

számot eredményező esetet. Optimálisnak ez esetben a 1,25 mbar gáznyomás, 2,4 m cellahossz, 45 mm nyalábátmérő, 40 mJ impulzusenergia, -3 m cellapozíció paraméteregyüttest találtuk. A fenti paraméterhalmaz – és kiemelten az, hogy nem a legnagyobb bemenő impulzusenergia esetén kaptuk a legnagyobb XUV-fluxust – alátámasztja a korábban említett tényt, hogy a fázisillesztés miatt a nagyobb lézerteljesítmény nem garantálja a nagyobb magasharmonikus-teljesítményt.

A magasnyomású céltárggyal rendelkező COMPACT nyalábvonal esetén 351 esetet hasonlítottunk össze. Ennél a nyalábvonalnál a változtatott paraméterek (a kísérleti megvalósításhoz igazodva): a bemenő lézernyaláb csonkolásához használt írisz átmérője (20–300 mm), a gázfúvóka fókuszponthoz mért relatív pozíciója (-300–0 mm) és az argon gáz nyomása (0,5–2 bar). A kölcsönhatási hossz minden esetben 0,5 mm volt, míg a lézernyaláb átmérője 60 mm. Ebben a paramétertérben a 120 mm íriszátmérő, -100 mm fúvókapozíció és 2 bar gáznyomás értékek esetén adódott maximálisnak a keltett sugárzás erőssége. A két optimális esetet – röviden – a 3. és 4. ábrák mutatják be.

Mindkét esetben a keltett XUV-fluxusra optimalizáltunk, a keltett sugárzás térbeli és spektrális jellemzői különbözők. Az így elvégzett elemzés egyik tanulsága, hogy a nagyon sok változó miatt lokális maximumokat lehet – akár kísérletileg, akár numerikusan – keresni. Az egyes fluxusmaximumok esetén azonban az XUV-sugárzás egyéb jellemzői (jelentősen) eltérők lehetnek. Fontos, hogy bár a használt fókuszálási és kölcsönhatási térfogat-geometriák merőben különbözők, mindkét nyalábvonal intenzív attoszekundumos impulzusokat szolgáltat majd. Azonban, ahogy az a 3.b és 4.b ábrákon is látható, a sugárzás térbeli

jellemzői várhatóan különbözők lesznek, és így a két nyalábvonal komplementerként szolgálhat egymásnak, attól függően, hogy az adott kísérlet milyen sugárzási paramétereket igényel.

## Konklúziók

A fázisillesztés rövid áttekintése utána bemutattunk néhány szimulációs eredményt, amely jól demonstrálja ezen problémakör relevanciáját a magasharmonikus sugárzás és attoszekundumos impulzusok keltésekor. A ELI-ALPS két, megvalósítás alatt álló nyalábvonalának optimalizációt célzó vizsgálata emellett útmutatóul szolgál a későbbi kísérletekhez, valamint megmutatta, hogy majd milyen jól kiegészíti egymást ez a két nyalábvonal úgy, hogy közel azonos teljesítményű attoszekundumos impulzusokat szolgáltatnak majd.

## Irodalom

1. <http://eli-hu.hu/>
2. Farkas Győző: Attoszekundum időtartamú fényimpulzusok. *Fizikai Szemle* 56/12 (2006) 408–412.
3. Krausz Ferenc: Atomok és elektronok mozgásban. *Fizikai Szemle* 52/1 (2002) 12.
4. Varjú Katalin: Attoszekundumos impulzusok. *Fizikai szemle* 58/3 (2008) 87–92.
5. Balogh Emeric: *Macroscopic study and control of high-order harmonic and attosecond pulse generation in noble gases*. PhD értekezés, Szegedi Tudományegyetem (2014).
6. Christoph Heyl és mtsai.: Scale-invariant nonlinear optics in gases. *Optica* 3 (2016) 75–81.
7. Sergei Kühn és mtsai.: The ELI-ALPS facility: the next generation of attosecond sources. *Journal of Physics B* 50 (2017) 132002.
8. Valer Tosa és mtsai.: Macroscopic generation of attosecond-pulse trains in strongly ionized media. *Physical Review A* 79 (2009) 043828.

