FÉNNYEL INDUKÁLT ELFAJULÁSOK MOLEKULÁRIS RENDSZEREKBEN

Vibók Ágnes – Debreceni Egyetem, Elméleti Fizikai Tanszék Halász Gábor – Debreceni Egyetem, Információ Technológia Tanszék

A molekuladinamikai folyamatok kvantummechanikai leírására a fizika és kémia egyik leggyakrabban használt közelítő módszere az 1927-ben kidolgozott Born-Oppenheimer- vagy adiabatikus közelítés. Bár ez a közelítés gyakran elegendő pontosságú a molekuláris sajátságok és folyamatok kívánt szintű megértéséhez, a jelenségek egy lényeges csoportja azonban mégsem írható így le. Ez akkor fordul elő, amikor két vagy több elektronállapot azonos energiával rendelkezik, vagyis elfajult elektronállapotokkal van dolgunk. Ilyenkor átmenetek jönnek létre az egyes adiabatikus elektronállapotok között, a mag és elektronmozgás csatolódik. Nagyon sok olyan kémiai, fizikai folyamat játszódik le a természetben – például disszociáció, protontranszfer, ion-molekula ütközések, többatomos molekulák izomerizációs folyamatai vagy gerjesztett állapotok ultragyors femtoszekundumos időskálán történő sugárzásmentes lebomlásai stb. - amikor egy molekuláris rendszerben degenerált állapotok (úgynevezett "kónikus kereszteződések") lépnek fel, és ezáltal indokolttá válik a nemadiabatikus közelítésben történő leírás. Ide tartoznak még a molekuláris kapcsolók is, amelyek szintén nemadiabatikus elven működnek.

A nagyon gyors (femtoszekundumos, 10⁻¹⁵ s) molekuladinamikai folyamatok mindig kónikus kereszteződéseken keresztül játszódnak le. Ez utóbbiak

 $1.\,\acute{a}bra.$ Kónikus kereszteződés a
z S_0 alap- és S_1 gerjesztett elektronállapotok között ([2] alapján).



ugyanis hatékony csatornául szolgálnak a rendszert alapállapotba visszajuttató ultragyors – a felszabaduló energiát hővé formáló – sugárzásmentes relaxációs folyamatok számára. Ily módon ezen kereszteződések a legfontosabb mechanikus elemei a fotostabilitásnak. A molekula által felvett UV foton(ok) energiája hőenergiává alakul, miközben a molekula – a sugárzásos (foszforeszcencia, fluoreszcencia) lebomlásokhoz viszonyítva akár 3-4 nagyságrenddel gyorsabban – visszajut az alapállapotába. Legfontosabb biológiai építőköveink (aminósavak, DNS-bázisok, cukrok stb.) [1], csakúgy, mint a kémiai fotostabilizátor molekulák, ezen az elven működnek.

A kónikus kereszteződés elnevezés az energiafelületek alakjára utal, amelyek a magkoordináták egy alkalmas kétdimenziós alterében egy dupla kúphoz hasonlítanak (*1. ábra*), és amelynek következményeként az elektronok és magok közötti energiacserélődés igen jelentőssé válhat.¹ Az ilyen különböző elektronállapotok közötti kereszteződések előfordulásai kétatomos molekuláknál szimmetriatiltottak (nemkereszteződés elve [3]), de három- vagy több atomos molekuláknál már megjelenhetnek. Biológiai óriásmolekulákban pedig szinte mindenütt jelen vannak.

A kónikus kereszteződéseken, vagy másképpen nevezve degeneranciákon keresztül lejátszódó dinamikai folyamatok – a számos elektronállapot és magrezgések erős csatolódása miatt – eredendően nemadiabatikusak és pontosan csak a kvantummechanika eszközeivel írhatók le. A kereszteződések helyén a nemadiabatikus csatolás szingulárissá válik, ami számos statikai és dinamikai hatás megjelenését váltja ki. Ilyen például a topológiai Longuet–Higgins- vagy más néven a Berry-fázis [4] megjelenése. Ez utóbbit egyértelműen a kónikus kereszteződés(ek) ujjlenyomataként tekinthetjük.

