymbol{\lambda})_{v'J',vJ} = \langle \mathbf{A}v'J' | \hat{H}_{\mathrm{mol}} | \mathbf{X}vJ \rangle, \qquad (34)$$

 $\acute{\mathrm{es}}$

$$(\mathbf{g}_{\alpha\beta})_{v'J',vJ} = -\frac{1}{2} \langle \alpha v'J' | \mathbf{E}_1 \hat{\boldsymbol{\mu}} | \beta vJ \rangle, \qquad (35)$$

és I az egységmátrix. \mathbf{H}_{A} és \mathbf{H}_{X} tekinthető az A és X adiabatikus elektronállapotokban generált rezgési-forgási Hamilton operátoroknak, míg $\boldsymbol{\lambda}$ felel a természetes nemadiabatikus csatolásért az X és A elektronállapotok között. Az öltöztetőtér által indukált csatolást a $\mathbf{g}_{\alpha\beta}$ tag tartalmazza.

Miután a (31) mátrix diagonalizálásával megoldottuk a (29) egyenletet, a (25) és (28) egyenletek alapján végül felírhatjuk a fényöltöztettt állapotokat mint

$$|\Phi_k\rangle = \sum_{n,\alpha,v,J} C_{n,\alpha vJ}^{(k)} |\alpha vJ\rangle |n\rangle, \qquad (36)$$

ahol használtuk az ún. "Floquet-állapot nómenklatúrát" (angolul: Floquet-state nomenclature) [125], amiben $\langle t|n\rangle = e^{in\omega_1 t}$ és $\omega_1 = 2\pi/T$, ahol $|\Phi_k(t+T)\rangle = |\Phi_k(t)\rangle$.

2. Fényöltöztetett állapotok számítása - egyszerűsítések

A gyakorlati alkalmazások során a (31) egyenlet gyakran egyszerűsíthető: (1) Ha a molekulának nincsen állandó dipólus momentuma, $\mathbf{g}_{XX} = \mathbf{g}_{AA} = \mathbf{0}$. (2) Ha a természetes nemadiabatikus hatások elhanyagolhatóak, $\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{0}$. (3) Ha $\hbar\omega_1$ közel rezonáns az X és A elektronállapotok közti átmenettel, akkor a nemrezonáns fény-anyag kölcsönhatási tagok elhanyagolhatóak bizonyos fényintenzitás alatt. Ezekkel az egyszerűsítésekkel élve csak azok a $\mathbf{g}_{\alpha\beta}$ mátrixok nem tűnnek el, amik a ($\mathbf{H}_X + n\hbar\omega_1\mathbf{I}$) típusú tagokat a ($\mathbf{H}_A + (n-1)\hbar\omega_1\mathbf{I}$)

típusú tagokkal csatolják. Az egyszerűsítések következménye, hogy a \mathbf{H}_{F} mátrix blokkdiagonális alakú lesz, amiben a különböző 2×2 blokkok csak az $n\hbar\omega_1 \mathbf{I}$ és $(n-1)\hbar\omega_1 \mathbf{I}$ tagokban lévő n számban különböznek. Az n Fourier-indexszel jelölt blokk alakja

$$\mathbf{H}_{\mathrm{F}}^{2\times2}(n) = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{\mathrm{X}} + n\hbar\omega_{1} & \mathbf{g}_{\mathrm{XA}} \\ \mathbf{g}_{\mathrm{XA}}^{\dagger} & \mathbf{H}_{\mathrm{A}} + (n-1)\hbar\omega_{1}\mathbf{I} \end{bmatrix}.$$
(37)

Az általános (29) egyenlet megoldása helyett tehát elegendő a $\mathbf{H}_{\mathrm{F}}^{2\times 2}(n)$ sajátérték problémáját megoldani hogy megkapjuk a fényöltöztetett állapotokat és a hozzájuk tartozó kvázienergiákat. Ennek megfelelően a fenti egyszerűsítések révén a fényöltöztetett állapotok alakja

$$|\Phi_k(n)\rangle = \sum_{v,J} C_{\mathbf{X}vJ}^{(k)} |\mathbf{X}vJ\rangle |n\rangle + \sum_{v,J} C_{\mathbf{A}vJ}^{(k)} |\mathbf{A}vJ\rangle |n-1\rangle,$$
(38)

ahol X és A a két elektronállapotot reprezentálja.

3. A fényöltöztetett állapotok időbeli változása

A (30) egyenletben szereplő, a Floquet Hamilton operátort reprezentáló $\mathbf{H}_{\rm F}$ mátrix és a Floquet állapotok sorfejtésében szereplő $C_{n,\alpha vJ}^{(k)}$ együtthatók nem függnek az időtől. Ebben a reprezentációban a (22) és (24) egyenletek alapján a fényöltöztetett rendszer időfüggése [66]

$$\Psi(t) = \sum_{k} c_k e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\mathrm{F}} t} \Phi_k = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\mathrm{F}} t} \sum_{k} c_k \Phi_k = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{\mathrm{F}} t} \Psi(t=0),$$
(39)

alakú, ami formálisan ekvivalens egy időfüggetlen Hamilton operátorral jellemzett rendszer időfüggésével.

Azokban az esetekben, amikor az öltöztetőtér amplitúdója időben lassan változik, a $\mathbf{H}_{\rm F}$ mátrix fény-anyag kölcsönhatást leíró mátrixelemei is lassan változnak az időben. Azokra az öltöztető terekre, amik a külső tértől mentes molekula karakteriszikus időskálájánál jóval lassabban, azaz adiabatikusan kapcsolódnak be, a (39) egyenlet alapján a $\Psi(t)$ állapotok időfüggése az adiabatikus tétel [92] segítségével írható le. Abban az esetben tehát, amikor az öltöztetőtér intenzitásával a nullához tartunk ($\mathbf{g}_{\rm XA} \rightarrow 0$), akkor a külső tértől mentes sajátállapotok $\mathbf{H}_{\rm F}$ -nak is sajátállapotai lesznek, továbbá az öltöztetőtér adiabatikus bekapcsolása egy kezdeti külső tértől mentes sajátállapotot egyetlen fényöltöztetett állapotba kon-

vertál. Ez azt jelenti, hogy a külső tértől mentes állapotok és a fényöltöztetett állapotok között van egy kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés. Ugyanakkor fontos megemlíteni, hogy ez a kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés csak akkor lehetséges ha ω_1 nincs tökéletes rezonanciában egy megengedett átmenettel, ilyenkor ugyanis a külső tértől mentes sajátállapotok nem feltétlenül sajátállapotai $\mathbf{H}_{\rm F}$ -nak, hanem $\mathbf{H}_{\rm F}$ sajátállapotainak lineáris kombinációi már infinitezimálisan kis térerősség esetén is. További információk az fényöltöztetett állapotok időbeli fejlődéséről, a Floquet formalizmusról és annak alkalmazhatóságáról megtalálhatóak például a [127–130] referenciákban.

4. Fényöltöztetett állapotok közti átmenetek - általános eset

Amint a fényöltöztetett állapotok rendelkezésre állnak, kiszámítható az azok közti, egy gyenge próba impulzussal indukált átmenetek valószínűsége. Az elméleti molekulaspektroszkópia jól bevált eljárását követve [91], elsőrendű időfüggő perturbációszámítást (angolul: time-dependent perturbation theory (TDPT)) használunk a vonatkozó összefüggések levezetésére.

Abból indulunk ki, hogy a molekulánk két, ω_1 és ω_2 körfrekvenciával jellemezhető periodikus elektromos térrel hat kölcsön. A teljes Hamilton operátor ekkor

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_{\rm mol} + \hat{W}_1(t) + \hat{W}_2(t), \tag{40}$$

ahol $\hat{W}_1(t)$ és $\hat{W}_2(t)$ tartalmazza a molekula kölcsönhatását a két térrel. Ezek a dipól közelítésben [65]

$$\hat{W}_{1}(t) = -\mathbf{E}_{1}\hat{\boldsymbol{\mu}}\cos(\omega_{1}t + \phi)
\hat{W}_{2}(t) = -\mathbf{E}_{2}\hat{\boldsymbol{\mu}}\cos(\omega_{2}t).$$
(41)

 $\hat{W}_1(t)$ generálja a fényöltöztetett állapotokat, míg $\hat{W}_2(t)$ adja a kölcsönhatást a gyenge próba impulzussal, ami a fényöltöztetett állapotok közti átmeneteket hivatott mérni. A $\hat{W}_1(t)$ kölcsönhatás által létrehozott fényöltöztetett állapotokat a IVA1 fejezetben ismertetett Floquet módszerrel írjuk le. A fényöltöztetett állapotok, vagy azok szuperpozíciója között megvalósuló, $\hat{W}_2(t)$ által indukált átmeneteket első rendű időfüggő perturbációszámítással számoljuk. A használandó egyenletek levezetéséhez az öltöztetőteret és próba impulzust egyaránt tartalmazó időfüggő Schrödinger egyenletből (TDSE) indulunk ki:

$$i\hbar\partial_t |\Psi(t)\rangle = (\hat{H}_{\rm mol} + \hat{W}_1(t) + \hat{W}_2(t))|\Psi(t)\rangle = (\hat{H}_{\rm d}(t) + \hat{W}_2(t))|\Psi(t)\rangle.$$
(42)

A (42) egyenletet a kölcsönhatási képbe transzformáljuk a következő módon

$$|\Psi_{\rm I}(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t \hat{H}_{\rm d}(t')dt'} |\Psi(t)\rangle,\tag{43}$$

ami ahhoz vezet, hogy

$$i\hbar\partial_t |\Psi_{\rm I}(t)\rangle = \hat{W}_{2\rm I}(t)|\Psi_{\rm I}(t)\rangle,$$
(44)

ahol $\hat{W}_{2I}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_d(t') dt'} \hat{W}_2(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_d(t') dt'}$. A szokásos TDPT eljárást követve integráljuk a (44) egyenletet t_0 -zól t-ig, majd szukcesszív approximációval fejezzük ki $|\Psi_I(t)\rangle$ -t:

$$|\Psi_{\rm I}(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\Psi_{\rm I}(t_0)\rangle,\tag{45}$$

ahol

$$\hat{U}(t,t_0) = \hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{W}_{2\mathrm{I}}(t') dt' + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t \hat{W}_{2\mathrm{I}}(t') \int_{t_0}^{t'} \hat{W}_{2\mathrm{I}}(t'') dt'' dt' + \cdots$$
(46)

A (46) egyenletben szereplő propagátor első két tagját véve

$$|\Psi_{\mathrm{I}}(t)\rangle = |\Psi_{\mathrm{I}}(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \hat{W}_{2\mathrm{I}}(t')dt' |\Psi_{\mathrm{I}}(t_0)\rangle.$$
(47)

Egy $|\Psi_{\rm I}^{\rm (F)}\rangle$ végső állapotba való átmenet amplitúdója tidőpontban

$$\langle \Psi_{\rm I}^{\rm (F)} | \Psi_{\rm I}(t) \rangle = \langle \Psi_{\rm I}^{\rm (F)} | \Psi_{\rm I}(t_0) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \langle \Psi_{\rm I}^{\rm (F)} | \hat{W}_{2\rm I}(t') | \Psi_{\rm I}(t_0) \rangle dt'.$$
(48)

A $|\Phi_k(t_0)\rangle$ Floquet állapotokon sorbafejtve $|\Psi_{\rm I}^{\rm (F)}\rangle$ -t és $|\Psi_{\rm I}(t_0)\rangle$ -t, azaz a

$$|\Psi_{\rm I}^{\rm (F)}\rangle = \sum_{l} a_l e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_l t_0} |\Phi_l(t_0)\rangle \tag{49}$$

 $\acute{\mathrm{es}}$

$$|\Psi_{\rm I}(t_0)\rangle = \sum_k b_k e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_k t_0} |\Phi_k(t_0)\rangle,\tag{50}$$

helyettesítéssel a (48) egyenlet alakja

$$\langle \Psi_{I}^{(F)} | \Psi_{I}(t) \rangle =$$

$$\sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l})t_{0}} \langle \Phi_{l}(t_{0}) | \Phi_{k}(t_{0}) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} \int_{t_{0}}^{t} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l})t_{0}} \langle \Phi_{l}(t_{0}) | \Phi_{k}(t_{0}) \rangle dt' =$$

$$\sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l})t_{0}} \langle \Phi_{l}(t_{0}) | \Phi_{k}(t_{0}) \rangle +$$

$$\frac{1}{i\hbar} \sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} \int_{t_{0}}^{t} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l})t_{0}} \langle \Phi_{l}(t_{0}) | e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_{0}}^{t'} \hat{H}_{d}(t'')dt''} \hat{W}_{2}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_{0}}^{t'} \hat{H}_{d}(t'')dt''} | \Phi_{k}(t_{0}) \rangle dt'.$$

$$(51)$$

Mivel $e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_k t} |\Phi_k(t)\rangle$ a (21) egyenlet megoldása, a $\hat{H}_d(t)$ által generált t_0 és t' közötti időfejlődést leíró $\hat{U}_d(t', t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t'}\hat{H}_d(t'')dt''}$ operátor hatását ki lehet értékelni mint

$$\hat{U}_{\mathrm{d}}(t',t_0)(e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_k t_0}|\Phi_k(t_0)\rangle) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_k t'}|\Phi_k(t')\rangle.$$
(52)

Ezt az összefüggést használva azt kapjuk, hogy

$$\langle \Psi_{\mathrm{I}}^{(\mathrm{F})} | \Psi_{\mathrm{I}}(t) \rangle =$$

$$\sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l})t_{0}} \langle \Phi_{l}(t_{0}) | \Phi_{k}(t_{0}) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} \int_{t_{0}}^{t} \langle \Phi_{l}(t') | \hat{W}_{2}(t') | \Phi_{k}(t') \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l})t'} dt'.$$

$$(53)$$

Végül $\hat{W}_2(t)$ -nek a (41) egyenletben szereplő konkrét alakját véve, illetve az integrálban szereplő periodikus $|\Phi_k(t)\rangle$ függvényt a Fourier-sorával helyettesítve (lásd (25) egyenlet) adódik, hogy

$$\langle \Psi_{\mathrm{I}}^{(\mathrm{F})} | \Psi_{\mathrm{I}}(t) \rangle = \sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} e^{-\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l}) t_{0}} \langle \Phi_{l}(t_{0}) | \Phi_{k}(t_{0}) \rangle - \frac{1}{2i\hbar} \sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} \sum_{n,m} \int_{t_{0}}^{t} \langle \varphi_{ln} | \mathbf{E}_{2} \hat{\boldsymbol{\mu}} | \varphi_{km} \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} (\hbar \omega_{1}(n-m) + \varepsilon_{k} - \varepsilon_{l} \pm \hbar \omega_{2}) t'} dt'.$$
(54)

5. Fényöltöztetett állapotok közti átmenetek - egyszerűsítések

Olyan esetekben, amikor elhanyagolható a molekulának az elektronállapotai közötti nemadiabatikus csatolás, illetve a molekula nem rendelkezik állandó dipóllal (lásd a lentebb vizsgált Na₂ molekulát), a Floquet módszerrel meghatározott fényöltöztetett állapotokra a (25) egyenlet alakja

$$|\Phi_k(t)\rangle = \sum_n (|\alpha_{kn}\rangle + |\beta_{k(n-1)}\rangle e^{-i\omega_1 t})e^{in\omega_1 t},$$
(55)

ahol $|\alpha_{kn}\rangle$ és $|\beta_{k(n-1)}\rangle$ jelöli az *n*-edik és n-1-edig Fourier együtthatóhoz tartozó rovibronikus állapotfüggvényt (ami a külső tértől mentes sajátállapotokon sorbafejtendő, lásd. (28) egyenlet). Ha a nemrezonáns tagokat elhanyagoljuk, a Floquet mátrix blokk diagonális lesz (lásd (37) egyenlet), továbbá $|\alpha_{kn}\rangle$ és $|\beta_{k(n-1)}\rangle$ minden *n*-re egyforma. Így az (55) egyenlet egyszerűsödik a következő alakra:

$$|\Phi_k(t)\rangle = (|\alpha_k\rangle + |\beta_k\rangle e^{-i\omega_1 t})e^{in\omega_1 t}.$$
(56)

Az 56) egyenletben a $|\Phi_k(t)\rangle$ Floquet állapotot az *n*-edik 2×2 Floquet Hamilton operátor blokkból nyerjük, a $|\Phi_k(t)\rangle$ állapot kvázienergiája $\varepsilon_k + \hbar n \omega_1$. Ahogy az a (24) egyenlet alatt már szerepelt, ha a kvázienergiát $-\hbar n \omega_1$ értékkel eltoljuk és ugyanakkor a Floquet állapotot $e^{-in\omega_1 t}$ fázissal megszorozzuk, akkor ekvivalens fizikai állapothoz jutunk. Emiatt (56) átírható mint

$$|\Phi_k(t)\rangle = |\alpha_k\rangle + |\beta_k\rangle e^{-i\omega_1 t},\tag{57}$$

amihez a ε_k kvázienergia tartozik. A (25) egyenlet helyett az (57) egyenletet használva egy egyszerűbb (54) egyenlethez jutunk:

$$\langle \Psi_{\mathbf{I}}^{(\mathbf{F})} | \Psi_{\mathbf{I}}(t) \rangle = \sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} e^{-\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l}) t_{0}} \langle \Phi_{l}(t_{0}) | \Phi_{k}(t_{0}) \rangle -$$

$$\frac{1}{2i\hbar} \sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} \int_{t_{0}}^{t} \langle \beta_{l} | \mathbf{E}_{2} \hat{\boldsymbol{\mu}} | \alpha_{k} \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l} - \hbar\omega_{1} \pm \hbar\omega_{2}) t'} dt' -$$

$$\frac{1}{2i\hbar} \sum_{l,k} a_{l}^{*} b_{k} \int_{t_{0}}^{t} \langle \alpha_{l} | \mathbf{E}_{2} \hat{\boldsymbol{\mu}} | \beta_{k} \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{k} - \varepsilon_{l} + \hbar\omega_{1} \pm \hbar\omega_{2}) t'} dt',$$

$$(58)$$

ahol kihasználtuk, hogy egy állandó dipól nélküli molekula esetén $\langle \alpha_l | \mathbf{E}_2 \hat{\boldsymbol{\mu}} | \alpha_k \rangle = \langle \beta_l | \mathbf{E}_2 \hat{\boldsymbol{\mu}} | \beta_k \rangle =$ 0. Az időfüggő perturbációszámítás (TDPT) standard eljárását követve, és feltételezve, hogy a kezdeti és végső állapotok az (58) egyenletben a k-adik és *l*-edik fényöltöztetett állapot, a $T_{l\leftarrow k}$ átmeneti amplitúdóra az adódik, hogy

$$T_{l \leftarrow k} \propto \sum_{v,J} \sum_{v',J'} C_{Av'J'}^{(l)*} C_{XvJ}^{(k)} \langle Av'J' | \mathbf{E}_2 \hat{\boldsymbol{\mu}} | XvJ \rangle \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_l - \hbar\omega_1 \pm \hbar\omega_2) + \sum_{v,J} \sum_{v',J'} C_{Xv'J'}^{(l)*} C_{AvJ}^{(k)} \langle Xv'J' | \mathbf{E}_2 \hat{\boldsymbol{\mu}} | AvJ \rangle \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_l + \hbar\omega_1 \pm \hbar\omega_2).$$
(59)

Az (59) egyenletben lévő Dirac-delta függvények argumentumai alapján az első tagot úgy lehet értelmezni, mint az ε_k és $\varepsilon_l + \hbar \omega_1$ kvázienergiájú fényöltöztetett állapotok közti átmenetet, azaz a (38) egyenlet jelölését használva a $|\Phi_k(n)\rangle$ és $|\Phi_l(n')\rangle$, n = n' - 1 közti átmenetet. Hasonló módon, a (59) egyenlet második tagját úgy lehet értelmezni, mint a $|\Phi_k(n)\rangle$ és $|\Phi_l(n')\rangle$, n = n' + 1 közti átmenetet.

B. Számítási részletek

A IV A fejezetben ismertetett elmélet gyakorlatban való bemutatásához az Na₂ molekulát választottuk. Az implementálás során az $X^{1}\Sigma_{g}^{+}$ elektron alapállapotot és $A^{1}\Sigma_{u}^{+}$ elektrongerjesztett állapotokat vettük figyelembe (a potenciális energia görbék (PEC) [131]-ből, átmeneti dipól görbe [132]-ből), a két elektronállapoton a külső tértől mentes rezgési-forgási sajátállapotokat numerikus pontossággal számítottuk, majd ezeket használva bázisfüggvényként építettük fel és diagonalizáltuk a (37) egyenletben szereplő Floquet Hamilton operátort. A diagonalizációval kapott sajátvektorok és sajátértékek a fényöltöztetett állapotok és kvázienergiák. A számítások további részletei elérhetőek a [67] cikkben.

C. Eredmények és diszkusszió

1. A fényöltöztetett színképek értelmezése

Mielőtt a fényöltöztetett színképek részleteiben elmerülnénk, érdemes átgondolni, hogy kvalitatíve mire számíthatunk. Természetesen a színkép nagyban függ a vizsgált molekulától és az öltöztetőtér paramétereitől. Az itt vizsgált Na₂ molekula forgási, rezgési és elektronikus átmenetei 1, 100, és 15000 cm⁻¹ hullámszámmal jellemezhetők. Az Na₂ molekula $\lambda = 662$ nm-es fénnyel öltöztetett potenciális energia görbéit (PEC) a 28 ábra mutatja.

Az (59) egyenlet alapján rajzolt nyilak jelölik a próba impulzus által kiváltott lehetséges abszorbciós és stimulált emissziós folyamatokat. Az abszorbciót az (59) egyenlet első tagja írja le, amelyhez a kezdeti fényöltöztetett állapot az X elektron alapállapotot tartalmazó komponenseivel járul hozzá, míg a végállapot az A gerjesztett elektronállapotot tartalmazó komponenseivel. Másrészről, a stimulált emissziót az (59) egyenlet második tagja adja, amihez a kezdeti állapot járul az A gerjesztett elektronállapotot tartalmazó komponenseivel. Másrészről, a stimulált emissziót az (59) egyenlet második tagja adja, amihez a kezdeti állapot járul az A gerjesztett elektronállapotot tartalmazó komponenseivel.



FIG. 28: Az Na₂ molekula $\lambda = 662$ nm-es hullámhosszú fénnyel kapott fényöltöztetett diabatikus potenciális energia görbéi (PEC). Az energiaskála a Floquet elméletből származó kvázienergiát jelöli [125]. Az ábrázolt rezgési valószínűségi sűrűségfüggvények a következő állapotokhoz tartoznak: |X 0 0>|n> (folyotonos fekete vonal a $V_X(R) + n\hbar\omega_1$ PEC-en), |X 3 0>|n - 1> (zöld szaggatott vonal a $V_X(R) + (n - 1)\hbar\omega_1$ PEC-en), |X 11 0>|n - 1> (barna szaggatott vonal a $V_X(R) + (n - 1)\hbar\omega_1$ PEC-en), |A 1 1>|n - 1> (fekete pöttyözött vonal a $V_A(R) + (n - 1)\hbar\omega_1$ PEC-en) és |A 9 1>|n> (piros szaggatott vonal a $V_A(R) + n\hbar\omega_1$ PEC-en). A felfelé és lefelé mutató nyilak az abszorbciót és stimulált emissziót jelölik. Az $|E_1| \rightarrow$ 0 határesetben az |X 0 0> állapothoz tartó fényöltöztetett állapotban a két legnagyobb járulékot adó direkt szorzat függvény a |X 0 0>|n> és |A 1 1>|n - 1>.

2. A fényöltöztetett színkép függése az öltöztetőtér intenzitásától

A 29 ábrán látható a 662 nm-es fénnyel öltöztetett Na_2 színképe 0 K-en, különböző fényintenzitások esetére. Látható, hogy az öltöztetőtér intenzitásának növelésével mind az abszorbciós mind az emissziós színkép burkolói növekednek, és a vártaknak megfelelően

az emissziós színkép eltűnik ha az öltöztetőtér intenzitásával a nullához tartunk. Megjegyzendő, hogy a színképek alakja változik ha az öltöztetőtér hullámhosszát változtatjuk, így elképzelhető, hogy más hullámhosszaknál az abszorbciós színkép burkolójának magassága csökken, vagy akár fluktuál az öltöztetőtér intenzitásának függvényében.

Az egyes átmenetek részletesebb vizsgálatából kiderül, hogy a fénnyel való öltöztetés a meglévő átmenetek felhasadásához, illetve új átmenetek megjelenéséhez is vezet, ahogy az a 30 ábrán látható. A fényöltöztetett állapotok közti átmenetek fizikai hátterét megérthetjük a külső tértől mentes állapotok közti kiválasztási szabályokból és azt kihasználva, hogy az öltöztetett állapotok lényegében a térmentes állapotok lineáris kombinációjával állnak elő.

Például a 30 ábra felső panelén olyan három átmenetet láthatunk, amikben a kezdeti állapot (a térmentes alapállapottal korreláló fényöltöztetett állapot) döntően a $|X \ 0 \ 0\rangle$ és kisebb mértékben az $|X \ 0 \ 2\rangle$ és $|A \ 1 \ 1\rangle$ állapotokból áll, a végállapot pedig döntően az $|A \ 7 \ 1\rangle$, $|A \ 7 \ 3\rangle$ és $|A \ 7 \ 5\rangle$ állapotokból és részben $|X \ v \ J\rangle$ (J páros) típusú állapotokból áll. Ezeket az átmeneteket lehet úgy értelmezni, mint amik az öltöztetőtértől mentes $|X \ 0 \ 0\rangle \rightarrow |A \ 7 \ 1\rangle$ átmenetből származnak, ami az öltöztetőtér hatására, a térmentes állapotok keveredése miatt felhasad. Ez a fajta felhasadása a csúcsoknak hasonlít az ismert *Autler– Townes*-féle felhasadáshoz [121], ami a spektroszkópiának hasznos eszköze, lásd. [122–124]. A 30 ábra felső panelén nem csupán a teljes intenzitást megőrző felhasadást láthatunk, hanem a csúcsok együttes összintenzitásának novekedését is az öltöztetőtér intenzitásának növekedésével. A molekulaspektroszkópiában a csúcsok olyan intenzitásváltozását, ami valamilyen nulladrendű Hamilton operátor sajátállapotainak csatolásával és keveredésével jön létre, intenzitásátvételnek (angolul: intensity borrowing) hívják [91, 133–135].

A 30 ábra alsó panele olyan csúcsok alakulását ábrázolja, amik nem egy meglévő csúcsból származnak, hanem újként jelennek meg. Ezekben az átmenetekben a kezdeti állapot (a térmentes alapállapottal korreláló fényöltöztetett állapot) döntően a $|X \ 0 \ 0\rangle$ és kisebb mértékben az $|X \ 0 \ 2\rangle$ és $|A \ 1 \ 1\rangle$ állapotokból áll, a végállapot pedig döntően az $|X \ 4 \ 0\rangle$, $|X \ 4 \ 2\rangle$ és $|X \ 4 \ 4\rangle$ állapotokból. Ezek az átmenetek tiltottak ha nincsen öltöztetőtér, de megjelennek, amikor az öltöztetőtérrel való csatolás összekeveri a $|X \ 4 \ J\rangle$ állapotokat (J páros) a $|A \ v \ 1\rangle$ -típusú állapotokkal, amikkel már nem nulla a $|X \ 0 \ 0\rangle$ állapottal számolt átmeneti valószínűség. Az ilyen jellegű, állapotkeveredés útján létrejövő csúcsok megjelenését megintcsak intenzitásátvételként értelmezzük.

Ami a 29 ábra alsó panelén látható stimulált emissziós színkép átmeneteit illeti, azok a

kezdeti állapotból olyan fényöltöztetett állapotokba történnek, melyek döntően a rezgésileg magasan gerjesztett $|X v 0\rangle$ - és $|X v 2\rangle$ -típusú állapotokból és kisebb mértékben $|A v' J\rangle$ -típusú állapotokból (J páratlan) állnak.



FIG. 29: A 662 nm-es fénnyel öltöztetett Na₂ molekula abszorbciós (fenti panel) és stimulált emissziós (alsó panel) színképe különböző fényintenzitások esetén, 0 K-en. Az átmenetek az (59) egyenlet alapján lettek számítva, és arra a fényöltöztetett állapotra vonatkoznak, ami az $|E_1| \rightarrow 0$ határesetben az $|X \ 0 \ 0\rangle$ állapothoz tart. A burkológörbék úgy születtek, hogy az átmeneteket egy 50 cm⁻¹ standard deviációjú Gauss függvénnyel konvoluáltuk.



FIG. 30: A 662 nm-es fénnyel öltöztetett Na₂ molekula két abszorbciós átmenetének függése az öltöztetőtér intenzitásától, T = 0 K-en. A felső panel átmenetei a külső tértől mentes Na₂ |X 0 0 $\rangle \rightarrow$ |A 7 1 \rangle átmenetéből eredeztethető, míg az alsó panel átmeneteinek nincsen térmentes megfelelője.

Külső tértől mentes tulajdonságok meghatározása extrapolációval - Bár a fényöltöztetett spektroszkópia szolgáltathat hagyományos módszerekkel tiltott átmeneteket, az öltöztetett állapotok közti átmeneti frekvenciák általában különböznek a külső tértől mentes esetben mért átmeneti frekvenciáktól. Ha a külső tértől mentes rendszer átmeneti frekvenciáit szeretnénk meghatározni, akkor eljárhatunk úgy, hogy a fényöltöztetett színképet felvesszük több öltöztetőtér intenzitásnál, és az adatokat extrapoláljuk a nulla intenzitású öltöztetőtérre. Ez az eljárás persze akkor hasznos igazán, ha a vizsgált átmenet tiltott átmenet a külső tértől mentes esetben.

Páldaként tekintsük a 13770 cm^{-1} körnvékén lévő stimulált emissziós cúcsot (lásd. 31 ábra). Ennek az átmenetnek a kezdeti állapotát döntően az $|X 0 0\rangle$ alapállapot, és kisebb mértékben a X 0 2 és A 1 1 állapotok alkotják, végső állapota pedig döntően |X 9 2), kisebb járulékkal az |X 9 0) és |A 13 1) állapotokból. Az öltöztetőtér intenzitásával nullához tartva, a kezdeti és végállapot az $|X 0 0\rangle$ és $|X 9 2\rangle$ állapotokhoz tart. Eközött a két külső tértől mentes állapot között az átmenet tiltott (nulla az átmeneti dipol), de az átmeneti frekvenciájuk mégis mérhető ha a fényöltöztetett állapotok átmeneti frekvenciáját extrapoláljuk az öltöztetőtér nulla intenzitására. Ahogy az várható, és ahogy az a 31 ábrán látható, a lineáris extrapoláció jól használható kis öltöztetőtér intenzitások használata esetén. Magasabb intenzitások esetén a fényöltöztetett állapotok átmeneti frekvenciája és az öltöztetőtér intenzitása között a kapcsolat már nem lineáris. A 31 ábráról leolvasható, hogy az extrapolált átmeneti hullámszám értéke 13769,7 cm⁻¹. Tekintve, hogy a $|X 0 0\rangle$ és $|X 9 2\rangle$ állapotok az n és n-1 Fourier blokkokhoz tartoznak (lásd 28 ábra), az átmeneti hullámszám $|X 0 0\rangle$ és $|X 9 2\rangle$ között 1336,0 cm⁻¹ = (15105, 7 - 13769, 7) cm⁻¹ módon számolható, ahol 15105,7 cm $^{-1}$ az öltöztetőtér fotonenergiája. Az átmeneti hullámszámot a külső tértől mentes sajátenergiák különbségeként számolva 1336, 1 cm⁻¹ = (1415, 4-79.3) cm^{-1} , ahol 1415, 4 és 79, 3 cm^{-1} a $|X 9 2\rangle$ és $|X 0 0\rangle$ állapotok számított energiája. Az extrapolációs technika tehát jól működik.



FIG. 31: A 13770 cm⁻¹ környékén elhelyezkedő stimulált emissziós átmenet pozíciójának függése a $\lambda = 662$ nm hullámhosszú öltöztetőtér intenzitásától. Az egyenes vonal az első négy pontra való lineáris illesztés eredménye.

3. A színkép függése az öltöztetőtér hullámhosszától

A 32 ábra a fényöltöztetett Na₂ molekula abszorbciós és stimulált emissziós színképét mutatja $I = 10^8 \text{ W cm}^{-2}$ intenzitású és külünböző hullámhosszú öltöztetőterek esetére. Mindkét színkép erősen függ az öltöztetőtér hullámhosszától, ami várható eredmény, hiszen az öltöztetőtér hullámhossza határozza meg, hogy mely külső tértől mentes állapotok keverednek hatékonyan az öltöztetőtér hatására, ami pedig meghatározza az öltöztetett állapotok közti átmeneti amplitúdókat, így a színkép megjelenését is.

Erdekes módon az X és A elektronállapotokon lévő rezgési állapotok közti Frank–Condon átfedéseket tükrözi az emissziós színkép. A függőleges vonalak mentén látható csomósíkok száma, ami függ az öltöztetőtér hullámhosszától, megmutatja, hogy mely v-hez tartozó $|A v J\rangle$ -típusú állapotok járulnak a legnagyobb mértékben az átmenetek kezdeti állapotához. Például a 662 nm-es öltöztetőtér olyan emissziós csúcsokhoz vezet, amiben az átmenetek amplitúdója döntően $|A 1 J\rangle \rightarrow |X v J \pm 1\rangle$ -típusú átmenetből származik, míg 657 nm-es öltöztetőtér esetén a $|A 2 J\rangle \rightarrow |X v J \pm 1\rangle$ -típusú átmentek adják a fő járulékot.



FIG. 32: $I = 10^8 \text{ W cm}^{-2}$ intenzitású, különböző hullámhosszú fénnyel öltöztetett Na₂ molekula abszorbciós (bal oldali panel) és stimulált emissziós (jobb oldali panel) színképe 0 K-en.

4. Fényöltöztetett színképek véges hőmérsékleten

A korábbi fejezetekben azt feltételeztük, hogy a színkép átmeneteiben a kezdeti állapot az a fényöltöztetett állapot, ami a külső tértől mentes Na₂ rovibronikus alapállapotával korrelál, azaz T = 0 K színképek szerepeltek. A fizikai kép emögött, hogy kezdetben az Na₂ molekulák mind az alapállapotban vannak, és az öltöztetőtér adiabatikus bekapcsolása során az ezzel korreláló fényöltöztetett állapotba kerülnek mind. Egy véges hőmérsékleten elvégzett tényleges kísérlet során azonban a molekulák nem mind az alapállapotban vannak és termikus átlagot kell számítanunk a színképre. Feltételezve a termikus egyensúlyt a fénnyel való öltöztetés előtt, a termikus átlagolás elvégezhető úgy, hogy a külső tértől mentes állapotok Boltzmann valószínűségével súlyozzuk az adott állapotokkal korreláló fényöltöztetett állapotokkal számolt színképet. Tehát a színképben megjelennek minden $|\Phi_i\rangle$ fényöltöztetett állapotra mint kezdeti állapotra a vonatkozó átmenetek, de az adott $|\Phi_i\rangle$ állapot átmenetei a

$$\frac{e^{-E_i^{\rm FF}/kT}}{Q(T)},\tag{60}$$

súlyt kapják, ahol $Q(T) = \sum_{i} e^{-E_i^{\text{FF}/kT}}$ a külső tértől mentes molekula rovibronikus partíciós függvénye, és E_i^{FF} annak a külső tértől mentes állapotnak az energiája, amihez $|\Phi_i\rangle$ korrelál, amikor az öltöztetőtér intenzitásával nullához tartunk.

A 33 ábra a 662 nm hullámhosszú és 0,05 GWcm⁻² intenzitású térrel öltöztetett Na₂ molekula abszorbciós és stimulált emissziós színképét mutatja különböző hőmérsékleteken. A 33 ábra fenti panelén azt láthatjuk, hogy az abszorbciós színképben a csúcsok felhasadnak és csökken az egyes csúcsok magassága a hőmérséklet növekedésével. Ez amiatt van, hogy a feltüntetett véges hőmérsékleten több kisenergiás forgási állapoton oszlik meg a populáció. Ugyanakkor a színkép burkolója sokkal kevésbé érzékeny a hőmérsékletre. A stimulált emissziós színkép érzékenyebb a hőmérsékletre, ahogy azt a 33 ábra alsó panele mutatja.

A 34 ábra a T = 0.5 K hőmérsékletre számolt színkép intenzitásfüggését mutatja. Összevetve a 29 ábrával azt látjuk, hogy a színkép burkolójának intenzitásfüggése kevéssé változik a hőmérséklet ilyen mértékű emelésével.



FIG. 33: 662 nm hullámhosszú és 0,05 GWcm⁻² intenzitású térrel öltöztetett Na₂ molekula abszorbciós (fenti panel) és stimulált emissziós (alsó panel) színképe különböző hőmérsékleteken.



FIG. 34: 662 nm hullámhosszú térrel öltöztetett Na₂ molekula abszorbciós (fenti panel) és stimulált emissziós (alsó panel) színképe T = 0,5 K-en, különböző térintenzitásokon.