# KVANTUMKONTROLL FÁZISMODULÁLT LÉZERIMPULZUSOKKAL

Csehi András<sup>1,2</sup>, Halász Gábor<sup>3</sup>, Vibók Ágnes<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Debreceni Egyetem, Elméleti Fizikai Tanszék

<sup>2</sup>ELI-ALPS, ELI-HU Non-Profit Kft., Szeged

<sup>3</sup>Debreceni Egyetem, Információ Technológia Tanszék

Anyagi rendszerek erős lézertérben történő viselkedésének megértése napjaink egyik intenzíven kutatott területe. A közelmúltban elvégzett kísérleti és elméleti kutatások számos új fény-anyag kölcsönhatás szolgáltatva jelenséget fedeztek fel, beleértve a molekulák irányítottágát, magas felharmonikusok keltését, fotoionizációt, fotofragmentációt stb. A 20. század végére a femtoszekundumos lézerimpulzusok kifejlesztésével lehetővé vált az úgynevezett pumpapróba-kísérletek kidolgozása, amelyek segítségével molekuláris rendszerek atommagdinamikájának szabályozását sikerült megvalósítani. A femtoszekundumos fotokémia megalapozásáért *Ahmed Zewail* 1999-ben kémiai Nobel-díjat kapott [1.b].

A kísérleti apparátus tökéletesedésével párhuzamosan a gerjesztett elektronállapotokat leíró úgynevezett „multi-reference” típusú elektronszerkezeti számítási módszerek, illetve a dinamikai Schrödinger-egyenlet megoldására kidolgozott eljárások is széles körben elterjedtek, s így lehetővé vált a kísérleteket támogató, azokat előkészítő, illetve értelmező számítások elvégzése is. Egymásra épülő numerikus szimulációk segítségével – gyakran „numerikus kísérleteknek” is nevezik ezeket – nagy pontossággal lehet összetett kémiai dinamikai számításokat (például fotodisszociációt, fragmentációt, izomerizációt, ionizációt, pumpapróba-kísérleteket [2] stb.) végezni.

Az egyensúlyi állapotból kibillentett molekulák a gerjesztést követően nagyon sok reakcióutat bejárhatnak. Ezek közül néhányat mutat az 1. ábra: különböző izomerek alakulhatnak ki, a molekula disszociálhat vagy visszajuthat az alapállapotú egyensúlyi geometriába is. A rendszer egy előre meghatározott végállapotba juttatásához és ezáltal a molekula mozgásának szabályozásához megfelelően megválasztott energiájú, intenzitású, szélességű, illetve időkéreltetésű lézerpulzusokra van szükség. Ilyen módon megvalósítható, hogy az időfüggő maghullámfüggvény a potenciálisenergiafelület egy adott tartományán haladjon át a kívánt végállapot felé, miközben a lézer hatására, és/vagy a molekulában természetesen is jelen lévő elfajulásokon keresztül ide-oda transzferálódik a különböző energiafelületek között. Molekulák kémiai dinamikájának szabályozása erősen kutatott terület, amely mostanra már széles szakirodalommal rendelkezik [3, 4].

A nagyon gyors (femtosekundos,  $10^{-15}$  s) molekuladynamikai folyamatok szinte mindig elektronállapotok közötti elfajulásokon keresztül zajlanak le. Az elektronállapotú elfajulásokra tipikus példaként szolgálnak az úgynevezett kónikus kereszteződések (conical intersection = CI), amelyek az elfajulások kör-

Az ELI-ALPS projekt (GINOP-2.3.6-15-2015-00001) az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósul meg. A kutatást az EFOP-3.6.2-16-2017-00005 azonosítójú, EU társfinanszírozású projekt támogatta.



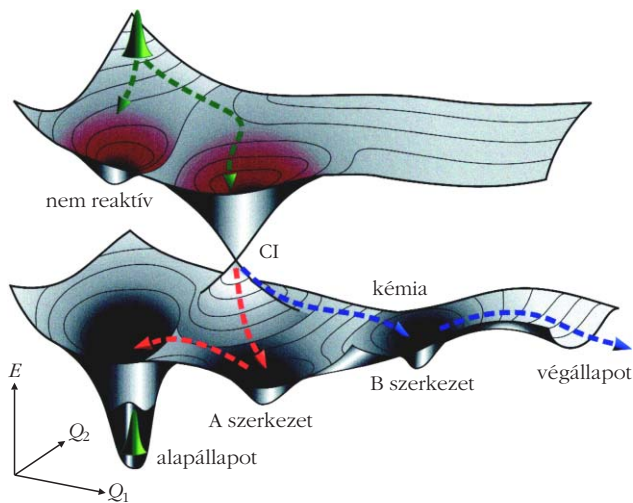
*Csébi András* 2010-ben szerzett fizikus diplomát, majd 2014-ben doktori fokozatot a Debreceni Egyetemen. A DE Elméleti Fizikai Tanszék adjunktusa és az ELI Elméleti és Számítógépes Molekulaszerkezet és Dinamika csoport tagja. Molekulák elektron szerkezeti elfajulásaival és azok környezetében lejátszódó magdinamika szimulációjával foglalkozik, a semleges és töltött molekulák lézerral indukált disszociációjának kontrollálási lehetőségeit kutatja. Rendszeresen publikál nemzetközi folyóiratokban.



