

FEMTOSZEKUNDUMOS ELEKTRONKOHERENCIÁK SZEREPE ULTRAGYORS DINAMIKAI FOLYAMATOKBAN

Vibók Ágnes – Debreceni Egyetem, Elméleti Fizikai Tanszék

Halász Gábor – Debreceni Egyetem, Információ Technológiai Tanszék

A huszadik század végére a femtoszekundumos lézerimpulzusok kifejlesztésével lehetővé vált az úgynevezett pumpa-próba kísérletek kidolgozása, amelyek segítségével molekuláris rendszerek atommagjainak kontrollálását sikerült megvalósítani. A kísérleti apparátus tökéletesedésével párhuzamosan a gerjesztett elektronállapotokat leíró, úgynevezett „multi-reference” típusú elektronszerkezeti módszerek is széleskörben elterjedtek, és így lehetővé vált a kísérleteket támogató, azokat előkészítő, illetve értelmező számítások elvégzése is. A femtoszekundumos fotokémia megalapozásáért *Abmed Zewail* 1999-ben kémiai Nobel-díjat kapott [1].

Ezen diszciplína keretein belül azonban nem sikerült megoldani a szelektív kötésfelhasítás problémáját.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Ugyanis az intramolekuláris vibrációs legerjesztődés gyors és domináló hatása miatt a kívánt kötés felhasítására célzottan bevitt energia – még mielőtt a kötést felszakította volna – gyorsan és hatékonyan szétszóródott a rendszer rezgési módusain.

Körülbelül 10-15 évvel később, az attoszekundumos lézerimpulzusok megjelenésével újra előtérbe került ez a probléma, de most a magok helyett az elektronokat célozták meg. Mozgásuk, amely 2-3 nagyságrenddel gyorsabb a magokénál, attoszekundumos lézerimpulzusok segítségével már megfigyelhetővé, sőt szabályozhatóvá vált. Ez utóbbi kutatásban és fejlesztésben *Krausz Ferenc* és csoportja úttörő szerepet vállalt [2, 3]. Munkájuk nyomán kézzelfogható közelségbe került az atomok, molekulák és szilárdtestek belsejében végbemenő elektromos folyamatok megfigyelése és kontrollálása.

A fenti rendszerek belső dinamikájának vizsgálatában kulcsfontosságú szerepet játszik az elektronkoherencia. Ennek létrehozása és vizsgálata atomokban

lényegesen egyszerűbb, mint molekulákban, hiszen egyetlen magról lévén szó a magdinamikáról elfelejtkezhetünk. Mostanra az elektron dinamika vizsgálata atomokban, mind elméleti [4], mind pedig kísérleti vonatkozásban [5] megoldottnak tekinthető.

A célzott kötés hasításának a megvalósításához visszatérve – amihez természetesen már molekuláris rendszereket kell vizsgálni – a feladat jóval összetettebb és bonyolultabb.

Elektronkoherenciát legegyszerűbben a molekula egy vegyérték-elektronjának ionizációja révén kelthetünk. Ha az elektron nem a vegyértékről távozik, a kialakuló dinamika vizsgálata jóval bonyolultabb az úgynevezett Auger-, ICD (inter atomic coulombic decay) stb... folyamatok megjelenése miatt. Ionizálás után a pozitív ion gerjesztett állapotban marad vissza, ami nem sajátállapot, hanem gerjesztett sajátállapotok koherens szuperpozíciója. Ily módon elektronikus koherencia jön létre a rendszerben, amelynek eredményeként ultragyors töltésvándorlás (charge migration) indul meg. A folyamat nagyon gyors, femtoszekundumos skálán játszódik le, amelynek elején a magok még az úgynevezett Franck–Condon (FC) egyensúlyi tartományban vannak, és jó közelítéssel nyugvónak is tekinthetők. Az ilyen típusú, nyugvó magokhoz tartozó ultragyors töltésvándorlásokat pontosan lehet tanulmányozni, ennek már jelentős irodalma van [6, 7]. A töltésvándorlás összetett folyamat. Számos jelenség összehatása (elektronkorreláció, vibrációs-elektronikus csatolás stb.) alakítja ki. Természetesen ezek a vizsgálatok, mind közelebb visznek az alapkérdés megválaszolásához, nevezetesen: a gyors töltés vagy semleges rendszerek esetén az excitonvándorlás (lásd később) hogyan csatolódik a magok rezgésével, és ez végül hogyan vezet a molekula disszociációjának, illetve fragmentációjának folyamatához. Azonban ma még nagyon távol vagyunk a megoldástól.