5. Az öltöztetőtér bekapcsolási sebességének hatása

Eddig a pontig azt feltételeztük, hogy az öltöztetőteret adiabatikusan kapcsoljuk be. Ahogy az a IV A 3 fejezetben szerepelt, ekkor minden külső tértől mentes sajátállapot egyetlen öltöztetett állapotba transzformálódik, kölcsönösen egyértelmű megfeleltetést kapunk. Ha az öltöztetőteret diabatikusan kapcsoljuk be, akkor a külső tértől mentes sajátállapotokból létrejövő hullámfüggvény az öltöztetett állapotok lineáris kombinációja lesz, amiben az öltöztetett állapotok koefficiense a bekapcsolási időtől függ [127, 130, 136, 137].

A 35 ábra különböző bekapcsolási idejű és intenzitású öltöztető terek esetére mutatja be a létrejövő hullámfüggvényben a külső tértől mentes sajátállapotok súlyait. Az öltöztetőtér alakja a következőnek volt választva: $E_1(t) = 0$ ha t < 0, $E_1(t) = E_{\max} \sin(\omega_1 t) \sin^2(\pi t/\Gamma)$ ha $0 < t < \Gamma/2$ és $E_1(t) = E_{\max} \sin(\omega_1 t)$ ha $\Gamma/2 < t$. A 35 ábrán mutatott populácókat a TDSE közvetlen megoldásával számoltuk a $t = \Gamma/2$ időpillanatra. A 35 ábra (b-d) panelein láthatjuk, hogy ha a bekapcsolási idő rövidebb, mint a molekulák karakteriszitkus forgási ideje (ami az $|X \ 0 \ 0\rangle \leftrightarrow |X \ 0 \ 1\rangle$ átmenet alapján itt durván 100 ps), akkor a forgási gerjesztettség mértéke lecsökken, az elektrongerjesztett állapotnál a J = 0 kezdeti állapothoz tartozó optikai kiválasztási szabály ($\Delta J = \pm 1$) érvényesül csak. A 35 ábra (c) és (d) panelei szélesedik a spektráltartomány, ezáltal populálódnak $|X \ v \ 0\rangle$ - és $|A \ v \ 1\rangle$ -típusú állapotok is egy szélesebb energiatartományból. Miután az öltöztetőtér burkolója eléri legnagyobb értékét a $t = \Gamma/2$ időpillanatban (és állandó marad azután), a hullámfüggvény sorbafejthető ezen a maximális intenzitáson számolt fényöltöztetett állapotok bázisán, és a fényöltöztetett színkép számolható a (54) egyenlet szerint.

A 36 ábra a különböző fényöltöztetett állapotok populációját mutatja különböző bekapcsolási idők (Γ) és maximális intenzitások esetére. Látszik a 36 ábrán, hogy a bekapcsolási idő csökkentésével a hullámfüggvény egyre több fényöltöztetett állapot keverékeként áll elő. Mindenesetre, ha a próbaimpulzus elég hosszú ahhoz, hogy az átmeneti amplitúdókban az interferencia tagok kiátlagolódjanak, akkor a színkép számolható úgy, mint az egyes fényöltöztetett állapotokkal számolt színképek súlyozott összege.

Osszegezve, az öltöztetőtér bekapcsolási idejének változtatásával a kezdeti hullámfüggvény és így a létrjövő színkép módosítható, bár ez igen komplex és nehezen értelmezhető színképhez vezethet.



FIG. 35: Külső tértől mentes sajátállapotok populációja a $\lambda=663$ nm hullámhosszú, különböző intenzitású és bekapcsolási idejű öltöztetőterekkel létrehozott hullámfüggvényekben.



FIG. 36: Fényöltöztetett állapotok populációja
a $\lambda=663$ nm hullámhosszú, különböző intenzitású és bekapcsolási idejű öltöztető
terekkel létrehozott hullámfüggvényekben.

D. Összefoglalás

Bemutattam egy elméleti megközelítést közepes intenzitású lézerfénnyel ($I = 10^7 - 5 \cdot 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$ a fenti példákban) öltöztetett molekulák színképének számítására. Az eljárás a Floquet módszerre támaszkodik a fényöltöztetett állapotok előállítása során, melyek a külső tértől mentes sajátállapotok bázisán vannak sorbafejtve. A fényöltöztetett állapotok közötti, egy kisintenzitású próba impulzus által megvalósuló átmeneteket elsőrendű időfüggő perturbációszámítással számoljuk.

Numerikus példaként számításokat mutattam be a Na₂ molekulára, aminél az általános képletek jelentősen egyszerűsödtek, illetve a fényöltöztetett rovibronikus színkép viszonylag könnyen értelmezhető. A szimulációk azt mutatták, hogy a fényöltöztetés egyrészt a színképben már meglévő átmenetek felhasadásához, illetve hagyományosan tiltott átmenetek megjelenéséhez is vezet. Fellelhetők a fényöltöztetett színképben az intenzitásátvételnek (intensity borrowing) és Autler–Townes felhasadásnak is a folyamatai. Megmutattam, hogy a fényöltöztetett színkép nagymértékben módosítható az öltöztetőtér intenzitásával, hullámhosszával és bekapcsolási idejével is. Kitértem a T > 0 véges hőmérsékleten látható színkép esetére, és bemutattam, hogy hogyan lehet a külső tértől mentes molekula átmenetei energiáit a fényöltöztetett molekulán mért átmenetekből extrapolációval meghatározni.

E. A fényöltöztetett molekulák teljes elnyelési színképében megjelenő sávalakról

Ebben az alfejezetben csak említés szintjén írok a fényöltöztetett spektroszkópia kapcsán felmerült egy érdekességről. Ahogy azt a 37 ábra szemlélteti, ha a fényöltöztetett abszorbciós színképben megjelenő összes átmenet integráljaként kapott teljes elnyelést ábrázoljuk az öltöztetőtér hullámosszának függvényében, akkor jellegzetes, Fano-profilokra [65, 138] emlékeztető csúcsalakokat tartalmazó görbét kapunk. Tekintve, hogy a fényöltöztetett színképben az átmenetek általában több külső tértől mentes átmenet valamilyen súlyozott interferenciájaként állnak elő, és ez ezek a súlyok az öltöztetőtér hullámhosszától mint folyotnos paramétertől függnek, felmerül a formai hasonlóság az eredeti Fano-görbékkel [65, 138], ahol a jellegzetes sávalakja az átmeneteknek diszkrét és kontinuum állapotokon keresztüli átmenetek interferenciája miatt alakul ki. A formai hasonlóságot az Na₂ mellett két- és háromállapotú rendszerek fényöltöztetett színképén is vizsgáltuk, a részleteket a vonatkozó publikáció tartalmazza [70].



FIG. 37: A fényöltöztetett Na₂ színképe az öltöztetőtér hullámhosszának függvényében, három különböző öltöztetőtér intenzitás esetén. A baloldali panelek a teljes elnyelést mutatják az öltöztetőtér hullámhosszának függvényében.

F. Fényindukált kónikus kereszteződések lenyomata a színképben

Jól ismert fogalom a kémiában a kónikus kereszteződés (angolul: conical intersection (CI)), ami molekulák olyan szerkezetére utal, amiben két elektronállapot degenerálttá válik. A CIk környékén szignifikánsak a Born–Oppenheimer közelítésen túlmutató nemadiabatikus folyamatok, a CI-k hatékony csatornái a nemradiatív relaxációnak elektrongerjesztett állapotokból. A CI-k létrejöttének feltétele, hogy legalább két független koordinátája legyen a rendszernek, amiktől a potenciális energia felületek (PES) függnek. CI tehát csak legalább három atomot tartalmazó molekulákban alakulhat ki, a kétatomos molekulák egyetlen rezgési koordinája mentén az azonos szimmetriájú elektronállapotok között degeneráció nem jöhet létre, mindig jelen van egy energiafelhasadás (angolul: avoided crossing). Mindez csak külső tértől mentes esetben igaz. Külső tér jelenlétében a molekula potenciális energiája függhet a molekula forgási koordinátáitól is, hiszen az elektronállapotokat módosító, illetve az azok közti csatolást létrehozó fény-anyag kölcsönhatás függ a külső tér polarizációs vektora és a molekulatengely között bezárt szögtől. Ilyen módon a rezgési és az egyik forgási koordináta már ad egy kétdimenziós konfigurációs teret, amiben létrejöhet CI, amit fényindukált kónikus kereszteződésnek (angolul: light-induced conical intersection (LICI)) hívunk [21, 22]. Példaként a VII A fejezetben szereplő 47 ábra mutatja a (kvantált) fénnyel öltöztetett Na₂ molekula esetére az adiabatikus PES-eket, amik praktikusan azonosak a klasszikus fénnyel öltöztetett molekula egyik 2×2 Floquet blokkjában létrejövő adiabatikus PES-ekkel. Az adiabatikus PES-ek között egy LICI látható a forgási koordináta $\pi/2$ értékénél. Erdemes itt megjegyezni, hogy míg az elektronállapotok közti csatolás erősségét a fény intenzitása határozza meg, addig a LICI pozícióját (milyen kötéstávolságnál és mekkora energián) a fény hullámhosszával tudjuk változtatni. Az elmúlt években számos munka foglalkozott LICI-vel [21, 22, 139–142], melyekben többek között kimutatták a LICI közvetlen hatását mérhető mennyiségekre, például a térbeli irányítottságra, fotodisszociációs valószínűségre, fotofragmensek térbeli eloszlásására. Az első kísérleti munka, ami a LICI-k létezését igazolta Bucksbaum és munkatársaitól származik [143]. Többatomos molekulákban kialakuló LICI-k esetére is születtek eredmények [144–149].

A legtöbb 2018 előtti munka molekulák dinamikai jelenségeit vizsgálta a LICI-k kapcsán. Ezekhez kiegészítésül született munkánk [68], melyben a LICI létezésének közvetlen mérhető bizonyítékául egy statikus tulajdonságot, a fényöltöztetett színképet használtuk. A klasszikus

spektroszkópiában az elektronállapotok közötti nemadiabatikus csatolások egy lehetséges megnyilvánulása a korábban is szerepelt intenzitásátvétel (angolul: intensity borrowing) [91, 133–135]. Ennek legszembeötlőbb formája, amikor egy optikailag tiltott elektronátmenethez tartozó sávok jelennek meg a színképben, mert a tiltott átmenethez tartozó elektronállapot a nemadiabatikus csatolásokon keresztül keveredik egy olyan elektronállapottal, melyre az átmenet megengedett, és ilyen módon "színképintenzitást vesz át tőle". Az intenzitásátvétel természetes következménye, hogy a színkép sávjainak területe megváltozik a csatolásmentes állapothoz képest, ilyen módon megkülönböztethető a csúcsfelhasadásoktól.

A fényöltöztetett Na₂ molekula színképében a LICI létezésének azonosítása a 38 ábrán bemutatott eredményeink alapján sikerült. Ha a modellből kiszedjük a molekula forgását, akkor csak egyetlen (rezgési) koordinátánk marad, kónikus kereszteződés nem képződhet. Ilyen módon készültek a 38 ábra felső panelén látható színképek, amiknek burkolója láthatóan nem érzékeny az öltöztetőtér hullámhosszára. Ha a modell tartalmazza a molekulaforgást is, akkor már kialakulhat LICI. Az ilyen szimulációkkal kapott színképek láthatóak a 38 ábra középső panelén. Itt már kvalitatíve más az eredmény, a színképek burkolója változik az öltöztetőtér hullámhosszával, így a LICI létrejöttére és emiatt egy hullámhossztól függő intenzitásátvételre gyanakodhatunk. Érdemes észrevenni, hogy a 38 ábra középső panelén bemutatott színképek közül a $\lambda = 650.6$ nm hullámhossz esetén a legmagasabb a színkép burkoló, tehát a hullámhossz függvényében egy maximumgörbét ad a teljes elnyelés. Ezt könnyen értelmezhetjük a 38 ábra alsó panelének segítségével, amiben egy beágyazott táblázat tartalmazza, hogy a különböző hullámhosszak esetén mekkora az energiakülönbség az 100) állapottal korreláló öltöztetett állapot (a színképek átmeneteiben a kezdeti állapot) és a LICI pozíciója között. Tisztán látszik a korreláció a színképek átmenteiben szereplő kezdeti állapot energiájának a LICI energiájától vett távolsága és a színképek burkolójának magassága között. Ezzel bizonyosodott, hogy az intenzitásátvétel valóban a LICI kialakulása és nemadiabatikus hatása miatt jelentkezett. További részleteket az érdeklődő olvasó a [68] cikkünkben talál.



FIG. 38: Az $I = 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$ intenzitású fénnyel öltöztetett Na₂ molekula abszorbciós színképe öt különböző hullámhosszú öltöztetőtér esetére, csak rezgést tartalmazó modellel (felső panel, 1D) vagy rezgést és forgást is tartalmazó modellel (középső panel, 2D) számítva. Az ábrázolt pálácikák a $\lambda = 650.6 \text{ nm}$ hullámhosszú öltöztetőtérhez tartoznak. Az alsó panel a diabatikus és adiabatikus potenciális energia görbéket (PEC) mutatja $\theta = 0$ értéknél a $\lambda = 650.6 \text{ nm}$ hullámhosszú öltöztetőtér esetére. A vízszintes piros vonal annak az öltöztetett állapotnak a kvázienergiáját mutatja, amelyik nulla öltöztetőtér intenzitás határesetében a $|1 \ 0 \ 0\rangle$ külső tértől mentes állapotba megy át, azaz azt az öltöztetett állapotot, ami a színképek átmeneteiben a kezdeti állapot. Az alsó panelbe ágyazott táblázat azt mutatja, hogy a különböző öltöztetőtér hullámhosszak esetén mekkora az energiakülönbség az $|1 \ 0 \ 0\rangle$ állapottal korreláló öltöztetett állapot energiája (E^{FD}) és a LICI pozíciója (E^{LICI}) között.

V. MOLEKULÁK LÉZERTEREKBEN: LÉZERINDUKÁLT FRAGMENTÁCIÓ

Ahogy azt a II bevezető fejezetben röviden ismertettem, a nagyintenzitású lézerimpulzusokkal való kölcsönhatás molekulák ionizációjához és/vagy disszociációjához vezethet. Az alábbiakban olyan, részben kísérleti együttműködésekről, részben tisztán elméleti munkáimról írok, amik lézerindukált fragmentációs folyamatokkal kapcsolatosak.

A. Hosszúéletű $C_2H_2^{++}$ és $C_2H_4^{++}$ kationok fragmentációja

Ez a fejezet olyan kísérletek értelmezése kapcsán végzett munkámat mutatja be, melyben gázfázisú etilén és acetilén molekulákat ionizáltak kétszeresen néhány femtoszekundumos nagyintenzitású lézerimpulzusokkal, majd mérték a Coulomb-robbanás során keletkező fragmenseket [88]. A kísérleti megvalósítás (ún. reaction microscopy [150, 151]) lehetővé tette a fotoelektronok és ionok háromdimenziós impulzusvektorának meghatározását, sőt, a fotofragmensek koincidenciában történő mérését. Többszörös ionizációt követően a molekulák fragmentációjának időskálája tipikusan a femtoszekundumos vagy pikoszekundumo tartományokba esik [2]. Ezzel szemben az említett kísérletekben kimértek nanoszekundumos és mikroszekundumos időskálán zajló fragmentációs csatornát is, aminek értelmezéséhez az elmélet segítségét kérték.

Az etilénre mért fotoion-fotoion koincidencia (angolul: photoion-photoion-coincidence (PIPICO)) eloszlásokat a 39 ábra mutatja be. A PIPICO ábra a kettéhasadt ionokból származó két fragmens repülési idejének korrelációját ábrázolja. Az impulzusmegmaradás miatt egy-egy fragmentációs csatornához egy-egy parabola tartozik, amiket a 39 ábrán betűk jelölnek. A deprotonációs csatornához tartozó "D" jelölésű PIPICO görbe kitűnik nagy hosszával. Egyéb lehetséges magyarázatok kizárása után [88] azonosították a hosszú vonal eredetét: olyan esetekből származik ez a jel, amikor a fragmentáció jóval a lézerrel történő kétszeres ionizáció után következik csak be, az anyaion detektorok felé repülése közben. Ilyen jellegű, az ionizáció és fragmentációt követően a $C_2H_3^+$ és H^+ ionokra a Newton-egyenletek megoldásával) kapott repülési idő párok gyönyörűen illeszkednek a kísérleti adatsorra, lásd a rózsaszín pontokat a 39 ábrán. Tehát a kísérletben léteztek hossszú élettartamú dikationok a nagyintenzitású lézerimpulzussal való kétszeres ionizáció követően. A lassú deprotonációs
csatorna kísérleti adatsorából kinyert élettartama az etilén dikationokra 498 ± 12 ns, míg a fragmentáció során felszabaduló mozgási energia (angolul: kinetic energy release (KER)) 4.1 ± 0.4 eV, ami közel azonos a "B" jelölésű gyors deprotonációs folyamat KER-jével.



FIG. 39: Mért fotoion-fotoion koincidencia (PIPICO) eloszlás 23,1 V/cm térerősségű terelőtér esetén, miután etilén mintát 3×10^{14} Wcm⁻¹ intenzitású, 4,5 fs-os lézerimpulzussal lőttünk meg. A fragmentációs csatornák A: $CH_2^+ + CH_2^+$; B: $C_2H_3^+ + H^+$ (gyors); C: $C_2H_2^+ + H_2^+$; D: $C_2H_3^+ + H^+$ (lassú). A rózsaszín négyzetek olyan szimulált PIPICO pontok, melyek különböző mértékű késleltetést tartalmaznak az ionizáció és fragmentáció között.

Hogy az elmélet segítségével tudjuk értelmezni a lassú deprotonációs folyamatot, először előállítottuk a C–H kötés mentén a dikation potenciális energia görbéit (PEC). A CAS-SCF(10,12)/6-311++G(d,p) módszerrel számolt legalsó triplet és két legalsó szinglet görbéket a 40 ábra mutatja. A PEC-ek mind energiagátakat mutatnak a C–H kötés mentén. Ha az ionizáció során a dikation a gátak tetejéhez közeli rezgési állapotokba kerül, akkor alagúteffektussal disszociálhat a rendszer, ami megmagyarázná a lassú deprotonációs csatornát. Ez csak a két gerjesztett elektronállapotra (¹A" és ³A") reális forgatókönyv, tekintve a semleges molekula egyensúlyi szerkezetéhez (lásd. függőleges szaggatott vonal a 40 ábrán), pontosabban rezgési alapállapotához tartozó Frank-Condon (FC) átfedéseket. Ennek megfelelően a XA fejezetben tárgyalt nemhermitikus kvantumkémia egy módszerével (komplex koordináta skálázás) kiszámoltuk a ¹A" és ³A" állapotokon található kvázistacionárius rezgési rezonanciaállapotok energiáit, élettartamait és FC átfedéseiket a semleges molekula rezgési alapállapotával. Eredményeinket a II táblázat mutatja. Osszesítve, mindkét elektronalapállapoton vannak olyan rezgési rezonanciaállapotok, melyek mind élettartamaik (ns-µs), mind FC átfedéseik, mind KER-ük alapján reális jelöltjei a lassú deprotonációnak.





FIG. 40: Az etilén dikation C–H nyújtási koordinátája mentén számolt potenciális energia görbék (PEC). Szürke pontozott vonal: alapállapot, kék folyotonos vonal: első gerjesztett állapot, zöld szaggatott vonal: második gerjesztett állapot. Az elektronállapotok jelölései melletti számok a disszociációs határhoz tartozó KER-t, a vízszintes vonalak a rezgési energiaszinteket jelölik.

| elektronállapot | V | energia (eV) | \acute{e} lettartam (ns) | FC faktor |
|-----------------|----|----------------|----------------------------|-----------------------|
| ³ A" | 1 | 0.084 | $> 10^{5}$ | 1.25×10^{-1} |
| ³ A" | 2 | 0.248 | $> 10^{5}$ | 2.17×10^{-1} |
| ³ A" | 3 | 0.407 | $> 10^{5}$ | 2.17×10^{-1} |
| ³ A" | 4 | 0.561 | $> 10^{5}$ | 1.63×10^{-1} |
| ³ A" | 5 | 0.709 | $> 10^{5}$ | 1.04×10^{-1} |
| ³ A" | 6 | 0.849 | $> 10^{5}$ | 5.91×10^{-2} |
| ³ A" | 7 | 0.98 | 3.46×10^4 | 3.16×10^{-1} |
| ³ A" | 8 | 1.099 | 2.53 | 1.63×10^{-2} |
| ³ A" | 9 | 1.201 | 1.19×10^{-3} | 8.15×10^{-3} |
| ¹ A" | 1 | 0.078 | $> 10^{5}$ | 7.70×10^{-2} |
| ${}^{1}A"$ | 2 | 0.229 | $> 10^{5}$ | 1.61×10^{-1} |
| : | : | ÷ | : | ÷ |
| ${}^{1}A"$ | 8 | 1.072 | $> 10^{5}$ | 2.77×10^{-2} |
| ${}^{1}A"$ | 9 | 1.194 | $> 10^{5}$ | 1.50×10^{-2} |
| ${}^{1}A"$ | 10 | 1.309 | 1.30×10^{3} | 7.92×10^{-3} |
| ${}^{1}A"$ | 11 | 1.413 | 3.00×10^{-1} | 4.18×10^{-3} |
| ¹ A" | 12 | 1.501 | 3.86×10^{-4} | 2.17×10^{-3} |

TABLE II: A ¹A" és ³A" elektronalapállapotba gerjesztett C₂H₄⁺⁺ molekula C–H kötés menti rezgési rezonanciaállapotainak energiája (a PEC minimumhoz képest), élettartama és FC átfedése a semleges molekula rezgési alapállapotával

B. H_2He^+ fotodisszociációja erős lézertérben

A H_2^+ ion és izotopológjai talán a legnépszerűbb molekulák a nagyintenzitású fény-anyag kölcsönhatásokkal foglalkozó munkákban, lásd pédául a [6, 14, 119, 139, 152, 153] munkákat és a bennük szerepő referenciákat. Ezáltal motiválva láttunk neki a H_2^+ kémikus szemmel legegyszerűbben kiterjesztett származékának, a H_2He^+ kationnak a lézerindukált dinamikáját vizsgálni [87]. Mint ahogy az ebben a fejezetben és a X B fejezetben is kiderül, a H_2^+ molekulának egy inert He atommal való komplexálása mind külső tértől mentes esetben, mind fényindukált folyamatok szempontjából egy sokoldalú és gazdag dinamikával jellemezhető rendszerhez vezet.

A lézerindukált folyamatok elméleti vizsgálatának első lépése a potenciális energia felületek (PES) és dipólfelületek (DMS) feltérképezése, ami részben a szakirodalomból, részben saját számítások alapján történt meg. Az elektronalapállapotra munkánk előtt már előállítottak PES-t és DMS-t a H_2He^+ asztrokémiai relevanciája és a korai univerzum legmeghatározóbb $\rm HHe^+$ + H \rightarrow He + $\rm H_2^+$ ütközési folyamatában betöltött szerepe miatt, részleteket lásd a [87, 109, 110] cikkekben és hivatkozásaikban. Alapállapotban a H_2He^+ molekula lineáris szerkezetű, a ${\rm H_2He^+} \rightarrow {\rm H_2^+}$ + He disszociációs energiája D_0 = 1775,42 Mivel ez kisebb, mint a H_2^+ alaprezgési energiája, a H–H nyújtás gerjesztése cm^{-1} . véges élettartamú rezonanciaállapotokhoz vezet [109, 110]. Az elektrongerjesztéssel járó lézerindukált dinamikához szükséges elektrongerjesztett állapotok lineáris szerkezethez tartozó PES-eit és DMS-eit egy sűrű griden végzett saját számításokból nyertem (MRCC program [154, 155], FCI/aug-cc-pVTZ szint [98, 107, 156]). A dinamikai szimulációkhoz felhasznált három elektronállapotot a 41 ábra mutatja be, amin két fontos dolog is látszik. (1) a két gerjesztett elektronalapállapot PES-ei körülbelül 2 bohr H–H távolságnál hosszan metszik egymást, ami lényeges nemadiabatikus effektusokhoz vezet [157]. Ennek kezelésére a dinamikai szimulációkban olyan diabatikus PES-ek használatára tértem át, melyek a nemadiabatikusan csatolt elektronállapotokkal kapott dipól mátrixot diagonalizálják [158]. (2) A három PES-en látható hat disszociációs csatorna, a termékek között szerepel a semleges H_2, H_2^+ alap- és gerjesztett állapotban, semleges HeH gerjesztett állapotban (az alapállapot nem stabil), HHe⁺, H, H⁺, He és He⁺.



FIG. 41: A lineáris H_2He^+ három legalsó potenciális energia felülelete a H–H és H–He kötéstávok függvényében. Az aszimptotikus atom-diatom disszociációs termékek is fel van-nak tüntetve.

A lézerindukált dinamikai szimulációkat egy térben irányított, lineáris szerkezetű molekula feltételezésével végeztem. A két aktív rezgési koordinátával ($R_1 = r(H-H)$ és $R_2 = r(H-He)$ kifejezett Hamilton operátor alakja

$$\hat{H}^{2D}(R_{1}, R_{2}, t) = \boldsymbol{E}_{3} \otimes \left(-\frac{1}{m_{\rm H}} \frac{\partial^{2}}{\partial R_{1}^{2}} + \frac{1}{m_{\rm H}} \frac{\partial}{\partial R_{1}} \frac{\partial}{\partial R_{2}} - \frac{m_{\rm H} + m_{\rm He}}{2m_{\rm H}m_{\rm He}} \frac{\partial^{2}}{\partial R_{2}^{2}}\right) \\ + \begin{bmatrix} V_{11}(R_{1}, R_{2}) & 0 & 0 \\ 0 & V_{22}(R_{1}, R_{2}) & V_{23}(R_{1}, R_{2}) \\ 0 & V_{32}(R_{1}, R_{2}) & V_{33}(R_{1}, R_{2}) \end{bmatrix} - \varepsilon(t) \begin{bmatrix} \mu_{11}(R_{1}, R_{2}) & \mu_{12}(R_{1}, R_{2}) & \mu_{13}(R_{1}, R_{2}) \\ \mu_{21}(R_{1}, R_{2}) & \mu_{22}(R_{1}, R_{2}) & 0 \\ \mu_{31}(R_{1}, R_{2}) & 0 & \mu_{33}(R_{1}, R_{2}) \end{bmatrix}$$
(61)

ahol E_3 a háromszor hármas egységmátrix, $\varepsilon(t)$ az elektromos tér amplitúdója, $V_{ij}(R_1, R_2)$ és $\mu_{ij}(R_1, R_2)$ pedig a potenciális energia és dipólus momentum mátrixelemei a diabatikus elektronállapot bázisban. A 61 operátor mátrixreprezentációját diszkrét változójú reprezentációban (angolul: discrete variable representation, (DVR)) [159] állítottam elő. Az időfejlődést az abszorbciós határfeltétellel felírt Csebisev propagátorral [160] végeztem, aminek segítségével könnyen számíthatóvá vált az egyes disszociációs csatornákon távozó valószínűségi amplitúdó mértéke.

A 42 ábra mutatja be egy $\lambda~=~400~{\rm nm}$ hullámhosszú, $I~=~4~\times~10^{14}~{\rm W cm^{-2}}$ inten-

zitású és 11,4 fs félértékszélességű lézerimpulzus által indukált fotodisszociációs dinamika eredményeit. A szimuláció során a teljes valószínűségi sűrűség 90%-a tűnik el. Ebből a 90%-ból 27,7% H₂ vagy H₂⁺ egység keletkezéséhez, 62,3% HHe és HHe⁺ keletkezéséhez vagy teljes (három atomra történő) disszociációhoz vezet. A disszociációs folyamatok nagyja (83,9%) a lézerimpulzus csúcsától számítva 30-50 fs időn belül lezajlik, de van egy lassú folyamat is (16,1%), ami 80 fs után jelenik csak meg és 300-400 fs ideig tart.

A három legdominánsabb gyors folyamat (a 42 ábra (a), (b) és (e) folyamatai): (1) $H_2He^+ \rightarrow HHe^+ (X^1\Sigma^+) + H$, melyben a H–H kötés az elektronalapállapotban szakad szét, (2) $H_2He^+ \rightarrow H_2^+ + He$, melyben a H–He kötés hasad az elektronalapállapotban és (3) $H_2He^+ \rightarrow H^+ + He + H$, melyben a H–H kötés a $[H_2^+(^2\Sigma_u^+)-He]$ felület mentén bomlik. A 42 ábra (c) folyamatában elektrongerjesztett semleges HHe keletkezik: $H_2He^+ \rightarrow HHe(A^2\Sigma^+)$ $+ H^+$, ami azért különösen érdekes, mert a HHe molekula alapállapotban rögtön disszociál, így populáció inverziót hozunk létre. Végül, az ötödik gyors folyamatot ($H_2He^+ \rightarrow H_2 +$ He^+) töltésátadás jellemzi, H_2^+ egységről a pozitív töltés a He-ra vándorol.

A 42 ábra (b) folyamatában bemutatott lassú disszociációs csatorna mentén a gyenge H–He kötés oszcillálva, lassan lecsengve szakad fel, bőven a lézerimpulzus lecsengése után történik a disszociáció. Az időfüggő hullámfüggvény további, a [87] munkánkban részletezett analíziséből kiderül, hogy a lézer által magasan gerjesztett H–H nyújtás (aminek a mentén a disszociációs energia kb. 8240 cm⁻¹ [87]) a rezgési módusok közötti csatoláson keresztül (lásd 61 operátor első tagjában a vegyes deriváltat) folyamatosan relaxálódik, míg a H– He nyújtás (aminek a mentén a disszociációs energia 1775,42 cm⁻¹) energiát vesz fel, ami részben disszociációhoz vezet. Ilyen módon a He jelenléte stabilizálja a H₂⁺ molekulaegységet. A fény-anyag kölcsöhatást már nem tartalmazó 61 Hamilton operátor sajátállapotainak bázisán, azaz egy időfüggetlen képben értelmezve a lassú disszociációt azt mondhatjuk, hogy a lézerimpulzus hatására a H₂He⁺ molekulának véges élettartamú rezgési rezonanciaállapotai

Összesítve tehát a H_2^+ molekulának egy inert He atommal való komplexálása igen gazdag és több meglepetést hozó lézerindukált dinamikához vezetett.



FIG. 42: A H₂He⁺ különböző disszociációs csatornáin keletkező termékek mennyisége az idő függvényében, amikor a molekulát egy $\lambda = 400$ nm hullámhosszú, $I = 4 \times 10^{14}$ Wcm⁻² intenzitású és 11,4 fs félértékszélességű lézerimpulzus gerjeszti. A keletkezett termékek mennyiségét a PES-ek különböző határainál elnyelődött valószínűségi sűrűség definiálja.

C. Fourier transzformációs spektroszkópia erős lézerimpulzusokkal

A nagyintenzitású femtoszekundumos lézerimpulzusoknak egy kreatív spektroszkópiai alkalmazása a II bevezető fejezetben is említett ultranagy felbontású Fourier transzformációs spektroszkópia erős lézerimpulzusokkal (angolul: strong-field ultrahigh resolution Fouriertransform spectroscopy (SURF)) módszer [64, 84–86]. Első olvasásra paradoxonnak tűnhet ultrarövid impulzusokkal ultranagy felbontást elérni, hiszen az impulzusok időben való rövidítése frekvenciatérben szükségszeűren kiszélesedéshez vezet (lásd például a Gaussfüggvény Fourier-transzformáltját). A SURF technikát nem érinti ez a limitáció, mert a SURF módszerrel kapott színképben nem jelennek meg közvetlenül a használt impulzusok frekvenciatartományai. A SURF módszer egy pumpa-próba módszer, melynek lépéseit sematikusan a 43 ábra mutatja be. Semleges molekulákból alkotott gázfázisú mintából indulunk ki. A semleges molekulából a pumpa lézerimpulzus egyszeresen töltött kationt generál. Az ionizáció során a Frank–Condon átfedéseknek megfelelően a kation állapotát egy rezgési hullámcsomag írja le, ami időben változó (oszcilláció) szerkezetet eredményez. Az oszcillációt alkotó frekvenciakomponensek a hullámcsomagot alkotó rezgési állapotok átmeneti frekvenciái. Adott késleltetés után a próba lézerimpulzus a kationt továbbionizálja, majd a többszörösen töltött ion Coulomb-robbanást szenved. Az így keletkező fragmensek mennyiségét mérjük. Mivel az egyszeresen töltött kation szerkezete az időben változik, a próba impulzusra vonatkozó pillanatnyi ionizációs valószínűség is változik az időben. Ennek megfelelően ha a kísérletet megismételjük sok különböző késleltetési idővel a két impulzus között, majd a mért fragmensmennyíségeket ábrázoljuk a késleltetési idő függvényében, akkor egy oszcilláló görbét kapunk. Az oszcilláló görbe Fourier-transzformáltja az egyszeresen töltött kation rezgési átmeneti frekvenciáit tartalmazza, így végső soron egy kationspektroszkópiai módszerhez jutottunk. A Fourier-transzformáció tulajdonságaiból következik, hogy a maximális késleltetési idő növelésével a színkép felbontása növelhető. Kationokon végezni spektroszkópiai méréseket más módszerekkel általában körülményes a megfelelő mennyiségű kation előállítása és csapdázása miatt. Ezzel szemben a SURF módszernél elég a semleges molekulából kiindulni, ami nagy előny, továbbá a SURF technika nemcsak átmeneti frekvenciákat, hanem fázisinformációt is szolgáltathat, lásd [85].



FIG. 43: Az ultranagy felbontású Fourier transzformációs spektroszkópia erős lézerimpulzusokkal (angolul: strong-field ultrahigh resolution Fourier-transform spectroscopy (SURF)) pumpa-próba módszer sematikus ábrája. (1) Piros nyíl: a semleges molekulából a pumpa lézerimpulzus egyszeresen töltött kationt generál. (2) Zöld nyíl: a keletkező kation rezgési hullámcsomagja időben oszcilláló szerkezetet eredményez. (3) Kék nyíl: a pumpa impulzus a pillanatnyi szerkezetnek megfelelő ionizációs valószínűséggel kétszeresen töltött kationt generál. (4) Szürke nyíl: a Coulomb-robbanást szenvedett kétszeresen töltött kation fragmenseit detektáljuk. Az impulzusok közti késleltetési idő fragmens mennyiség oszcilláló görbéjének Fourier-transzformáltja adja a színképet.



FIG. 44: (a) A $H_2O^{2+} \rightarrow H^+ + OH^+$ Coulomb-robbanással keletkező, 4-8 eV közötti KERrel jellemezhető ionok mért mennyisége a pumpa és próba impulzusok közti késleltetés függvényében. A kinagyított rész az oszcilláló komponenst mutatja. (b) A 200-1600 fs között vett oszcilláló komponens diszkrét Fourier-transzformáltja.

Kísérleti eredmények - A [85] cikkünkben H_2O^+ kationok SURF módszerrel felvett rezgési színképét mutatjuk be. Itt a kísérletek során egy Ti:Sa lézerrendszer 800 nm központi frekvenciájú impulzusaiból megfelelő átalakításokkal nyertünk néhány ciklusos,

6 fs félértékszélességű és 2×10^{14} Wcm⁻² intenzitású pumpa- és próba impulzusokat. Az impulzusok között a késleltetést 0-1600 fs között változtatva mértük a H₂O molekulák kétszeres ionizációját követő Coulomb-robbanásból származó fragmensek mennyiségét. A kísérleti eredményekről a 44 ábra ad tájékoztatást, aminek (b) panelén a H₂O⁺ kationnak két alaprezgéséhez tartozó átmenet is látható.

Elméleti eredmények - Az elméleti modellünkben pillanatszerű ionizációt feltételezünk, azaz a pumpa impulzus hatását úgy vesszük figyelembe, hogy a semleges H₂O molekula $|000\rangle \equiv |\phi_{000}^{\rm H_2O}\rangle$ rezgési alapállapotához tartozó hullámfüggvényt az egyszeresen töltött kation \tilde{X}^2B_1 elektronállapotához tartozó potenciális energia felületére (PES) helyezzük. $|\phi_{000}^{\rm H_2O}\rangle$ itt nem stacionárius állapot, hanem egy időfüggő hullámcsomag, aminek segítségével különböző fizikai mennyiségek várható értékének időfüggése számolható. Szimulációnk lépései a következők:

- 1. Először a semleges H₂O $|\phi_{000}^{\text{H}_2\text{O}}\rangle$ rezgési alapállapotát, és a H₂O⁺ néhányszor tíz $|v_1v_2v_3\rangle \equiv |\phi_{v_1v_2v_3}^{\text{H}_2\text{O}^+}\rangle$ rezgési állapotát számítjuk ki. Ehhez a IIIC fejezetben is ismertetett D2FOPI [161] eljárást használtam a [162, 163] (H₂O) és [164] (H₂O⁺) referenciákban fellelhető PES-ekkel.
- 2. Pillanatszerű ionizációt feltételezve, a H₂O $|\phi_{000}^{\text{H}_2\text{O}}\rangle$ állapotát a H₂O⁺ $|\phi_{v_1v_2v_3}^{\text{H}_2\text{O}+}\rangle$ állapotaira vetítjük, előállítva ezzel a következő koefficienseket:

$$\langle \phi_{v_1 v_2 v_3}^{\mathrm{H}_2\mathrm{O}^+} | \phi_{000}^{\mathrm{H}_2\mathrm{O}} \rangle \equiv C_{v_1 v_2 v_3}^{000} \tag{62}$$

3. Ezt követően a kation

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_{v_1, v_2, v_3} C_{v_1 v_2 v_3}^{000} |\phi_{v_1 v_2 v_3}^{\mathrm{H}_2\mathrm{O}^+}\rangle$$
(63)

kezdeti rezgési hullámcsomagjának külső tértől mentes időfejlődése történik

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{v_1, v_2, v_3} C^{000}_{v_1 v_2 v_3} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{v_1 v_2 v_3} t} |\phi^{\mathrm{H}_2\mathrm{O}^+}_{v_1 v_2 v_3}\rangle.$$
(64)

4. Végül a kiválasztott fizikai mennyiség (az alábbiakban vagy szerkezeti paraméter, vagy a próba impulzusra vonatkozó ionizációs valószínűség) várható értékének időfüggését számoljuk

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle, \tag{65}$$

A III táblázat tartamlazza a H_2O^+ számolt rezgési energiaszintjeit, az állapotok asszignációját, illetve a 62 egyenletben szereplő, a semleges H_2O rezgési alapállapotával való átfedések négyzetét.