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.

¹ Definiálható egy kétdimenziós, úgynevezett "elágazási tér" (branching space), amelynek bázisvektorai párhuzamosak a gradienskülönbség- és a lineáris csatolódási vektorokkal. Ebben a térben a degenerancia kialakulásához két kifejezésnek kell egyidejűleg nullának lennie, amelynek általános esetben történő teljesüléséhez az elágazási tér két különböző koordinátájára (szabadsági fokra) van szükség. Ebben a kétdimenziós térben mindössze egyetlen bizonyos koordinátapár (X_1 , X_2) értékre teljesül a degenerancia megjelenésének feltétele, más pontokban azonban nem. Az ezen kétdimenziós térre merőleges, (N–8)-dimenziós altér minden pontja pedig elfajulási pont lesz, ahol N a rendszer szabadsági fokainak számát jelenti, amelyből a 3 transzlációs és a 3 rotációs szabadsági fok leválasztása után visszamaradó N–6 szabadsági fok a rendszer geometriáját egyértelműen leírja.

Kónikus kereszteződés lézerrel

Kónikus kereszteződést lézerfény segítségével is létrehozhatunk. Akár álló, akár pedig haladó lézerhullámokkal [5]. Az első esetben a lézerfény a tömegközéppont haladó mozgásához tartozó szabadsági fokot csatolja a belső forgási-rezgési szabadsági fokokkal, míg a második esetben a forgás biztosítja a hiányzó szabadsági fokot, amely a kónikus kereszteződés kialakulásához szükséges. A fénnyel indukált kónikus kereszteződések megjelenése egy új, fizikailag érdekes lézer-anyag kölcsönhatás kialakulásához vezet, amelynek hatására jelentősen megváltoznak a molekulák eredeti, elektromos tér nélküli dinamikai tulajdonságai. Ez a hatás már kétatomos molekulák esetén is jelentős – ahol egyébként, amint arról már szó esett – szimmetriaokokból "természetes kónikus kereszteződések" nem fordulhatnak elő. Más szavakkal, akár álló, akár pedig haladó lézerhullámokkal történő kölcsönhatás során lehetőség nyílik jelentős mértékű, változtatható nagyságú nemadiabatikus hatások mesterséges bevitelére egy molekuláris rendszerbe, mintegy új irányt kialakítván a molekuláris kvantumkontroll-elméletek területén. A fénnyel indukált erős nemadiabatikus hatás szabályozható módon csatolja a molekulák különböző elektronállapotait, amely hatására a nemadiabatikus csatolás szinguláris lesz a kónikus kereszteződések helyén. Van azonban egy lényeges különbség a természetes kónikus kereszteződések és a lézerfénnyel indukált megfelelőik között. Míg a természetes kónikus kereszteződések nem szabályozhatók, addig a fénnyel indukált megfelelőik igen. Ez utóbbiak helyzetét a lézer frekvenciája, míg a nemadiabatikus csatolásuk erősségét a lézer intenzitása határozza meg. Változtatva a frekvenciát és intenzitást, eltérő hatású kónikus kereszteződéseket alakíthatunk ki. Ilyen módon szabályozni lehet a molekuláris rendszerbe mesterségesen bevitt nemadiabatikus hatások erősségét.

Számos eddigi, elsősorban elméleti vizsgálat megmutatta, hogy a fénnyel indukált kónikus kereszteződések erős hatást gyakorolnak a rendszer dinamikai viselkedésére (térbeli irányítottság, spektrum stb.) [6] még viszonylag kis intenzitású elektromos térben is. A kapott eredmények nagyon hasonlóak ahhoz, ami a szabad többatomos molekulák dinamikai viselkedésénél tapasztalható, ahol is a természetes kónikus kereszteződések fejtik ki erős nemadiabatikus hatásukat a magok és az elektronok mozgásának erős csatolódása következtében.