A probléma egyszerűsödik, ha kétatomos molekulát vizsgálunk, mivel itt csak egy rezgési módus van. A legkézenfekvőbb példa a H_2^+ molekulaion, mert itt még az elektronkorrelációtól is megszabadulunk, sőt a problémát az atomok és elektron mozgásának szétválasztása nélkül is lehet kezelni. Ezen a területen nagyon sok értékes elméleti és kísérleti munka született már, de még mindig bőven van megválaszolatlan kérdés.

Lényegesen összetettebb a feladat többatomos molekulák esetén. Itt már számos magrezgési módus megjelenik, ami egyrészt számottevően befolyásolja a magdinamikát, másrészt pedig az elektronkorreláció hatásával karöltve vezérli az elektron dinamikát. A magok és elektronok mozgásának leírását szét kell választanunk, és az ezek dinamikáját leíró egyenleteket – természetesen a csatolásokat figyelembe véve – külön-külön kell megoldanunk.

Eddigiekben az elektron ionizációját követő töltésvándorlásról beszéltünk. Elektronkoherenciát természetesen semleges rendszerekben is lehet kelteni. Ehhez két vagy több elektronállapotot kell egyidejűleg koherens módon betölteni, amelyek szuperpozí-

ciója elektron-hullámcsomagot eredményez. Ebben az esetben ultragyors elektronlyuk, úgynevezett exciton dinamika indul meg. A dolgozat további részében erről lesz szó.

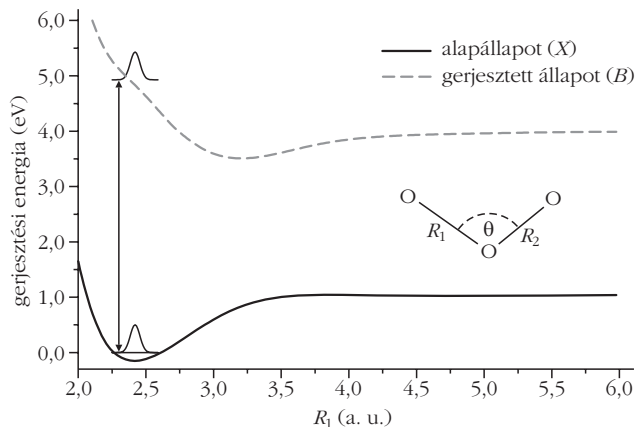
Elméleti háttér

A molekuladinamikai folyamatok kvantummechanikai leírására használt egyik leggyakoribb módszer az 1927-ben kidolgozott Born–Oppenheimer (BO) [8], vagy más néven adiabatikus közelítés. Ez az elektronok és a jóval nehezebb atommagok mozgásának szétválasztásán alapul. Ebben a közelítésben a dinamikai jellemzők számítása két részből áll: az elektron-hullámfüggvények és -energiák rögzített atommagoknál történő számításából, valamint az így meghatározott potenciálisenergia-felületek (PES, elektronenergia-szintek) felhasználásával a magmozgás jellemzőinek számításából. Ez utóbbihoz az időtől függő molekuláris Schrödinger-egyenletet kell megoldanunk, amelynek Hamilton-operátorában a magok kinetikus energiáján kívül még a potenciális energiák – amelyek az elektron Schrödinger-egyenlet sajátértékeiként kaphatók –, illetve a különböző csatolások szerepelnek. Ide tartoznak a nem-adiabatikus csatolások, amelyekkel a magrezgési módusok elektron-hullámfüggvényre kifejtett hatását vesszük figyelembe, de ide tartozik az elektromos tér és a molekula között kialakuló dipóluscsatolás is. Ez utóbbi természetesen csak elektromos tér jelenlétében lép fel.