TABLE III: A H_2O^+ kation \tilde{X}^2B_1 elektronállapotára számolt rezgési energiaszintek, azok asszignációi, és a rezgési állapotoknak a semleges H_2O (elektronalapállapotban számolt) rezgési alapállapotával vett átfedésnégyzete.

| $E_{v_1v_2v_3} \ / \ \mathrm{cm}^{-1}$ | $(v_1v_2v_3)$ | $ \langle \phi_{000}^{\rm H_2O} \phi_{v_1v_2v_3}^{\rm H_2O^+} \rangle ^2$ |
|--|---------------|---|
| 0.0 | (0,0,0) | 0.74 |
| 1406.8 | (0,1,0) | 0.06 |
| 2764.9 | (0,2,0) | 0.01 |
| 3203.0 | (1,0,0) | 0.15 |
| 3263.5 | (0,0,1) | 0.00 |
| 4066.2 | (0,3,0) | 0.00 |
| 4584.6 | (1,1,0) | 0.01 |
| 4645.0 | (0,1,1) | 0.00 |
| 5294.6 | (0,4,0) | 0.00 |
| 5918.4 | (1,2,0) | 0.00 |
| 5981.4 | (0,2,1) | 0.00 |
| 6283.8 | (2,0,0) | 0.02 |

A (63) kezdeti állapotot véve, a fenti eljárás alapján szimuláltuk 0 – 1600 fs között az OH kötéstáv $\langle R_{\text{OH}} \rangle$ várható értékét, a HOH hajlításhoz tartozó θ szöggel a $\langle \cos(\theta) \rangle$ várható értéket, illetve az ionizációs valószínűség $w_{\text{ADK}}(t) = \langle w_{\text{ADK}}(R_{\text{OH}}, \cos(\theta)) \rangle$ várható értékét. $w_{\text{ADK}}(R_{\text{OH}}, \cos(\theta))$ a szerkezettől függő, H₂O⁺-ból H₂O²⁺-ba történő ionizációnak az izotróp Ammosov-Delone-Krainov (ADK) [165] formulával kapott valószínűsége, CCSD(T)/aug-ccpVQZ szinten számolva a H₂O²⁺ legalsó singlet és triplet állapotára. Az időfüggő várható értékeket Fourier-transzformálva kaptuk a 45 ábra (a) és (c) panelén látható eredményeket. A kezdeti állapot szimmetriája miatt a két OH nyújtásra azonos az eredmény.

A 45 ábrán az ionizációs valószínűség időfüggésének FT-jével nyert (a) panel szépen reprodukálja a 44 ábra alsó panelén látható kísérleti eredményeket. Az asszignációt segíti a szerkezeti paraméterek FT-jével nyert (c) panel, amin látszik, hogy a kísérleti színkép két markáns csúcsa 1450 cm⁻¹-nél és 3250 cm⁻¹-nél a $\langle \cos(\theta) \rangle(t)$ illetve a $\langle R_{OH} \rangle(t)$ függvények FT-jénél jelenik meg. Az 1450 cm⁻¹-nél lévő csúcs így a hajlításhoz rendelhető, és a III táblázatban szereplő átfedések alapján döntően az $(0,1,0) \leftarrow (0,0,0)$ átmenethez tartozik. Hasonló megfontolásokkal a 3250 cm⁻¹-nél lévő csúcsot a szimmetrikus OH nyújtáshoz tartozó $(1,0,0) \leftarrow (0,0,0)$ átmenettel azonosítjuk, illetve az elméletben megmutatkozó kisebb csúcs

3100 cm⁻¹-nél $|\langle \phi_{000}^{\text{H}_2\text{O}} | \phi_{200}^{\text{H}_2\text{O}^+} \rangle|^2 = 0.02 \text{ miatt a } (2,0,0) \leftarrow (1,0,0) \text{ átmenethez tartozik. Érdekes eredmény, hogy a (1,1,0) kombinációs rezgés <math>|\langle \phi_{000}^{\text{H}_2\text{O}} | \phi_{110}^{\text{H}_2\text{O}^+} \rangle|^2 = 0.01 \text{ nem nulla átfedése miatt látunk egy apró csúcsot 1450 cm⁻¹-nél a <math>\langle R_{\text{OH}} \rangle(t)$ FT-jében is. A 45 ábra (a) panelél megjelenő további két kisebb csúcs 1800 cm⁻¹-nél és 2800 cm⁻¹-nél a III táblázatban szereplő átfedések alapján valószínűleg az $(0,1,0) \leftarrow (1,0,0)$ és $(0,2,0) \leftarrow (0,0,0)$ átmenetekhez tartoznak. A szimulációs idő növelésével az elméleti színkép felbontása javítható. Ezt demonstrálja a 45 ábra (b) és (d) panele, ami az (a) és (c) panelekkel azonos módon készült, de a szimulációs idő tízszeres értéke, 16000 fs mellett. Látszik a (b) és (d) paneleken, hogy a kisebb felbontáson kapott csúcsok valójában több csúcsnak a szuperpozíciói, mindenesetre a domináns járulékokra élnek a korábban tett asszignációk.

Összefoglalva, a H_2O^+ -ra végzett SURF mérés eredményeit sikerült egy viszonylag egyszerű modellen végzett kvantumdinamikai szimulációkkal reprodukálni, a kísérleti eredményeket értelmezni.



FIG. 45: (a) A $w_{ADK}(t)$ H₂O⁺-ból H₂O²⁺-ba történő ionizáció ADK ionizációs valószínűség Fourier-transzformáltja (FT) 1600 fs szimulációs idő esetén. (b) Ugyanaz mint (a), de 16000 fs szimulációs idő esetén. (c) A H₂O⁺ $\langle R_{OH} \rangle(t)$ (kék vonal) és $\langle \cos(\theta) \rangle(t)$ (piros vonal) szerkezeti paramétereinek FT-je 1600 fs szimuláció esetén. (d) Ugyanaz mint (c), de 16000 fs szimulációs idő esetén.

VI. POLARITONKÉMIA: BEVEZETÉS

A molekulák erős, nempeturbatív elektromágneses terekkel való kölcsönhatása nemcsak erős lézerterekben valósítható meg, hanem a molekulák mikroszkópikus méretű üregrezonátorba való helyezésével is [166–176]. Ilyenkor a molekulák a rezonátor elektromágneses módusaival hatnak kölcsön, és a csatolás kicsi (akár csak a termikusan jelenlévő) fotonszám esetén is igen nagy lehet a fény kvantált természete miatt. A kvantumos tulajdonságait megmutató fény egy módusának elektromos tere (dipól közelítésben) ugyanis $\hat{\mathbf{E}} = \sqrt{\hbar \omega_c/2\varepsilon_0 V} \mathbf{e}(\hat{a}_c^{\dagger} + \hat{a}_c)$ alakú [65], ahol \hat{a}_c^{\dagger} és \hat{a}_c foton keltő és eltüntető operátorok, ω_c a módus körfrekvenciája, \hbar a 2π -vel osztott Planck-állandó, ε_0 a vákuum permittivitása, V a sugárzási módus térfogata és \mathbf{e} az elektromos tér polarizációs vektora. Ami az előző kifejezésben kiemelendő most, hogy minél kisebb a sugárzási térfogat, azaz minél kisebb az üregrezonátor, annál nagyobb elektromos teret képes minden egyes foton generálni. Kellően kis üregrezonátorban tehát a fény kvantumos viselkedését megvalósító kis fotonszám esetén is realizálható erős fény-anyag kölcsönhatás. A fény-anyag kölcsönhatás erősségét tovább növelhetik a kollektív hatások, amiről lejjebb írok.

Ha a fény-anyag kölcsönhatás erősebb, mint a rendszerben jellemző disszipatív folyamatok, akkor a kvantált fénymódusokkal létrejövő csatolás hibrid fény-anyag állapotok, 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. [166– 173]. Nézzük ennek a legegyszerűbb, kvantumoptikából kölcsönzött modelljét: egy kétállapotú molekulából és egy, a molekula átmenetével rezonáns fotonmódusból álló rendszert. Az összetett rendszer direkt-szorzat Hilbert-terének vegyük három $|g\rangle|0\rangle, |g\rangle|1\rangle$ és $|e\rangle|0\rangle$ elemét, ahol $|g\rangle$ és $|e\rangle$ a kétállapotú rendszer alap- és gerjesztett állapotát jelöli, illetve $|0\rangle$ és $|1\rangle$ a fotonmódus vákuumállapota és az egy fotont tartalmazó állapota. Ezzel a három állapottal reprezentálva a későbbiekben részletezett Hamilton operátort,

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} E_g & 0 & 0\\ 0 & E_g + \hbar \omega_c & W\\ 0 & W & E_e \end{bmatrix}$$
(66)

alakú mátrixot kapunk, ahol E_g és E_e a molekula alap- és gerjesztett állapotának energiája,

 $\hbar\omega_c$ a fotonenergia és W a fény-anyag kölcsönhatás erőssége. A 66 mátrix három sajátértéke $E_g, E_e - W$ és $E_e + W$ ($E_e = E_g + \hbar\omega_c$), amiből az utóbbi kettő, E_e körül felhasadt érték tartozik a két létrejövő polaritonállapothoz. A polaritonállapotok hullámfüggvényei $\frac{1}{\sqrt{2}}(|g\rangle|1\rangle \pm |e\rangle|0\rangle$) alakúak, azaz az anyagi gerjesztésnek és a sugárzási tér gerjesztésének koherens szupepozíciói.

A polaritonkémiának egy érdekessége, hogy az üregrezonátor fotonmódusával egyszerre hatnak kölcsön a molekulák, ami egyrészt N molekula esetén az effektív fény-anyag kölcsönhtásnak a \sqrt{N} -szeres megnövekedéséhez vezet, másrészt a fotonmódus közvetítésével indirekt kölcsönhatás lép fel a molekulák között [166, 172, 177, 178]. 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 állapottér elvben két ún. 'világos' (alsó- és felső) polaritonra, és N - 1 ún. 'sötét' polaritonra oszlik [172, 179– 182]. Azt az egyszerű példát véve, amikor két darab kétállapotú rendszer hat kölcsön egy fotonmódussal, a két 'világos' polaritonállapot $|\Psi_{\pm}\rangle \propto (|e\rangle|g\rangle|0\rangle + |g\rangle|e\rangle|0\rangle \pm \sqrt{2}|g\rangle|g\rangle|1\rangle)$ $alakú, míg a 'sötét' polariton hullámfüggvénye <math>|\Psi_{\rm d}\rangle \propto |e\rangle|g\rangle|0\rangle - |g\rangle|e\rangle|0\rangle$, formában írható. A makroszkópikus mennyíségű 'sötét' állapot jelenléte a szakirodalomban kulcsfontosságú szerepet játszott a rezgési polaritonállapotokat tartalmazó rendszerek fizikai és kémiai tulajdonságainak értelmezésében [179–185].

A polaritonkémia két fő ágra bontható. Mikor a sugárzási tér fotonenergiája elektrongerjesztésekkel rezonáns, akkor az elektrongerjesztett állapotok tudnak hatékonyan csatolni a fotongerjesztett állapotokkal, létrehozva elektronikus polaritonállapotokat. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy a gerjesztett elektronállapotok potenciális energia felületei (PES) módosulnak [166, 167, 186–188], ami számos következményt is von maga után, például nemadiabatikus effektusok jelenhetnek meg, [168, 180, 189–200], a megváltozott PESeken módosulnak a fotokémiai reakciók [188, 191, 192, 201–204], kollektív effektusok és módosult intermolekuláris energiatranszfer is felléphet [177, 201, 205–208]. Az elektronikus polaritonokhoz kapcsolódó munkáim (lásd VII fejezet) során kimutattam üregrezonátorba zárt molekulák spektrumában a rezonátor kvantált fénye által indukált, polariton felületek közötti kónikus kereszteződés nemadiabatikus hatását [194], illetve vizsgáltam bonyolultabb, többkomponensű rendszerek polariton állapotaiban a rezonátortér által közvetített indirekt

kölcsönhatást [177] (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) gerjesztett állapotok keverednek. Az rezgési polaritonok témaköre kiemelkedően nagy figyelmet kapott az elmúlt években, hiszen kísérleti eredmények kimutatták, hogy a rezgési polaritonok kialalkulása képes termikus kémiai reakcióknak mind a kinetikáját, mind a termodinamikáját megváltoztatni, azaz a rezonátormódus fénykatalizátorként viselkedik [174, 175, 185, 209–214]. Az elmélet részleges sikerei [215, 216] ellenére még nem született meg az az elméleti keretrendszer, amivel a kísérletek kvantitatívan értelmezhetők és prediktálhatók. A kémiai reakciókban kiváltott szerepük mellett a rezgési(-forgási) polaritonoknak a spektroszkópiájával is foglalkozott mind kísérlet [181, 217–226], mind elmélet [178, 227–237]. Példaként említem a kvantált fotonmódussal kölcsönható anharmonikus oszcillátor szisztematikus elméleti vizsgálatát [230, 231, 233], a fotonmódussal szimultán kölcsönható több anharmonikus oszcillátor kollektív nemlineáris optikai tulajdonságainak kimutatását [232], az üregrezonátor disszipációját is leírni képes empirikus paramétereket tartalmazó rezgési modellek kidolgozását [228, 229], a rezgési konfigurációs kölcsönhatás (angolul: vibrational configuration interaction (VCI)) [234] és a kvantumkémiai alapokra helyezett elméleti módszereit a rezgési polaritonoknak [236, 237]. 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 egyrészről drágák, másrészről kevés módszer áll rendelkezésre [238]. A rezgési polaritonokhoz kapcsolódó munkáimat a VIII fejezet tárgyalja. Röviden összefoglalva, megmutattam, hogy a rezgési-forgási polaritonok kapcsán is felmerülhetnek nemadiabatikus 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 színképet, fényindukált dinamikát [178] (ELTE, Debreceni Egyetemmel együttműködésben). Továbbá kidolgoztam egy rezgési(forgási) polaritonok nagypontosságú számítására alkalmas elméleti keretrendszert [236], ami figyelembe tudja venni az IR sugárzási tér hatását az elektronszerkezetre, de 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 [91, 239], de úgy tűnik a polaritonkémiában eddig figyelmen kívül maradt. A IX fejezet részletezi munkámat, amiben csoportelméleti módszerekkel mutattam meg, hogy a Pauli-elv valóban nagymértékben korlátozza a fizikailag elérhető kollektív állapotok számát, illetve numerikus szimulációkkal bemutattam ennek hatását a " $3 \times H_2O$ + IR sugárzási tér" rendszer energetikájára és termodinamikájára [240] (ELTE).

VII. POLARITONKÉMIA: ELEKTRONIKUS POLARITONOK

Egy üregrezonátornak egy veszteségmentes sugárzási módusával kölcsönható molekula Hamilton operátora a dipól közelítésben, alkalmas origo választással felírható mint a külső tértől mentes molekula ($\hat{H}_{\rm m}^{\rm tot}$) rovibronikus Hamilton operátorának, a sugárzási tér ($\hat{H}_{\rm c}$) Hamilton operátorának, az ($-\hat{\mathbf{E}}_{\rm c}\hat{\boldsymbol{\mu}}^{\rm tot}$) elektromos tér - molekula dipól kölcsönhatásnak, és a ($\hat{H}_{\rm sd}$) dipól önkölcsönhatásnak az összege [65, 241, 242].

$$\hat{H} = \hat{H}_{\rm m}^{\rm tot} + \hat{H}_{\rm c} - \hat{\mathbf{E}}_{\rm c} \hat{\mu}^{\rm tot} + \hat{H}_{\rm sd}
= \hat{H}_{\rm m}^{\rm tot} + \hbar\omega_{\rm c} \hat{a}_{\rm c}^{\dagger} \hat{a}_{\rm c} - \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\rm c}}{2\varepsilon_0 V}} \mathbf{e} \hat{\mu}^{\rm tot} (\hat{a}_{\rm c}^{\dagger} + \hat{a}_{\rm c}) + \frac{1}{2\varepsilon_0 V} (\mathbf{e} \hat{\mu}^{\rm tot})^2
= \hat{H}_{\rm m}^{\rm tot} + \hbar\omega_{\rm c} \hat{a}_{\rm c}^{\dagger} \hat{a}_{\rm c} - \frac{g}{ea_0} \mathbf{e} \hat{\mu}^{\rm tot} (\hat{a}_{\rm c}^{\dagger} + \hat{a}_{\rm c}) + \left(\frac{g}{ea_0}\right)^2 \frac{1}{\hbar\omega_{\rm c}} (\mathbf{e} \hat{\mu}^{\rm tot})^2$$
(67)

ahol a korábbiakhoz hasonlóan \hat{a}_c^{\dagger} és \hat{a}_c foton keltő és eltüntető operátorok, ω_c az üregrezonátor módusának körfrekvenciája, \hbar a 2π -vel osztott Planck-állandó, ε_0 a vákuum permittivitása, V a sugárzási módus térfogata, \mathbf{e} az elektromos tér polarizációs vektora, $\hat{\mu}^{\text{tot}}$ a molekula teljes dipólusmomentuma, e az elemi töltés, és a_0 a Bohr-sugár. A (67) egyenlet utolsó sorában bevezettem a $g = ea_0\sqrt{\hbar\omega_c/(2\varepsilon_0 V)}$ mennyiséget, ami az egy foton által keltett elektromos térnek az egységni dipóllal vett köcsönhatási energiája. A fenti képlet könnyen

általánosítható több módus esetére is. Az egy módusú közelítés onnan ered, hogy külső pumpálás nélküli, csak termikus fotonokat tartalmazó üregrezonátort képzelünk el, aminek a lehetséges legnagyobbb hullámhosszú módusa rezonáns valamely rezgési vagy elektronikus átmenettel. A többi, nagyobb fotonenergiájú módus így általában nem a vizsgált energiatartományba esik és termikusan nem is populált. Van, amikor több módus is fontos lehet, ezekben az esetekben ezt ki fogom emelni lejjebb.

A rendszer Hilbert-tere a molekulaállapotok terének és a sugárzási tér állapotterének direkt szorzata. Egy módus esetén, dipól közelítésben a sugárzási tér praktikusan ekvivalens egy harmonikus oszcillátorral, hiszen

$$\hbar\omega_{\rm c}\hat{a}^{\dagger}_{\rm c}\hat{a}_{\rm c}|N\rangle = N\hbar\omega_{\rm c}|N\rangle,\tag{68}$$

ahol a sajátállapotokat (Fock állapotokat) azonosító N egész kvantumszámot azonosítjuk a fotonszámmal.

Amikor egy atom vagy molekula valamely optikailag megengedett átmenetével (közel) rezonáns sugárzási térrel hat kölcsön, akkor szokás megkülönböztetni három kölcsönhatási tartományt [190, 243]: gyenge, erős és ultraerős. Elektronátmenetre szemlélteti ezeket a 46 ábra. Gyenge csatolás esetén (46 ábra bal panel) a külső tértől mentes potenciális energia görbéket (PEC) használó diabatikus kép működik, a fény-anyag kölcsöhatás a gerjesztett elektronállapotot az egy fotonenergiával eltolt (öltöztetett) elektronalapállapottal kapcsolja össze. Erős csatolás esetén (46 ábra középső panel) a fény-anyag kölcsönhatás erőssége már nem elhanyagolható az elektronátmenethez tartozó energiához képest, polaritonállapotok jönnek létre, a PEC-ek adiabatikus képe a megfelelő a gerjesztett állapotok jellemzésére, de az alapállapot szinte változatlan marad. Ultraerős csatolás esetén (46 ábra jobb panel) már a nemrezonáns fény-anyag kölcsöhatás is olyan erős, hogy az alapállapot is szignifikánsan módosul tőle.

A. Kvantált fény által indukált kónikus kereszteződés

A IVF fejezetben esett szó arról, hogy klasszikus fénnyel (lézertérrel) kölcsönható molekulákban fényindukált kónikus kereszteződések (LICI) jöhetnek létre. Ebben a fejezetben arról a munkánkról számolok be, aminek során kimutattuk, hogy üregrezonátorok



FIG. 46: A csatolási erősség három tartománya és az ehhez kapcsolódó potenciális energia görbéi (PEC) egy rezonátormódussal rezonánsan kölcsönható kétatomos molekula esetén. A V_1 és V_2 diabatikus felületeket folytonos vonal, a W_0, W_1 és W_2 adiabatikus (polariton) felületeket szaggatott vonal jelöli. $\hbar\omega_c$ a rezonátormódus fotonenergiája.

kvantált tere is alkalmas LICI-k létrehozására. A jelenséget a kvantált sugárzási tér által öltöztetett molekula fényöltöztetett színképével vizsgáltuk, így a IV fejezetben bemutatott alapgondolatok visszaköszönnek, de mint alább látni fogjuk, lényeges különbségek merülnek fel a klasszikus- és kvantált fénnyel való öltöztetések között.

1. Elmélet

A 46 ábrán szaggatott vonallal ábrázolt W_0, W_1 és W_2 elektronikus polaritonfelületek csak akkor felelnek meg a valóságnak, ha a fény-anyag csatoláshoz tartozó átmeneti dipól párhuzamos a sugárzási tér elektromos terével. Ha az átmeneti dipól és az elektromos tér merőleges, akkor a 46 ábrán folytonos vonallal ábrázolt V_1 és V_2 diabatikus felületek tükrözik a valóságot. Mivel a molekula forgása révén ez a két határeset folytonosan válthat egymásba, a diabatikus és adiabatikus felületek is folytonosan alakulnak át a molekula forgási koordinátája mentén, ami a 47 ábrán bemutatott LICI kialakulásához vezet. A LICI közelében a Born–Oppenheimer közelítés [244, 245] nem helytálló, és a kölcsönható polariton felületeken a molekula rezgése és forgása is csatolódik. Míg többatomos molekuláknál a természetes CI-k előfordulása a konkrét rendszer tulajdonságain múlik, addig az üregrezonátorban (megfelelő hullámhosszú módus esetén) mindig előáll a LICI, akár kétatomos molekuláknál is. Így az elektronikus, rezgési és fotonikus szabadsági fokokkal egyaránt csatolódó molekulaforgás megfelelő kezelése szükségszerű.



FIG. 47: Az Na₂ molekulának egy üregrezonátorban kialakuló W_1 és W_2 kétdimenziós fényöltöztetett adiabatikus felületei (polaritonfelületei). Az üregrezonátor egy fotonja által keltett elektromos tér 64 GWcm⁻² intenzitású klasszikus térnek felel meg. A rezonátormódus hullámhossza $\lambda_c = 653$ nm, a piros nyíl a fényindukált kónikus kereszteződést (LICI) mutatja.

Első lépésként kiterjesztjük a fényöltöztetett spektroszkópia koncepcióját a kvantált sugárzási térrel öltöztetett molekulák esetére, majd az Na₂ molekula esetén a fényöltöztetett színképet vizsgáljuk, azonosítva a LICI hatását is. A IV fejezetben megfogalmazott gondolatmenethez hasonló módon a fényöltöztetett színképet úgy számoljuk, hogy először meghatározzuk a fényöltöztetett állapotokat, amik a "molekula + sugárzási tér" rendszer sajátállapotai, majd ezen állapotok között számítjuk egy gyenge próba impulzus által indukált átmeneti amplitúdókat. Ezutóbbihoz a standard eljárást, elsőrendű időfüggő perturbációszámítást (TDPT) használhatunk [91], hiszen a gyenge próba impulzus egyfotonos átmeneteket implikál.

A 67 egyenletből indulunk ki, egy kétatomos molekulát feltételezve. Bár az öndipól kölcsönhatás fontos elvi és gyakran gyakorlati jelentőséggel is bír [241, 242], az egyszerűség kedvéért ebben a fejeztben elhagyjuk, ami az egymódusú, mérsékelt erősségű terek esetén ésszerű közlítés [246]. Ekkor, a molekula két elektronállapotából és a fotonszám állapotokból alkotott direkt szorzat állapotokat véve a 67 egyenlet mátrixreprezentációja

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \hat{H}_{m} & \hat{A}(1) & 0 & \dots \\ \hat{A}^{\dagger}(1) & \hat{H}_{m} + \hbar\omega_{c} & \hat{A}(2) & \dots \\ 0 & \hat{A}^{\dagger}(2) & \hat{H}_{m} + 2\hbar\omega_{c} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix},$$
(69)

alakú, ahol

$$\hat{H}_{\rm m} = \begin{bmatrix} \hat{T} & 0\\ 0 & \hat{T} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} V_1(R) & 0\\ 0 & V_2(R) \end{bmatrix},$$
(70)

 $\acute{\mathrm{es}}$

$$\hat{A}(N) = \begin{bmatrix} g_{11}(R,\theta)\sqrt{N} & g_{12}(R,\theta)\sqrt{N} \\ g_{21}(R,\theta)\sqrt{N} & g_{22}(R,\theta)\sqrt{N} \end{bmatrix},$$
(71)

 amiben

$$g_{ij}(R,\theta) = -\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V}} d_{ij}(R) \cos(\theta), \qquad (72)$$

ahol R a kötéstávolság, $V_i(R)$ az *i*-edik PEC, \hat{T} a magokra vonatkozó kinetikus energia operátor, $d_{ij}(R)$ az átmeneti dipól az *i*-edik és *j*-edik elektronállapot között és θ a molekulatengellyel párhuzamosnak feltételezett átmeneti dipól és az elektromos tér között bezárt szög.

A 69 egyenlet első, második, harmadik, stb. oszlopa(sora) a nulla, egy, kettő, stb. fotonszámnak felel meg a fotonikus bra(ket) vektorokban. Ha kifejtjük a 69 egyenletet a 70 és 71 egyenletek segítségével, továbbá állandó dipól nélküli homonukleáris kétatomos molekulát feltételezünk,

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} \hat{T} + V_1(R) & 0 & 0 & g_{12}(R,\theta) & 0 & \cdots \\ 0 & \hat{T} + V_2(R) & g_{21}(R,\theta) & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & g_{12}(R,\theta) & \hat{T} + V_1(R) + \hbar\omega_c & 0 & 0 & \cdots \\ g_{21}(R,\theta) & 0 & 0 & \hat{T} + V_2(R) + \hbar\omega_c & g_{21}(R,\theta)\sqrt{2} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & g_{12}(R,\theta)\sqrt{2} & \hat{T} + V_1(R) + 2\hbar\omega_c & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} ,$$
(73)

adódik.

A $|\Psi_i^{\text{FD}}\rangle$ öltöztetett állapotok (itt az FD az angol "field-dressed"-re utal), azaz az öndipól kölcsönhatás nélküli 67 Hamilton operátor sajátállapotai

$$\hat{H}|\Psi_i^{\rm FD}\rangle = E_i^{\rm FD}|\Psi_i^{\rm FD}\rangle \tag{74}$$

úgy állnak elő, hogy a 73 operátor mátrixelemeit (mint rezgési-forgási operátorokat) a molekula külső tértől mentes rezgési-forgási sajátállapotainak bázisán reprezentáljuk, majd az így kapott teljes mátrixot diagonalizáljuk. Ekkor az öltöztetett állapotok kifejthetők mint a külső tértől mentes molekula rovibronikus állapotaiból és a sugárzási tér fotonszám állapotaiból generált direkt szorzatok lineáris kombinációi.

$$|\Psi_{i}^{\text{FD}}\rangle = \sum_{J,v,\alpha,N} C_{i,\alpha v J N} |\alpha v J\rangle |N\rangle = \sum_{J,v,N} C_{i,1v J N} |1v J\rangle |N\rangle + \sum_{J,v,N} C_{i,2v J N} |2v J\rangle |N\rangle, \quad (75)$$

ahol $|jvJ\rangle$ egy külső tértől mentes rovibronikus állapot, amiben a molekula a *j*-edik elektronállapot, *v*-edik rezgési állapotában és *J* forgási állapotban van. $|N\rangle$ az *N* fotonszámhoz tartozó Fock állapota a rezonátormódusnak, és $C_{i,jvJN}$ a rezgési-forgási bázison ábrázolt 73 mátrix sajátvektorainak elemei, azaz a kifejtési együtthatók.

Tekintsük most egy kis intenzitású próba impulzusra nézve az elnyelési színképét a "molekula + sugárzási tér" rendszernek. Elsőrendű TDPT-t használva az *i*-edik és *j*-edik öltöztetett állapot között az átmeneti amplitúdó [65, 247]

$$\langle \Psi_i^{\rm FD} | \langle M | \hat{\mathbf{d}} \hat{\mathbf{E}} | M' \rangle | \Psi_j^{\rm FD} \rangle = \langle \Psi_i^{\rm FD} | \hat{d} \cos(\theta) | \Psi_j^{\rm FD} \rangle \langle M | \hat{E} | M' \rangle, \tag{76}$$

ahol M a próba impulzus fotonszámát jelöli (végső formuláink függetlenek attól, hogy fotonszám sajátállapotot, vagy ezek szuperpozíciójából kapott kváziklasszikus / koherens állapotot [65] nézünk), az elektromos térerősség \hat{E} operátora a próba impulzusra vonatkozik és feltételezzük, hogy \hat{E} párhuzamos az üregrezonátor elektromos terével. Mivel \hat{E} arányos egy keltő- és eltüntető operátor összegével, amik $|M'\rangle$ -re hatnak, a 76 egyenlet implicite tartalmazza a jól ismert $M = M' \pm 1$ kiválasztási szabályt, azaz a 76 egyenlet egyfotonos abszorbciót és stimulált emissziót ír le. A $d\cos(\theta)$ operátor mátrixelemei az 75 egyenletben szereplő öltöztetett állapotok között

$$\begin{split} \langle \Psi_{i}^{\text{FD}} | \hat{d} \cos(\theta) | \Psi_{j}^{\text{FD}} \rangle &= \\ &= \left(\sum_{J,v,\alpha,N} C_{i,\alpha vJN}^{*} \langle \alpha vJ | \langle N | \right) \hat{d} \cos(\theta) \left(\sum_{J',v',\alpha',N'} C_{j,\alpha'v'J'N'} | \alpha'v'J' \rangle |N' \rangle \right) = \\ &= \sum_{J,v,\alpha,N,J',v',\alpha',N'} C_{i,\alpha vJN}^{*} C_{j,\alpha'v'J'N'} \langle \alpha vJ | \hat{d} \cos(\theta) | \alpha'v'J' \rangle \delta_{N,N'} = \\ &= \sum_{J,v,J',v',N} C_{i,1vJN}^{*} C_{j,2v'J'N} \langle 1vJ | \hat{d} \cos(\theta) | 2v'J' \rangle + \sum_{J,v,J',v',N} C_{i,2vJN}^{*} C_{j,1v'J'N} \langle 2vJ | \hat{d} \cos(\theta) | 1v'J' \rangle \end{split}$$
(77)

alakú. A 77 egyenlet utolsó sorának első(második) tagja olyan átmenetet ír le, amihez az *i*edik öltöztetett állapotból az első(második) elektronállapot ad járulékot és *j*-edik öltöztetett állapotból a második(első) elektronállapot ad járulékot. Feltételezve, hogy a kezdeti állapot az *i*-edik öltöztetett állapot, a 77 egyenlet első tagja a hagyományos, külső tértől mentes molekula színképét adja abban a határesetben, amikor a rezonátormódus és a molekula közötti csatolás nullához tart. A lejjebb bemutatott színképekben a 77 egyenlettel megadott amplitúdók abszolút értékének négyzetét, vagy annak valamilyen Gauss-függvénnyel vett konvolúcióját ábrázolom.

2. Numerikus eredmények

Numerikus eredményeket az Na₂ molekulára mutatok be, amire a $V_1(R)$ és $V_2(R)$ PEC-ek a X¹ Σ_{g}^{+} és A¹ Σ_{u}^{+} elektronállapotokhoz tartoznak. A PEC-ek és a hozzájuk tartozó átmeneti dipól görbe a [131] és [132] forrásokból származik. A PEC-ek és néhány releváns fizikai folyamat a 48 ábrán látható. A 48 ábra baloldali panelén a kölönböző számú rezonátor fotonnal öltöztetett Na₂ PEC-eit láthatjuk, rajtuk a $|jvJ\rangle|N\rangle$ direkt szorzat állapotokban lévő egyes rezgési állapotok valószínűségi sűrűségét. Ahogy az a 73 egyenletből látszik, a rezonátormódus és a molekula kölcsöhatása rezonáns $|1 v J\rangle|N\rangle \leftrightarrow |2 v' J \pm 1\rangle|N - 1\rangle$ és nem rezonáns $|1 v J\rangle|N\rangle \leftrightarrow |2 v' J \pm 1\rangle|N + 1\rangle$ kölcsönhatásokhoz is vezet, amiket a 48 ábrán a zöld és szaggatott lila nyilak jelölnek. Ezek a kölcsöhatások hozzák létre a 75 egyenletben szereplő öltöztetett állapotokat. Természetesen az energetikailag közel fekvő direkt szorzat állapotokat csatoló rezonáns kölcsöhatás (lásd 48 ábra) sokkal hatékonyabban keveri a direkt szorzat állapotokat mint a nemrezonáns csatolás. Az összehasonlíthatóság végett a 48 ábra jobb oldalán a klasszikus lézertérrel öltöztetett Na₂ PEC-eit látjuk [68]. Mivel

a Floquet-féle leírásban [125] a nemrezonáns kölcsönhatást általában elhagyjuk, az nem szerepel a jobboldali panelen. Látszik a 48 ábrán, hogy egészen más abszorbciós színképre számíthatunk a rezonátor módus által öltöztetett és a lézertér által öltöztetett molekulák esetén. A leglényegesebb különbség, hogy míg a rezonátorban az alapállapot döntően a külső tértől mentes molekula alapállapota direkt szorozva a vákuumállapottal (ez csak igen nagy nemrezonáns csatolások esetén, az ultraerős csatolási tartományban nem igaz), addig a lézertér esetén a molekula alapállapotával korreláló öltöztetett állapot a külső tértől mentes állapotoknak egy keverékre az itt is jelenlévő rezonáns csatolások miatt.



FIG. 48: Bal panel: üregrezonátor $\lambda = 653$ nm hullámhosszú módusának különböző fotonszámú állapotaival öltöztetett Na₂ potenciális energia görbéi (PEC). A rezgési állapotok valószínűségi sűrűsége a $|1 \ 0 \ 0\rangle|m\rangle$ típusú (szaggatott fekete vonalak a $V_1(R) + m\hbar\omega_c$ PEC-eken) és $|2 \ 6 \ 1\rangle|m\rangle$ típusú (pontozott piros vonalak a $V_2(R) + m\hbar\omega_c$ PEC-eken) állapotokra vannak ábrázolva. A rezonátor módusával való kölcsönhatásokat kétfejű nyilak jelzik. A folyotonos zöld nyíl rezonáns $|1 \ v \ J\rangle|m\rangle \leftrightarrow |2 \ v' \ J \pm 1\rangle|m - 1\rangle$ típusú, a szaggatott lila nyíl nemrezonáns $|1 \ v \ J\rangle|m\rangle \leftrightarrow |2 \ v' \ J \pm 1\rangle|m + 1\rangle$ típusú csatolást jelöl. Végül a függőleges barna nyíl egy kisintenzitású próba impulzus által indukált, öltöztetett állapotok közti átmenetet reprezentál. Jobb panel: mint a baloldali panel, de lézerfénnyel öltöztetett Na₂ esetére.