*Halász Gábor* (1961) fizikus, a DE Információtechnológiai Tanszék egyetemi tanára. Jelenleg ultragyors molekuláris kapcsolók vizsgálatával, illetve molekuláris rendszerek csatolt elektron- és magdinamikájának együttes leírásával foglalkozik.



*Vibók Ágnes* (1962) fizikus, a DE Elméleti Fizikai Tanszék egyetemi tanára és az ELI Elméleti és Számítógépes Molekulaszerkezet és Dinamika csoport vezetője. Kutatási területe: atom- és molekulafizika. Ezen belül jelenleg nemadiabatikus, ultragyors kvantumdinamika-folyamatokat, illetve molekulák erős elektromos térrel való kölcsönhatását vizsgálja.

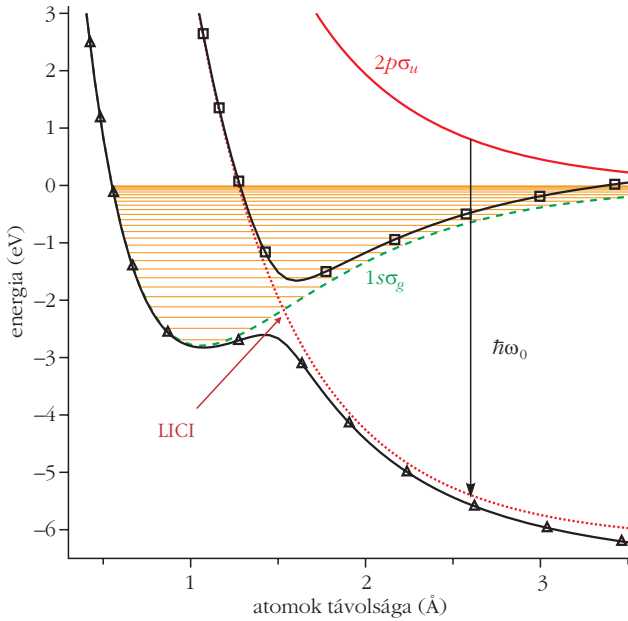


1. ábra. Molekuláris reakcióutakhoz tartozó alap- és gerjesztett állapotú potenciálisenergia-felületek sematikus szemléltetése. Az elektronállapotok közötti kónikus kereszteződés (CI) kulcsszerepet játszik az ultragyors átmenetekben [1].

nyezetében kettőskúp alakúak és számos érdekes tulajdonsággal rendelkeznek. Többek között fotokémiai tölcserként – amelyeken keresztül a molekulák sugárzásmentesen, akár 3-4 nagyságrenddel gyorsabban le tudnak gerjesztődni, mint a hagyományos sugárzásos lebomlás során – szolgálnak a gerjesztett rendszer számára. Kéttomos molekulák kivételével, három- vagy többatomos molekulákban szinte mindenütt jelen vannak és karakterisztikus elektronszerkezeti sajátásgként tekinthetők.

A közelmúlt elméleti kutatásainak eredményeként sikerült megmutatni, hogy kónikus kereszteződések lézerefény segítségével is létrehozhatók, akár még kéttomos molekulákban is [5.a]. Ilyenkor egy, a két elektronállapot közötti energiával megegyező energiájú rezonáns lézerpulzus a molekula átmeneti dipólusmomentumán keresztül a forgási és rezgési szabadsági fokokat csatolja, ami a kónikus kereszteződés kialakulásához vezet. A fényel indukált kónikus kereszteződések (light-induced conical intersection = LIC) az anyag-fény kölcsönhatás egy új vetületét jelentik, és jelentősen módosítják a molekulák dinamikai tulajdonságait az elektromos tér nélküli esethez képest. Két évvel ezelőtt összefoglaló írás jelent meg a *Fizikai Szemlében* [6], amely részletesen tárgyalja a LIC kialakulásának elméleti hátterét, valamint elhelyezi azt a lézer-anyag kölcsönhatás területén. Az utóbbi években – feltételezve a „fényel indukált kónikus kereszteződés-képet” számos elméleti és kísérleti eredmény született a kéttomos molekulák disszociatív dinamikájának leírására [3, 5, 7].