A dinamikai Schrödinger-egyenlet megoldására számos eljárás létezik. Az egyik leghatékonyabb az úgynevezett MCTDH (multi configuration time-dependent Hartree) módszer [9], amelyet több mint húsz esztendője fejlesztenek a Heidelbergi Egyetemen. 25-30 módusig bezárólag jelenleg ez írja le a legpontosabban a magdinamikát. Az egyenlet megoldásaként kapható mag-hullámfüggvényekből – amelyek az egyes elektronállapotok közötti fázist is tartalmazzzák – számos fizikai mennyiség számítható. Az egyik legfontosabb ilyen mennyiség a molekulásűrűség mátrixa, amelynek diagonális elemeiből kaphatók az egyes elektronállapotok betöltöttségei, a nem diagonális elemekből pedig a megfelelő elektronállapotok közötti elektronkoherenciák. Ez a két mennyiség alapvető fontosságú szerepet játszik a lézer-molekula, vagy általánosabban a fényanyag kölcsönhatás leírásakor.

A következő lépés az elektron dinamika vizsgálat, amelyhez először az elektron-hullámcsomagot kell felépíteni. Képezni kell a rendszer különböző sajátállapataihoz tartozó elektron-hullámfüggvények lineáris kombinációját, ahol is az időtől függő együtthatók a dinamikai Schrödinger-egyenlet megoldásaiból kaphatók. Az elektron-hullámcsomag ismeretében azután kiszámíthatjuk a rendszer teljes töltéssűrűségét, majd pedig a gerjesztett állapotokhoz tartozó egyrészcseke-töltéssűrűséget. Erről a következő fejezetben lesz még szó.

Meghatározható még a Dyson-pályák, ezek szemléletesen a semleges molekulához rendelhető olyan mo-



1. ábra. Az ózonnak X alap- és B Hartley-állapothoz tartozó potenciálgörbéi. A nyíl a gerjesztést jelöli. A másik két koordináta értéke rögzített, $R_2 = 2,43$ a.u. és $\theta = 117^\circ$.

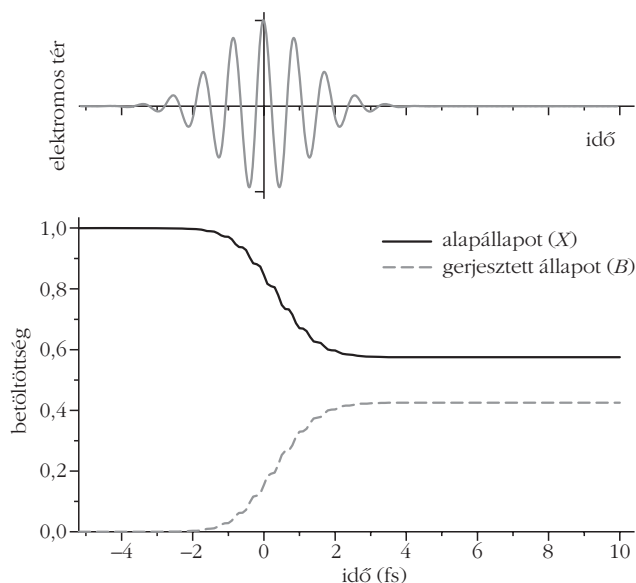
lekulapályákat jelentik, amelyekről az elektron eltávozik (ionizálódik), és ezért segítségével könnyen kiszámítható a fotoelektron-spektrum, vagy a fotoelektron-szögeloszlás [10]. Ez utóbbiak pedig már kísérletileg is mérhetők (legalábbis elvben), és így összehasonlíthatók az elméletből kapott eredményekkel.

A következő fejezetben az ózonnak példáján szemléltetjük az eddigiekben elmondottakat.

Az ózon

Alap (X) állapotból pumpa UV-fotonnal gerjesztve az ózon (B) elektronállapotát a Hartley-energiásávba (1. ábra), a két állapot koherens szuperpozíciója kelthető [12]. Természetesen egyidejűleg több állapot koherens szuperpozícióját is létrehozhatjuk, de akkor a leírás bonyolultabb lesz [11]. A gerjesztés eredményeként elektrondinamika indul meg, amelyet aztán UV attoszekundumos lézerpulzussal próbálni lehet. A folyamat legelején, az első néhány femtoszekundum alatt a magok még jó közelítéssel az egyensúlyi (FC) geometriában vannak, majd ezt követően megindul a molekula disszociációja. Az alábbi lézerpáramétereket feltételezve ($\lambda = 260$ nm, $I = 10^{13}$ W/cm², FWHM = 3 fs) az „FC geometriához tartozó idő” 5-6 femtoszekundumot jelent. A B állapot elkezd betöltődni, amelynek nagyságát – dipólus csatolásról réven szó – az átmeneti dipólusmomentum és az alkalmazott lézer intenzitása határozza meg (2. ábra). Ezzel egyidejűleg pedig a két elektronállapot közötti koherencia alakul ki.