Színkép a gyenge csatolási tartományban - A 49 ábra egy $\lambda = 653$ nm hullámhosszú rezonátor módussal öltöztetett Na₂ molekula elnyelési színképét mutatja különböző gyenge csatolási erősségek esetén. Bár első ránézésre a rezonátor módusának hullámhossza és az azzal kialakuló csatolási erősség nem teljesen független egymástól (lásd 72 egyenlet), alább független paraméterként kezelem őket. Ez nem rugaszkodik el a valóságtól, hiszen az üregrezonátor térfogata elvben változtatható úgy, hogy a kiválasztott sugárzási módus hullámhossza rögzítve marad. A 49 ábra és a lejjebb bemutatott további színképek is úgy készültek, hogy a kezdeti állapot a rendszer alapállapota. A 49 ábrán hasonló jelenségeket láthatunk megmutatkozni, mint a klasszikus lézerfénnyel öltöztetett Na₂ elnyelési



tamas821 26 22

FIG. 49: $\lambda = 653$ nm hullámhosszú és különböző intenzitású rezonátormódus által öltöztetett Na₂ molekula elnyelési színképe. A sugárzási térrel való kölcsönhatás erősségét az egyfotonos csatolással megegyező csatolást adó klasszikus tér intenzitása jelöli. A színkép burkolóját az elnyelési vonalaknak egy $\sigma = 50$ cm⁻¹ standard deviációjú Gauss-függvénnyel való konvolúciója adja.

színképében, lásd IV fejezet és [67–69]. A fény-anyag csatolás növelésével az elnyelés is növekszik szinte minden hullámhossznál, ami spektroszkópiai megfogalmazásban az intenzitásátvétel (angolul: intensity borrowing) jelensége [91, 133–135], aminek eredete, hogy a sugárzási tér által indukált csatolások miatt a külső tértől mentes állapotok keverednek.

Ugyanakkor a színkép burkolója érzéketlen marad a fény-anyag csatolási erősségre ha a molekula forgását korlátozzuk ($J_{\text{max}} = 1$, ahol J a bázisban szereplő külső tértől mentes sajátállapotok forgási kvantumszáma). Egy ilyen forgásmentes modell nem tartalmazza a LICI jelenségét, amihez két szabadsági fok kell. Tehát a 49 ábrán látható intenzitásátvétel jelenségét adiabatikus képben úgy értelmezhetjük, hogy az a kvantált sugárzási tér által létrejött LICI nemadiabatikus hatása miatt van.

Az elnyelési vonalakat részletesebben megvizsgálva azt láthatjuk, hogy a fény-anyag csatolás meglévő csúcsok felhasadásához, vagy új csúcsok létrejöttéhez is vezethet, lásd 49 ábra jobboldali paneleit. A jobb fenti panel három csúcs változását mutatja, amikben a kezdeti állapot döntően a $|1 \ 0 \ 0\rangle|0\rangle$ állapotból áll, míg a végállapotok döntően a $|2 \ 7 \ 1\rangle|0\rangle$, $|2 \ 7 \ 3\rangle|0\rangle$ és $|2 \ 7 \ 5\rangle|0\rangle$ állapotok, amikhez $|1 \ v \ J\rangle|1\rangle$ típusú állapotok (J páros) is keverednek. A fény-anyag csatolás növelésével ezek az átmenetek vöröseltolódnak, és úgy értelmezhetőek, mint a hagyományos $|2 \ 7 \ 1\rangle \leftarrow |1 \ 0 \ 0\rangle$ átmenet, ami felhasad a $|2 \ 7 \ 1\rangle$ állapotnak a többi állapottal a rezonátor móduson keresztül megvalósuló keveredése miatt. A 49 ábra jobb alsó panelén pedig olyan három vonal alakulását láthatjuk, amik





FIG. 50: Első két oszlop: $\lambda = 653$ nm hullámhosszú és különböző intenzitású rezonátor módus által öltöztetett Na₂ molekula elnyelési színképe. A sugárzási térrel való kölcsönhatás erősségét az egyfotonos csatolással megegyező csatolást adó klasszikus tér intenzitása jelöli. A színkép burkolóját az elnyelési vonalaknak egy $\sigma = 50$ cm⁻¹ standard deviációjú Gauss-függvénnyel való konvolúciója adja. Az "1D" és "2D" címkék a csak rezgési vagy rezgési-forgási számításokra utalnak, amiket a molekula *J* forgási kvantumszámának a szimulációban megengedett maximális értéke definiál: $J_{\text{max}} = 1$ (1D) és $J_{\text{max}} = 30$ (2D). A folytonos és szaggatott vonalak a rezonátormódussal való nemrezonáns kölcsöhatást tartalmazó és nem tartalmazó eredményeket mutatják. Harmadik oszlop: diabatikus és adiabatikus potenciális energia görbék (PEC) a kölönböző erősségű fény-anyag kölcsönhatások esetén.

nem létező vonalak felhasadásából erednek, hanem új vonalakként jelennek meg. Ezek az átmenetek kékeltolódnak a fény-anyag csatolás növelésével, kezdeti állapotuk döntően a $|1 \ 0 \ 0\rangle|0\rangle$ állapot, végső állapotuk döntően a $|1 \ 3 \ 0\rangle|1\rangle$, $|1 \ 3 \ 2\rangle|1\rangle$ és $|1 \ 3 \ 4\rangle|1\rangle$ állapotokból



FIG. 51: Az öltöztetett színkép függése a rezonátormódus hullámhosszától három különböző csatolási erősség mellett. A sugárzási térrel való kölcsönhatás erősségét az egyfotonos csatolással megegyező csatolást adó klasszikus tér intenzitása jelöli. Az ábrázolt színkép úgy készült, hogy a számított színkép elnyelési vonalait a rezonátor módus minden rögzített hullámhossza esetén $\sigma = 30 \text{ cm}^{-1}$ standard deviációjú Gauss függvénnyel konvoluáltuk.

álló öltöztetett állapotok. Az ilyen állapotokba az átmenet tiltott klasszikus esetben, de rezonátormódussal való csatolás a $|1 \ 3 \ J\rangle|1\rangle$ állapotokba belekever $|2 \ v \ 1\rangle|0\rangle$ típusú állapotokat (amikre az átmenet optikailag megengedett), így az átmenetek láthatóvá válnak.

Színkép az erős csatolási tartományban - Az 50 ábra ugyancsak egy $\lambda = 653$ nm hullámhosszú rezonátor módus által öltöztetett Na₂ molekula színképeit mutatja, de ezesetben a csatolási erősséget a gyengétől egészen az ultraerős tartományig változtatva. Az

ábra jobb oszlopában az adott sorhoz tartozó csatolási erősség esetére lehet látni a diabatikus és adiabatikus PEC-eket is. Az 50 ábra részletes diszkusszióját az érdeklődő olvasó a [194] cikkben megtalálja, itt csak a következőket emelem ki. (1) A csatolási erősség kellő növelésével két polaritonfelület jön létre, az elnyelési színkép is két részre hasad, amik a két polaritonfelületre történő átmenetekhez tartoznak. (2) A legnagyobb csatolási erősségnél az alapállapot PEC-ének megváltozása is megfigyelhető. (3) Az 50 ábrán látszik, hogy a csak rezgési "1D" modell színképének esetében a nemrezonáns csatolás hatása elhanyagolható, míg a rezgési-forgási "2D" modellben szignifikánsan megnöveli az elnyelést. Ez a hatás onnan ered, hogy a $|1 \ 0 \ 0 \rangle |0 \rangle$ alapállapotot a nemrezonáns csatolás szennyezi a $|1 \ 0 \ 2 \rangle |0 \rangle$, $|1 \ 0 \ 4 \rangle |0 \rangle$, stb. állapotokkal, amik lehetővé teszik az optikai átmenetet J = 3, 5, ... komponenseket tartalmazó végső öltöztetett állapotokba. A nemrezonáns hatás hű modellezéséhez tehát szükségszerű a forgási szabadsági fokok implementálása.

A színkép függése a rezonátormódus hullámhosszától - Az 51 ábra az öltöztetett színképnek a rezonátormódus hullámhosszától való függését mutatja be három különböző csatolási erősség esetén. A vártaknak megfelelően az öltöztetett színkép függ az öltöztetőtér hullámhosszától, de kvalitatív különbségek mutatkoznak a klasszikus öltöztetőtérhez képet, lásd 32 ábra. Mind a három csatolási erősségnél igaz, hogy nagy öltöztetőtér fotonenergiáknál (>17000 cm⁻¹) a külső tértől mentes molekula körülbelül húsz csúcsból álló színképét látjuk, ami $|2 v 1\rangle|0\rangle \leftarrow |1 0 0\rangle|0\rangle$ típusú átmeneteket takar. Ez érthető, hiszen ilyen esetekben a $V_1(R) + \hbar\omega_c$ PEC csak rövid kötéstávoknál metszi a $V_2(R)$ PEC-et, így a $V_2(R)$ görbe nem módosul a Frank–Condon régióban.

Az öltöztetőtér fotonenergiáját csökkentve azonban a $V_1(R) + \hbar \omega_c$ és $V_2(R)$ görbék metszéspontja közeledik a Frank–Condon régióhoz és a színkép módosul. Az 51 ábra felső sorában ez inkább perturbáció, a függőleges vonalak (egy adott rezgési állapot a $V_2(R)$ PEC-en) mentén oszcillációk jelennek meg annak megfelelően, hogy az öltöztetőtér hol keveri hatékonyan az $|1 v J\rangle|1\rangle$ és $|2 v' J'\rangle|0\rangle$ típusú állapotokat. A hatékony keveredés az elnyelés csökkenéséhez vezet. Ugyanakkor az 51 ábra középső és alsó sorában már nem beszélhetünk "perturbált színképről", az öltöztetőtér fotonenergiájának egy rögzített értéke mellett két elklönülő színképet látunk, amik a két kialakult polaritonfelülethez tartoznak, akárcsak az 50 ábrán.

Osszefoglalás - Ebben a projektben egy rezonátormódus által öltöztetett homonukleáris kétatomos molekula színképét vizsgáltuk az öltöztetőtér paramétereinek széles tartományában.

Kimutattuk a kvantált sugárzási tér által létrehozott LICI nemadiabatikus hatásának lenyomatát a színképben, és bemutattuk, hogy a molekulaforgás beépítése a modellbe kritikus a fényindukált nemadiabatikus hatások és nemrezonáns csatolások pontos reprezentálásához.

B. Kollektív atom-molekula polaritonállapotok

A VI bevezetőben esett szó arról, hogy ha egy sugárzási módussal több anyagi rendszer szimultán hat kölcsön, akkor ez indirekt kölcsönhatáshoz vezet köztük és kollektív állapotok alakulhatnak ki, amiket a sugárzási tér és a különböző anyagi rendszerek gerjesztett állapotainak koherens szuperpozíciója alkot. Ebben a fejezetben arról a munkánkról számolok be, amiben az üregrezonátorba zárt Na₂ molekula mellé atomokat is helyeztünk, és az így fellépő kollektív effektusokat vizsgáltuk [177].

1. A háromtagú rendszer polaritonfelületei

Elméleti megközelítés - A korábbiakhoz hasonló módon járunk el a rendszer Hamilton operátorának megalkotása során, csak most az kiegészül a sugárzási térrel kölcsönható $N_{\rm a}$ darab atom járulékaival. Így arra jutunk, hogy

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_{\text{mol}} + \sum_{i=1}^{N_{\text{a}}} \hbar \omega_a \hat{\sigma}_i^{\dagger} \hat{\sigma}_i + \hbar \omega_c \hat{a}^{\dagger} \hat{a} - \sqrt{\frac{\hbar \omega_c}{2\epsilon_0 V}} \hat{\mathbf{d}} \hat{\mathbf{e}} \left(\hat{a}^{\dagger} + \hat{a} \right), \tag{78}$$

ahol \hat{H}_{mol} a molekula Hamilton operátora, $\hat{\sigma_i}^{\dagger}$ és $\hat{\sigma_i}$ az *i*-edik atom gerjesztő- és relaxáló operátora, ω_a az atomok átmeneti körfrekvenciája, \hat{a}^{\dagger} és \hat{a} foton keltő- és eltüntető operátorok, ω_c a rezonátormódus körfrekvenciája, $\hat{\mathbf{d}} = \hat{\mathbf{d}}^{(\text{mol})} + \hat{\mathbf{d}}^{(a)}$ a molekula és atomok dipóljainak összege és minden egyéb jelölés a korábbi fejezetekben definiáltakkal egyezik meg.

Tanulságos a 78 Hamilton operátornak a $|\alpha\rangle|N\rangle|I\rangle$ bázisban vett reprezentációját venni, ahol I és α az atom és a molekula elektronikus kvantumszámai és N a fotonszám. A jelölésünkben I = 0 jelenti azt, hogy az összes atom alapállapotban van és I = n pedig azt, hogy az *n*-edik atom van gerjesztve. Több atom szimultán gerjesztése nincs benne a modellben. Egy kétatomos molekulára a fentiekkel kapott Hamilton mátrix alakja a következő (az egyszerűség kedvéért itt $\alpha = 1$ vagy 2, N = 0 vagy 1 és I = 0, 1 vagy 2, de a lenti

szimulációkban nagyobb N és I értékek is előfordulnak)

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \hat{H}_{\rm m} & \hat{A} & 0 & \hat{B} & 0 & \hat{B} \\ \hat{A}^{\dagger} & \hat{H}_{\rm m} + \hbar\omega_c & \hat{B} & 0 & \hat{B} & 0 \\ 0 & \hat{B}^{\dagger} & \hat{H}_{\rm m} + \hbar\omega_a & \hat{A} & 0 & 0 \\ \hat{B}^{\dagger} & 0 & \hat{A}^{\dagger} & \hat{H}_{\rm m} + \hbar\omega_a + \hbar\omega_c & 0 & 0 \\ 0 & \hat{B}^{\dagger} & 0 & 0 & \hat{H}_{\rm m} + \hbar\omega_a & \hat{A} \\ \hat{B}^{\dagger} & 0 & 0 & 0 & \hat{A}^{\dagger} & \hat{H}_{\rm m} + \hbar\omega_a + \hbar\omega_c \end{bmatrix},$$
(79)

ahol

$$\hat{H}_{\rm m} = \begin{bmatrix} \hat{T} & 0\\ 0 & \hat{T} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} V_1(R) & 0\\ 0 & V_2(R) \end{bmatrix},$$
(80)

$$\hat{A} = \begin{bmatrix} g_{11}^{(\text{mol})}(R,\theta) & g_{12}^{(\text{mol})}(R,\theta) \\ g_{21}^{(\text{mol})}(R,\theta) & g_{22}^{(\text{mol})}(R,\theta) \end{bmatrix} \quad \text{and} \quad \hat{B} = \begin{bmatrix} g^{(a)} & 0 \\ 0 & g^{(a)} \end{bmatrix},$$
(81)

 $\acute{\mathrm{es}}$

$$g_{ij}^{(\text{mol})}(R,\theta) = -\sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\epsilon_0 V}} d_{ij}^{(\text{mol})}(R) \cos(\theta) \quad \text{and} \quad g^{(a)} = -\sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{2\epsilon_0 V}} d^{(a)}, \tag{82}$$

ahol R, $V_i(R)$, \hat{T} , $d_{ij}^{(\text{mol})}(R)$ és θ jelentése az mint korábban, $d^{(a)}$ az atomi alap- és gerjesztett állapotok közötti átmeneti dipól. A 79 egyenlet a dipól közelítésen, továbbá az öndipól tag és a disszipatív folyamatok elhagyásán túl nem tartalmaz közelítéseket, az N fotonszám, illetve atomok és a molekula elérhető elektronállapotainak növelésével (ami a mátrix méretének növekedéséhez és N > 1 esetekre a \hat{A} és \hat{B} tagokat szorzó \sqrt{N} tag megjelenéséhez vezet) a modell pontossága javítható a numerikus eredmények konvergenciájáig.



FIG. 52: Baloldali panelek: Diabatikus (szaggatott vonal) és adiabatikus (folytonos vonal) potenciális görbéi (PEC) az Na₂ + $N_{\rm a}$ atom rendszernek, ami egy $\lambda = 653$ nm hullámhosszú rezonátormódussal hat kölcsön. Az atomi gerjesztés hullámhossza 675 nm. A piros, zöld és kék színek a $|\alpha\rangle|N\rangle|I\rangle = |2\rangle|0\rangle|0\rangle, |1\rangle|1\rangle|0\rangle$ és $|1\rangle|0\rangle|1\rangle$ állapotokat jelölik, azaz a molekula elektronállapotának, a fotonállapotnak, és az atomoknak a gerjesztését. Az adiabatikus felületek (polaritonok) színe úgy lett kikeverve a piros, zöld és kék színekből, amilyen arányban a $|\alpha\rangle|N\rangle|I\rangle$ diabatikus állapotok szerepelnek az adott adiabatikus állapotban az adott adott R távolságnál. A fenti és középső ábrán $N_{\rm a} = 1$, a $\sqrt{\hbar\omega_c/2\epsilon_0 V}$ térerősség pedig fent 0.0001 au, középen 0.0005 au. A lenti panelen $N_{\rm a} = 5$ és $\sqrt{\hbar \omega_c/2\epsilon_0 V} = 0.0005$ au. Jobboldali panelek: A baloldali paneleken látható PEC-ekhez tartozó elnyelési színképek. A piros, zöld és kék színek a $|\alpha v J\rangle |N\rangle |I\rangle = |2vJ\rangle |0\rangle |0\rangle, |1vJ\rangle |1\rangle |0\rangle$ és $|1vJ\rangle |0\rangle |1\rangle$ típusú állapotokat jelölik, azaz a molekula elektronállapotának, a fotonállapotnak, és az atomoknak a gerjesztését. Megjegyzendő, hogy a molekula rezgési-forgási gerjesztettsége mindhárom esetben megvalósulhat. Az egyes átmeneti csúcsok színe úgy lett kikeverve a piros, zöld és kék színekből, amilyen arányban a $|\alpha v J\rangle |N\rangle |I\rangle$ állapotok szerepelnek az öltöztetett állapotban, ahová az átmenet történik. A jobb alsó panelen a külön kis ábra a 14700 cm $^{-1}$ körnvékén lévő atomi elnyelést mutatja teljes egészében.

Numerikus eredmények - Egy rezonátormódussal szimultán kölcsönható Na₂ molekulának és kétállapotú atomoknak a 78 operátor potenciális energia része alapján készült potenciális energia görbéit (PEC) mutatják az 52 ábra baloldali panelei. A korábbiakhoz hasonlóan az Na₂ molekula $V_1(R)$ és $V_2(R)$ PEC-ei a $X^1\Sigma_g^+$ és $A^1\Sigma_u^+$ elektronállapotokhoz tartoznak [131]. Na₂ esetén $d_{11}^{(mol)}(R) = d_{22}^{(mol)}(R) = 0$ és $d_{12}^{(mol)}(R)$ a [132] forrásból való. Az atomokra $d^{(a)} = 1$ au a választott érték. Az 52 ábra bemutajta, hogy a két típusú anyagi rendszer kölcsöhatása a sugárzási térrel három "világos" polariton létrejöttéhez, és ahogy az a bal alsó panelen látszik, $N_a - 1$ "sötét" állapothoz vezet. Bár ezek a sötét állapotok befolyásolhatják a gerjesztett állapotok dinamikáját [180], a statikus színképhez általában nem járulnak hozzá [167, 248]. Az atomok számának növelésével az atomok effektív csatolása a térrel nő, így a polaritonfelületek jobban elkülönülnek.

Az 53 ábra baloldali panelei a különböző atomgerjesztési energiáknál és különböző fotonenergiáknál mutatja a kialakult polaritonfelületeket. A bal alsó panelen szereplő 590 nm hullámhosszhoz tartozó atomi gerjesztési energia a Na atom ${}^{2}P \leftarrow {}^{2}S$ átmenetéhez tartozik. Az 52 és 53 ábrákból megállapítható, hogy az atomok jelenléte és a rezonátormódus által közvetített indirekt kölcsönhatásuk a molekulákkal jelentősen meg tudja változtatni a kialakuló polaritonfelületeket, így adva egy további szabadsági fokot a gerjesztett molekulák tulajdonságainak és dinamikájának befolyásolására.

2. Elnyelési színkép

Elméleti módszer - A VIIA fejezethez analóg módon először a "molekula + atomok + sugárzási módus" rendszer sajátállapotait, az öltöztetett- avagy polaritonállapotokat határozzuk meg a 78 Hamilton operátor diagonalizálásával, amihez a $|\alpha v J\rangle |N\rangle |I\rangle$ bázist használjuk a mátrixreprezentáció előállítására. Ezután az öltöztetett állapotok közt egy gyenge próba impulzussal indukált átmeneteket a korábbi fejezetekhez analóg módon elsőrendű TDPT-vel számoljuk. További számítási részletek elérhetőek a [177] cikkünkben.

Az *i*-edik öltöztetett állapot alakja

$$|\Psi_i^{\rm FD}\rangle = \sum_{\alpha, v, J, N, I} C_{i,\alpha v J N I} |\alpha v J\rangle |N\rangle |I\rangle, \tag{83}$$

ahol $C_{i,\alpha vJNI}$ jelöli a diagonalizálás során kapott *i*-edik sajátvektor koefficienseit. Az



FIG. 53: Ugyanaz mint a 52 ábra, de $\sqrt{\hbar\omega_c/2\epsilon_0 V}=0.0005$ au térerősséggel minden panelre, illetve a következő rezonátormódushoz és atomi gerjesztéshez tartozó hullámhosszakkal. Felső panelek: $\lambda_c=653$ nm, $\lambda_a=650$ nm, középső panelek: $\lambda_c=653$ nm, $\lambda_a=620$ nm, $\lambda_a=590$ nm.

átmeneti amplitúdók arányosak a

$$\langle \Psi_i^{\rm FD} | \langle M | \hat{\mathbf{d}} \hat{\mathbf{E}} | M' \rangle | \Psi_j^{\rm FD} \rangle = \left(\langle \Psi_i^{\rm FD} | \hat{d}^{(\rm mol)} \cos(\theta) | \Psi_j^{\rm FD} \rangle + \langle \Psi_i^{\rm FD} | \hat{d}^{(\rm a)} | \Psi_j^{\rm FD} \rangle \right) \langle M | \hat{E} | M' \rangle.$$
(84)

mennyiséggel [65, 247], amiből a próba impulzusra $M = M' \pm 1$ adódik, tehát a 84 egyenlet egyfotonos abszorbciót és stimulált emissziót ír le. A 83 egyenletben szereplő kifejtést használva az öltöztetett állapotokra, egy homonukleáris kétatomos molekula esetén a $T_{j\leftarrow i}$

átmeneti valószínűség arányos a következő kifejezéssel

$$\left|\sum_{\alpha vJNI} \left(\sum_{\alpha' v'J'} C^*_{i,\alpha vJNI} C_{j,\alpha' v'J'NI} \langle v | d^{(\text{mol})}_{\alpha\alpha'}(R) | v' \rangle \langle J | \cos(\theta) | J' \rangle + \sum_{I' \neq I} C^*_{i,\alpha vJNI} C_{j,\alpha vJNI'} d^{(a)} \right)\right|^2$$
(85)

A 85 egyenlet alapján látszik, hogy általános esetben a színkép vonalai nem az öltöztetett molekula és az öltöztetett atomok színképeinek összege, hiszen interferencia tagok jelennek meg az atomi és molekuláris átmetek között. Az összetett rendszer színképében tehát láthatjuk jeleit az atomi és molekuláris állapotok koherens keveredésének, feltéve ha mindkét típusú anyagi rendszer csatolása a suárzási térrel kellően nagy.

Numerikus eredmények - Ahogy azt már korábban is érintettük, jól ismert jelenség, hogy amikor egy atom kölcsönhat egy átmenetével (közel) rezonáns elektromágneses térrel, akkor a gerjesztett állapot felhasad. Ez a színképben az elnyelési csúcs kettéválásához vezet, amit a spektroszkópiában Autler–Townes felhasadásnak szokás hívni [121]. Amikor $N_{\rm a}$ atom szimultán hat kölcsön ugyanazzal a sugárzási térrel, akkor egyrészt megjelenik a felhasadt energiapár $\sqrt{N_{\rm a}}$ -szeres effetktív fény-anyag csatolást tükrözve, másrészt további $N_{\rm a} - 1$ ún. sötét állapot is létrejön, amiknek energiája megegyezik a perturbálatlan gerjesztett atomi energiával [248]. Az atom-fény kölcsönhatás homogenitásának függvényében (ahol az inhomogenitás származhat a sugárzási tér vagy az atomi átmenetek inhomogenitásából is) az energiaszintek értékei és így az elnyelési színkép komplexitása is változik, lásd 248. Molekulák esetén egy rezonátormódussal való kölcsönhatás vezethet mind Autler–Townes felhasadáshoz, mind intenzitásátvételhez [91, 133–135] és a polaritonfelületek létrejöttét tükrözi a színkép, lásd VII A fejezet és [194].

Az 52 ábra jobboldali panelei olyan rendszerek színképeit mutatják, amikben egy Na₂ molekula és kétállapotú atomok hatnak kölcsön egy rezonátordussal. Az ábrázolt átmeneti csúcsok olyan átmenetekhez tartoznak, amikben a kezdeti állapot a "molekula + atomok + sugárzási módus" rendszer alapállapota (döntően a $|100\rangle|0\rangle|0\rangle$ állapot), míg a végső állapotok olyan öltöztetett/polariton állapotok, amik atomi, molekuláris és fotonikus gerjesztéseknek a szuperpozíciói. A színkép egészének átláthatósága érdekében egy burkolót is ábrázolok, ami a csúcsoknak egy $\sigma = 50$ cm⁻¹ standard deviációjú Gauss-függvénnyel vett konvolúciójával készült.

Az 52 ábra jobb felső panelén látható, hogy kis fény-anyag csatolás esetén elkülönül a molekula színképe az atomi elnyelési vonaltól, ami 14800 cm⁻¹ környékén található. A

15000 − 17000 cm⁻¹ között elhelyezkedő csúcsok döntően a külső tértől mentes molekula átmeneteit tükrözik $|2v1\rangle \leftarrow |100\rangle$ jellegű állapotokba, de a sugárzási tér jelenléte is megmutatkozik egyes csúcsok felhasadásában és a vonalaknak a tisztán molekulagerjesztést reprezentáló piros színtől való eltérésében (a színképvonalak színéről lásd az 52 ábra lábjegyzetét). A fény-anyag csatolás erősödésével a molekuláris-, atomi- és fotonikus gerjesztett állapotok összekeverednek és kialakul három (világos) polaritonfelület, ami a színképben három különálló csúcshalmaz formájában ölt testet, lásd az 52 ábra középső paneleit. Az 52 ábra középső jobb panelén az 14800 cm⁻¹ körüli atomi csúcsnak a felhasadása, illetve az 15100 cm⁻¹ körül a lila vonalak megjelenése jelzi, hogy atomi és molekuláris állapotok összekeveredtek. Az $N_{\rm a}$ atomszámnak a növelése a fény-anyag csatolás fixen tartása mellett azt eredményezi, hogy (1) az effektív atom-rezonátor csatolás $\sqrt{N_{\rm a}}$ -szeresére növekszik, amitől az atomi átmeneti frekvencia is eltolódik, (2) az atomi vonalak $N_{\rm a}$ szeresükre nőnek, (3) megjelenik $N_{\rm a} - 1$ atomi sötét állapot (lásd 52 ábra bal alsó panelét). Numerikus eredményeink alátámasztják a várt eredményt, miszerint a sötét állapotok nem járulnak hozzá érdemben az elnyelési színképhez.

Egy feltűnő jelenség az 52 ábrán, hogy a jobb középső panelen látható atomi vonalak intenzitása a jobb felső ábrán látható vonal intenzitásának 1.3-szorosa. Ez olyan, a rezonátormódus által közvetített intenzitásátvételt tükröz, aminek során az atomi gerjesztett állapotokba az átmeneti amplitúdó megnövekszik amiatt, hogy az atomi gerjesztett állapot a molekula gerjesztett rovibronikus állapotaival keveredik.

Az 53 ábra az 52 ábrához analóg módon készült, de más számítási paraméterekkel. Itt is látható, hogy az elnyelési színképek hűen tükrözik a kialakult polaritonfelületeket. Például, a jobb felső panelen a mindenféle színű vonalak 15600–17000 cm⁻¹ között arra utalnak, hogy ebben az energiarégióban a bal felső panelen látható polaritonfelületek mind $|1vJ\rangle|0\rangle|I \neq 0\rangle$ atomi, mind $|2vJ\rangle|0\rangle|0\rangle$ molekuláris, mind $|1vJ\rangle|1\rangle|0\rangle$ fotonikus gerjesztéseket tartalmaznak. Ugyanakkor a piros vonalak 15000 – 16000 cm⁻¹ között az 53 ábra jobb alsó panelén azt mutatják, hogy ezek az átmenetek döntően tisztán molekuláris gerjesztésekre történnek. Az 52 és 53 ábrák demonstrálják, hogy üregrezonátorba zárt atomok, illetve molekulák fényre adott válasza jelentősen befolyásolható további atomok és/vagy molekuláknak az üregrezonátorba helyezésével.

Osszefoglalás - Ebben a fejezetben bemutattam, hogy összetett rendszerek esetén, amikor egy üregrezonátorba zárt molekula mellé $N_{\rm a}$ atomot is helyezünk, akkor (1) kellően nagy fény-anyag csatolás esetén három világos és $N_{\rm a} - 1$ sötét polaritonfelület jön létre, (2) az atomok és a molekula szimultán kölcsönhatása a sugárzási módussal indirekt kölcsönhatáshoz, és így az atomi, molekuláris és fotonikus állapotok koherens keveredéséhez vezet. (3) A rendszer elnyelési színképe jól tükrözi a kialakult polaritonállapotokat/polaritonfelületeket és egyes csúcsok intenzitása tanúskodik intenzitásátvételről atomok és molekulák között. (4) A sugárzási módusnak és az atomi átmenetnek a hullámhosszát változtatva a kialakult polaritonfelületek és elnyelési színképek nagymértékben befolyásolhatók.

VIII. POLARITONKÉMIA: REZGÉSI-FORGÁSI POLARITONOK

Ha a rezonátormódus az IR tartományba esik, akkor rezgési(-forgási) molekulagerjesztések kapcsán kell számítanunk a polaritonállapotok kialakulásához. Ahogy az a VI bevezetőben már szerepelt, a rezgési polaritonok létrejötte lényegesen tudja befolyásolni molekulák kémiai reaktivitását, spektroszkópiáját, energiatranszport tulajdonságait, stb [172, 175, 213, 214]. A rezgési(-forgási) polaritonok kvantumos elméleti modellezésének a legkézenfekvőbb módja, ha a 67 egyenletben a molekulára vonatkozó $\hat{H}_{\rm m}^{\rm tot}$ Hamilton operátort a rezgési(-forgási) operátorra cseréljük, illetve a molekula teljes $\hat{\mu}^{\rm tot}$ dipólus momentuma helyett az elektronalapállapothoz tartozó, magkoordinátáktól függő dipólt használjuk. A VIII B fejezetben lejjebb ezzel az egyszerű megközelítéssel élünk.

Ugyanakkor, annak ellenére, hogy a sugárzási tér a rezgési(-forgási) átmenetekkel rezonáns, annak hatása az elektronszerkezetre fontos lehet [235]. IR rezonátorokban, ahol a fotonenergiához tartozó frekvencia a rezgési(-forgási) átmeneti frekvenciákkal mérhető össze, lehet élni azzal a feltételezéssel, hogy a molekula elektronszerkezete a sugárzási tér változásait adiabatikusan követi. Ez az ún. rezonátor Born–Oppenheimer (angolul: cavity Born–Oppenheimer (CBO)) közelítés [243, 249], ami praktikusan egy olyan elektronikus potenciális energia felületet ad, ami a magkoordináták mellett a fotonkoordinátá(k)tól is függ. A CBO természetes módon illeszkedik a QEDFT [250–253] és QEDCC [254, 255] módszerekhez, amik explicit módon figyelembe veszik a sugárzási teret az elektronszerkezet számítása során. A CBO közelítést QEDFT és lineáris válaszelmélet segítségével sikeresen lehetett alkalmazni a CO_2 és $Fe(CO)_5$ molekulák rezgési polaritonállapotainak

számítására [235]. Hátrány azonban, hogy a sugárzási térnek és az elektronoknak az együttes kezelése a QEDFT, QEDCC és ezekre épülő módszereknél korlátozhatja a módszerek alkalmazhatóságát a magas számítási igény és a különböző technikai trükkök, közelítések limitált implementáltsága miatt. Különösen igaz ez a probléma, ha a sugárzási térnek széles paramétertartományában kíván az ember vizsgálódni.

A. Egy új és hatékony eljárás rezgési-forgási polaritonok számítására

Az alábbiakban egy olyan alternatív elméleti eljárást mutatok be rezgési(-forgási) polaritonállapotok hatékony számítására, ami a korábbi megközelítésekhez képest a következőket nyújtja: (1) lehetőség van a molekulaforgás megfelelő kvantumos kezelésére, ami igen fontos lehet figyelembe véve azt, hogy a sugárzási tér kölcsönhatása a molekula (átmeneti) dipóljaival függ a molekula orientációjától, (2) a sugárzási térnek az elektronszerkezetre tett hatását perturbatíve veszi figyelme olyan módon, hogy a számításokhoz szükséges molekulaparamétereket mind lehet a hagyományos kvantumkémia jól bevált és hatékonyra csiszolt módszereivel meghatározni, (3) az eljárás lehetővé teszi a molekula szabadsági fokaiban, illetve a fény-anyag kölcsönhatás leírásában közel tetszőleges közelítések és modellek alkalmazását. Összességében így a bemutatott módszer igen flexibilis és hatékony, kiterjeszthető az lentieknél nagyobb, komplexebb rendszerek leírására, meg lehet találni az adott alkalmazásokhoz megfelelő egyensúlyt a számítási igény és számítási pontosság között.

1. Az általános elméleti módszer

Ahogy korábban említettem, IR üregrezonátorok esetén a sugárzási térnek az elektronszerkezetre tett hatásával el lehet számolni egy CBO felület bevezetésével, ami a rezonátormódus fotonkoordinátájától explicit függő potenciális energia felület. Az alábbiakban a CBO felületet úgy állítjuk elő, hogy a sugárzási térnek az elektronszerkezetre tett hatását perturbatíve vesszük figyelembe. Ez a megközelítés bevett gyakorlat molekuláknak közepes intenzitású, nemrezonáns lézerterekkel való kölcsönhatásának a leírásakor [17, 20, 50, 51, 53], de éltek vele már korábban a polaritonkémiában is [256]. Az IR üregrezonátorokban megvalósított mérsékelt térerősségek [181, 225] mellett kézenfekvő tehát ez a közelítés, de természetesen külön figyelmet igényel ha a szimuláció érint olyan tartományokat a

konfigurációs térben, ahol potenciális energia felületek (PES) közel kerülnek egymáshoz. Ilyenkor nemcsak a szokásos nemadiabatikus hatásokkal [157] kell számolnunk, hanem az IR sugárzás elektronátmenettel is rezonánssá válhat, ami LICI-k kialakulásához vezethet [194, 200], így az alábbiakon túlmutató eszköztárakhoz kell nyúlnunk [157, 199, 257].

Vegyük a 67 Hamilton operátor várható értékét a rezonátormódus által módosított elektronállapot hullámfüggvényével, majd fejezzük ki az így kapott módosított dipólt a $\hat{\mu}_0$ állandó dipól és az $\hat{\alpha}$ polarizálhatóság segítségével megadott indukált dipól segítségével. Ekkor a következő rezgési-forgási-fotonikus Hamilton operátort kapjuk

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{rovib}} + \hbar\omega_{c}\hat{a}_{c}^{\dagger}\hat{a}_{c} - \frac{g}{ea_{0}}\mathbf{e}\hat{\mu}_{0}(\hat{a}_{c}^{\dagger} + \hat{a}_{c})
- \frac{(g/ea_{0})^{2}}{2}\mathbf{e}\hat{\alpha}\mathbf{e}(\hat{a}_{c}^{\dagger} + \hat{a}_{c})(\hat{a}_{c}^{\dagger} + \hat{a}_{c}) + \frac{(g/ea_{0})^{2}}{\hbar\omega_{c}}(\mathbf{e}\hat{\mu}_{0})^{2}
+ \frac{(g/ea_{0})^{3}}{2\hbar\omega_{c}}[(\mathbf{e}\hat{\mu}_{0})(\mathbf{e}\hat{\alpha}\mathbf{e}) + (\mathbf{e}\hat{\alpha}\mathbf{e})(\mathbf{e}\hat{\mu}_{0})](\hat{a}_{c}^{\dagger} + \hat{a}_{c}) + \frac{(g/ea_{0})^{4}}{4\hbar\omega_{c}}(\mathbf{e}\hat{\alpha}\mathbf{e})^{2}(\hat{a}_{c}^{\dagger} + \hat{a}_{c})^{2},$$
(86)

ahol \hat{H}_{rovib} a külső tértől mentes molekula rezgési-forgási Hamilton operátora. Mind $\hat{\mu}_0$, mind $\hat{\alpha}$ a magkoordináták függvénye. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban elhagyjuk a g^3 és g^4 tagokat, ez nincs hatással az alábbiakban a H₂O-ra bemutatott numerikus eredményekre. Továbbá feltesszük, hogy a rezonátormódus az elérhető legkisebb energiájú fotonmódus és ennek felhangjai már nem befolyásolják a szimulált energiatartományt. A modell könnyen kiegészíthető további módusokkal, ami fontos is lehet, ha például különböző rezgési(-forgási) átmenetekkel különböző módusok rezonánsak.