Térjünk most vissza a kétatomos molekulákhoz. Mivel ezekben térmentes esetben kónikus kereszteződés nem fordulhat elő, ezért itt a legkézenfekvőbb megmutatni a lézerrel indukált elektronállapotok közötti degeneranciák megjelenését. Egy ilyen próbálkozás lehet a Berry-fázis kiszámítása, amelyről azonban tudjuk, hogy közvetlenül nem megfigyelhető és nem is mérhető mennyiség. Sőt, kiszámítása sem triviális, mivel a lézerrel indukált kónikus kereszteződések (LICI, laser induced conical intersections) élettartama – ellentétben a természetes degeneranciákkal – véges, amelyet a lézerimpulzus hossza határoz meg. A feladat megoldásához a Floquet-reprezentáció nyújt segítséget. Ezt a leírást az elméleti szilárdtestfizikában elterjedten használják, és a jelenlegi problémánk időfüggését is sikerül áthidalni vele. Floquet-képben a molekula időtől függő dinamikai Hamilton-operátora felírható egy $n \times n$ -es időtől független mátrixként, amely egyfoton-közelítést alkalmazva 2×2-es alakúra redukálható. Ez utóbbi kis és közepes intenzitású lézerterekre elfogadható közelítés. Felhasználva a kapott 2×2-es redukált mátrixot, vonalintegrál-eljárással kiszámítható a topológiai vagy Berry-fázis, amelynek értéke pontosan annyinak adódik, mint természetes degeneranciák esetén. Ez egy fontos, de ne feledjük, hogy közelítés felhasználásával kapott eredmény. Ezen felül a Berry-fázis kísérletileg nem is mérhető mennyiség.

Az eddigiekben a LICI számos, dinamikai tulajdonságokat módosító hatását már kiszámítottuk [6]. Nem elégedhetünk meg azonban ennyivel. Ezek ugyanis egytől egyig közvetett hatások, vagy kísérletileg nem mérhető mennyiségek voltak. Azt kaptuk ugyanis, hogy a matematikai szimuláció során alkalmazott egy-, illetve kétdimenziós modellek² lényegesen eltérő eredményhez vezetnek.

Célunk a LICI egy közvetlen, valamely dinamikai tulajdonságot befolyásoló és kísérletileg is mérhető hatásának kimutatása. Ezzel, túl minden közelítésen, létezésének egyértelmű bizonyítékát kapnánk.

A D₂⁺-molekula fotodisszociációja

Vizsgáljuk a D⁺₂-molekula lézerfény hatására lejátszódó fotodisszociációs folyamatát. Ez egy meglehetősen egyszerű rendszer, amelynek tanulmányozása során sok más "zavaró" jelenségtől (elektronkorreláció, Auger-effektus stb.) eltekinthetünk, ugyanakkor lényeges tulajdonsága, hogy csak két atommagot tartalmaz, és így elektronállapotai között a Neumann–Wigner-szabály szerint [3] kónikus kereszteződés nem fordulhat elő.

A disszociációs folyamat kvantumdinamikai leíráshoz az MCTDH (multi configuration time-dependent Hartree) módszert használjuk. Ez egy hatékony eljárás, és a jelenleg rendelkezésre álló módszerek közül – 25-30 módusig – a legpontosabban írja le a magdinamikát. A dinamikai Schrödinger-egyenlet megoldásaként kaphatjuk meg a mag hullámcsomagot, amely az egyes elektronállapotok közötti fázist is tartalmazza. A hullámfüggvényből azután számos fizikai menynyiség számítható. Számunkra a fragmentálódó részecskék kinetikus energiájának spektruma és szögeloszlása lesz majd fontos.

² Az egydimenziós számításokban csak egy változó szerepel, és ez tipikusan a rezgési módus (a két atom közötti távolság), míg a második változó (forgás) értékét lerögzítve, csak paraméterként vesszük figyelembe. A kétdimenziós számításokban mind a rezgési, mind pedig a forgási koordináta változóként szerepel.