A koherencia időfejlődését a 3. ábrán követhetjük nyomon. Első látásra szembeütő, hogy az impulzus kikapcsolása után még egy ideig fennáll, majd eltűnik, de kis idővel később ismét visszatér. Ez annak ellenére történik, hogy már nincs külső tér. Ez érdekes jelenség, és lehetőséget teremt arra, hogy az elektrondinamikát ne csak az első 5-6 femtoszekundumos tartományban lehessen kísérletileg próbálni, hanem később is. A 4. ábra pillanatfelvételei a mag hullámfüggvény-sűrűségének időfejlődését mutatják, amelyeken tisztán láthatjuk a visszatérő elektronkoherencia nyomát. Ebből arra következtethetünk, hogy a



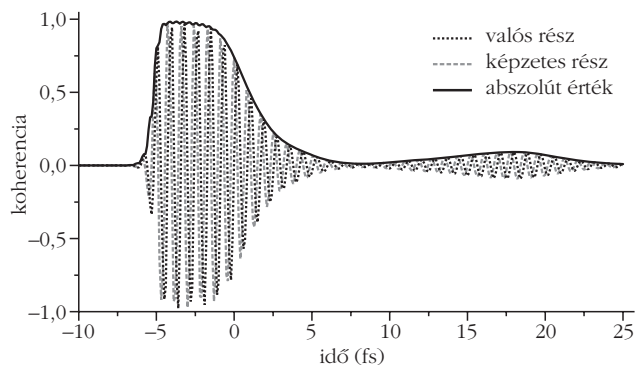
2. ábra. Az alkalmazott elektromos tér (felül) és a betöltöttség időfejlődése (alul) az X alap- és B gerjesztett állapotokban.

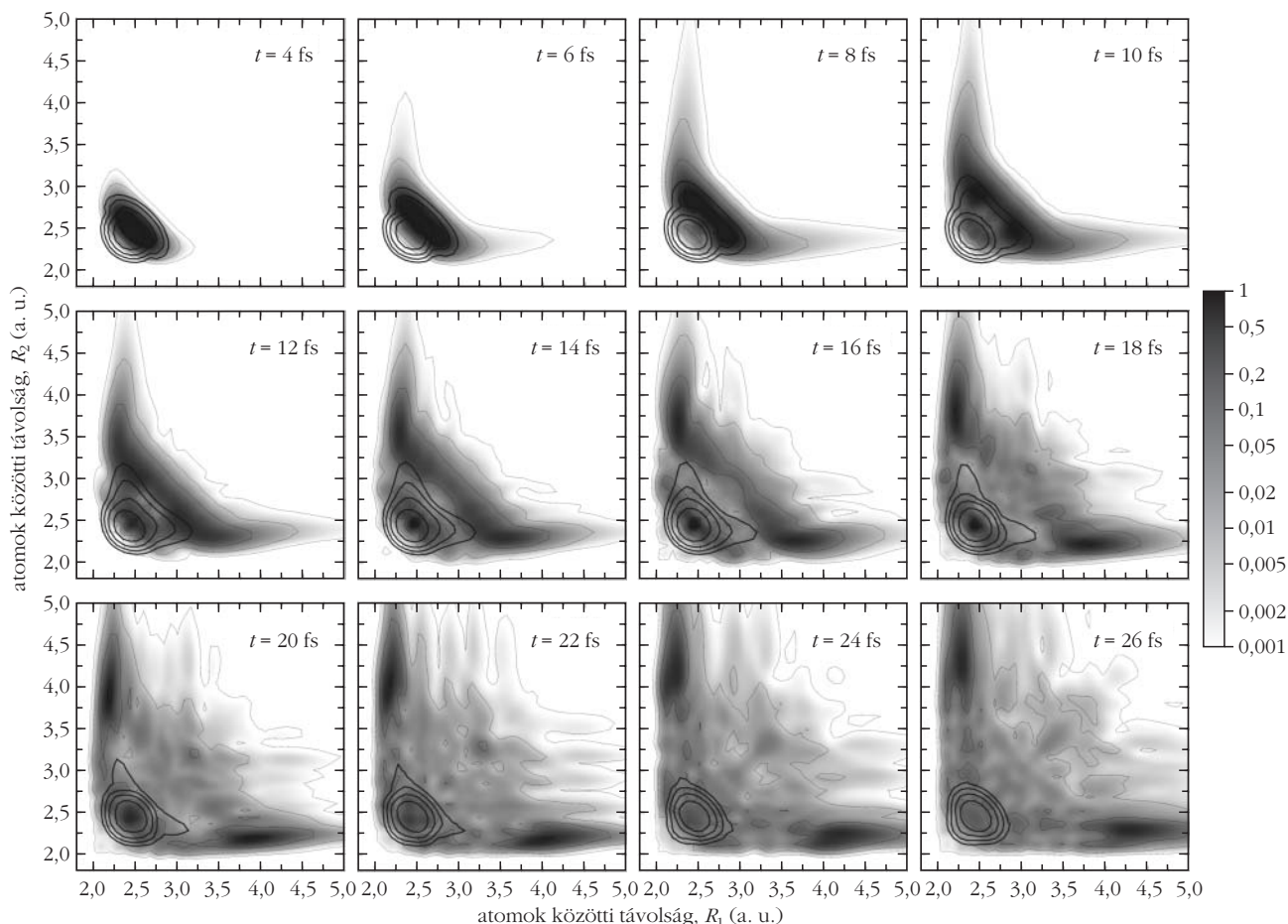
hullámcsomag oda-vissza oszcillál a B állapotban, és ismételt koherenciát mutat az alapállapotban maradt résszel, amikor újra visszatér a FC tartományba. A hullámfüggvény egy része mintegy becsapdázódott a B felület szimmetrikus gerincén, azon a részen, ahol az O–O kötések szinkronban növekednek. Itt a B felületen egy „völgy-gerinc” típusú inflexió pont található, ahol a maghullámfüggvény 3 részre osztható. Az egyik rész becsapdázódik, később ez jön vissza az FC tartományba, míg a többi rész disszociál a két, kötésirányba mutató ekvivalens csatorna mentén.