A rezgési-forgási polaritonok leírásához az $|N\rangle|\Psi^{nJM}\rangle$ direkt-szorzat függvények bázist biztosítanak, ahol $|N\rangle$ a rezonátormódus fotonszám állapota, illetve a külső tértől mentes molekula $|\Psi^{nJM}\rangle$ rezgési-forgási sajátállapotaira igaz, hogy

$$\hat{H}_{\text{rovib}}|\Psi^{nJM}\rangle = E^{nJ}|\Psi^{nJM}\rangle,\tag{87}$$

ahol a 3 egyenlettel analóg módon E^{Jn} az állapothoz tartozó sajátenergia, J a forgási impulzusmomentum kvantumszáma, M ennek a tércentrált z-tengelyre vett vetülete, n pedig az összes többi kvantumszám, ami az egyedi állapotok definiálásához szükséges.

A 86 egyenlet $|\Psi^{nJM}\rangle$ függvényekkel vett mátrix reprezentációját a III A fejezetben is bemutatottak alapján praktikus a szférikus reprezentációban felépíteni. Feltételezve, hogy
a rezonátormódus polarizációja $\mathbf{e} = (0, 0, 1)$, a mátrixelemek alakja

ahol használtuk a molekula
állapotok terében érvényes $\sum_{J'',M'',n''} |\Psi^{J''M''n''}\rangle \langle \Psi^{J''M''n''}| = \hat{I}$ relációt. A III A fejezethez hasonlóan a BF jelölés a molekula
centrált mennyiségekre vonatkozik, amiket a kvantumkémiai számításokból is nyerünk, és amiket a tércentrált rend-szerbe a D_{km}^{j} Wigner-D mátrixok transzformálnak [90].

A külső tértől mentes rezgési-forgási állapotokra a $|\Psi^{JMn}\rangle = \sum_{K,v} C_{Kv}^{Jn} |v\rangle |JKM\rangle$ általános variációs kifejtést írva, ahol $|v\rangle$ a rezgési bázisfüggvényeket, $|JKM\rangle$ pedig a forgási bázisfüggvényeket (szimmetrikus pörgettyű sajátállapotok [90]) jelöli, a Wigner-D mátrixokat tartalmazó tagok a 88 egyenletben

$$\sum_{k=-1}^{1} \langle \Psi^{JMn} | D_{0k}^{1} * \mu^{\mathrm{BF},(1,k)} | \Psi^{J'M'n'} \rangle =$$

$$\sum_{k=-1}^{1} \Big(\sum_{v,v'} \langle v | \mu^{\mathrm{BF},(1,k)} | v' \rangle \sum_{K,K'} C_{Kv}^{Jn} * C_{K'v'}^{J'n'} \langle JKM | D_{0k}^{1} * | J'K'M' \rangle \Big),$$
(89)

 $\acute{\mathrm{es}}$

$$\sum_{k=-2}^{2} \langle \Psi^{JMn} | D_{0k}^{2} * \alpha^{\text{BF},(2,k)} | \Psi^{J'M'n'} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi^{JMn} | \alpha^{\text{BF},(0)} | \Psi^{J'M'n'} \rangle = \sum_{k=-2}^{2} \left(\sum_{v,v'} \langle v | \alpha^{\text{BF},(2,k)} | v' \rangle \sum_{K,K'} C_{Kv}^{Jn} * C_{K'v'}^{J'n'} \langle JKM | D_{0k}^{2} * | J'K'M' \rangle \right)$$
(90)
$$-\delta_{JJ'} \delta_{MM'} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{v,v'} \langle v | \alpha^{\text{BF},(0)} | v' \rangle \sum_{K} C_{Kv}^{Jn} * C_{Kv'}^{Jn'},$$

alakúak, ahol $\langle JKM | D_{0k}^{j}{}^* | J'K'M' \rangle = (2J+1)^{1/2}(2J'+1)^{1/2}(-1)^{-k+M'-K'} \begin{pmatrix} J & j & J' \\ M & 0 & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & j & J' \\ K & -k & -K' \end{pmatrix}$, ami a nem nulla mátrixelemekre a hengeres szimmetriától elvárt M = M' kiválasztási szabályt adja. A *k*-adik $| \Psi_{\text{pol}}^{k,M} \rangle$ polaritonállapot és ahhoz tartozó $E_{\text{pol}}^{k,M}$ energia a 88 egyenletben szereplő Hamilton mátrix *k*-adik sajátpárjaként áll elő.

2. Alkalmazás a H₂O molekulára

A H₂O molekula rezgési-forgási polaritonállapotait a fenti eljárással többféle módon számoltam, két különböző modellt használva a külső tértől mentes H₂O-ra, illetve további különböző közelítésekkel élve az egyes modellek esetén. Az első modell esetén nagypontosságú, variációs szimulációt használtam a 88 egyenlet mátrixelemeinek előállításához. Ez a modell a numerikusan egzakt, elérhető legpontosabb eredményeket adja az adott keretrendszeren belül. A második modell a harmonikus oszcillátor és merev rotátor közelítéseken (HORR) alapul, aminek során az összes molekulaparaméter standard kvantumkémiai programcsomaggal lett számítva. Ez a második megközelítés a bemutatott eljárás rugalmasságát és robosztusságát hivatott bemutatni, amik fontosak a módszer nagyobb rendszerekre való kiterjeszthetősége szempontjából.

A számítások technikai részleteiből csak néhány dolgot emelek ki alább, az érdeklődő olvasó további részletekről a [236] cikkben olvashat. Minden bemutatott eredmény konvergens a 88 mátrix méretének, azaz a molekulaállapotokat és a sugárzási tér állapotait tartalmazó bázis növelésére.

I. molekulamodell: A variációs számítások során a H₂O rezgési-forgási állapotait a D2FOPI programmal [161] és [258] PES-sel számoltam, amiből közvetlenül adódnak a C_{Kv}^{Jn} koefficiensek (lásd 89 és 90 egyenletek) és E^{Jn} rezgési-forgási energiák (lásd 88 egyenlet). A $\mu^{\text{BF},(1,k)}(R_1, R_2, \theta)$ dipól és $\alpha^{\text{BF},(0)}(R_1, R_2, \theta)$ illetve $\alpha^{\text{BF},(2,k)}(R_1, R_2, \theta)$ polarizálhatóság felületek előállításánál a [259] és [260] forrásokra támaszkodtam. Ezzel a modellel az alaprezgésekre $\tilde{\nu}_1 = 3657.05 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 1594.73 \text{ cm}^{-1}$ és $\tilde{\nu}_3 = 3796.99 \text{ cm}^{-1}$ adódott.

II. molekulamodell: A HORR közelítéssel nyert H₂O modellhez a MOLPRO [261] programot és a gyakran "gold standard"-ként említett CCSD(T)/aug-cc-pVQZ szintet [98, 99] használtam. Az így kapott harmonikus frekvenciák és forgási állandók $\tilde{\nu}_1 = 3830.84$ cm⁻¹, $\tilde{\nu}_2 = 1649.72$ cm⁻¹, $\tilde{\nu}_3 = 3940.43$ cm⁻¹, $B_z = 14.5720$ cm⁻¹, $B_y = 9.4934$ cm⁻¹ és $B_x = 27.2393$ cm⁻¹, ahol a molekula az xz-síkban van és a z-tengely az O atom

felé néz. A normálkoordinátákban másodrendig sorbafejtett $\mu_i^{\rm BF}(Q_1,Q_2,Q_3)$ dipól és $\alpha_{i,j}^{\rm BF}(Q_1,Q_2,Q_3)$ polarizálhatóság függények a normálkoordináták szerinti numerikus deriválás segítségével készültek. A normálkoordináták szerinti sorfejtés miatt a $\langle v|\mu^{\rm BF,k}|v'\rangle$ mátrixelemek (lásd 89 egyenlet) továbbá a $\langle v|\alpha^{\rm BF,(2,k)}|v'\rangle$ és $\langle v|\alpha^{\rm BF,(0)}|v'\rangle$ mátrixelemek (lásd 90 egyenlet) analitikusan számolhatóak a HO rezgési bázissal. A HORR közelítésben a 89 és 90 egyenletekben szereplő C_{Kv}^{Jn} koefficiensek C_K^{Jn} alakra egyszerűsödnek, hiszen a $|\Psi^{JMn}\rangle = \sum_{K,v} C_{Kv}^{Jn}|v\rangle|JKM\rangle$ kifejtésben a $|v\rangle$ rezgési bázisfüggvények maguk a HO rezgési állapotok, azaz $|\Psi^{JMn}\rangle = |v\rangle \sum_K C_K^{Jn}|JKM\rangle$. A C_K^{Jn} koefficienseket a számított forgási állandókkal felállított merev rotátor (RR) probléma $|JKM\rangle$ bázisban történő megoldása szolgáltatja.

3. Eredmények

Rezgési-forgási polaritonenergiák - Az 54 ábra a variációs molekulabázissal felépített, 88 egyenletben szereplő Hamilton mátrix sajátértékeit mutatja a q csatolási erősség függvényében 1630 cm⁻¹ hullámszámú fotonmódusra, ami közel rezonáns a HOH hajlítás alaprezgésével, azaz a (010)[111] \leftarrow (000)[000] rezgési-forgási átmenettel 1635.0 cm⁻¹-nél (a $\Delta J = 0$ tisztán rezgési átmenet tiltott). Az 54 ábra középső panelei a dipól önkölcsönhatás elhagyásával készültek, míg a jobboldali panelek a polarizáció elhagyásával. Ahogy az az 54 ábrán látható, kis q értékekre a molekula polarizálhatósága és az öndipól kölcsönhatás is elhanyagolható, ugyanakkor mindkét tag kezd jelentőssé válni már $g = 200 \text{ cm}^{-1}$ érték körül. Az öndipól energia nagyobbnak mutatkozik, mint a polarizáció miatti energiaeltolódás, ugyanakkor az utóbbi is kritikus a kvalitatíve helyes g-vel negatívan változó energiákhoz (vesd össze az 54 ábra bal és jobb panelét). A polarizáció a legnagyobb vizsgált q értéknél is csak néhányszor tíz $\rm cm^{-1}$ eltolódást eredményez az energiaértékekben, ami arra utal, hogy nem szükséges magasabb rendű polarizációs tagokat figyelembe venni, illetve, hogy a rezonátormódusnak az elektronszerkezetre tett hatását perturbatívan kezelni megfelelő. Érdemes megjegyezni, hogy a polarizáció járuléka az energiához az önpolarizáció miatt lehetne pozitív is (lásd 86 utolsó sorát) [242]. Ugyanakkor a teljes eltolódás az energiában nem csupán az elektronszerkezet polarizációja miatt lép fel, hanem a molekula irányítottsága, orientációja miatt is. Nulla fény-anyag kölcsönhatás esetén a hullámfüggvény izotróp, de q növelésével a polarizáció különböző molekulatengelyekre vett vetületének különbözősége miatt irányítottság

lép fel, lásd III fejezet. Ez egy fontos aspektusa az itt bemutatott elméleti módszernek, ami a molekulaforgásokat is teljesen kezeli.

Az 54 ábra első sorában azt láthatjuk, hogy a mérsékelt forgási gerjesztettség energiatartományában csak némi energiaeltolódás tapasztalható magasabb q értékeknél, nincsen polaritonképződés. Ez érthető, hiszen az IR fotonenergia messze nem rezonáns itt. Mindez arra is utal, hogy a magasabb energiájú fotonmódusokat (a $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ módus felhangjait) biztonsággal el lehet hagyni, ha a hajlítási alaprezgés vagy azalatti energiatartományt vizsgálunk. Az 54 ábra középső és alsó soraiből pedig az olvasható le, hogy a energiaszintek fény-anyag kölcsönhatás miatti eltolódása nagy hatással van a polaritonformációra, mivel a különböző mértékű eltolódások létrehozhatnak vagy el is tüntethetik a rezonanciát fotongerjesztett és molekulagerjesztett állapotok között. A fotongerjeszett és a molekulagerjesztett állapotok relatív polarizálhatósága határozza meg, hogy a polaritonállapot hatékony létrejöttéhez a fotonenergia inkább vörös- vagy kék-eltolódott kell legyen a külső tértől mentes molekulaátmenethez képest. Azt is láthatjuk az 54 ábrán, hogy a polaritonok létrejötte (az ábrázolt vonalak sárgává változása) sok esetben nem valósul meg, hiába kereszteződnek rezonánsan egyfotonos (zöld) és nulla fotonos (piros) állapotok. Ez demonstrálja, hogy a molekulaállapotok többsége között az optikai átmenet tiltott. Ugyanakkor az 54 ábra középső és alsó sorainak az összehasonlításával láthatjuk, hogy a polaritonképződések tartományai jelentősen kiszélesednek ha a bázisba beveszünk kétfotonos állapotokat is. Ennek oka, hogy ilyenkor a kétfotonos állapotok egyrészt csatolnak az egyfotonos állapotokkal egyfotonos átmenetek révén, másrészt csatolnak a nullafotonos állapotokkal is kétfotonos átmenetekkel a polarizálhatóságon keresztül. Ez a sok új csatolás keveri a bázisállapotokat, ami részben feloldja a szigorú kiválasztási szabályokat az intenzitásátvétel miatt [67], így elősegíti a polaritonok létrejöttét.

Az 55 ábra $g = 400 \text{ cm}^{-1}$ és $g = 800 \text{ cm}^{-1}$ mellett mutatja a számított energiaszinteket a HOH hajlítási alaprezgés környékén, a rezonátor fotonenergiájának függvényében. Látható, hogy egy adott alaprezgésből hogyan formálható többféle polaritonállapot, attól függően, hogy a rezonátormódus milyen forgási átmenetre van hangolva. Például, az 55 ábra bal felső panelén két fekete nyíl jelöli két különböző polaritonállapot létrejöttét, az egyikért a $E_{\rm ph} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ környékén lévő (010)[111] \leftarrow (000)[202] átmenet, a másikért a $E_{\rm ph} = 1630$ cm⁻¹ környékén lévő (010)[111] \leftarrow (000)[000] átmenet a felelős.

Most nézzük milyen hatással van eredményeinkre a molekula rezgési-forgási állapotait



FIG. 54: Baloldali panelek: a numerikusan egzakt variációs molekulabázissal felépített 88 Hamilton mátrix sajátértékei a g csatolási erősség függvényében $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámú rezonátorfoton esetén. Középső panelek: mint a baloldali panelek, de az öndipól kölcsönhatás nélkül. Jobboldali panelek: mint a baloldali panelek, de az indukált dipól (polarizációt tartalmazó tagok) nélkül. A felső és középső sorokban a rezonátormódus bázisában a maximális fotonszám kettő, míg az alsó sorban egy. A vonalak színe a karakterüket tükrözi: a piros komponens nulla fotonszám várhatóértékre, a zöld komponens egy foton várhatóértékre vonatkozik. A sárga szín így a fotonikus és molekuláris gerjesztések koherens keveredését mutatja.

leíró modellnek. Az 56 ábra a variációsan számolt (I. molekulamodell) és a HORR közelítéssel (II. molekulamodell) kapott molekulaállapotok felhasználásával számított polaritonenergiákat hasonlítja össze. Ahogy az a felső és középső sorokon látszik, a félmerev H_2O molekulára a HO közelítés remekül működik az alaprezgések környéki energiaszitek gfény-anyag csatolási erősségtől való függésének leírására. A variációs és HO közelítéssel nyert alaprezgési energiák közti különbség (51 cm⁻¹ a felső sorban és 174 cm⁻¹ a középső sorban) könnyen kiküszöbölhető a harmonikus erőállandók skálázásával [262]. Különbséget képez a két molekulamodellel kapott eredményekben még néhány piros vonal elhelyezkedése. Ezek forgásilag magasan gerjesztett állapotokhoz tartoznak, ahol a több tíz cm⁻¹ különbségek forrása a RR közelítés elromlása. Alacsony forgási gerjesztettség esetén az eredmények



FIG. 55: Ugyanaz mint a 54 ábra középső sore, de itt az energiák a $E_{\rm ph}$ fotonenergia függvényében vannak kifejezve. A fény-anyag csatolási erősség a felső sorban g = 400 cm⁻¹, az alsó sorban g = 800 cm⁻¹.

gyakorlatilag azonosak, lásd az 56 ábra alsó sorát. Összességében az 56 ábra azt mutatja, hogy ha a HORR közelítés jól működik egy rendszerre külső tértől mentes körülmények között, akkor megfelelő lesz az IR üregrezonátorban lévő fotonikus állapotokkal kevert állapotok leírására is. Ugyanakkor elővigyázatosnak kell lenni, hogy a HORR közelítés megfelelő legyen a teljes vizsgált energia és gerjesztési tartományban.

A H_2O termokémiája IR üregrezonátorban - A rezgési-forgási polaritonenergiák birtokában direkt összegzéssel előállítható a "rezgő-forgó H_2O + IR rezonátormódus" rendszer partíciós függvénye, majd abból egyéb termokémiai mennyiségek és azok hőmérsékletfüggése származtatható [112, 263]. Megjegyzendő, hogy a fent tárgyalt energiaszintekre végzett direkt összegzés olyan eredményeket szolgáltat, amikben természetüknél fogva nincsenek benne a kollektív effektusok hatásai, így a termokémiai adatok nem tekintendők kvantitatívnak, inkább azt a célt szolgálják, hogy a különböző közelítések termokémiára tett hatását mérjék. Az alábbiakban az ortho-vízre mutatok be eredményeket. Az 57 ábra termodinamikai mennyiségeket mutat be a hőmérséklet függvényében különböző g csatolási erősségek esetére $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámú rezonátormódus esetén. A fény-anyag kölcsönhatás hatását kihangsúlyozandó, az 57 ábra a g = 0 esethez képesti relatív megváltozást is ábrázolja. Látszik az 57 ábrán, hogy a rezonátormódussal való kölcsönhatás csak nagyon kis mértékben változtatja meg a termodinamikai tulajdonságokat, és a változások hőmérsékletfüggése nem

tamas821_26_22



FIG. 56: baloldali oszlop: a 88 Hamilton mátrix sajátértékei a g csatolási erősség függvényeként, a variációs molekulamodell használatával $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ foton hullámszám (felső és alsó panelek) és $\tilde{\nu} = 3700 \text{ cm}^{-1}$ foton hullámszám (középső panel) esetére. Jobboldali oszlop: ugyanaz mint a baloldali oszlopok, de a HORR közelítéssel nyert molekulamodell használatával, $\tilde{\nu} = 1681 \text{ cm}^{-1}$ foton hullámszám (felső és alsó panelek) és $\tilde{\nu} = 3874 \text{ cm}^{-1}$ foton hullámszám (középső panel) esetére.

triviális. A legtöbb esetben a hatás elhanyagolható, a legnagyobb, kb. egy százalékos effektus az alacsony hőmérsékleten vett hőkapacitás esetében látszik.

Ahogy az az 54 ábra alapján is sejthető, és az 58 ábrán látható, a molekula polarizálhatóságát és az öndipól kölcsönhatást szükséges a termokémia szempontjából is figyelembe venni, a "csak dipól modell" jelentősen túlbecsli a fény-anyag csatolás miatti változásokat (vesd össze 57 ábra jobb oszlopát az 58 ábra bal oszlopával). Ennek oka valószínűleg az öndipól tag hiányában fellépő nagy negatív energiaeltolódás, lásd az 54 ábra középső paneleit. Az 58 ábra jobboldali oszlopa arról árulkodik, hogy a HORR közelítés jól működik leírni a rezonátormódus hatását a termodinamikai mennyiségekre a vizsgált hőmérséklettartományban. A HORR és a variációs modell gyakorlatilag azonos eredményeket mutat ilyen szempontból.

Végül, az 59 ábra a különböző termodinamikai mennyiségekben bekövetkező változást mutatja g = 0 és g = 800 cm⁻¹között, a rezonátormódus $\tilde{\nu}$ hullámszámának függvényében. Bár látható szisztematikus változás az 59 ábrán, rezonanciajelenség nem mutatkozik. Ez arra utal, hogy nem konkrét rezgési átmenetekhez tartozó polaritonállapotok hatékony létrejötte dominálja a termokémiát a PES minimumának környezetében. Érdemes megjegyezni, hogy a korábbi, reakciókinetikát tárgyaló polaritonkémiás munkákban a rezonanciajelenség hiánya az alkalmazott modellek hiányosságainak volt betudható [256, 264]. Itt nem ez a helyzet, a rezonanciajelenség hiánya nem a modell hiányosságaiból ered.

4. Összegzés

Kifejlesztettem egy hatékony és rugalmas elméleti eljárást IR üregrezonátorban kialakuló rezgési-forgási polaritonállapotok számítására. A módszer általános, a molekularezgések és molekulaforgások leírására tetszőleges közelítés alkalmazható. A számításokhoz szükséges molekulaparaméterek közvetlenül vehetők standard kvantumkémiai számításokból, így nem kell olyan módszerekre korlátozódni, amik együtt kezelik a sugárzási teret az elektronszerkezettel. A módszer akkor alkalmazható biztonsággal, ha a Born-Oppenheimer (BO) közelítés helytálló, és a rezonátormódussal a kölcsönhatás perturbatíve kezelhető, azaz a fotonenergia nem rezonáns elektronátmenettel és nem vagyunk az ultraerős csatolási tartományban. Az eljárás segítségével a H₂O molekula rezgési-forgási polaritonállapotait és azokból származtatott termokémiai mennyiségeket szimuláltam különböző molekulamodellekkel, vizsgálva a 88 Hamilton operátorban fellépő különböző tagok hatását is.



FIG. 57: Bal oszlop: számított termodinamikai mennyiségek a hőmérséklet függvényében $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámú rezonátormódus esetén, különböző g csatolási erősségekre. Jobb oszlop: a termodinamikai mennyiségek megváltozása a g = 0 esethez képest.



FIG. 58: Termodinamikai mennyiségek megváltozása a g = 0 esethez képest. Bal oszlop: $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$, variációs molekulabázissal, öndipól és polarizálhatóság elhanyagolásával. Jobb oszlop: $\tilde{\nu} = 1681 \text{ cm}^{-1}$, harmonikus oszcillátor, merev rotátor (HORR) molekulabázissal, a teljes 88 Hamilton operátort használva.



FIG. 59: Termodinamikai mennyiségek $\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ esethez képesti megváltozása a hőmérséklet és $\tilde{\nu}$ függvényében, a teljes 88 Hamilton operátort és $g = 800 \text{ cm}^{-1}$ értéket használva. A (010)[111] \leftarrow (000)[000] HOH hajlítással rezonáns $\tilde{\nu}$ érték 1635.0 cm⁻¹.

B. HCl molekulák kollektív rezgési-forgási polaritonállapotai

Ebben a fejezetben arról a munkánkról számolok be, aminek célkitűzése volt nagypontosságú molekulamodellek segítségével feltárni a forgások hatását a rezgési polaritonokra, illetve rezgési-forgási polaritonok esetében a kollektív hatások vizsgálata [178]. A fény-anyag kölcsönhatás mértéke az üregrezonátorban természetesen függ a molekula orientációjától. Ugyanakkor ennek a ténynek a naív kezelése olyan módon, hogy a különböző orientációkra végzett független szimulációkat átlagoljuk elvben hibás, mert az orientációfüggő kölcsönhatási erősség csatolja a molekula rezgését és forgását, ami nemadiabatikus effektusokhoz [133, 134, 265–268], egyes esetekben a IV F és VII A fejezetekben is tárgyalt fényindukált kónikus kereszteződésekhez (LICI) vezet. Ezek, mint láthattuk feljebb, nagymértékben befolyásolhatják a polaritonok tulajdonságait [194, 195]. A molekulaforgások explicit figyelembe vétele tehát fontos lehet, az ezt nélkülöző egyszerűbb orientációs átlagolás kérdésével elektronikus LICI-k kapcsán korábbi munkák foglalkoznak [68, 139, 141]. Nehéz általános módon megbecsülni a rezgések és forgások közötti nemadiabatikus hatások mértékét a rezgési állapotok erős fény-anyag csatolása mellett (angolul: vibrational strong coupling (VSC)), mert ez rendszer

függő. Mindenesetre érdemes és szükséges vele foglalkozni.

Az alábbiakban egy fotonmódussal kölcsönható H³⁵Cl és H³⁷Cl molekulák példáján bevezetjük a rezgési potenciális/polariton energia felületek (VPES) fogalmát, ami a molekularezgéseket meghatározó elektronikus PES-ekhez hasonlóan a molekulaforgásokat meghatározó, rezgési állapottól függő potenciálfelületek. Bemutatjuk a rezgések és forgások között az üregrezonátor módusa által indukált nemadiabatikus effektusok hatását a rendszer spektroszkópiai, topológiai és dinamikai tulajdonságaira.

1. Elmélet - rezgési-forgási polaritonok

Első lépésként felírjuk dipól közelítésben egy veszteségmentes rezonátormódussal kölcsönható, rezgő-forgó molekulák rendszerének Hamilton operátorát, az öndipól kölcsöhatást és polarizálhatóságot most elhagyva.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_{\rm mol}} (\hat{H}_{\rm m}^{(i)} - \hat{\mathbf{E}}_{\rm c} \hat{\boldsymbol{\mu}}^{(i)}) + \hat{H}_{\rm c} =$$

$$\sum_{i=1}^{N_{\rm mol}} \left(\hat{H}_{\rm m}^{(i)} - \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\rm c}}{2\varepsilon_0 V}} \mathbf{e} \hat{\boldsymbol{\mu}}^{(i)} (\hat{a}_{\rm c}^{\dagger} + \hat{a}_{\rm c}) \right) + \hbar\omega_{\rm c} \hat{a}_{\rm c}^{\dagger} \hat{a}_{\rm c}.$$
(91)

ahol $\hat{H}_{\rm m}^{(i)}$ az *i*-edik külső tértől mentes molekula rezgési-forgási Hamilton operátora, $\hat{\mu}^{(i)}$ az *i*-edik molekula (magkoordinátáktól függő) állandó dipólusmomentuma, a korábbi fejezetekkel analóg módon \hat{a}_c^{\dagger} és \hat{a}_c a rezonátormódus foton keltő és eltüntető operátorai, ω_c a rezonátormódus körfrekvenciája, **e** a rezonátormódus elektromos terének polarizációs vektora, a további jelölések a szokásosak.

Ismét feltételezzük, hogy $\mathbf{e} = (0, 0, 1)$, illetve hogy az IR módus miatt elég a molekulákat az elektronalapállapotban kezelnünk. Ekkor a

$$|N\rangle \prod_{i=1}^{N_{\rm mol}} |\Psi_{\rm rovib}^{i,n_i J_i M_i}\rangle \tag{92}$$

direkt-szorzat függvények, amiket diabatikus állapotoknak is hívunk, teljes bázist alkotnak. A $|\Psi_{\rm rovib}^{i,nJM}\rangle$ függvények rezgési-forgási sajátállapotok

$$\hat{H}_{\rm m}^{(i)}|\Psi_{\rm rovib}^{i,nJM}\rangle = E_{\rm rovib}^{(i),nJ}|\Psi_{\rm rovib}^{i,nJM}\rangle,\tag{93}$$

minden jelölés a korábbi fejezetekkel analóg. Kétatomos molekulák esetén az n általános kvantumszám egy darab v rezgési kvantumszámmá egyszerűsödik, és a $|\Psi_{\text{rovib}}^{i,nJM}\rangle \equiv |v_i J_i M_i\rangle$ jelöléssel élve a 91 operátor mátrixreprezentációja a 92 bázisban

$$\left(\left\langle N\right|\prod_{i=1}^{N_{\mathrm{mol}}}\left\langle v_{i}J_{i}M_{i}\right|\right)\hat{H}\left(\prod_{j=1}^{N_{\mathrm{mol}}}\left|v_{j}'J_{j}'M_{j}'\right\rangle\right|N'\rangle\right) = \sum_{i=1}^{N_{\mathrm{mol}}}\delta_{M_{i}M_{i}'}\left[E_{\mathrm{rovib}}^{(i),v_{i}J_{i}}\delta_{v_{i}v_{i}'}\delta_{J_{i}J_{i}'}\delta_{NN'} - \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathrm{c}}}{2\varepsilon_{0}V}}\left\langle v_{i}\right|\mu^{(i)}(R_{i})\left|v_{i}'\right\rangle\left\langle J_{i}M_{i}\right|\cos(\theta_{i})\left|J_{i}'M_{i}\right\rangle\times\right. \tag{94}$$

$$\left(\sqrt{N}\delta_{NN'+1} + \sqrt{N+1}\delta_{NN'-1}\right)\left[\prod_{j\neq i}\delta_{v_{j}v_{j}'}\delta_{J_{j}J_{j}'}\delta_{M_{j}M_{j}'} + N\hbar\omega_{\mathrm{c}}\delta_{NN'}\prod_{j}^{N_{\mathrm{mol}}}\delta_{v_{j}v_{j}'}\delta_{J_{j}J_{j}'}\delta_{M_{j}M_{j}'},\right.$$

ahol $\mu^{(i)}(R_i)$ az *i*-edik molekula kötéstáv függő állandó dipólja, θ_i az *i*-edik molekulatengelynek a tércentrált z-tengellyel bezárt szöge, és az energiaskálát úgy állítottuk be, hogy a fotonmódus $\hbar\omega_c/2$ zérusponti energiája elhagyható.

A rezgési-forgási polaritonállapotok a 91 operátor sajátállapotai. A k-adik polaritonállapot tehát írható, mint

$$|\Psi_{\rm pol}^k\rangle = \sum_N \sum_{v_i, J_i, M_i} C_{N, v_1 J_1 M_1, \dots, v_{N_{\rm mol}} J_{N_{\rm mol}} M_{N_{\rm mol}}} \prod_i |v_i J_i M_i\rangle |N\rangle, \tag{95}$$

ahol a $C^k_{N,v_1J_1M_1,\ldots,v_{N_{\rm mol}}J_{N_{\rm mol}}M_{N_{\rm mol}}}$ koefficiensek a 94 egyenlettel megadott mátrixk-adik sajátvektorának elemei.

2. Eredmények - rezgési polariton energia felületek (VPES)

H³⁵Cl és H³⁷Cl molekulákból álló rendszereket vizsgálunk alább, ezekre a külső tértől mentes rezgési-forgási energiákat $E_{\text{rovib}}^{(i),v_iJ_i} = E_{\text{vib}}^{(i),v_i} + B_{v_i}^{(i)}J(J+1)$ formulával számoljuk, ahol az $E_{\text{vib}}^{(i),v_i}$ rezgési energia variációs számításokból származik. A B_v rezgési állapottól függő forgási állandók a $B_v^{(i)} = \langle v | \hbar^2 / (2m_{\text{red}}^{(i)}R^2) | v \rangle$ formulával számíthatóak, ahol a $m_{\text{red}}^{(i)}$ rezgési redukált tömege az *i*-edik molekulának, ami kissé különböző a két izotopológra. A $\langle J_i M_i | \cos(\theta) | J'_i M_i \rangle$ mátrixelemek értéke a 3-j szimbólumok segítségével kifejezhető, lásd III fejezet. A $\langle v_i | \mu^{(i)}(R) | v'_i \rangle \equiv \mu_{v_i v'_i}^{(i)}$ (átmeneti) dipólok értéke és egyéb számítási részletek megtalálhatóak a [178] cikkben.

A rendszerünk fizikájának jobb megértése érdekében hasznos a 91 Hamilton operátor

mátrixreprezentációját először csak a rezgési-fotonikus bázison venni, azaz a $|N\rangle \prod_{i=1}^{N_{\rm mol}} |\Psi_{\rm vib}^{i,v_i}\rangle$ függvények használatával. Az így kapott vibrofotonikus mátrix elemei a forgási szabadsági fokokra ható operátorok, azaz függhetnek a θ forgási koordinátáktól. A forgási kinetikus energia leválasztása után, a maradék vibrofotonikus mátrix $N_{\rm mol}$ forgási koordinátától függő sajátértékei rezgési potenciális/polariton energia felületeket (VPES) adnak. A VPESek a molekulák forgásának úgy szolgáltatnak potenciális energia felületet, mint ahogy a fényöltöztetett elektronikus PES-ek nyújtanak energiafelületet a rezgések számára.

Egy IR rezonátormódussal szimultán kölcsönható két kétatomos molekula esetén (melyeket az 1-es és 2-es számokkal jelölök) a vibrofotonikus Hamilton mátrix bal felső 4×4-es blokkja

$$\mathbf{H}^{4\times4} = \mathbf{T}_{\rm rot} + \mathbf{V}_{\rm rot},\tag{96}$$

ahol

$$\mathbf{T}_{\rm rot} = \begin{bmatrix} B_0^{(1)} \hat{T}_{\rm rot}^{(1)} + B_0^{(2)} \hat{T}_{\rm rot}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B_0^{(1)} \hat{T}_{\rm rot}^{(1)} + B_0^{(2)} \hat{T}_{\rm rot}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_1^{(1)} \hat{T}_{\rm rot}^{(1)} + B_0^{(2)} \hat{T}_{\rm rot}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_0^{(1)} \hat{T}_{\rm rot}^{(1)} + B_1^{(2)} \hat{T}_{\rm rot}^{(2)} \end{bmatrix}, \quad (97)$$

$$\mathbf{V}_{\rm rot} = \begin{bmatrix} E_{\rm vib}^{(1),0} + E_{\rm vib}^{(2),0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{\rm vib}^{(1),0} + E_{\rm vib}^{(2),0} + \hbar\omega_{\rm c} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{\rm vib}^{(1),1} + E_{\rm vib}^{(2),0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{\rm vib}^{(1),0} + E_{\rm vib}^{(2),1} \end{bmatrix} - \sqrt{\hbar\omega_{\rm c}/(2\varepsilon_0 V)} \times \\ \begin{bmatrix} 0 & \mu_{00}^{(1)}\cos(\theta_1) + \mu_{00}^{(2)}\cos(\theta_2) & 0 & 0 \\ \mu_{00}^{(1)}\cos(\theta_1) + \mu_{00}^{(2)}\cos(\theta_2) & 0 & \mu_{01}^{(1)}\cos(\theta_1) & \mu_{01}^{(2)}\cos(\theta_2) \\ 0 & \mu_{10}^{(1)}\cos(\theta_1) & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{10}^{(2)}\cos(\theta_2) & 0 & 0 \end{bmatrix},$$
(98)

ahol $\mu_{kl}^{(i)} = \langle v_i = k | \mu^{(i)}(R) | v_i = l \rangle$, $\hat{T}_{rot}^{(i)}$ az *i*-edik molekula forgási impulzusmomentumának négyzete, és $B_v^{(i)}$ az *i*-edik molekula forgási állandója a *v*-edik rezgési állapotban. A H³⁵Cl és H³⁷Cl molekulákra a \mathbf{V}_{rot} mátrix θ_i forgási koordinátáktól függő három legnagyobb sajátértékét ábrázolja a 60 ábra $\mu_{00}^{(\mathrm{H}^{35}\mathrm{Cl})} \sqrt{\hbar\omega_c/(2\varepsilon_0 V)} = 33.26 \mathrm{~cm}^{-1}$ csatolási erősség

esetén. Ugyanezt ábrázolja a 61 ábra két azonos H³⁵Cl molekula esetére. A 60 ábrán látszik, hogy két különböző izotopológ esetén a vártaknak megfelelően három polaritonfelület alakul ki [177, 248], köztük kónikus kereszteződések (CI) vannak. A két azonos H³⁵Cl molekula esetén pedig a 61 ábra azt tanusítja, hogy a középső polaritonfelület sík, ezt hagyományosan a sötét állapotnak hívjuk. A sötét állapotnak nulla a gerjesztett fotonállapot komponense. A felső (alsó) VPES érinti a sötét állapotot a rezgési átmenethez képest vörös (kék) eltolódott rezonátormódus esetén.

3. Eredmények - topológiai tulajdonságok

Jól ismert tulajdonsága a PES-eket összekötő kónikus kereszteződéseknek, hogy ha valamely adiabatikus felületen a hullámfüggvénnyel megkerüljük a kónikus kereszteződést, akkor a hullámfüggvény π fázist vesz fel, azaz nemfizikai kétértékűséghez vezet [21, 269–273]. Annak érdekében, hogy meggyőződjünk róla, hogy az előző fejezetben bemutatott VPES-ek közti LICI-k valóban kónikus kereszteződések a szó topológiai értelmében is, megvizsgáltuk azok topológiai tulajdonságait a hagyományos kónikus kereszteződések kapcsán is bevált módszerekkel [266, 268, 274, 275]. Ennek részletei a [178] cikkben megtalálhatóak, itt nem mutatom be, csak az eredményeket összegzem.

A 60 ábrán feltüntetett "(1,2)LICI" és "(2,3)LICI" pontok a topológiai értelemben is kónikus kereszteződések, a két forgási koordináta terében egy zárt görbe mentén körbemenve a hullámfüggvény előjelet vált(nem vált előjelet) ha a görbe páratlan(páros) LICI pontot foglal magába. Ezzel szemben a 61 ábra közepén látható elfajulás a rendszer szimmetriájából adódóan másodrendű elfajulásnak mutatkozik, azt megkerülve a hullámfüggvény változatlan marad (kétszer vált előjelet). A VPES-ek közti LICI-k és a elektronikus PES-ek közti CIk praktikusan azonosnak mutatkozó topológiai tulajdonságai arra engednek következtetni, hogy a VPES-ek közti nemadiabatikus effektusok az elektronikus PES-ek közti nemadiabatikus effektusokhoz hasonlóan is megmutatkoznak közvetlenül mérhető mennyiségekben. Az alábbi fejezetben ilyen közvetlenül mérhető hatásokat vizsgálunk meg.