A 2. ábrán a D₂⁺-molekula potenciálisenergia-görbéit ábrázoltuk. Egyszerűség kedvéért mint kétállapotú rendszert tekintjük. Ezek a

$$V_{x}(R) = 1s\sigma$$

alap, illetve

$$V_A(R) - \hbar\omega = 2p\sigma_u - \hbar\omega$$

első gerjesztett Floquet-állapotok. A $2p\sigma_u - \hbar\omega$ potenciál az elektromos tér hatására Floquet-reprezentációban megjelenő "dressed state" potenciál, amely a térmentes első gerjesztett állapotból egy $\hbar\omega$ fotonnyi energiaeltolással kapható meg. Egyfotonos folyamattal van dolgunk, amely kis vagy mérsékelt intenzitású térben korrekt leírásnak tekinthető. A fekete görbék az adiabatikus, a szürkék pedig a diabatikus potenciálokat jelölik. Amennyiben figyelembe vesszük a lézer forgató hatását, akkor rendszerünk két szabadsági fokú lesz. Az egyik szabadsági

fokot a rezgés (a két atommag közötti távolság), a másikat pedig az elektromos tér polarizációs iránya és a molekula tengelye által bezárt szög adja. A térmentes esethez képest megjelenik egy új, második szabadsági fok (forgás), amely lehetőséget biztosít az elágazási tér (branching space) kialakulására. Ha kétállapot-dipóluscsatolást és Floquet-reprezentációt feltételezve elektromos térben írjuk fel a rendszer dina-

3. ábra. Fénnyel indukált kónikus kereszteződés a D₂⁺-molekulában. A "dressed" adiabatikus felületek, mint az atomok közötti távolság és a θ szög (a molekulatengely és a lézer polarizációs iránya által bezárt szög) függvénye LICI-t mutat 3×10^{13} W/cm² intenzitásértéknél.





2. ábra. D₂*-molekula potenciálisenergia-görbéi. Az 1*s* σ_g alap- és $2p\sigma_u$ első gerjesztett diabatikus állapotokat szürke pontozott és szürke folytonos vonal jelöl. A $2p\sigma_u - \hbar\omega$ (szürke szaggatott vonal) gerjesztett "dressed" és az alapállapotok között LICI jelenik meg. Az adiabatikus potenciálisenergia-felületek egy metszetét $\theta = 0$ (párhuzamosan a térrel) folytonos fekete vonal jelöli. Körökkel az alsó, háromszögekkel pedig a felső adiabatikus metszetek láthatók. A LICI helyzetét kereszt jelöli ($R_{LICI} = 1,53$ Å = 2,891 a. u. és $E_{LICI} = -2,166$ eV).

mikai Hamilton-operátorát, megkaphatjuk azt a két szükséges és elégséges feltételt, amelyek egyidejű teljesülése kónikus kereszteződés kialakulásához vezet. Ez a két feltétel pedig:

$$\cos\theta = 0, \ (\theta = \pi/2) \text{ és}$$
$$V_X(R) = V_A(R) - \hbar\omega_L.$$

Eszerint, ha kialakul kónikus kereszteződés, akkor az csak θ = 90° értéknél jelenhet meg (*3. ábra*).

Térjünk most vissza a fotodisszociációs folyamat vizsgálatához [7]I)! Az előbbiekben felvázolt közelíté-





2015 A FÉNY NEMZETKÖZI ÉVE



5. ábra. Pillanatképek a D₂⁺-molekula magsűrűségértékének valós idejű fejlődéséről. A kezdeti maghullámfüggvény a v = 5 rezgési és J = 0 forgási sajátállapotokból indul. Az alkalmazott Gauss-lézer impulzushossza 30 fs és maximális intenzitása 10^{14} W/cm². A magsűrűség számos, különböző interferencia-hatást mutat és nagyobb távolságnál szétválik (szimmetriakövetelmények miatt) $\theta = \pi/2$ értéknél. Az aktuális intenzitások az egyes pillanatképeken láthatók. A LICI helyzetét kereszt jelöli. A számítások kétdimenziós modellben készültek, kivéve az utolsó, (i) ábrát, amely egydimenziós. Ez utóbbin nem látható interferenciahatás.

seket és módszereket alkalmazva oldjuk meg a dinamikai Schrödinger-egyenletet, majd pedig vizsgáljuk a disszociáló fragmentumok szögeloszlását. Egy ilyen eredményt mutat be a *4. ábra.* A kezdő állapoti mag hullámfüggvény a v = 5 rezgési sajátállapotból indul. Jól látható, hogy az egy- és kétdimenziós modellben végzett számítások lényegesen eltérnek egymástól. Ismét utalunk arra, hogy az egydimenziós leírás a forgást csak paraméterként veszi figyelembe, míg két dimenzióban a forgásszög is változó. A valóságban pedig ez utóbbi a helyzet, mert a lézer – függetlenül az aktuális leírástól – forgatja a molekulát.