Térjünk vissza az első 5-6 femtoszekundumos időintervallumhoz. Ekkor a magok még a FC tartományban vannak, de az elektrondinamika attoszekundumos impulzussal itt is vizsgálható. Az 5. ábrán pillanatfelvételek láthatók a gerjesztett állapotú egyrézecske-töltéssűrűség időfejlődéséről. Az elektronsűrűség körülbelül 0,8 fs-os periódussal oszcillál a két kötés között, ami a két állapot energiakülönbségét figyelembe véve, pontosan a „quantum beating” periódussal egyezik meg.

Még csak az első lépéseket tettük meg az ózon teljes dinamikájának elméleti leírása felé. A kapcsoló-

3. ábra. Az X és B állapotok közötti elektronkoherencia az időfüggvényében (valós, képzetes rész és az abszolút érték).





4. ábra. Pillanatfelvételek a mag hullámcsomag-sűrűségének időfejlődéséről az O–O kötések mentén. A vastag színtvonalak az alapállapotra, míg a szürkeárnyalatos képek – a vékony színtvonalakkal – a gerjesztett állapotokra vonatkoznak.

dó kísérletek folyamatban vannak, amelyek eredményei várhatóan hamarosan összehasonlításra kerülnek a számításokkal.

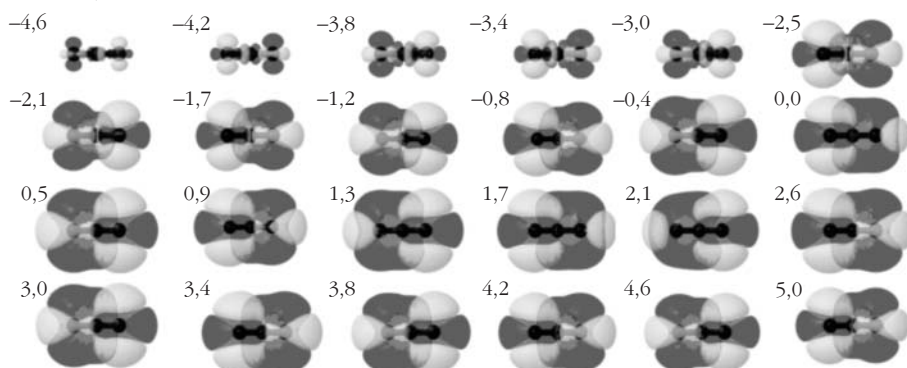
Kitekintés

Molekuláris rendszerek fragmentációs folyamatainak vizsgálata, illetve szabályozása napjaink egyik fontos kutatási iránya. Ezek a kutatások hozzájárulnak az atommagon kívüli mindenfajta mikroszkopikus mozgás közvetlen leírásához. Általuk közelebb kerülünk a molekula szerkezeti változásainak követéséhez, ezen belül az atomok közötti kötések mesterséges felbontásához, illetve azok létrehozásához. Ily módon sikerül egyre alaposabb betekintést kapni az anyag belsejében lezajló folyamatokba, és beavatkozni azokba.

Előbbiekből láttuk, hogy a magon kívüli dinamikai folyamatokban kulcsfontosságú szerepet játszanak a magok

rezgési módusaival csatolódnó, nagyon gyors töltés-, illetve excitonvándorlások, koherenciák. Egyre több a bizonyíték arra, hogy az úgynevezett biológiai fénytároló (light harvesting) rendszerek (green sulfur bacteria, purple sulfur bacteria stb.) működési mechanizmusa is így módon magyarázható. Ilyen folyamat például a fotoszintézis, de azzal a lényeges különbséggel, hogy itt nem koherens hullámforrásból jönnek a fotonok. Utóbbiak elnyelése után excitonok keletkeznek, amelyek energiájuk jelentős részét a rendszer különböző módusain szétszórva alacsony gerjesz-