FIG. 60: A "H³⁵Cl + H³⁷Cl + IR rezonátormódus" rendszer rezgési potenciális/polariton energia felületei (VPES), amik a 98 egyenlet $\mathbf{V}_{\rm rot}$ mátrixának diagonalizálásával állnak elő. A használt paraméterek $E_{\rm vib}^{1,0} + E_{\rm vib}^{2,0} + \hbar\omega_{\rm c} = 2904.5 \text{ cm}^{-1}, E_{\rm vib}^{1,1} + E_{\rm vib}^{2,0} = 2905.9 \text{ cm}^{-1}$, és $E_{\rm vib}^{1,0} + E_{\rm vib}^{2,1} = 2903.7 \text{ cm}^{-1}$. A $\mu_{00}^{(\mathrm{H}^{35}\mathrm{Cl})} \sqrt{\hbar\omega_{\rm c}/(2\varepsilon_0 V)}$ csatolás erőssége 33.26 cm⁻¹. Az ábrán a fényindukált kónikus kereszteződések is jelölve vannak.



FIG. 61: Ugyanaz, mint a 60 ábra, de két azonos H³⁵Cl molekula esetére. A számítási paraméterek $E_{\rm vib}^{1,1} + E_{\rm vib}^{2,0} = E_{\rm vib}^{1,0} + E_{\rm vib}^{2,1} = 2905.9 \text{ cm}^{-1}, \ \mu_{00}^{({\rm H}^{35}{\rm Cl})} \sqrt{\hbar\omega_{\rm c}/(\varepsilon_0 V)} = 33.26 \text{ cm}^{-1},$ míg $E_{\rm vib}^{1,0} + E_{\rm vib}^{2,0} + \hbar\omega_{\rm c} = 2904.5 \text{ cm}^{-1}.$

4. Eredmények - nemadiabatikus és kollektív hatások

Ahogy a IVF és VIIA fejezetekben már bemutattam elektronikus LICI-k kapcsán, a fényöltöztetett színképben meg tud mutatkozni egyértelműen a LICI-k nemadiabatikus hatása. Az IR rezonátormódussal kölcsönható HCl molekulák esetén is vizsgáltuk a fényöltöztetett színképet, de ezesetben a VPES-ek közti LICI-k nemadiabatikus hatása nem mutatkozik meg szignifikánsan, részleteket lásd a [178] cikkben.

Ezzel szemben a rendszer lézerindukált dinamikájában egyértelműen azonosíthatóak a nemadiabatikus hatások. Az alábbi lézerindukált dinamikai eredményeket az időfüggő Schrödinger-egyenlet (TDSE) közvetlen megoldásával kaptuk a 92 egyenletben szereplő diabatikus direkt-szorzat bázis reprezentációban, ahol a kezdeti állapot az "IR rezonátormódus + HCl molekulák" rendszer alapállapota, azaz T = 0 K.

Ahogy az a PES-eken végbemenő rezgési mozgás kapcsán be lett mutatva [21], egy hatékony módja a nemadiabatikus effektusok kimutatásának az adiabatikus felületek populációjának monitorozása a dinamika során. Az adiabatikus VPES-ek esetén az *a*-adik felület populációja

$$p^{(a)} = |\hat{P}^{(a)}|\Psi(t)\rangle|^2, \tag{99}$$

ahol $|\Psi(t)\rangle$ az időfüggő hullámfüggvény és $\hat{P}^{(a)} = |\psi^{(a)}\rangle\langle\psi^{(a)}|$ az *a*-adik adiabatikus állapotra, azaz a 98 egyenlet mátrixának *a*-adik sajátvektorára projektál. Fontos észrevenni, hogy

$$|\psi^{a}\rangle = \sum_{N,v_{1},v_{2}} C_{N,v_{1},v_{2}}^{(a)}(\theta_{1},\theta_{2})|N\rangle |\Psi_{\rm vib}^{1,v_{1}}\rangle |\Psi_{\rm vib}^{2,v_{2}}\rangle,$$
(100)

azaz a $C_{N,v_1,v_2}^{(a)}(\theta_1,\theta_2)$ kifejtési együtthatók függnek a θ_1 és θ_2 forgási koordinátáktól, ahogy az a 60 és 61 ábrákból is sejthető.

A 62 ábra a " $2 \times H^{35}$ Cl + IR rezonátormódus" és a " H^{35} Cl + H^{37} Cl + IR rezonátormódus" rendszerek adiabatikus állapotainak populációját mutatja az idő függvényében, mikor a rendszereket alapállapotukból egy olyan IR lézerimpulzussal gerjesztjük, ami a H^{35} Cl alaprezgésével rezonáns (2926.1 cm⁻¹). Körülbelül 60 fs után, amikor a lézertér már lecsengett, az adiabatikus alapállapot populációja mindkét rendszer esetén 0.52, azaz a lézerindukált rezgési gerjesztettség mértéke a két rendszerben azonos. Mind a " $2 \times H^{35}$ Cl + IR rezonátormódus" rendszer (62 ábra felső panel), mind a " H^{35} Cl + H^{37} Cl + IR rezonátormódus" rendszer (62 ábra alsó panel) esetén mindhárom gerjesztett adiabatikus állapot populálódik a lézerrel való kölcsönhatás miatt, ugyanakkor a két rendszerben más a gerjesztett populációk aránya. Kissé meglepő módon a középső adiabatikus polaritonállapotok, amikre intuitíven sötét állapotként gondol az ember, ugyancsak populálódnak mindkét rendszer esetében. Ennek forrása az állandó dipól csatolás az adiabatikus alapállapottal (lásd a 98 egyenlet második mátrixának első sorát és oszlopát), ezeket a tagokat elhagyó teszt számításokban a "sötét" állapotok populációja valóban közel nulla. Akárhogy is, az

adiabatikus állapotok közti gyors, száz femtoszekundum időskálájú populációtranszfer erős nemadiabatikus csatolásról árulkodik.

Összességében a 62 ábra demonstrálja, hogy amikor a molekulaforgások lehetségesek, akkor ez erős nemadiabatikus csatolásokhoz vezet, ami jelentős hatással van a többmolekulás rezgési-forgási polaritonokra. Továbbá, a 62 ábrán bemutatott nemadiabatikus dinamika azt is alátámasztja, hogy a rendszer permutációs szimmetrájának megtörése (egy másik HCl izotopológ bevonása) nagy hatással van a kialakuló dinamikára.



FIG. 62: A "2×H³⁵Cl + IR rezonátormódus" rendszer (felső panel) és "H³⁵Cl + H³⁷Cl + IR rezonátormódus" rendszer (alsó panel) adiabatikus állapotainak populációja

lézerindukált dinamika során. A négyzetek, keresztek és háromszögek a felső, középső és alsó adiabatikus rezgési potenciál/polariton felületeket (VPES) jelölik, a 60 és 61 ábrák szerint színkódolva. A folytonos vonal a lézerimpulzus elektromos terét jelöli. A számítás paraméterei $E_{\rm vib}^{1,0} + E_{\rm vib}^{2,0} + \hbar\omega_{\rm c} = 2904.5 \text{ cm}^{-1}, E_{\rm vib}^{1,1} + E_{\rm vib}^{2,0} = 2905.9 \text{ cm}^{-1}, E_{\rm vib}^{1,0} + E_{\rm vib}^{2,1} = 2903.7 \text{ cm}^{-1}$ és $\mu^{(\mathrm{H}^{35}\mathrm{Cl})}\sqrt{\hbar\omega_{\rm c}/(\varepsilon_{0}V)} = 133.2 \text{ cm}^{-1}$. A pumpa lézerimpulzus térerőssége $0.1/\sqrt{2}$ a.u., a központi frekvenciájához tartozó hullámszám megegyezik a H³⁵Cl molekula $|11\rangle \leftarrow |00\rangle$ rezgési-forgási átmenetével (2926.1 cm⁻¹).

A nemadiabatikus és/vagy kollektív hatások kimutatásának egy alternatív módjaként vizsgáltuk a lézerindukált dinamika során a molekulák orientációjának változását is, azaz a $\langle \cos(\theta) \rangle$ várható érték időfüggését, amikor egy H³⁵Cl (H³⁷Cl) molekula IR üregrezonátorban van egy azonos H³⁵Cl (H³⁷Cl) molekulával, vagy a H³⁷Cl (H³⁵Cl) izotopológjával. A numerikus eredményeket a két azonos molekulára és a két különböző izotopológra a 63 ábra

felső és alsó panelei mutatják. A felső panelen a $2 \times H^{35}$ Cl és $2 \times H^{37}$ Cl összehasonlításából látszik, hogy az izotópeffektus csak apró változásokat okoz az orientációban, a H^{35} Cl és H^{37} Cl görbék gyakorlatilag azonosak. Ezzel szemben a 63 ábra alsó panele arról tanúskodik, hogy a HCl molekulák pikoszekundumos forgási időskáláján az orientációs görbék jelentősen módosulnak ha a két különböző izotopológ egyszerre hat kölcsön a rezonátormódussal. A konkrét numerikus értékek persze fenntartással kezelendők, hiszen a modell nem tartalmazza az öndipól kölcsönhatást, a rezonátormódus disszipációját, stb., de az tisztán látszik, hogy az orientációs görbék a vegyes izotopológ esetben sokkal jobban eltérnek, mint azt az izotópeffektus indokolná, tehát a rendszer permutációs szimmetriájának megtörése számottevő nemadiabatikus/kollektív effektusokhoz vezet.



FIG. 63: Felső panel: lézerindukált orientáció, azaz a $\langle \cos(\theta) \rangle$ várható érték időfüggése, amikor két azonos H³⁵Cl molekula (kék folytonos vonal) vagy két azonos H³⁷Cl molekula (piros szaggatott vonal) van az üregrezonátorban. Alsó panel: lézerindukált orientációja a H³⁵Cl (kék folytonos vonal) és H³⁷Cl (piros szaggatott vonal) molekuláknak a "H³⁵Cl + H³⁷Cl + IR rezonátormódus" rendszerben. Az forgási állandók inverze idő egységben 0.509 ps és 0.510 ps a H³⁵Cl és H³⁷Cl molekulákra. $\mu^{(H^{35}Cl)}\sqrt{\hbar\omega_c/(\varepsilon_0 V)} = 133.2 \text{ cm}^{-1}$, minden más paraméter ugyanaz, mint a 62 ábrán.

5. Összefoglalás

Egy veszteségmentes IR rezonátormódussal kölcsönható molekulák kollektív rezgésiforgási polaritonállapotainak számítására alkalmas elméleti módszert mutattunk be. Ennek a módszernek a formalizmusára építve bevezettük a rezgési potenciális/polariton energia felületek (VPES) fogalmát, amik effektív potenciális energia felületet biztosítanak a molekulák forgási koordinátáinak terében. A kettő HCl molekulából álló teszt rendszer esetén a VPES-ek között fényindukált kónikus kereszteződéseket (LICI) találtunk, melyek létét igazoltuk a VPES-ek topológiai tulajdonságainak, illetve a "2×HCl + IR rezonátormódus" rendszer fényöltöztetett színképének és lézerindukált dinamikájának vizsgálatával. A VPES-ek alakja, az azokon lévő LICI-k száma ás fajtája, így a forgási dinamika is érzékenynek mutatkozott a rendszer permutációs szimmetriájára, a forgási dinamika két különböző izotopológ esetén az izotópeffektusnál jóval jelentősebb mértékben tért el a két azonos izotopológot tartalmazó rendszer dinamikájától. Mindez az üregrezonátorban létrejövő nemadiabatikus és kollektív effektusok hatása. Eredményeink azt mutatják, hogy polaritonkémiai rendszerek reális szimulációja során el kell számolni a különböző izotópok természetes előfordulási arányával.

IX. POLARITONKÉMIA: PERMUTÁCIÓS SZIMMETRIA ÉS PAULI-ELV

A Pauli-elv, másnéven spin-statisztika tétel a kvantumrendszerek hullámfüggvényének permutációs szimmetriáját meghatározza [91, 276, 277], ami az anyag fizikai és kémiai tulajdonságaira drámai hatással van. Kémiai kontextusban például az elektronhullámfüggvénynek az elektronok permutációjára vett antiszimmetriája vezet a Hartree szorzattól a Slater determinánshoz. A Pauli-elv a fizikailag elérhető állapotteret is korlátozza, a rendszer Hamilton operátorának csak azok a sajátállapotai realizálódhatnak a természetben, melyek tudják a megkívánt permutációs szimmetriát. Emiatt van például, hogy a Li atom (három elektronos rendszer) legalacsonyabb energiájú elektronállapota nincs jelen a természetben, Pauli tiltott [278]. Hasonló módon, a Pauli-elvnek a molekulákban lévő azonos atommagokra való alkalmazása eredményezi, hogy (i) a H_3^+ legalacsonyabb energiájú rezgési-forgási állapota nem létezhet [239], és (ii) hogy a rezgési-forgási állapotokhoz magspinstatisztikai súly tartozik [91], ami az infravörös (IR) és mikrohullámú színképeket, illetve a termokémiai tulaj-

donságokat is alapvetően befolyásolja. Ebben a fejezetben a Pauli-elvnek a polaritonkémiai vonatkozásiról írok, lényegében a [240] cikk tartalmát mutatom be.

Először röviden ismétlek néhány fontos, a VI bevezetőben is említett dolgot. A polaritonkémiában általában olyan rendszerekkel foglalkozunk, amik az (ultra)erős csatolási tartományban vannak, azaz a fény-anyag kölcsönhatás meghaladja a disszipatív folyamatokat, így létrejöhetnek a molekuláris és fotonikus gerjesztések koherens szuperpozíciói, a polaritonállapotok [166, 171, 172]. Mivel a rezonátormódus szimultán tud kölcsönhatni több molekulával, és a molekulákkal a kölcsönhatás a tér állapotát is meg tudja változtatni, a molekulák között egy indirekt kölcsönhatást létesít a sugárzási tér, ami kollektív állapotokhoz, kollektív effektusokhoz vezet [166, 172]. A kollektív effektusok központi szerepet töltenek be a polaritonkémiában, például ennek köszönhető az effektív fény-anyag csatolási erősség \sqrt{n} skálázódása az n molekulaszámmal. Amikor n azonos molekula és egy rezonátormódus alkot kollektív állapotokat, akkor az egy gerjesztést tartalmazó sokaság két ún. világos (alsó és felső) polaritonállapotból és (n-1) ún. sötét állapotból áll [172, 179–182, 279]. Bár még vitatott, hogy a polaritonkémiának otthont adó üregrezonátorokban valóban létrejöhet-e mezoszkópikus méretekben a kollektív állapotokhoz szükséges kvantum koherencia [185], a mezoszkópikus mennyiségű sötét állapot léte kulcsfontosságú elem volt eddig polaritonkémiai rendszerek fizikai-kémiai tulajdonságainak értelmezésében [179–184]. Azt az egyszerű rendszert véve, amiben két kétállapotú rendszer hat kölcsön egy rezonátormódussal, az egyszeresen gerjesztett állapottér két világos polaritonállapota $|\Psi_{\pm}\rangle \propto$ $(|e\rangle|g\rangle|0\rangle + |g\rangle|e\rangle|0\rangle \pm \sqrt{2}|g\rangle|g\rangle|1\rangle), \text{ míg a sötét állapot } |\Psi_{\rm d}\rangle \propto |e\rangle|g\rangle|0\rangle - |g\rangle|e\rangle|0\rangle, \text{ ahol } |g\rangle \text{ és}$ $|e\rangle$ a kétállapotú rendszer alap és gerjesztett állapota, illetve $|0\rangle$ és $|1\rangle$ fotonszám állapotok.

Visszatérve a Pauli-elvre, az elektronokra vonatkozó permutációs szimmetria implicite be van építve a polaritonkémia elektronszerkezet számító módszereibe [250–255], és az azonos emitterek/molekulák cseréjére vonatkozó invarianciáját a hullámfüggvénynek több munkában is kihasználták már [182, 280–283], elsősorban a számítási igények csökkentése vagy effektív egymolekulás modellek kidolgozása céljából. Az előző fejezetben láttuk, hogy a Pauli-elv figyelembe vétele nélkül is lényeges következményei lehetnek a permutációs szimmetriának [178]. Ezen felül, a molekulák egésze mint mikroszkópikus entitás is lehet fermion vagy bozon, az eredő spin (elektronok plusz atommagok spinje) szerint. Ennek megfelelően a polaritonkémia kollektív állapotai az azonos molekulák permutációjára szimmetrikusak vagy antiszimmetrikusak kell legyenek. A fenti példán jól látszik, hogy bozonok esetén

csak a $|\Psi_{\pm}\rangle$ világos polaritonok létezhetnek, míg fermionok esetén csak a $|\Psi_{d}\rangle$ sötét állapot valósulhat meg. Ennek tükrében megfogalmazhatunk kérdéseket, amiknek megválaszolását célozza a fejezet. (a)Mi a különbség a fermionok és a bozonok által fizikailag létrehozható polariton állapottér között? (b) Milyen mértékben létezhetnek egyszerre sötét és világos polaritonok? (c) Reális az a feltételezés, hogy mezoszkópikus mennyiségű Pauli-megengedett kollektív állapot létezik egy molekulákat tartalmazó üregrezonátorban?

1. Elmélet

Fontos ezen a ponton diszkutálni, hogy az alábbiakban bemutatott módszerek és eredmények mikor érvényesek. Abból a két feltételezésből indulunk ki, hogy (1) megfelelő a rendszer permutációs szimmetriáját az azonos molekulák egészének permutációival jellemeznünk, és hogy (2) a molekulák valóban megkülönböztethetetlenek.

Természetesen ha az elektronok és az atommagok permutációs szimmetriáját megfelelően kezeljük, akkor a molekulák egészének a permutációs szimmetriája is megfelelő lesz. Az hogy csak a molekulák egészének a permutációjával foglalkozunk hasonló megfontolások alapján történik, mint amikor az elméleti molekulaspektroszkópiában a teljes magpermutációs és inverziós (angolul: complete nuclear permutation and inversion (CNPI)) cooport helyett a molekulaszimmetria (angolul: molecular symmetry (MS)) csoportot használjuk [91]. Az MS csoport a CNPI csoportnak egy olyan részcsoportja, ami csak azokat a szimmetriaműveleteket tartalmazza, amik fizikailag megvalósulhatnak a vizsgált rendszerben. Például, erősen kötött molekulákból álló, szobahőmérsékletű gáz tulajdonságainak számításakor az MS csoportból elhagyjuk azokat a CNPI csoportbeli műveletek, amik kötésfelszakadással valósíthatók csak meg. Egy polaritonkémiai rendszernél az intermolekuláris elektron- vagy atommagcsere valószínűségét elhanyagolhatónak vehetjük a legtöbb esetben, így az ezekre vonatkozó permutációs műveletekkel nem foglalkozunk. Ugyanakkor, a teljes molekulák permutációja fizikailag megvalósítható lehet, hiszen a belső (elektronikus és rezgési-forgási) szabadsági fokokra vonatkozó állapotok ki tudnak cserélődni a rezonátormódus fotonjainak abszorbciójával és emissziójával, és a molekulák helyet is cserélhetnek, megvalósítva a transzlációs hullámfüggvény cseréjét. Ugyanakkor, hogy a molekulák megkülönböztethetetlensége és így a Pauli-elv szerepet kaphasson, szükséges, hogy (a) a molekulák transzlációs hullámfüggvényei átfedjenek, azaz a de Broglie hullámhossza

a molekuláknak összemérhető legyen az átlagos molekulatávolsággal, illetve (b) kellően kicsi legyen a dekoherencia.

Egy sugárzási módusokból és n megkülönböztethetetlen fermion(bozon) molekulából álló polaritonkémiai rendszer kollektív állapotai az S_n szimmetrikus csoport $[1^n]([n^1])$ egydimenziós irreducibilis ábrázolásai (irrep) szerint kell transzformálódjanak, ahol az S_n elemei a molekulákat permutálják [91, 284]. $[n^1]$ esetén az összes karakter egy, míg $[1^n]$ esetén a páros permutációk karaketere egy, a páratlanoké mínusz egy.

Egy rezonátormódus és n molekula esetén az állapotteret az $\{|N\rangle|k_1\rangle...|k_n\rangle\}$ állapotok halmaza kifeszíti, ahol N jelöli a fotonszámot, és az *i*-edik molekula a k_i -edik állapotban van. Ezeknek az állapotoknak a halmazát az S_n csoport megfelelő irrepjeire vetítve megkapjuk a kollektív polaritonállapotok létrejöttéhez fizikailag hozzájárulni képes állapotok halmazát. A projekciót a csoportelmélet standard módszerével [91] végezzük, a

$$\hat{P}_{\text{fermion/bozon}} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi^{[1^n]/[n^1]}[\hat{R}]\hat{R}$$
(101)

projektorokat használjuk, ahol h az S_n csoport rendje, \hat{R} végigfut az összes szimmetriaműveleten, és $\chi^{\Gamma}[\hat{R}]$ az \hat{R} karaktere a Γ irrepben. Az összes \hat{R} permutáció felírható (ij)transzpozíciók szorzataként, és (ij) hatása a bázisfüggvényekre $(ij)|N\rangle|k_1\rangle...|k_i\rangle...|k_i\rangle...|k_n\rangle =$ $|N\rangle|k_1\rangle...|k_j\rangle...|k_i\rangle...|k_n\rangle$ alakú. Egy üregrezonátorban lévő molekulák realisztikus modelljében a k_i állapotcímkék le kell fedjék az összes elérhető/lényeges szabadsági fokot. A fenti csoportelméleti eljárás nem tartalmaz semmilyen feltételezést a rendszer Hamilton operátorára vonatkozóan, csak az állapotérrel dolgozik, ami általános, direkt szorzat függvények segítségével van kifejezve. Emiatt az eljárás tetszőleges komplexitású molekulamodellel alkalmazható, mindaddig amíg a hullámfüggvény formalizmus helytálló. Több rezonátormódusra is ki lehet terjeszteni a módszert.

Nézzük most részleteiben az eljárást, amivel az $\{|N\rangle|k_1\rangle...|k_n\rangle\}$ direkt szorzat függvények által kifeszített térből előállítjuk a Pauli-megengedett állapotteret.

1. Mivel a permutációk csak a molekulaállapotokat érintik, kezdetben csak a molekulák állapotterével foglalkozunk. A molekulák állapotterét a csatolatlan (egymolekula)

sajátállapotok direkt szorzatának reprezentációjában állítjuk elő, azaz

$$|1\rangle \dots |1\rangle \iff \begin{bmatrix} 1\\0\\\vdots\\0 \end{bmatrix} \otimes \dots \otimes \begin{bmatrix} 1\\0\\\vdots\\0 \end{bmatrix},$$

$$|2\rangle \dots |1\rangle \iff \begin{bmatrix} 0\\1\\\vdots\\0 \end{bmatrix} \otimes \dots \otimes \begin{bmatrix} 1\\0\\\vdots\\0 \end{bmatrix},$$

$$(102)$$

$$\vdots$$

(a) Ha a teljes molekuláris állapottérrel dolgozunk, akkor ez m^n darab m^n dimenziójú vektorhoz vezet, ahol m a molekulánként figyelembe vett egyedi molekuláállapotok száma.

(b) Ha a "rezonátormódus + molekulák" rendszernek csak az egy gerjesztést tartalmazó állapotsokaságával dolgozunk, akkor két molekuláris bázisfüggvény halmazt állítunk elő. Az első halmazt a sugárzási tér vákuumállapotával párosítjuk majd, és ennek elemeiben egy molekula van a gerjesztett sokasághoz tartozó állapotban $k_i > m_{\rm g}$, a többi molekula mind a nem gerjesztett sokasághoz tartozó valamely állapotban van $k_{j\neq i} \leq m_{\rm g}$, ahol az *m*-állapotú molekuláknak az alsó $m_{\rm g}$ állapotát tekintjük a nem gerjeszett sokaságnak, és az $m_{\rm g}+1$ -től *m*-ig címkézett állapotokat a gerjeszett sokaságnak. A második bázisfüggvény halmazt az egyfoton állapottal fogjuk párosítani, és ebben az összes molekula a nem gerjesztett sokaság valamely állapotában van.

- Az S_n csoport minden elemét (a permutációkat) kifejtjük (*ij* transzpozíciók szorzataként. Az (*ij*) transzpozíció hatása a bázisfüggvényeken a 102 egyenletben az *i*-edik és *j*-edik tagok cseréjével érhető el.
- 3. Az S_n csoport megfelelő irrepjét használva ([1ⁿ] fermionra, [n¹] bozonra), az 101 egyenlet projektorával hatunk a 102 egyenlet bázisfüggvényeire.

(a) Ha a teljes molekuláris állapottérrel dolgozunk akkor ez m^n projektált molekuláris állapotvektorhoz vezet. Ezeket direkt szorozva a rezonátormódus állapotaival kapjuk

a teljes projektált V_{proj} állapotteret.

(b) Ha csak az egyszeresen gerjeszett állapottérrel dolgozunk, akkor a rezonátormódus vákuumállapotát és egyfoton állapotát a megfelelő molekuláris állapothalmazokkal szorozzuk, és az így kapott két állapottér együttese adja a teljes $V_{\rm proj}$ teret.

4. A projektált V_{proj} állapottér lineárisan független elemeinek számát (a V_{proj}) tér dimenzióját) meghatározzuk, ez adja az adott "rezonátormódus + molekulák" rendszer Pauli-megengedett bázisfüggvényeinek a számát.

Egy egszerű példa - Nézzük a fenti eljárást egy egyszerű példán, egy rezonátormódussal kölcsönható két kétállapotú rendszeren. Az itt alkalmazandó S_2 csoport karaktertábláját a IV táblázat mutatja.

TABLE IV: Az ${\cal S}_2$ szimmetrikus csoport karaktertáblája

| | E | (12) |
|----------|---|------|
| # | 1 | 1 |
| $s[2^1]$ | 1 | 1 |
| $s[1^2]$ | 1 | -1 |

1. A molekuláris állapottér generálása

(1.a) Ha a teljes állapottérrel dolgozunk, akkor

(1.b) Ha a "rezonátormódus + molekulák" rendszer egyszeresen gerjeszett állapotterével dolgozunk, akkor a molekuláris nem gerjesztett sokaság halmaza (ami itt egyetlen állapotból áll) $\{|g\rangle|g\rangle\}$, míg a gerjesztett sokaság halmaza $\{|g\rangle|e\rangle, |e\rangle|g\rangle\}$.

2. Permutációs operátorok hatása

Az E egységelem hatása triviális, az (12) pedig azt adja, hogy

$$(12)|g\rangle|g\rangle = |g\rangle|g\rangle \iff \begin{bmatrix} 1\\0\\0\\0\\0 \end{bmatrix}, (12)|g\rangle|e\rangle = |e\rangle|g\rangle \iff \begin{bmatrix} 0\\1\\0\\0 \end{bmatrix}, (104)$$

$$(12)|e\rangle|g\rangle = |g\rangle|e\rangle \iff \begin{bmatrix} 0\\1\\0\\0\\0 \end{bmatrix}, (12)|e\rangle|e\rangle = |e\rangle|e\rangle \iff \begin{bmatrix} 0\\0\\0\\1\\1 \end{bmatrix}.$$

3. Fermion molekulákat feltételezve, a molekuláris állapotokat az s $[1^2]$ irrepre vetítjük a következő projektorral

$$\hat{P}_{\text{fermion}} = \frac{1}{2}(E - (12)),$$
(105)

aminek eredménye

$$\hat{P}_{\text{fermion}} \left\{ \begin{bmatrix} 1\\0\\0\\0\\0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0\\1\\0\\0\\0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0\\0\\1\\0\\0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0\\0\\0\\1\\1 \end{bmatrix} \right\} = \left\{ \begin{bmatrix} 0\\0\\0\\0\\0\\0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0\\1/2\\-1/2\\0\\0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0\\-1/2\\1/2\\0\\0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0\\0\\0\\0\\0\\0 \end{bmatrix} \right\}, \quad (106)$$

a (3.a) teljes állapottérre, és

$$\hat{P}_{\text{fermion}} \left\{ \begin{bmatrix} 1\\0\\0\\0\\0 \end{bmatrix} \right\} = \left\{ \begin{bmatrix} 0\\0\\0\\0 \end{bmatrix} \right\}, \hat{P}_{\text{fermion}} \left\{ \begin{bmatrix} 0\\1\\0\\0\\0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0\\0\\1\\0\\0 \end{bmatrix} \right\} = \left\{ \begin{bmatrix} 0\\1/2\\-1/2\\0\\0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0\\-1/2\\1/2\\0\\0 \end{bmatrix} \right\}, \quad (107)$$

a két állapothalmazra, amikor (3.b) a "rezonátormódus + molekulák" rendszernek csak az egyszeresen gerjesztett állapotsokaságával dolgozunk.

4. Az ortonormálás után a (3.a) és (3.b) esetben is csak egy lineárisan független állapot

marad:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0\\1\\-1\\0 \end{bmatrix} \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|g\rangle|e\rangle - |e\rangle|g\rangle \right), \tag{108}$$

így a fotonállapotokkal való szorzás után a végül a Pauli-megengedett állapotok

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|g\rangle|e\rangle|N\rangle - |e\rangle|g\rangle|N\rangle \right), \quad N = 0, 1, 2, \dots$$
(109)

a (4.a) a teljes állapottérre, és

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|g\rangle|e\rangle|0\rangle - |e\rangle|g\rangle|0\rangle \right). \tag{110}$$

a (4.b) egyszeresen gerjeszett altérre.

2. Eredmények és diszkusszió

Egyszeresen gerjesztett altér – Először egy rezonátormódussal kölcsöható, n darab kétállapotú rendszer egyszeresen gerjeszett állapotterét nézzük. Az állapotteret ekkor a következő (n + 1) bázisfüggvény feszíti ki: $|1\rangle|g\rangle...|g\rangle$ és $\{|0\rangle|g\rangle...|e\rangle...|g\rangle\}$, ahol a direkt szorzat állapotokban az első ket vektor a fotonszám állapot, g és e a molekulák alap- és gerjesztett állapotát jelölik, és n nulla fotonos állapot van. Az V táblázat tartalmazza ebből a bázisfüggvény készletből az $[n^1]$ vagy $[1^n]$ irrepekre való projekcióval kapott Pauli-megengedett lineáris kombinációk számát. Ahogy a konkrét példákon látszik az V táblázatban, két bozonikus állapot létezik minden n-re, és n > 2-re nincsen fermionikus állapot. A különböző esetekre az \mathbf{N}_{ph} fotonszám mátrix ($\hat{a}^{\dagger}\hat{a}$ mátrixreprezentációja) spurját is tartalmazza az V táblázat, ami megadja, hogy az adott állapottérben hány bázisfüggvény tartalmazza gerjesztett állapotát a sugárzási térnek. A $\text{Tr}(\mathbf{N}_{ph})$ mennyiséget tehát a világos (nem nulla fotonszámú) bázisfüggvények számával azonosítjuk. Az V táblázatban az látszik, hogy a bozonikus állapottér tartalmaz világos, fotont tartalmazó állapotokat ($\text{Tr}(\mathbf{N}_{ph} > 0)$), míg a fermionikus állapottér sötét ($\text{Tr}(\mathbf{N}_{ph} = 0)$). Ez az egyszerű n = 2 példán feljebb közvetlenül is látható. Mindez azt jelenti, hogy fermionokból álló kétállapotú rendszerek az

egy gerjesztést tartalmazó sokaságban nem tudnak polaritonállapotot létrehozni.

A molekulák általában nem tekinthetők kétállapotú rendszernek, így nézzük most azt, amikor egy rezonátormódussal n darab m állapotú molekula hat kölcsön. Ekkor az állapotteret a $\{|1\rangle|k_1\rangle...|k_n\rangle\}_{k_i=1}^{m_g}$ és $\{|0\rangle|k_1\rangle...|k_n\rangle\}_{k_i\neq j=1,k_j=m_g+1}^{m_g}$ függvények adják, ahol a molekulák m állapotából az alsó m_g energiaszintet soroljuk a nem gerjesztett sokasághoz, és $m_g + 1$ -től m-ig soroljuk az energiaszinteket a gerjesztett sokasághoz. Ilyen jellegű kategorizálása az energiaszinteknek indokolt lehet például ha a molekula alap- és gerjesztett rezgési(elektron) állapotán figyelembe vesszük a kisebb energiaskálán szereplő forgási(rezgési) állapotokat is. Az V táblázat foglalja össze az eredményeket az m = 5és m = 10 rendszerekre különböző m_g értékek esetén. Mind bozonok, mind fermionok esetén az állapottér relatív mérete a nem szimmetrizált állapottérhez képest drasztikusan csökken a molekulaszámmal. m-től függetlenül több bozonikus állapot.

A fotonszám mátrix spurjának értékei az V táblázatban azt mutatják, hogy az alapállapoti sokaságnak a bővítésére, azaz $m_{\rm g}$ növelésére, mind a bozonikus, mind a fermionikus állapottér világosodik, több világos Pauli-megengedett állapot kombinálható (vesd össze $m = 5, m_{\rm g} = 2$ és $m = 10, m_{\rm g} = 7$ értékeket). Ugyanakkor a világos állapotok aránya csökken ha a gerjeszett sokaságot bővítjuk (vesd össze $m = 5, m_{\rm g} = 3$ és $m = 10, m_{\rm g} = 3$ értékeket). Megjegyzendő, hogy egy adott rendszernél a polaritonállapotok világossága, azaz a sötét és világos bázisfüggvények keveredésének mértéke függ a Hamilton operátor konkrét alakjától.

Osszesítve, az egyszeres gerjesztést tartalmazó sokaság esetén a Pauli-megengedett állapotok relatív száma drasztikusan csökken a molekulaszám növelésével, több a bozonikus állapot mint a fermionikus, és a Pauli-megengedett állapottér világossága növekszik(csökken) a alapállapoti(gerjeszett) sokaság bővítésével. Ha nem csak az egyszeres gerjesztést tartalmazó alteret nézzük, hanem a teljes állapotteret, a konklúziók nem változnak, lásd alább.

Pauli-megengedett energetika – Egy rezonáns sugárzási módussal kölcsönható n darab kétállapotú rendszer energiaszintjei és sajátállapotai analitikusan számolhatóak [166, 285]. Az V táblázattal összhangban az egyszeresen gerjesztett állapottér két bozonikus polaritonállapotot és (n - 1) degenerált sötét állapotot tartalmaz, ami n = 2 esetén fermionikus, és Pauli-tiltott ha n > 2.