A görbéket analizálva sok érdekesség, számos különböző effektus együttes eredménye látható. Ilyen például az elektromos tér hatására bekövetkező úgynevezett kötéserősödés és kötésgyengülés (bond hardening, bond softening) hatás, ami befolyásolja az alsó és felső adiabatikus potenciálfelületek alakját és ezzel egyidejűleg a kialakuló kötött és rezonanciaállapotok energiaszintjeit. Számunkra azonban csak az az érdekes, hogy mi történik 90° környékén. Itt pedig, ami az ábrán is szembetűnő, lényeges és mérhető a különbség az egy- és kétdimenziós modellek között. Látható, hogy 90°-hoz közeledve a kétdimenziós görbén a disszociáció mértéke hirtelen megnövekszik. Ez meglepő, hiszen azt várnánk, hogy akkor

lesz nagy a disszociáció, ha a θ szög értéke kicsi, vagyis a molekula tengelye közel párhuzamos az elektromos tér irányával. A lézertér effektív intenzitása $(I_0 \cos^2 \theta)$ ugyanis itt maximális. Amennyiben θ értéke 90°-hoz közelít, nem várnánk, hogy számottevő mértékű legyen a disszociáció [7]II). Mégis ez történik. Értéke hirtelen és mérhetően megnövekszik. Erre a jelenségre a következő magyarázat adható: a lézer forgató hatása miatt a θ = 90° értéknél kónikus kereszteződés alakul ki az alsó és felső adiabatikus elektronállapotok között (3. ábra), aminek következtében a két állapot csatolódik. A csatolódás miatt a felső energiafelületről - amely kötött és így nem történhet róla közvetlen disszociáció - a molekula a LICI-n keresztül nagyon gyorsan lejut az alsó felületre, ahol már képes fragmentálódni. A lézer elektromos tere létrehozott egy erős, nemadiabatikus hatást, amelynek következtében a dinamika jelentősen módosult. Amennyiben változtatjuk az intenzitást és/ vagy a két állapotot csatoló foton energiáját, ez a hatás is változik. Ilyen módon a dinamikai folyamatok szabályozhatóvá válnak.

Ez az első közvetlen és kísérletileg is mérhető hatás, amely egyértelműen bizonyítja a lézerrel indukálódó kónikus kereszteződések megjelenését. A kísérleti kimutatással jelenleg is több helyen próbálkoz-

nak, de ez sem egyszerű dolog, tekintve, hogy a kezdeti állapotbeli maghullámfüggvényt rezgési sajátállapotban kell felépíteni. Ez utóbbi viszont nehézségekbe ütközik. Van azonban már kísérleti eredmény a közvetett hatás kimutatására. Feltételezve, hogy a LICI kialakulását követően az elektronikus, rezgési és forgási mozgásformák csatolódnak, akkor interferenciának kell fellépnie. Számításaink során már kaptunk ilyen képeket, például a maghullámfüggvény sűrűségének időbeli fejlődésében (5. ábra), de kísérletileg is hasonló eredményt kapott Philip H. Bucksbaum és csoportja (Stanford University, SLAC National Accelerator Laboratory) [8]. Az 5. ábra pillanatképein jól látható, hogy a maghullámfüggvény ugyan keresztüljut a disszociációs tartományon, de a LICI erős nemadiabatikus topológiai hatásának következtében nem képes akadálytalanul továbbhaladni. A LICI környezetében két részre válik, majd két oldalról megkerülvén azt, a két komponens újra találkozik. A topológiailag nem triviális helyzet következtében kvantuminterferencia-hatás jelenik meg. A magsűrűség értékében maximumok és minimumok váltakoznak. A zavaró hatások a hullámcsomag hátsó, később disszociáló komponenseitől erednek. A maghullámfüggvény nem csak vízszintesen irányban halad balról jobbra (ami a tiszta disszociációs folyamatnak felelne meg), hanem $\theta = \pi/2$ értékhez képest felfelé és lefelé is szétfolyik a lézer hatására bekövetkező egyre gyorsabb forgás miatt. Megjegyezzük, hogy ilyen interferenciahatás természetesen nem jelenik meg az egydimenziós modellben, hiszen itt a leírás során nem vesszük figyelembe a forgást (5.i ábra).