5. ábra. A gerjesztett állapotú egyelektron-töltéssűrűség időfejlődése – az értékek femtoszekundumban – az FC egyensúlyi geometriában (oldalnézet). A sötét szín a lyukat, a világos szín az elektront jelöli.



tett állapotba kerülnek (azért, hogy ne legyenek képesek kötést hasítani a vándorlás során), és a kialakult elektronkoherencia miatt villámgyorsan eljutnak a reakciócentrumba, ahol a bennük tárolt energia kémiai energiává alakul át. A környezeti dekoherencia-hatások miatt ez a vándorlás csak meglehetősen rövid ideig (1-10 pikoszekundum) tarthat, ami viszont csak kvantumalgoritmussal lehetséges. Azt feltételezik, hogy elemi molekuláris szinten az excitonok és a magrezgések közötti csatolódás bonyolult mechanizmusa az, ami végső soron kvantumalgoritmust eredményez, és a felvett fényenergia a baktériumban ennek révén képes néhány pikoszekundum alatt a fényátalakító helyre kerülni [13, 14].

Irodalom

1. A. H. Zewail: *Femtochemistry, Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. World Scientific, Singapore, 1994.
2. P. B. Corkum, F. Krausz, *Nature Phys.* 3 (2007) 381.
3. F. Krausz, M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 163.
4. N. Rohringer, R. Santra, *Phys. Rev. A* 79 (2009) 053402.
5. E. Goulielmakis et. al., *Nature Lett.* 466 (2010) 739.
6. A. I. Kuleff, J. Breidbach, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 044111; S. Luennemann, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 154305.
7. F. Remacle, R. Kienberger, F. Krausz, R. D. Levine, *Chem. Phys.* 338 (2007) 342.
8. M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457.
9. M. H. Beck, A. Jackle, G. A. Worth, H.-D. Meyer, *Phys. Rep.* 324 (2000) 1; G. A. Worth et al.: The MCTDH Package, Version 8.2, (2000), Version 8.3, (2002), Version 8.4 (2007), University of Heidelberg, Germany; <http://mctdh.uni-hd.de>
10. A. Perveaux, D. Lauvergnat, B. Lasorne, F. Gatti, M. A. Robb, G. J. Halász, Á. Vibók: Attosecond electronic and nuclear quantum photodynamic of ozone: time-dependent Dyson orbitals and dipole. *J. Phys. B.* (2014) in press.
11. G. J. Halász, A. Perveaux, B. Lasorne, M. A. Robb, F. Gatti, Á. Vibók, *Phys. Rev. A* 86 (2012) 043426.
12. G. J. Halász, A. Perveaux, B. Lasorne, M. A. Robb, F. Gatti, Á. Vibók, *Phys. Rev. A* 88 (2013) 043413.
13. A. Ishizaki, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 6227.
14. S. Lloyd, *Physics World* January, 2013, ISSN: 0953-8585.