Tekintsünk a kémia szempontjából egy érdekesebb, 10 állapotú rendszert, aminél $m_{\rm g}=5.$

TABLE V: 3-5 oszlopok: egy rezonátormódussal kölcsönható n darab m állapotú molekula állapotainak a száma, amikor a molekulák m állapotából az alsó $m_{\rm g}$ tartozik a nem gerjesztett sokasághoz. A bozonikus és fermionikus alterek az S_n szimmetrikus csoport megfelelő irreducibilis ábrázolására való vetítéssel álltak elő, lásd a szöveget. A zárójelekben szereplő százalékok azt mutatják, hogy az adott altér bázisfüggvényeinek száma hanyad része a nem szimmetrizált "no Pauli" állapottér bázisfüggvényszámnak. 6-8 oszlopok: A világos bázisfüggvények száma, ami a fotonszám mátrix spúrjaként áll elő. A zárójelekben szereplő százalékok azt mutatják, hogy a világos bázisfüggvények hanyad részét adják az adott altérnek.

| m_{σ} | n | á no Pauli | illapotok száma bozon fermion | | $Tr(\mathbf{N}_{ph}) =$ no Pauli | = világos állapotok száma li bozon fermion | | |
|--------------------------|--------------------------------------|---|--|--|---|--|--|--|
| ° 2-állapotú rendszer | | | | | | | | |
| 1 | $2 \\ 3 \\ 4$ | 3 4 5 | $\begin{array}{c} 2 \ (67\%) \\ 2 \ (50\%) \\ 2 \ (40\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 1 & (33\%) \\ 0 & (0\%) \\ 0 & (0\%) \end{array}$ | 1 1 1 | $\begin{array}{c}1 \ (50\%) \\1 \ (50\%) \\1 \ (50\%) \\1 \ (50\%)\end{array}$ | $\begin{array}{c} 0 & (0\%) \\ 0 & (0\%) \\ 0 & (0\%) \end{array}$ | |
| 5-állapotú rendszer | | | | | | | | |
| 1 | $2 \\ 3 \\ 4$ | $9 \\ 13 \\ 17$ | $5\ (56\%)\ 5\ (38\%)\ 5\ (29\%)$ | $\begin{array}{c} 4 \ (44\%) \\ 0 \ (0\%) \\ 0 \ (0\%) \end{array}$ | 1 1 1 | $\begin{array}{c}1 (20\%) \\1 (20\%) \\1 (20\%) \\1 (20\%)\end{array}$ | $\begin{array}{c} 0 \ (0\%) \\ 0 \ (0\%) \\ 0 \ (0\%) \end{array}$ | |
| 2 | $\begin{array}{c}2\\3\\4\end{array}$ | $\begin{array}{c} 16\\ 44\\ 112 \end{array}$ | $\begin{array}{c} 9 \ (56\%) \\ 13 \ (30\%) \\ 17 \ (15\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 7 \ (44\%) \\ 3 \ (7\%) \\ 0 \ (0\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 4\\ 8\\ 16 \end{array}$ | $egin{array}{c} 3 & (33\%) \ 4 & (31\%) \ 5 & (29\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c}1~(14\%)\\0~(0\%)\\0~(0\%)\end{array}$ | |
| 3 | $\begin{array}{c}2\\3\\4\end{array}$ | 21 81 297 | $\begin{array}{c} 12 \ (57\%) \\ 22 \ (27\%) \\ 35 \ (12\%) \end{array}$ | $9 (43\%) \\7 (9\%) \\2 (1\%)$ | 9 27 81 | $\begin{array}{c} 6 \ (50\%) \\ 10 \ (45\%) \\ 15 \ (43\%) \end{array}$ | $egin{array}{c} 3 & (33\%) \ 1 & (14\%) \ 0 & (0\%) \end{array}$ | |
| 4 | $\begin{array}{c}2\\3\\4\end{array}$ | $24 \\ 112 \\ 512$ | $\begin{array}{c} 14 \ (58\%) \\ 30 \ (27\%) \\ 55 \ (11\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 10 \ (42\%) \\ 10 \ (9\%) \\ 5 \ (1\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 16\\64\\256\end{array}$ | $\begin{array}{c} 10 \ (71\%) \\ 20 \ (67\%) \\ 35 \ (64\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 6 \ (60\%) \\ 4 \ (40\%) \\ 1 \ (20\%) \end{array}$ | |
| 10-állapotú rendszer | | | | | | | | |
| 1 | $2 \\ 3 \\ 4$ | $ \begin{array}{r} 19 \\ 28 \\ 37 \end{array} $ | $\begin{array}{c} 10 \ (53\%) \\ 10 \ (36\%) \\ 10 \ (27\%) \end{array}$ | ${\begin{array}{c} 9 \ (47\%) \\ 0 \ (0\%) \\ 0 \ (0\%) \end{array}}$ | 1 1 1 | $\begin{array}{c} 1 \ (10\%) \\ 1 \ (10\%) \\ 1 \ (10\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 0 \ (0\%) \\ 0 \ (0\%) \\ 0 \ (0\%) \end{array}$ | |
| 3 | $2 \\ 3 \\ 4$ | $51 \\ 216 \\ 837$ | $\begin{array}{c} 27 \ (53\%) \\ 52 \ (24\%) \\ 85 \ (10\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 24 \ (47\%) \\ 22 \ (10\%) \\ 7 \ (1\%) \end{array}$ | 9 27 81 | $\begin{array}{c} 6 \ (22\%) \\ 10 \ (19\%) \\ 15 \ (18\%) \end{array}$ | $egin{array}{c} 3 \; (13\%) \ 1 \; (5\%) \ 0 \; (0\%) \end{array}$ | |
| 5 | $2 \\ 3 \\ 4$ | $75 \\ 500 \\ 3125$ | $\begin{array}{c} 40 \; (53\%) \\ 110 \; (22\%) \\ 245 \; (8\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 35 \ (47\%) \\ 60 \ (12\%) \\ 55 \ (2\%) \end{array}$ | $25 \\ 125 \\ 625$ | $\begin{array}{c} 15 \ (38\%) \\ 35 \ (32\%) \\ 70 \ (29\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 10 \ (29\%) \\ 10 \ (17\%) \\ 5 \ (9\%) \end{array}$ | |
| 7 | $\begin{array}{c}2\\3\\4\end{array}$ | $91 \\ 784 \\ 6517$ | $\begin{array}{c} 49 \ (54\%) \\ 168 \ (21\%) \\ 462 \ (7\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 42 \ (46\%) \\ 98 \ (13\%) \\ 140 \ (2\%) \end{array}$ | $ 49 \\ 343 \\ 2401 $ | $\begin{array}{c} 28 \ (57\%) \\ 84 \ (50\%) \\ 210 \ (45\%) \end{array}$ | $\begin{array}{c} 21 \ (50\%) \\ 35 \ (36\%) \\ 35 \ (25\%) \end{array}$ | |



FIG. 64: A " $3 \times H_2O$ + IR rezonátormódus" rendszer energiaszintjei, közvetlenül számolva ('no Pauli') vagy miután a bázisfüggvényeket a H₂O molekulák permutációit tartalmazó S_3 szimmetrikus csoport [3^1] ('bozon') vagy [1^3] ('fermion') irreducibils ábrázolásaira vetítettük. A vonalak színe a karakterüket tükrözi: a piros komponens nulla fotonszám várhatóértékre, a zöld komponens egy foton várhatóértékre vonatkozik. A sárga szín így a fotonikus és molekuláris gerjesztések koherens keveredését mutatja, azaz polaritonállapot létrejöttét.

Ez az ortho- $H_2^{16}O$ molekulát reprezentálja, mikor az állapotteret a rezgési alapállapotból és hajlítási alaprezgésből építjük fel, figyelembe véve J = 2-ig a különböző forgási állapotokat is. A VIII A fejezetben tárgyalt módszerrel számoltam egy IR rezonátormódussal kölcsönható három H_2O molekula energiaszintjeit a bázisfüggvények [3¹], illetve [1³] irrepekre való projekciója előtt és után. Ezekben a számításokban a H_2O molekulákra a merev rotátor harmonikus oszcillátor (RRHO) modellt használtam (lásd VIII A fejezet vagy [236] cikk), és a bázisba a fotontér vákuumállapotát és egyfoton állapotát vettem be. A használt fotonenergia $\tilde{\nu} = 1681 \text{ cm}^{-1}$ ami közel rezonáns az RRHO (010)[111] \leftarrow (000)[000] rezgési-forgási átmenettel, ahol $(n_1n_2n_3)[JK_aK_c]$ a szokásos normál módus és asszimmetrikus pörgettyű kvantumszámok [91]. A 86 egyenletben szereplő fény-anyag csatolásra használt érték g = 490cm⁻¹. A teljes állapottér $10 \times 10 \times 10 \times 2 = 2000$ bázisfüggvényét projektálva a megfelelő irrepekre 440 bozonikus és 240 fermionikus állapotot kapunk. Megjegyzendő, hogy a $H_2^{16}O$ leggyakoribb izotopológ bozon, míg a $H_2^{17}O$ izotopológ fermion. Amint az a 64 ábrán látszik, az állapottér korlátozása a Pauli-elv szerint jelentősen megváltoztatja az energetikát. Az V táblázatból vártaknak megfelelően az energiaszintek ritkulnak, de fermionok esetén az

alapállapoti energia is megváltozik. Az energiaszintek ilyen mértékű megváltozása nagy hatással kell legyen a rendszer dinamikájára és termokémiájára is.

Az energiaszintek birtokában lehet partíciós függvényt és termokémiai tulajdonságokat számolni [112, 263, 286], pontosabban a fenti modellel ezekhez a rovibrofotonikus járulékot. A [112] cikkben szereplő módon számolt termodinamikai mennyiségeket (a modellünkből hiányzó transzlációs járulék elhagyásával) mutatja a 65 ábra, melyen látszik, hogy a különböző permutációs szimmetria megkövetelésével változik a termodinamikai függvények hőmérsékletfüggése. Mind bozonok, mind fermionok esetén a hőkapacitás értéke például jelentősen csökken, ami várható eredmény a megritkult állapotsűrűség miatt, de a szabadentalpia is növekszik több kJmol⁻¹-lal szobahőmérsékleten.

3. Összegzés

Bemutattam, hogy egy veszteségmentes rezonátormódussal kölcsönható n darab megkülönböztethetetlen molekula Pauli-megengedett állapotterének relatív mérete a teljes állapottérhez képest drasztikusan csökken n növelésével. Ez alapján, egy akár mezoszkópikus mennyiségű molekulát is tartalmazó polaritonkémiai kísérleti elrendezésben a fizikailag megvalósulható kollektív állapotok számának megbecslése korántsem triviális feladat, feltéve, hogy a molekulák megkülönböztethetetlensége valóban szerepet kaphat. A Pauli-megengedett állapottér világossága (a fotongerjesztést tartalmazó bázisfüggvények relatív aránya) növekszik(csökken) a alapállapoti(gerjeszett) sokaság bővítésével. A " $3 \times H_2O$ + IR rezonátormódus" rendszerre végzett numerikus szimulációk azt mutatták, hogy rákényszerítve a Pauli-elvet az állapottérre a rendszer energetikája és így termokémiai tulajdonságai is jelentősen megváltoznak.

Ennek a fejezetnek az eredményei azt sugallják, hogy mivel a molekulák különböző izotopológjai követhetnek különböző spin statisztikát (egyes izotopológok bozonok, míg egyes izotopológok fermionok), a különböző izotopológok polaritonképződése és vonatkozó tulajdonságaik jelentősen eltérhetnek. Olyan kísérletek tervezése tehát, amikben a megkülönböztethetetlenség szerepet kap, illetve irányítottan csak adott izotopológokat tartalmaz, hasznos eszköz lehet a mezoszkópikus mennyiségű kollektív állapotok tanulmányozásához és polaritonkémiai folyamatok irányításához.

139



FIG. 65: A " $3 \times H_2O$ + IR rezonátormódus" rendszer termokémiai mennyiségeihez a rovibrofotonikus járulék a T hőmérséklet függvényében. Kék körök: teljes állapottérrel való számításból; narancs háromszögek: a H_2O molekulák permutációiból álló S_3 csoport [3^1] irreducibilis ábrázolása (irrep) szerint transzformálódó állapottérrel való számításból (bozonokra); rózsaszín négyzetek: a [1^3] irrep szerint transzformálódó állapottérrel való számításból (fermionokra). Bal oszlop: abszolut értékek; jobb oszlop: a kék körökre vett relatív értékek.

X. 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. Ahogy az előszóban már említettem, ezen a területen elért eredményeimet csak nagyon tömören ismertetem. Ennek oka, hogy egyrészt 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 ítéltem meg, hogy a független tudományos kibontakozásomat bemutatni hivatott MTA doktori értekezésben nem érdemes nagy hangsúlyt fektetni ezekre a munkákra. Ugyanakkor sok jelentős eredmény született, ami döntően egyéni munkám vagy témavezetésem eredménye.

A. Rezonanciaállapotok

Kutatásaim során gyakran felütik fejüket, így kiemelt figyelmet is fordítottam az ún. rezonanciaállapotokra, másnéven metastabil, vagy kvázistacionárius állapotokra. A rezonanciaállapotokról részletes bevezetést talál az érdeklődő olvasó a [287] összefoglaló cikkünkben, illetve az ott megtalálható hivatkozásokban. Röviden összefoglalva, a rezonanciaállapotok olyan, a disszociációs energiánál magasabb energiájú molekulaállapotok, amik nem bomlanak el rögtön, hanem jól meghatározott, véges élettartammal rendelkeznek. A véges élettartamot okozhatja potenciálgát, amin keresztül alagúteffektussal eshet szét a rendszer (angolul ún. shape resonance), vagy a disszociációhoz szükséges energia tárolódhat nemdisszociatív szabadsági fokokban, amikből a disszociatív szabadsági fok(ok)ba az energia a szabadsági fokok közti csatolásokon keresztül juthat (angolul ún. Fermi resonance). Ezek a véges élettartamú metastabil állapotok központi szerepet játszanak kémiai reakciók alakulásában, szórási folyamatokban, lézerindukált folyamatokban (lásd például V A és V B fejezetek), továbbá molekulák makroszkópikus termodinamikai tulajdonságaiban is.

A rezonanciaállapotok matematikai leírása történhet a kvantumechanikai szóráselmélet segítségével, ahol az energiától függő szórási hatáskeresztmetszetben jelennek meg rezonanciacsúcsok (innen az elnevezés), vagy történhet a nemhermitikus kvantummechanika

eszköztárával, ahol a rezonanciaállapotokat a Hamilton operátor olyan sajátállapotaival azonosítjuk, melyekhez $E = \varepsilon - \frac{i}{2}\Gamma$ komplex sajátérték tartozik, ahol ε a rezonancia pozíciója az energiaskálán, Γ pedig a rezonanciacsúcs félértékszélessége, ami az időfüggő Schrödinger egyenletbe való behelyettesítéssel könnyen beláthatóan az inverz élettartam. A komplex sajátértékből adódik, hogy a hullámfüggvény nem lehet négyzetesen integrálható, exponenciálisan divergál. Nemhermitikus kvantumechanikáról azért beszélünk, mert a komplex sajátértékekhez tartozó állapotokat négyzetesen integrálható bázissal praktikusan úgy tudjuk számolni, hogy a Hamilton operátoron egy transzformációt hajtunk végre, amitől nemhermitikus (tipikusan komplex szimmetrikus) lesz, így lehetnek komplex sajátértékei négyzetesen integrálható sajátállapottal. A két leggyakoribb ilyen transzformációs technika a komplex abszorbciós potenciál (angolul: complex absorbing potential (CAP)) használata és a komplex koordináta skálázás (angolul: complex coordinate scaling (CCS)) [287].

Kapcsolódó munkánk során dolgoztunk a rezgési-forgási rezonanciaállapotok hatékony kvantitatív számítására írányuló módszerfejlesztéseken [288, 289] (ELTE). A [288] cikkben a Császár csoportban kifejleszett GENIUSH programcsomagot [290, 291] házasítottuk a CAP módszerrel, míg a [289] cikkben ezt a megközelítést fejlesztettük tovább egy hatékonyságot és automatizálhatóságot növelő, CAP optimalizáló módszerrel. Alkalmazások tekintetében sor került konkrét gyengén kötött (ArNO⁺) és közepesen erősen kötött (H₂He⁺) rendszerek részletes vizsgálatára [109, 292] (ELTE, Bordeaux-i Egyetemmel és Tokiói Egyetemmel együttműködésben), az V fejezetben már előkerült a rezonanciaállapotoknak a H₂He⁺, C₂H₂ és C₂H₄ lézerindukált fragmentációjában betöltött szerepe [87, 88] (Tokiói Egyetem), illetve a lejjebb érintett H_nHe⁺_m típusú rendszerek IR spektroszkópiai méréseiben is megjelennek a véges élettartamú állapotok[110, 293] (ELTE, Kölni Egyetemmel együttműködésben).

Egy kiemelendő eredmény annak levezetése és alkalmazása, hogy a nemkötő (rezonancia és szórási) állapotok hogyan járulnak hozzá molekulák magas hőmérsékletű termodinamikai mennyiségeihez [294, 295] (ELTE). Itt az alapgondolat az volt, hogy a partíciós függvény $Q(T) = \sum_{l} e^{-\frac{E_l}{k_{\rm B}T}}$ definíciója heyett a $\rho(E)$ állapotsűrűséget tartalmazó, általánosabb $Q(T) = \int \rho(E) e^{-\frac{E}{k_{\rm B}T}} dE$ formulára térünk át. Könnyen belátható, hogy kötött állapotok esetén, amikre az állapotsűrűsége $\rho_{\rm B}(E) = \sum_{l} \delta(E_l - E)$ alakú, visszakapjuk a hagyományos formulát, ugyanakkor az új formulával figyelembe lehet venni a rezonanciaállapotokat, amikre az állapotsűrűsége az $\eta(E) = \sum_{l} \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_l/2}{(E-\varepsilon_l)^2 + \Gamma_l^2/4}$ Lorentz-görbék és a szórási állapotokat,

módon számolható [294, 296].

B. $H_nHe_m^+$ ionok

A $H_nHe_m^+$ típusú kationok elméleti modellezése kiemelt figyelmet kapott részemről az elmúlt években. A kezdeti érdeklődést a H_2He^+ kation igen gazdag lézerindukált dinamikája [87] váltotta ki, amit e rendszer rezonanciaállapotainak részletes vizsgálata követett [109]. Ezután számos egyéb $H_nHe_m^+$ kation szerkezetét és stabilitását vizsgáltuk elméleti úton, keresve a mikroszkópikus szuperfluiditás jegyeit is ezekben a rendszerekben [297] (ELTE). Végül, részben munkáink által, részben asztrokémiai fontosságuk által motiválva (nagyfelbontású) spektroszkópiai kísérleti munkák célpontjaivá is váltak ezek a kationok, és a kísérletek értelmezésében, elméleti támogatásában is aktívan közreműködtünk [110, 293, 298] (ELTE, Kölni Egyetemmel együttműködésben).

C. Iontörzs váltás a XeKr Rydberg-állapotaiban

Zárófejezetként pedig egy olyan munkáról számolok be, aminek kapcsán egy már 20 éve elvégzett kísérlet különös eredményeit sikerült elméleti úton értelmeznem [299]. A munka magasan gerjesztett XeKr molekulák Rydberg-állapotainak ún. *optical-optical double resonance* (OODR) spektroszkópiai karakterizálásáról szól, azaz a XeKr⁺ iontörzs A ${}^{2}\Pi_{3/2}$ állapotához konvergáló Rydberg-sorozat potenciális energia görbéit (PEC) és azon lévő rezgési állapotokat jellemző spektroszkópiai paraméterek OODR-rel történő meghatározásáról.

A kísérlet sematikus ábráját a 66 ábra jobb oldala mutatja be: úgy születik meg a nagyfelbontású színkép, hogy az alapállapotú XeKr molekulát kétfotonos átmenettel $(2 \times \omega_1)$ egy ún. gateway állapotba gerjesztik (kb. 78000 cm⁻¹-nél) majd egy harmadik foton (ω_2) viszi a XeKr* molekulát valamely Rydberg-állapot valamely rezgési állapotába (93000-97000 cm⁻¹ közé). Az így kapott XeKr** molekulák predisszociálnak egy alapállapotú és egy magasan gerjesztett atomra, utóbbi ionizálódik, és tömegspektrométerrel (MS) ezt az ionjelet mérik ω_2 függvényében. További részleteket és a munka előzményeit lásd a [299] cikkben.

A kísérletek egy érdekes és sokáig nem értelmezett eredménye, hogy a XeKr** molekulák predisszociációja során keletkező magasan gerjeszett atom 93000 cm⁻¹ körül döntően a



FIG. 66: Jobb oldal: a XeKr⁺ A ${}^{2}\Pi_{3/2}$ állapotához konvergáló XeKr Rydberg-sorozat méréséhez használt *optical-optical double resonance* (OODR) spektroszkópiai módszer sematikus ábrája. Bal oldal: a mért Rydberg-állapotok energiatartományában a potenciális energia görbék.

Kr, ω_2 növelésével ez átvált Xe-ra (94000-95000 cm⁻¹ között szinte teljesen) majd visszavált Kr-ra, 96500 cm⁻¹ környékén már csak a Kr keletkezik magasan gerjesztve. Mindez azt jelenti, hogy a 93000-97000 cm⁻¹ tartományban az iontörzsben bekövetkezik egy iontörzs váltás, lazán fogalmazva az iontörzsben a pozitív töltés hol a Kr atomon, hol a Xe atomon lokalizálódik, a gerjesztési energia függvényében. A jelenséget azzal sikerült magyarázni (lásd 66 ábra bal oldala), hogy a XeKr⁺ iontörzs A ${}^{2}\Pi_{3/2}$ állapotához konvergáló Rydberg-sorozat valamely tagjának egy rezgési állapotára történő gerjesztést követően a rendszer nemadiabatikus csatolásokon keresztül a XeKr⁺ iontörzs X ${}^{2}\Sigma_{1/2}$ állapotához konvergáló Rydberg-sorozat egyes tagjainak rezgési állapotaira kerülhet. Az X ${}^{2}\Sigma_{1/2}$ és A ${}^{2}\Pi_{3/2}$ elektronállapotokhoz konvergáló Rydberg-sorozatokon található rezgési állapotok közti átfedéseknek (azaz a nemadiabatikus átmenetek "színterének") az energiafüggése visszaadja az iontörzsváltás energiafüggését. Ez így meg is magyarázza a kísérleti eredményeket, feltéve, hogy az X ${}^{2}\Sigma_{1/2}$ elektronállapothoz konvergáló Rydberg-sorozat predisszociációja vezet a magasan gerjeszett Kr atomokhoz és az A ${}^{2}\Pi_{3/2}$ elektronalapállapothoz konvergáló Rydberg-sorozat predisszociációja vezet a magasan gerjesztett Xe atomokhoz.
XI. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Az értekezésemben bemutatott eredmények természetesen nem jöhettek volna létre a megfelelő szakmai, emberi és érzelmi közeg, útmutatás, támogatás nélkül. Hálával és köszönettel tartozom korábbi témavezetőimnek Császár Attilának, Czakó Gábornak és Kaoru Yamanouchinak, akik szakmai és emberi kiválóságukkal példát mutattak, és akik mindvégig töretlen támogatásukkal segítették tudományos utamat. Köszönöm kollégáimnak Fábri Csabának, Furtenbacher Tibornak, Mátyus Editnek, Sarka Jánosnak, Erik Lötstedtnek, Toshiaki Andonak, Atsushi Iwasakinak, Reika Kanyanak, Vibók Ágnesnek és Halász Gábornak mindazt a stimuláló közeget, motivációt, közös munkát, segítséget és barátságot, amit kaptam tőlük. Köszönet és elismerés illeti hallgatóimat Simkó Irént, Papp Dórát és Maho Jonot közös munkánkba fektetett lelkiismeretes fáradozásaikért. Végül, de nem utolsó sorban szeretettel és hálával köszönöm édesanyámnak Szép Gabriellának, édesapámnak Szidarovszky Ferencnek és feleségemnek Urbán Alexandrának mindazt a támogatást, amivel szakmai kibontakozásomat segítették.

- 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 <u>Frontiers of Chemical Dynamics</u> (Springer Netherlands, 1995) pp. 131–150.
- [7] H. Li, M. Hou, H. Zang, Y. Fu, E. Lötstedt, T. Ando, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, and H. Xu, Significant enhancement of N₂⁺ lasing by polarization-modulated ultrashort laser pulses, Physical Review Letters 122, 10.1103/physrevlett.122.013202 (2019).
- [8] J. L. Krause, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime, Phys. Rev. Lett. 68, 3535 (1992).
- [9] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum, Theory of highharmonic generation by low-frequency laser fields, Phys. Rev. A 49, 2117 (1994).
- [10] K. J. Schafer, B. Yang, L. F. DiMauro, and K. C. Kulander, Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff, Phys. Rev. Lett. 70, 1599 (1993).
- [11] A. D. Bandrauk and M. L. Sink, Laser induced preassociation in the presence of natural predissociation, Chem. Phys. Lett. 57, 569 (1978).
- [12] A. D. Bandrauk and O. Atabek, Semiclassical methods in multiphoton diatomic spectroscopy: beyond perturbation theory, J. Phys. Chem. 91, 6469 (1987).

- [13] E. E. Aubanel, J.-M. Gauthier, and A. D. Bandrauk, Molecular stabilization and angular distribution in photodissociation of H₂⁺ in intense laser fields, Phys. Rev. A 48, 2145 (1993).
- [14] P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, and D. W. Schumacher, Softening of the H⁺₂ molecular bond in intense laser fields, Phys. Rev. Lett. 64, 1883 (1990).
- [15] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, H. G. Muller, and D. W. Schumacher, Ionization and dissociation of H₂ in intense laser fields at 1.064 micron, 532 nm, and 355 nm, Phys. Rev. A 42, 5500 (1990).
- [16] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, J. Squier, and F. Saline, Light-induced vibrational structure in H₂⁺ and D₂⁺ in intense laser fields, Phys. Rev. Lett. **70**, 1077 (1993).
- [17] H. Stapelfeldt and T. Seideman, Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses, Rev. Mod. Phys. 75, 543 (2003).
- [18] Y. Ohshima and H. Hasegawa, Coherent rotational excitation by intense nonresonant laser fields, Int. Rev. Phys. Chem. 29, 619 (2010).
- [19] M. Lemeshko, R. V. Krems, J. M. Doyle, and S. Kais, Manipulation of molecules with electromagnetic fields, Mol. Phys. 111, 1648 (2013).
- [20] C. P. Koch, M. Lemeshko, and D. Sugny, Quantum control of molecular rotation, Rev. Mod. Phys. 91, 035005 (2019).
- [21] G. J. Halász, A. Vibók, M. Šindelka, N. Moiseyev, and L. S. Cederbaum, Conical intersections induced by light: Berry phase and wavepacket dynamics, J. Phys. B 44, 175102 (2011).
- [22] G. J. Halász, M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, and A. Vibók, Light-induced conical intersections: Topological phase, wave packet dynamics, and molecular alignment, J. Phys. Chem. A 116, 2636 (2012).
- [23] P. M. Felker, Rotational coherence spectroscopy: studies of the geometries of large gas-phase species by picosecond time-domain methods, J. Phys. Chem. 96, 7844 (1992).
- [24] C. Schröter, J. C. Lee, and T. Schultz, Mass-correlated rotational raman spectra with high resolution, broad bandwidth, and absolute frequency accuracy, Proc. Natl. Acad. Sci. 115, 5072 (2018).
- [25] C. Riehn, High-resolution pump-probe rotational coherence spectroscopy rotational constants and structure of ground and electronically excited states of large molecular systems, Chem. Phys. 283, 297 (2002).

- [26] A. S. Chatterley, L. Christiansen, C. A. Schouder, A. V. Jørgensen, B. Shepperson, I. N. Cherepanov, G. Bighin, R. E. Zillich, M. Lemeshko, and H. Stapelfeldt, Rotational coherence spectroscopy of molecules in helium nanodroplets: Reconciling the time and the frequency domains, Phys. Rev. Lett. **125**, 013001 (2020).
- [27] P. M. Kraus, B. Mignolet, D. Baykusheva, A. Rupenyan, L. Horný, E. F. Penka, G. Grassi, O. I. Tolstikhin, J. Schneider, F. Jensen, L. B. Madsen, A. D. Bandrauk, F. Remacle, and H. J. Wörner, Measurement and laser control of attosecond charge migration in ionized iodoacetylene, Science **350**, 790 (2015).
- [28] C. Z. Bisgaard, O. J. Clarkin, G. Wu, A. M. D. Lee, O. Gessner, C. C. Hayden, and A. Stolow, Time-resolved molecular frame dynamics of fixed-in-space CS₂ molecules, Science **323**, 1464 (2009).
- [29] C. B. Madsen, L. B. Madsen, S. S. Viftrup, M. P. Johansson, T. B. Poulsen, L. Holmegaard, V. Kumarappan, K. A. Jørgensen, and H. Stapelfeldt, Manipulating the torsion of molecules by strong laser pulses, Phys. Rev. Lett. **102**, 073007 (2009).
- [30] E. Skantzakis, S. Chatziathanasiou, P. A. Carpeggiani, G. Sansone, A. Nayak, D. Gray, P. Tzallas, D. Charalambidis, E. Hertz, and O. Faucher, Polarization shaping of high-order harmonics in laser-aligned molecules, Sci. Rep. 6, 39295 (2016).
- [31] O. Faucher, E. Prost, E. Hertz, F. Billard, B. Lavorel, A. A. Milner, V. A. Milner, J. Zyss, and I. S. Averbukh, Rotational Doppler effect in harmonic generation from spinning molecules, Phys. Rev. A 94, 051402 (2016).
- [32] Y. Yang, L. Liu, J. Zhao, Y. Tu, J. Liu, and Z. Zhao, Effect of ionization asymmetry on high harmonic generation from oriented CO in orthogonal two-color fields, J. Phys. B-At. Mol. Opt. 54, 144009 (2021).
- [33] M. Härtelt and B. Friedrich, Directional states of symmetric-top molecules produced by combined static and radiative electric fields, J. Chem. Phys. 128, 224313 (2008).
- [34] A. Korobenko and V. Milner, Adiabatic field-free alignment of asymmetric top molecules with an optical centrifuge, Phys. Rev. Lett. 116, 183001 (2016).
- [35] J. J. Larsen, H. Sakai, C. P. Safvan, I. Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt, Aligning molecules with intense nonresonant laser fields, J. Chem. Phys. 111, 7774 (1999).
- [36] B. Friedrich and D. Herschbach, Alignment and trapping of molecules in intense laser fields, Phys. Rev. Lett. 74, 4623 (1995).

- [37] C. Z. Bisgaard, M. D. Poulsen, E. Péronne, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt, Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses, Phys. Rev. Lett. 92, 173004 (2004).
- [38] R. Damari, S. Kallush, and S. Fleischer, Rotational control of asymmetric molecules: Dipoleversus polarizability-driven rotational dynamics, Phys. Rev. Lett. **117**, 103001 (2016).
- [39] K. Sonoda, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, and H. Hasegawa, Field-free molecular orientation of nonadiabatically aligned OCS, Chem. Phys. Lett. 693, 114 (2018).
- [40] F. Rosca-Pruna and M. Vrakking, Experimental Observation of Revival Structures in Picosecond Laser-Induced Alignment of I₂, Phys. Rev. Lett. 87, 153902 (2001).
- [41] T. Seideman, Revival structure of aligned rotational wave packets, Phys. Rev. Lett. 83, 4971 (1999).
- [42] B. Shepperson, A. S. Chatterley, A. A. Søndergaard, L. Christiansen, M. Lemeshko, and H. Stapelfeldt, Strongly aligned molecules inside helium droplets in the near-adiabatic regime, J. Chem. Phys. 147, 013946 (2017).
- [43] J. D. Pickering, B. Shepperson, L. Christiansen, and H. Stapelfeldt, Alignment of the CS₂ dimer embedded in helium droplets induced by a circularly polarized laser pulse, Phys. Rev. A 99, 043403 (2019).
- [44] K. F. Lee, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, A. Stolow, and J. G. Underwood, Field-free three-dimensional alignment of polyatomic molecules, Phys. Rev. Lett. 97, 173001 (2006).
- [45] M. Artamonov and T. Seideman, Three-dimensional laser alignment of polyatomic molecular ensembles, Mol. Phys. 110, 885 (2012).
- [46] X. Ren, V. Makhija, and V. Kumarappan, Multipulse three-dimensional alignment of asymmetric top molecules, Phys. Rev. Lett. 112, 173602 (2014).
- [47] J. J. Larsen, K. Hald, N. Bjerre, H. Stapelfeldt, and T. Seideman, Three dimensional alignment of molecules using elliptically polarized laser fields, Phys. Rev. Lett. 85, 2470 (2000).
- [48] I. Tutunnikov, L. Xu, R. W. Field, K. A. Nelson, Y. Prior, and I. S. Averbukh, Enantioselective orientation of chiral molecules induced by terahertz pulses with twisted polarization, Phys. Rev. Res. 3, 013249 (2021).
- [49] S. Fleischer, Y. Zhou, R. W. Field, and K. A. Nelson, Molecular orientation and alignment by intense single-cycle THz pulses, Phys. Rev. Lett. 107, 163603 (2011).

- [50] T. Szidarovszky, M. Jono, and K. Yamanouchi, LIMAO: Cross-platform software for simulating laser-induced alignment and orientation dynamics of linear-, symmetric- and asymmetric tops, Comp. Phys. Commun. 228, 219 (2018).
- [51] I. Simkó, K. Chordiya, A. G. Császár, M. U. Kahaly, and T. Szidarovszky, A quantumchemical 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).
- [52] K. Chordiya, I. Simkó, T. Szidarovszky, and M. U. Kahaly, Achieving high molecular alignment and orientation for CH₃F through manipulation of rotational states with varying optical and THz laser pulse parameters, Scientific Reports 12, 10.1038/s41598-022-10326-5 (2022).
- [53] T. Szidarovszky and K. Yamanouchi, Full-dimensional simulation of the laser-induced alignment dynamics of H₂He⁺, Molecular Physics **115**, 1916 (2017).
- [54] Laser-induced alignment and orientation dynamics beyond the rigid-rotor approximation, in <u>Progress in Ultrafast Intense Laser Science XIV</u>, edited by K. Yamanouchi, P. Martin, M. Sentis, L. Ruxin, and D. Normand (Springer International Publishing, 2018).
- [55] F. Merkt М. Molecular and Quack, quantum mechanics and molecular spectra, molecular symmetry, and interaction of matter with radiation. inHandbook of High-resolution Spectroscopy, edited by M. Quack and F. Merkt (Wiley, Chichester, 2011).
- [56] T. Udem, R. Holzwarth, and T. W. Hänsch, Optical frequency metrology, Nature 416, 233 (2002).
- [57] S. A. Diddams, The evolving optical frequency comb, J. Opt. Soc. Am. B 27, B51 (2010).
- [58] J. L. Hall, Nobel lecture: Defining and measuring optical frequencies, Rev. Mod. Phys. 78, 1279 (2006).
- [59] T. W. Hänsch, Nobel lecture: Passion for precision, Rev. Mod. Phys. 78, 1297 (2006).
- [60] A. Palacios and F. Martín, The quantum chemistry of attosecond molecular science, WIREs Comp. Mol. Sci., e1430 (2019).
- [61] A. H. Zewail, Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond, J. Phys. Chem. A 104, 5660 (2000).
- [62] M. Dantus, Coherent nonlinear spectroscopy: From femtosecond dynamics to control, Annu. Rev. Phys. Chem. 52, 639 (2001).

- [63] S. Mukamel, Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitations, Annu. Rev. Phys. Chem. 51, 691 (2000).
- [64] T. Ando, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi, Strong-field fourier transform vibrational spectroscopy of D⁺₂ using few-cycle near-infrared laser pulses, Phys. Rev. Lett. **120**, 263002 (2018).
- [65] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, <u>Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications</u>, Weinheim (Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004).
- [66] J. H. Shirley, Solution of the Schrödinger equation with a Hamiltonian periodic in time, Phys. Rev. 138, B979 (1965).
- [67] 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).
- [68] 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 Na₂, The Journal of Physical Chemistry Letters 9, 2739 (2018).
- [69] Light-dressed spectroscopy of molecules, in <u>Progress in Ultrafast Intense Laser Science XV</u>, edited by K. Yamanouchi and D. C. Ch (Springer International Publishing, 2020).
- [70] G. J. Halász, T. Szidarovszky, and A. Vibók, On the line shape of the total rovibronic absorption in laser-dressed diatomic molecules, International Journal of Quantum Chemistry 122, e26868 (2022).
- [71] 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).
- [72] 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).
- [73] 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).
- [74] 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. Moshammer, 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).

- [75] 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).
- [76] 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).
- [77] L. Keldysh <u>et al.</u>, Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, Sov. Phys. JETP 20, 1307 (1965).
- [78] A. S. Alnaser, I. Litvinyuk, T. Osipov, B. Ulrich, A. Landers, E. Wells, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, I. Bochareva, D. Ray, and C. L. Cocke, Momentum-imaging investigations of the dissociation of D₂⁺ and the isomerization of acetylene to vinylidene by intense short laser pulses, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **39**, S485–S492 (2006).
- [79] A. S. Sandhu, E. Gagnon, R. Santra, V. Sharma, W. Li, P. Ho, P. Ranitovic, C. L. Cocke, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, Observing the creation of electronic feshbach resonances in soft x-ray-induced o₂ dissociation, Science **322**, 1081–1085 (2008).
- [80] T. Osipov, T. N. Rescigno, T. Weber, S. Miyabe, T. Jahnke, A. S. Alnaser, M. P. Hertlein, O. Jagutzki, L. P. H. Schmidt, M. Schöffler, L. Foucar, S. Schössler, T. Havermeier, M. Odenweller, S. Voss, B. Feinberg, A. L. Landers, M. H. Prior, R. Dörner, C. L. Cocke, and A. Belkacem, Fragmentation pathways for selected electronic states of the acetylene dication, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **41**, 091001 (2008).
- [81] X. Zhou, P. Ranitovic, C. W. Hogle, J. H. D. Eland, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, Probing and controlling non-born-oppenheimer dynamics in highly excited molecular ions, Nature Physics 8, 232–237 (2012).
- [82] A. Talebpour, A. Bandrauk, J. Yang, and S. Chin, Multiphoton ionization of inner-valence electrons and fragmentation of ethylene in an intense Ti:sapphire laser pulse, Chemical Physics Letters **313**, 789–794 (1999).
- [83] B. Gaire, S. Y. Lee, D. J. Haxton, P. M. Pelz, I. Bocharova, F. P. Sturm, N. Gehrken, M. Honig, M. Pitzer, D. Metz, H.-K. Kim, M. Schöffler, R. Dörner, H. Gassert, S. Zeller, J. Voigtsberger, W. Cao, M. Zohrabi, J. Williams, A. Gatton, D. Reedy, C. Nook, T. Müller,

A. L. Landers, C. L. Cocke, I. Ben-Itzhak, T. Jahnke, A. Belkacem, and T. Weber, Photodouble-ionization of ethylene and acetylene near threshold, Physical Review A **89**, 013403 (2014).