Kitekintés

Az eddigiekben bemutatott eredmények kétségkívül alátámasztják, hogy kétatomos molekulákban – amennyiben külső elektromos tér van jelen – a nem keresztezés elve nem tartható többé [7]II). Ez fontos eredmény, de ennél is fontosabb, hogy új lehetőséget sikerült találni molekuladinamikai folyamatok lézerfénnyel történő szabályozására. Eddig csak kétatomos példát mutattunk. Számos más, érdekes jelenség is található még ezen egyszerű molekuláknál, amelyek magyarázatra várnak. Ilyen például, hogy mi történik, ha az elfajulást időben változó frekvenciájú lézerimpulzussal (csörpölt impulzus) hozzuk létre. Ekkor ugyanis a LICI helyzete – annak rövid élettartama során – folyamatosan változik, tovább módosítva a dinamikát.

Mindazonáltal azt gondoljuk, hogy ez az új kontrolleljárás a legfontosabb szerepet többatomos molekulák kémiai dinamikai folyamatainak szabályozásánál fogja játszani. A lézerrel indukált elfajulások hatása itt még összetettebb. Ezekben a molekulákban – különös tekintettel az óriás biomolekulákra – a természetes kónikus kereszteződések már eredendően is jelen vannak. Összjátékuk azután a lézer által keltett megfelelőjükkel gyökeresen megváltoztathatja a dinamikai viselkedést. Az első kísérleti munka, amelyben egy többatomos molekula, a CH_3I fotodisszociációját vizsgálták lézerrel indukált kónikus kereszteződés hatására, már a közelmúltban megjelent [9].

Irodalom

- 1. W. Domcke, A. L. Sobolewski, Nature Chem. 5 (2013) 257.
- 2. A. L. Sobolewski, W. Domcke, Europhysics News 37 (2006) 20.
- 3. J. von Neumann, E. P. Wigner, Z. Physik 30 (1929) 467.
- 4. M. V. Berry, Proc. R. Soc. London A 392 (1984) 45.
- M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys. 44 (2011) 45603.
- G. J. Halász, Á. Vibók, M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys. 44 (2011) 175102; G. J. Halász, M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, Á. Vibók, J. Phys. Chem. A 116 (2012) 2636; G. J. Halász, Á. Vibók, M. Sindelka, L. S. Cederbaum, N. Moiseyev, Chem. Phys. 399 (2012) 146; G. J. Halász, Á. Vibók, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys. 45 (2012) 135101.
- I) G. J. Halász, Á. Vibók, H. D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Phys. Chem. A 117 (2013) 8528; G. J. Halász, Á. Vibók, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, Phys. Rev. A 88 (2013) 043413; G. J. Halász, A. Csehi, Á. Vibók, L. S. Cederbaum, J. Phys. Chem. A 118 (2014) 11908. II) G. J. Halász, Á. Vibók, L. S. Cederbaum, J. Phys. Chem. Lett. 6 (2015) 348.
- A. Natan, M. R. Ware, P. H. Bucksbaum: *Experimental Observation of Light Induced Conical Intersections in a Diatomic Molecule.* CLEO, 2014 Optical Society of AmeOCIS codes: 020.2649, 320.2250.
- 9. M. E. Corrales, J. González-Vázquez, G. Balerdi, I. R. Solá, R. Nalda, L. Bañares, *Nature Chem.* 6 (2014) 785.