- [84] T. Ando, A. Shimamoto, S. Miura, A. Iwasaki, K. Nakai, and K. Yamanouchi, Coherent vibrations in methanol cation probed by periodic h⁺₃ ejection after double ionization, Communications Chemistry 1, 10.1038/s42004-017-0006-7 (2018).
- [85] H. Kageyama, T. Szidarovszky, T. Ando, A. Iwasaki, A. G. Császár, and K. Yamanouchi, Vibrational wave packet dynamics of H₂O⁺ and H₂O by strong-field fourier transform spectroscopy, Chemical Physics Letters 805, 139941 (2022).
- [86] T. Ando, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi, Strong-field fourier transform vibrational spectroscopy of methanol cation and its isotopologues using few-cycle near-infrared laser pulses, Molecular Physics 117, 1732–1740 (2019).
- [87] T. Szidarovszky and K. Yamanouchi, Photodissociation dynamics of weakly bound HeH₂⁺ in intense light fields, Physical Review A 94, 063405 (2016).
- [88] 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).
- [89] H. Hasegawa and Y. Ohshima, Nonadiabatic molecular alignment and orientation, in <u>Progress in Ultrafast Intense Laser Science XII</u>, edited by K. Yamanouchi, L. Roso, R. Li, D. Mathur, and D. Normand (Springer International Publishing, Cham, 2015) pp. 45–64.
- [90] R. N. Zare, <u>Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics</u> (Wiley, New York, 1988).
- [91] P. R. Bunker and P. Jensen, <u>Molecular Symmetry and Spectroscopy</u> (NRC Research Press, Ottawa, 2006).
- [92] M. Born and V. Fock, Beweis des adiabatensatzes, Zeitschrift for Physik 51, 165 (1928).
- [93] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, <u>Molecular Electronic-Structure Theory</u> (Wiley, New York, 2000).
- [94] S. Luo, S. Zhou, W. Hu, J. Yu, X. Li, P. Ma, L. He, C. Wang, F. Guo, Y. Yang, and D. Ding, Identifying the multielectron effect on chemical bond rearrangement of CH₃Cl molecules in strong laser fields, J. Phys. Chem. A **122**, 8427 (2018).

- [95] L. He, Y. Pan, Y. Yang, S. Luo, C. Lu, H. Zhao, D. Li, L. Song, S. Stolte, D. Ding, and W. G. Roeterdink, Ion yields of laser aligned CH₃I and CH₃Br from multiple orbitals, Chem. Phys. Lett. 665, 141 (2016).
- [96] E. Hamilton, T. Seideman, T. Ejdrup, M. D. Poulsen, C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt, Alignment of symmetric top molecules by short laser pulses, Phys. Rev. A 72, 043402 (2005).
- [97] S. Luo, W. Hu, J. Yu, R. Zhu, L. He, X. Li, P. Ma, C. Wang, F. Liu, W. G. Roeterdink, S. Stolte, and D. Ding, Rotational dynamics of quantum state-selected symmetric-top molecules in nonresonant femtosecond laser fields, J. Phys. Chem. A **121**, 777 (2017).
- [98] T. H. Dunning Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
- [99] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, Chem. Phys. Lett. 157, 479 (1989).
- [100] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [101] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [102] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [103] G. Herzberg, <u>Molecular Spectra and Molecular Structure: Electronic Spectra and Electronic Structure of Po</u> (D. van Nostrand, New York, 1966).
- [104] V. Barone, S. Alessandrini, M. Biczysko, J. R. Cheeseman, D. C. Clary, A. B. McCoy, R. J. DiRisio, F. Neese, M. Melosso, and C. Puzzarini, Computational molecular spectroscopy, Nature Reviews Methods Primers 1 (2021).
- [105] A. G. Császár, C. Fábri, T. Szidarovszky, E. Mátyus, T. Furtenbacher, and G. Czakó, The fourth age of quantum chemistry: molecules in motion, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 1085 (2012).
- [106] J. Tennyson, Perspective: Accurate ro-vibrational calculations on small molecules, The Journal of Chemical Physics 145, 120901 (2016).
- [107] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry (Wiley, Chichester, 2006).

- [108] D. De Fazio, M. de Castro-Vitores, A. Aguado, V. Aquilanti, and S. Cavalli, The He+H⁺₂ →HeH⁺+H reaction: Ab initio studies of the potential energy surface, benchmark time-independent quantum dynamics in an extended energy range and comparison with experiments, J. Chem. Phys. 137, 244306 (2012).
- [109] D. Papp, A. G. Császár, K. Yamanouchi, and T. Szidarovszky, Rovibrational resonances in H₂He⁺, Journal of Chemical Theory and Computation 14, 1523 (2018).
- [110] O. Asvany, S. Schlemmer, A. van der Avoird, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, Vibrational spectroscopy of H₂He⁺ and D₂He⁺, Journal of Molecular Spectroscopy **377**, 111423 (2021).
- [111] A. G. Császár, E. Mátyus, T. Szidarovszky, L. Lodi, N. F. Zobov, S. V. Shirin, O. L. Polyansky, and J. Tennyson, First-principles prediction and partial characterization of the vibrational states of water up to dissociation, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 111, 1043 (2010).
- [112] T. Furtenbacher, T. Szidarovszky, J. Hruby, A. A. Kyuberis, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, and A. G. Császár, Definitive ideal-gas thermochemical functions of the H₂¹⁶O molecule, Journal of Physical and Chemical Reference Data 45, 043104 (2016).
- [113] G. Czakó, E. Mátyus, and A. G. Császár, Bridging theory with experiment: a benchmark study of thermally averaged structural and effective spectroscopic parameters of the water molecule, J. Phys. Chem. A 113, 11665 (2009).
- [114] C. Wunderlich, E. Kobler, H. Figger, and T. W. Hänsch, Light-induced molecular potentials, Phys. Rev. Lett. 78, 2333 (1997).
- [115] B. M. Garraway and K.-A. Suominen, Adiabatic passage by light-induced potentials in molecules, Phys. Rev. Lett. 80, 932 (1998).
- [116] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, Description of molecular dynamics in intense laser fields by the time-dependent adiabatic state approach: Application to simultaneous two-bond dissociation of CO₂ and its control, J. Am. Chem. Soc. **125**, 8019 (2003).
- [117] M. E. Corrales, J. González-Vázquez, G. Balerdi, I. R. Solá, R. de Nalda, and L. Bañares, Control of ultrafast molecular photodissociation by laser-field-induced potentials, Nat. Chem.
 6, 785 (2014).
- [118] F. Kelkensberg, C. Lefebvre, W. Siu, O. Ghafur, T. T. Nguyen-Dang, O. Atabek, A. Keller,
 V. Serov, P. Johnsson, M. Swoboda, T. Remetter, A. L'Huillier, S. Zherebtsov, G. Sansone,
 E. Benedetti, F. Ferrari, M. Nisoli, F. Lépine, M. F. Kling, and M. J. J. Vrakking, Molecular

dissociative ionization and wave-packet dynamics studied using two-color XUV and IR pumpprobe spectroscopy, Phys. Rev. Lett. **103**, 123005 (2009).

- [119] O. Atabek, R. Lefebvre, Nguyen-Dang, Unstable and Τ. in and controlled molecular states laser assisted in processes, Unstable States in the Continuous Spectra, Part I: Analysis, Concepts, Methods, and Results, Vol. 103 (Elsevier, 2010) pp. 51–104.
- [120] A. D. Bandrauk and M. L. Sink, Photodissociation in intense laser fields: Predissociation analogy, J. Chem. Phys. 74, 1110 (1981).
- [121] S. H. Autler and C. H. Townes, Stark effect in rapidly varying fields, Phys. Rev. 100, 703 (1955).
- [122] A. Sanli, X. Pan, S. Magnier, J. Huennekens, A. M. Lyyra, and E. H. Ahmed, Measurement of the Na₂ $5^1\sigma_g^+ \rightarrow A^1\sigma_u^+$ 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).
- [123] 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).
- [124] C. Y. Lee and B. H. Pate, Dressed states of molecules and microwave-infrared doubleresonance spectroscopic techniques employing an electric quadrupole focusing field, J. Chem. Phys. 107, 10430 (1997).
- [125] S.-I. Chu and D. A. Telnov, Beyond the floquet theorem: Generalized Floquet formalisms and quasienergy methods for atomic and molecular multiphoton processes in intense laser fields, Phys. Rep. **390**, 1 (2004).
- [126] S.-I. Chu, Recent developments in semiclassical Floquet theories for intense-field multiphoton processes, in Advances in Atomic and Molecular Physics (Elsevier, 1985) pp. 197–253.
- [127] S. Guérin and H. R. Jauslin, Control of quantum dynamics by laser pulses: Adiabatic Floquet theory, in Adv. Chem. Phys. (John Wiley & Sons, Inc., 2003) pp. 147–267.
- [128] C. Lefebvre, T. T. Nguyen-Dang, F. Dion, M. J. J. Vrakking, V. N. Serov, and O. Atabek, Attosecond pump-probe transition-state spectroscopy of laser-induced molecular dissociative ionization: Adiabatic versus nonadiabatic dressed-state dynamics, Phys. Rev. A 88, 053416 (2013).
- [129] C. Fábri, R. Marquardt, A. G. Császár, and M. Quack, Controlling tunneling in ammonia isotopomers, J. Chem. Phys. 150, 014102 (2019).

- [130] A. Leclerc, D. Viennot, G. Jolicard, R. Lefebvre, and O. Atabek, Controlling vibrational cooling with zero-width resonances: An adiabatic floquet approach, Physical Review A 94, 043409 (2016).
- [131] S. Magnier, P. Millié, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, Potential curves for the ground and excited states of the Na₂ molecule up to the (3s+5p) dissociation limit: Results of two different effective potential calculations, J. Chem. Phys. 98, 7113 (1993).
- [132] W. T. Zemke, K. K. Verma, T. Vu, and W. C. Stwalley, An investigation of radiative transition probabilities for the $A^1 \sigma_u^+ X^1 \sigma_g^+$ bands of Na₂, J. Mol. Spectrosc. **85**, 150 (1981).
- [133] H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, Multimode molecular dynamics beyond the born-oppenheimer approximation, Adv. Chem. Phys. 57, 59 (1984).
- [134] G. A. Worth and L. S. Cederbaum, Beyond born-oppenheimer: Molecular dynamics through a conical intersection, Ann. Rev. Phys. Chem. 55, 127 (2004).
- [135] W. Domcke and Y. D. R., Role of conical intersections in molecular spectroscopy and photoinduced chemical dynamics, Ann. Rev. Phys. Chem. 63, 325 (2012).
- [136] H. Xu, E. Lötstedt, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi, Sub-10-fs population inversion in N₂⁺ in air lasing through multiple state coupling, Nat. Commun. 6, 8347 (2015).
- [137] Y. Zhang, E. Lötstedt, and K. Yamanouchi, Population inversion in a strongly driven twolevel system at far-off resonance, J. Phys. B 50, 185603 (2017).
- [138] U. Fano, Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts, Physical Review 124, 1866–1878 (1961).
- [139] G. J. Halász, A. Csehi, A. Vibók, and L. S. Cederbaum, Influence of light-induced conical intersection on the photodissociation dynamics of D₂⁺ starting from individual vibrational levels, J. Phys. Chem. A **118**, 11908 (2014).
- [140] A. Csehi, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, and A. Vibók, Towards controlling the dissociation probability by light-induced conical intersections, Faraday Discuss. 194, 479 (2016).
- [141] G. J. Halász, A. Vibók, and L. S. Cederbaum, Direct signature of light-induced conical intersections in diatomics, J. Phys. Chem. Lett. 6, 348 (2015).
- [142] C. C. Shu, K. J. Yuan, D. Dong, I. R. Petersen, and A. D. Bandrauk, Identifying strong-field effects in indirect photofragmentation, J. Phys. Chem. Lett. 8, 1 (2017).
- [143] A. Natan, M. R. Ware, V. S. Prabhudesai, U. Lev, B. D. Bruner, O. Heber, and P. H. Bucksbaum, Observation of quantum interferences via light-induced conical intersections in

diatomic molecules, Phys. Rev. Lett. 116, 143004 (2016).

- [144] J. Kim, H. Tao, J. L. White, V. S. Petrović, T. J. Martinez, and P. H. Bucksbaum, Control of 1,3-cyclohexadiene photoisomerization using light-induced conical intersections, The Journal of Physical Chemistry A 116, 2758 (2012).
- [145] P. V. Demekhin and L. S. Cederbaum, Light-induced conical intersections in polyatomic molecules: General theory, strategies of exploitation, and application, The Journal of Chemical Physics 139, 154314 (2013).
- [146] M. E. Corrales, J. González-Vázquez, G. Balerdi, I. R. Solá, R. de Nalda, and L. Bañares, Control of ultrafast molecular photodissociation by laser-field-induced potentials, Nature Chemistry 6, 785 (2014).
- [147] J. Kim, H. Tao, T. J. Martinez, and P. Bucksbaum, Ab initio multiple spawning on laserdressed states: a study of 1,3-cyclohexadiene photoisomerization via light-induced conical intersections, J. Phys. B 48, 164003 (2015).
- [148] C. Fábri, B. Lasorne, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, and A. Vibók, Striking generic impact of light-induced non-adiabaticity in polyatomic molecules, The Journal of Physical Chemistry Letters 11, 5324–5329 (2020).
- [149] C. Fábri, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, and A. Vibók, Signatures of light-induced nonadiabaticity in the field-dressed vibronic spectrum of formaldehyde, The Journal of Chemical Physics 154, 124308 (2021).
- [150] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, J. U. L. Spielberger, R. Moshammer, and H. Schmidt-Böcking, Cold target recoil ion momentum spectroscopy: A 'momentum microscope' to view atomic collision dynamic, Physics Reports 330, 95 (2000).
- [151] J. Ullrich, R. Moshammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking, Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes, Reports on Progress in Physics 66, 1463 (2003).
- [152] K. Sändig, H. Figger, and T. W. Hänsch, Dissociation dynamics of h⁺₂ in intense laser fields: Investigation of photofragments from single vibrational levels, Phys. Rev. Lett. 85, 4876 (2000).
- [153] A. Giusti-Suzor, X. He, O. Atabek, and F. H. Mies, Above-threshold dissociation of H₂⁺ in intense laser fields, Physical Review Letters 64, 515–518 (1990).

- [154] http://www.mrcc.hu, MRCC, a quantum chemical program suite written by M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, L. Gyevi-Nagy, J. Csóka, P. B. Szabó, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, B. Hégely, Á. Ganyecz, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, and R. A. Horváth.
- [155] M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P. B. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégely, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, and Á. Ganyecz, The mrcc program system: Accurate quantum chemistry from water to proteins, The Journal of Chemical Physics 152 (2020).
- [156] R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison, Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions, The Journal of Chemical Physics 96, 6796–6806 (1992).
- [157] G. A. Worth and L. S. Cederbaum, BEYOND BORN-OPPENHEIMER: Molecular dynamics through a conical intersection, Annual Review of Physical Chemistry 55, 127 (2004).
- [158] H.-J. Werner and W. Meyer, Mcscf study of the avoided curve crossing of the two lowest ${}^{1}\sigma^{+}$ states of lif, The Journal of Chemical Physics **74**, 5802–5807 (1981).
- [159] J. C. Light and T. Carrington, Discrete variable representations and their utilization, Adv. Chem. Phys. 114, 263 (2000).
- [160] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, A simple recursion polynomial expansion of the green's function with absorbing boundary conditions. application to the reactive scattering, The Journal of Chemical Physics 103, 2903–2907 (1995).
- [161] T. Szidarovszky, A. G. Császár, and G. Czakó, On the efficiency of treating singularities in triatomic variational vibrational computations. The vibrational states of H⁺₃ up to dissociation, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 8373 (2010).
- [162] O. L. Polyansky, A. G. Császár, S. V. Shirin, N. F. Zobov, P. Barletta, J. Tennyson, D. W. Schwenke, and P. J. Knowles, High-accuracy ab initio rotation-vibration transitions for water, Science 299, 539 (2003).
- [163] P. Barletta, S. V. Shirin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, E. F. Valeev, and A. G. Császár, CVRQD ab initio ground-state adiabatic potential energy surfaces for the water molecule, The Journal of Chemical Physics 125, 204307 (2006).
- [164] M. Brommer, B. Weis, B. Follmeg, P. Rosmus, S. Carter, N. C. Handy, H.-J. Werner, and P. J. Knowles, Theoretical spin-rovibronic ²a₁(Πu)-²b₁ spectrum of the H₂O⁺, HDO⁺, and

 D_2O^+ cations, The Journal of Chemical Physics 98, 5222 (1993).

- [165] F. A. Ilkov, J. E. Decker, and S. L. Chin, Ionization of atoms in the tunnelling regime with experimental evidence using hg atoms, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 25, 4005–4020 (1992).
- [166] T. W. Ebbesen, Hybrid Light-Matter States in a Molecular and Material Science Perspective, Accounts of Chemical Research 49, 2403 (2016).
- [167] 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).
- [168] J. Feist, J. Galego, and F. J. Garcia-Vidal, Polaritonic Chemistry with Organic Molecules, ACS Photonics 5, 205 (2018).
- [169] 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).
- [170] F. Herrera and F. C. Spano, Cavity-controlled chemistry in molecular ensembles, Physical Review Letters 116, 238301 (2016).
- [171] M. Hertzog, M. Wang, J. Mony, and K. Börjesson, Strong light-matter interactions: a new direction within chemistry, Chemical Society Reviews 48, 937 (2019).
- [172] F. Herrera and J. Owrutsky, Molecular polaritons for controlling chemistry with quantum optics, The Journal of Chemical Physics 152, 100902 (2020).
- [173] M. Kowalewski and S. Mukamel, Manipulating molecules with quantum light, Proceedings of the National Academy of Sciences 114, 3278 (2017).
- [174] 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).
- [175] 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).
- [176] T. W. Ebbesen, A. Rubio, and G. D. Scholes, Introduction: Polaritonic chemistry, Chemical Reviews 123, 12037–12038 (2023).
- [177] 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).

- [178] T. Szidarovszky, P. Badankó, G. J. Halász, and Á. Vibók, Nonadiabatic phenomena in molecular vibrational polaritons, The Journal of Chemical Physics 154, 064305 (2021).
- [179] F. Herrera and F. C. Spano, Dark vibronic polaritons and the spectroscopy of organic microcavities, Physical Review Letters 118, 223601 (2017).
- [180] O. Vendrell, Collective Jahn-Teller interactions through light-matter coupling in a cavity, Physical Review Letters 121, 253001 (2018).
- [181] 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).
- [182] F. Herrera and F. C. Spano, Theory of nanoscale organic cavities: The essential role of vibration-photon dressed states, ACS Photonics 5, 65 (2018).
- [183] J. A. Campos-Gonzalez-Angulo and J. Yuen-Zhou, Polaritonic normal modes in transition state theory, The Journal of Chemical Physics 152, 161101 (2020).
- [184] M. Du and J. Yuen-Zhou, Catalysis by dark states in vibropolaritonic chemistry, Physical Review Letters 128, 096001 (2022).
- [185] 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).
- [186] J. A. Hutchison, T. Schwartz, C. Genet, E. Devaux, and T. W. Ebbesen, Modifying chemical landscapes by coupling to vacuum fields, Angew. Chem. Int. Ed. 51, 1592 (2012).
- [187] J. Galego, F. J. Garcia-Vidal, and J. Feist, Suppressing photochemical reactions with quantized light fields, Nat. Commun. 7, 13841 (2016).
- [188] 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).
- [189] M. Ruggenthaler, N. Tancogne-Dejean, J. Flick, H. Appel, and A. Rubio, From a quantumelectrodynamical light-matter description to novel spectroscopies, Nat. Rev. Chem. 2, 0118 (2018).
- [190] J. Galego, F. J. Garcia-Vidal, and J. Feist, Cavity-induced modifications of molecular structure in the strong-coupling regime, Phys. Rev. X 5, 1 (2015).

- [191] M. Kowalewski, K. Bennett, and S. Mukamel, Non-adiabatic dynamics of molecules in optical cavities, J. Chem. Phys. 144, 054309 (2016).
- [192] M. Kowalewski, K. Bennett, and S. Mukamel, Cavity Femtochemistry: Manipulating Nonadiabatic Dynamics at Avoided Crossings, J. Phys. Chem. Lett. 7, 2050 (2016).
- [193] E. Davidsson and M. Kowalewski, Atom assisted photochemistry in optical cavities, The Journal of Physical Chemistry A 124, 4672 (2020).
- [194] 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).
- [195] A. Csehi, M. Kowalewski, G. J. Halász, and Á. Vibók, Ultrafast dynamics in the vicinity of quantum light-induced conical intersections, New J. Phys. 21, 093040 (2019).
- [196] A. Csehi, A. Vibók, G. J. Halász, and M. Kowalewski, Quantum control with quantum light of molecular nonadiabaticity, Physical Review A 100, 053421 (2019).
- [197] O. Vendrell, Coherent dynamics in cavity femtochemistry: Application of the multiconfiguration time-dependent hartree method, Chem. Phys. 509, 55 (2018).
- [198] B. Gu and S. Mukamel, Manipulating nonadiabatic conical intersection dynamics by optical cavities, Chemical Science 11, 1290 (2020).
- [199] C. Fábri, B. Lasorne, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, and Á. Vibók, Quantum light-induced nonadiabatic phenomena in the absorption spectrum of formaldehyde: Full- and reduceddimensionality studies, The Journal of Chemical Physics 153, 234302 (2020).
- [200] C. Fábri, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, and Á. Vibók, Born–oppenheimer approximation in optical cavities: from success to breakdown, Chemical Science 12, 1251 (2021).
- [201] A. Mandal and P. Huo, Investigating new reactivities enabled by polariton photochemistry, The Journal of Physical Chemistry Letters 10, 5519 (2019).
- [202] 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).
- [203] G. Groenhof and J. J. Toppari, Coherent light harvesting through strong coupling to confined light, J. Phys. Chem. Lett. 9, 4848 (2018).
- [204] 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).

- [205] 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).
- [206] M. Du, R. F. Ribeiro, and J. Yuen-Zhou, Remote control of chemistry in optical cavities, Chem 5, 1167 (2019).
- [207] 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).
- [208] 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).
- [209] K. Hirai, J. A. Hutchison, and H. Uji-i, Recent progress in vibropolaritonic chemistry, ChemPlusChem 85, 1981 (2020).
- [210] K. Nagarajan, A. Thomas, and T. W. Ebbesen, Chemistry under vibrational strong coupling, Journal of the American Chemical Society 143, 16877 (2021).
- [211] 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).
- [212] D. S. Wang and S. F. Yelin, A roadmap toward the theory of vibrational polariton chemistry, ACS Photonics 8, 2818 (2021).
- [213] K. Hirai, J. A. Hutchison, and H. Uji-i, Molecular chemistry in cavity strong coupling, Chemical Reviews 123, 8099–8126 (2023).
- [214] B. S. Simpkins, A. D. Dunkelberger, and I. Vurgaftman, Control, modulation, and analytical descriptions of vibrational strong coupling, Chemical Reviews 123, 5020–5048 (2023).
- [215] C. Schäfer, Polaritonic chemistry from first principles via embedding radiation reaction, The Journal of Physical Chemistry Letters 13, 6905 (2022).
- [216] 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).
- [217] A. Shalabney, J. George, H. Hiura, J. A. Hutchison, C. Genet, P. Hellwig, and T. W. Ebbesen, Enhanced raman scattering from vibro-polariton hybrid states, Angewandte Chemie International Edition 54, 7971 (2015).

- [218] R. Damari, O. Weinberg, D. Krotkov, N. Demina, K. Akulov, A. Golombek, T. Schwartz, and S. Fleischer, Strong coupling of collective intermolecular vibrations in organic materials at terahertz frequencies, Nature Communications 10, 3248 (2019).
- [219] 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).
- [220] Z. Yang, B. Xiang, and W. Xiong, Controlling quantum pathways in molecular vibrational polaritons, ACS Photonics 7, 919 (2020).
- [221] B. Xiang, R. F. Ribeiro, Y. Li, A. D. Dunkelberger, B. B. Simpkins, J. Yuen-Zhou, and W. Xiong, Manipulating optical nonlinearities of molecular polaritons by delocalization, Science Advances 5, eaax519 (2019).
- [222] A. D. Dunkelberger, B. T. Spann, K. P. Fears, B. S. Simpkins, and J. C. Owrutsky, Modified relaxation dynamics and coherent energy exchange in coupled vibration-cavity polaritons, Nature Communications 7, 13504 (2016).
- [223] A. B. Grafton, A. D. Dunkelberger, B. S. Simpkins, J. F. Triana, F. J. Hernández, F. Herrera, and J. C. Owrutsky, Excited-state vibration-polariton transitions and dynamics in nitroprusside, Nature Communications 12, 214 (2021).
- [224] W. M. Takele, L. Piatkowski, F. Wackenhut, S. Gawinkowski, A. J. Meixner, and J. Waluk, Scouting for strong light-matter coupling signatures in raman spectra, Physical Chemistry Chemical Physics 23, 16837 (2021).
- [225] A. D. Wright, J. C. Nelson, and M. L. Weichman, Rovibrational polaritons in gas-phase methane, Journal of the American Chemical Society 145, 5982 (2023).
- [226] 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).
- [227] A. Strashko and J. Keeling, Raman scattering with strongly coupled vibron-polaritons, Physical Review A 94, 023843 (2016).
- [228] P. Saurabh and S. Mukamel, Two-dimensional infrared spectroscopy of vibrational polaritons of molecules in an optical cavity, The Journal of Chemical Physics 144, 124115 (2016).
- [229] R. F. Ribeiro, A. D. Dunkelberger, B. Xiang, W. Xiong, B. S. Simpkins, J. C. Owrutsky, and J. Yuen-Zhou, Theory for nonlinear spectroscopy of vibrational polaritons, The Journal of Physical Chemistry Letters 9, 3766 (2018).

- [230] F. J. Hernández and F. Herrera, Multi-level quantum rabi model for anharmonic vibrational polaritons, The Journal of Chemical Physics 151, 144116 (2019).
- [231] J. F. Triana, F. J. Hernández, and F. Herrera, The shape of the electric dipole function determines the sub-picosecond dynamics of anharmonic vibrational polaritons, The Journal of Chemical Physics 152, 234111 (2020).
- [232] R. F. Ribeiro, J. A. Campos-Gonzalez-Angulo, N. C. Giebink, W. Xiong, and J. Yuen-Zhou, Enhanced optical nonlinearities under collective strong light-matter coupling, Physical Review A 103, 063111 (2021).
- [233] E. W. Fischer and P. Saalfrank, Ground state properties and infrared spectra of anharmonic vibrational polaritons of small molecules in cavities, The Journal of Chemical Physics 154, 104311 (2021).
- [234] Q. Yu and S. Hammes-Schiffer, Multidimensional quantum dynamical simulation of infrared spectra under polaritonic vibrational strong coupling, The Journal of Physical Chemistry Letters 13, 11253 (2022).
- [235] J. Bonini and J. Flick, Ab initio linear-response approach to vibro-polaritons in the cavity born–oppenheimer approximation, Journal of Chemical Theory and Computation 18, 2764 (2022).
- [236] T. Szidarovszky, An efficient and flexible approach for computing rovibrational polaritons from first principles, Journal of Chemical Physics 159, 014112 (2023).
- [237] E. W. Fischer, J. A. Syska, and P. Saalfrank, A quantum chemistry approach to linear vibropolaritonic infrared spectra with perturbative electron-photon correlation, The Journal of Physical Chemistry Letters 15, 2262–2269 (2024).
- [238] J. Fregoni, F. J. Garcia-Vidal, and J. Feist, Theoretical challenges in polaritonic chemistry, ACS Photonics 9, 1096 (2022).
- [239] 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).
- [240] T. Szidarovszky, Pauli principle in polaritonic chemistry, arXiv:2307.03508 (2023).
- [241] V. Rokaj, D. M. Welakuh, M. Ruggenthaler, and A. Rubio, Light-matter interaction in the long-wavelength limit: no ground-state without dipole self-energy, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 51, 034005 (2018).

- [242] C. Schäfer, M. Ruggenthaler, V. Rokaj, and A. Rubio, Relevance of the quadratic diamagnetic and self-polarization terms in cavity quantum electrodynamics, ACS Photonics 7, 975 (2020).
- [243] J. Flick, M. Ruggenthaler, H. Appel, and A. Rubio, Atoms and molecules in cavities, from weak to strong coupling in quantum-electrodynamics (QED) chemistry, Proceedings of the National Academy of Sciences 114, 3026 (2017).
- [244] M. Born and J. R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [245] M. Born and K. Huang, <u>Dynamical Theory of Crystal Lattices</u> (Oxford University Press, New York, 1954).
- [246] M. Ruggenthaler, D. Sidler, and A. Rubio, Understanding polaritonic chemistry from ab initio quantum electrodynamics, Chemical Reviews 123, 11191–11229 (2023).
- [247] E. T. Jaynes and F. W. Cummings, Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser, Proc. IEEE 51, 89 (1963).
- [248] R. Houdré, R. P. Stanley, and M. Ilegems, Vacuum-field rabi splitting in the presence of inhomogeneous broadening: Resolution of a homogeneous linewidth in an inhomogeneously broadened system, Phys. Rev. A 53, 2711 (1996).
- [249] J. Flick, H. Appel, M. Ruggenthaler, and A. Rubio, Cavity born-oppenheimer approximation for correlated electron-nuclear-photon systems, Journal of Chemical Theory and Computation 13, 1616 (2017).
- [250] I. V. Tokatly, Time-dependent density functional theory for many-electron systems interacting with cavity photons, Physical Review Letters 110, 233001 (2013).
- [251] M. Ruggenthaler, J. Flick, C. Pellegrini, H. Appel, I. V. Tokatly, and A. Rubio, Quantumelectrodynamical density-functional theory: Bridging quantum optics and electronicstructure theory, Physical Review A 90, 012508 (2014).
- [252] J. Malave, A. Ahrens, D. Pitagora, C. Covington, and K. Varga, Real-space, real-time approach to quantum-electrodynamical time-dependent density functional theory, The Journal of Chemical Physics 157, 194106 (2022).
- [253] C. Schäfer, F. Buchholz, M. Penz, M. Ruggenthaler, and A. Rubio, Making ab initio QED functional(s): Nonperturbative and photon-free effective frameworks for strong light-matter coupling, Proceedings of the National Academy of Sciences 118, e2110464118 (2021).

- [254] T. S. Haugland, E. Ronca, E. F. Kjønstad, A. Rubio, and H. Koch, Coupled cluster theory for molecular polaritons: Changing ground and excited states, Physical Review X 10, 041043 (2020).
- [255] T. S. Haugland, C. Schäfer, E. Ronca, A. Rubio, and H. Koch, Intermolecular interactions in optical cavities: An ab initio QED study, The Journal of Chemical Physics 154, 094113 (2021).
- [256] 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).
- [257] C. Schäfer, M. Ruggenthaler, and A. Rubio, Ab initio nonrelativistic quantum electrodynamics: Bridging quantum chemistry and quantum optics from weak to strong coupling, Physical Review A 98, 043801 (2018).
- [258] O. L. Polyansky, A. A. Kyuberis, N. F. Zobov, J. Tennyson, S. N. Yurchenko, and L. Lodi, ExoMol molecular line lists XXX: A complete high-accuracy line list for water, Mon. Not. R. Astron. Soc. 480, 2597 (2018).
- [259] L. Lodi, J. Tennyson, and O. L. Polyansky, A global, high accuracy ab initio dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule, The Journal of Chemical Physics 135, 034113 (2011).
- [260] G. Avila, Ab initio dipole polarizability surfaces of water molecule: Static and dynamic at 514.5nm, The Journal of Chemical Physics 122, 144310 (2005).
- [261] MOLPRO website, last accessed on May 31, 2024.
- [262] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, and A. Vargha, Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene, Journal of the American Chemical Society **105**, 7037 (1983).
- [263] P. Pilar, D. D. Bernardis, and P. Rabl, Thermodynamics of ultrastrongly coupled light-matter systems, Quantum 4, 335 (2020).
- [264] 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).
- [265] D. R. Yarkony, Diabolical conical intersections, Rev. Mod. Phys. 68, 985 (1996).

- [266] M. Baer, Introduction to the theory of electronic non-adiabatic coupling terms in molecular systems, Physics Reports 358, 75 (2002).
- [267] W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, <u>Conical Intersections: Electronic Structure</u>, Dynamics and Spect (World Scientific, Singapore, 2004).
- [268] M. Baer, Beyond Born-Oppenheimer: Electronic Non-Adiabatic Coupling Terms and Conical Intersections (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006).
- [269] H. C. Longuet-Higgins, U. Opik, M. H. L. Pryce, and R. A. Sack, Studies of the Jahn-Teller effect .II. the dynamical problem, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 244, 1 (1958).
- [270] H. Longuet-Higgins, Adv. Spectrosc. II, 429 (1961), cited By 1.
- [271] C. A. Mead and D. G. Truhlar, Conditions for the definition of a strictly diabatic electronic basis for molecular systems, The Journal of Chemical Physics 77, 6090 (1982).
- [272] M. V. Berry, Quantal phase factors accompanying adiabatic changes, Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences **392**, 45 (1984).
- [273] G. J. Halász, P. Badankó, and A. Vibók, Geometric phase of light-induced conical intersections: adiabatic time-dependent approach, Molecular Physics 116, 2652 (2018).
- [274] M. Baer, Adiabatic and diabatic representations for atom-molecule collisions: Treatment of the collinear arrangement, Chemical Physics Letters 35, 112 (1975), cited By (since 1996)225.
- [275] T. Vértesi, E. Bene, A. Vibók, G. J. Halász, and M. Baer, N-state adiabatic-to-diabatic transformation angle: Theory and application, Journal of Physical Chemistry A 109, 3476 (2005), cited By (since 1996)19.
- [276] M. Fierz, Über die relativistische theorie kräftefreier teilchen mit beliebigem spin, Helvetica Physica Acta 12, 3 (1939).
- [277] W. Pauli, The connection between spin and statistics, Physical Review 58, 716 (1940).
- [278] H. Kleindienst, A. Lüchow, and R. Barrois, Pauli principle and permutation symmetry, Journal of Chemical Education 72, 1019 (1995).
- [279] A. Csehi, O. Vendrell, G. J. Halász, and A. Vibók, Competition between collective and individual conical intersection dynamics in an optical cavity, New Journal of Physics 24, 073022 (2022).
- [280] L. S. Cederbaum, Cooperative molecular structure in polaritonic and dark states, The Journal of Chemical Physics 156, 184102 (2022), 184102.

- [281] M. A. Zeb, P. G. Kirton, and J. Keeling, Exact states and spectra of vibrationally dressed polaritons, ACS Photonics 5, 249 (2018).
- [282] F. C. Spano, Exciton-phonon polaritons in organic microcavities: Testing a simple ansatz for treating a large number of chromophores, The Journal of Chemical Physics 152, 204113 (2020).
- [283] J. B. Pérez-Sánchez, A. Koner, N. P. Stern, and J. Yuen-Zhou, Simulating molecular polaritons in the collective regime using few-molecule models, Proceedings of the National Academy of Sciences 120, e2219223120 (2023).
- [284] R. Pauncz, The Symmetric Group in Quantum Chemistry (CRC-Press, 1995).
- [285] B. M. Garraway, The dicke model in quantum optics: Dicke model revisited, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 369, 1137 (2011).
- [286] C. Fábri, Practical guide to the statistical mechanics of molecular polaritons, Molecular Physics, e2272691 (2023).
- [287] 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).
- [288] D. Papp, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, A general variational approach for computing rovibrational resonances of polyatomic molecules. application to the weakly bound H₂He⁺ and h₂·CO systems, The Journal of Chemical Physics 147, 094106 (2017).
- [289] I. Simkó, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, Toward automated variational computation of rovibrational resonances, including a case study of the H₂ dimer, Journal of Chemical Theory and Computation 15, 4156 (2019).
- [290] E. Mátyus, G. Czakó, and A. G. Császár, Toward black-box-type full- and reduceddimensional variational (ro)vibrational computations, J. Chem. Phys 130, 134112 (2009).
- [291] C. Fábri, E. Mátyus, and A. G. Császár, Rotating full- and reduced-dimensional quantum chemical models of molecules, J. Chem. Phys. 134, 074105 (2011).
- [292] 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).

- [293] M. Töpfer, A. Jensen, K. Nagamori, H. Kohguchi, T. Szidarovszky, A. G. Császár, S. Schlemmer, and O. Asvany, Spectroscopic signatures of HHe₂⁺ and HHe₃⁺, Physical Chemistry Chemical Physics 22, 22885 (2020).
- [294] T. Szidarovszky and A. G. Császár, Toward accurate thermochemistry of the ²⁴MgH, ²⁵MgH and ²⁶MgH molecules at elevated temperatures: corrections due to unbound states, The Journal of Chemical Physics 142, 014103 (2015).
- [295] 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 thermochemical functions for heavy water and its substituent isotopologues, Journal of Physical and Chemical Reference Data 46, 023104 (2017).
- [296] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, <u>Quantum Mechanics (Third Edition, Revised and Enlarged)</u> (Pergamon, 1977).
- [297] A. G. Császár, T. Szidarovszky, O. Asvany, and S. Schlemmer, Fingerprints of microscopic superfluidity in HHe⁺_n clusters, Molecular Physics **117**, 1559 (2019).
- [298] 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).
- [299] Y. Fukuda, T. Szidarovszky, M. Nakata, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, Ion-core switching in rydberg series of XeKr, Molecular Physics, e2331615 (2024).