Lézerefény segítségével tehát lehetőség nyílik arra, hogy molekulákban a természetesen is jelenlévő elfajulásokhoz minden tekintetben hasonló, degenerált elektronállapotokat mesterségesen hozzunk létre. Erre legkézenfekvőbb és legegyszerűbb alanyként a kéttomos molekulák szolgálnak, amelyekben – külső elektromos tér hiányában – szimmetriaokokból kónikus kereszteződések nem fordulhatnak elő. Van



2. *ábra.* A  $D_2^+$  molekulaion potenciálisenergia-görbéi. A diabaticus alap- ( $1s\sigma_g$ ) és gerjesztett ( $2p\sigma_u$ ) állapotokat zöld szaggatott és piros folytonos vonalak jelölik. A lézertény hatását reprezentáló úgynevezett „dressed” (felöltöztetett) gerjesztett állapot ( $2p\sigma_u - \hbar\omega_0$ , piros pontozott vonal) és az alapállapot között megjelenő LICI-t nyíl mutatja ( $\theta = \pi/2$ ). A folytonos fekete vonalak háromszögekkel és négyzetekkel a lézer forgató hatására kialakuló adiabaticus energiafelületek  $\theta = 0$ -nál vett metszeteit jelölik az alap- és gerjesztett állapotokra vonatkozóan.

azonban egy lényeges különbség a természetes kónikus kereszteződések és a lézerrel indukált megfelelőik között. Nevezetesen, míg a természetes CI-k nem szabályozhatók, addig az elektromos térrel létrehozottak igen. Ezen utóbbiak energetikai pozícióját a lézerimpulzus frekvenciájával, míg a keresztező energiafelületek csatolásának erősségét annak intenzitásával szabályozhatjuk. A lézertér intenzitását és energiáját változtatva eltérő hatású kónikus kereszteződések hozhatók létre, mintegy új irányt nyitván a molekularis kvantumszabályozás területén.

Érdekes jelenség jön létre, amikor a lézerimpulzus frekvenciája (és ezzel együtt az azt felépítő fotonok energiája is) időben változik. Ekkor ugyanis az indukált kónikus kereszteződés pozíciója az impulzus időtartama alatt folyamatosan változik (a LICI vándorol). Az ilyen fázismodulált (vagy csörpölt) lézerpulzusokkal folyamatosan tudjuk változtatni a LICI helyzetét, és megfelelő feltételek teljesülése esetén elérhetjük, hogy a propagáló maghullámfüggvény lekövesse azt. Jelen munkában eltérő módon csörpölt impulzusok magdinamikára kifejtett hatását szeretnénk vizsgálni, illetve meghatározni azt a fázismodulációt, amely a disszociációs valószínűséget maximalizálja.

## Fázismodulációk

A  $D_2^+$  molekulaionnal végzett magdinamikai vizsgálatunk során két elektronállapot közelítést használtunk. A  $D_2^+$  ion alap- és első gerjesztett elektronállapotait (2.

*ábra*) vettük számításba, ugyanis ezek energetikailag jól elkülönülnek a többi állapottól. Kiindulásként a semleges  $D_2$  molekulát egy pumpaimpulzus segítségével hirtelen ionizáljuk. Ezt követően az alapállapotban visszamaradó  $D_2^+$  ion oszcillálni kezd, mert a semleges rendszer vibrációs alapállapota már nem lesz sajátállapota a  $D_2^+$  ion Hamilton-operátorának (3.a *ábra*). Ezután különböző késleltetési időkkel bekapcsolva a fázismodulált próba lézerpulzust, már tanulmányozhatóvá válik a rendszer fotodisszociációs dinamikája.

Alapvetően kétféle csörppel foglalkoztunk. Az első egy kísérletileg könnyen előállítható, de a pulzus kiszélesedését eredményező moduláció, amelyben a frekvencia időfüggése lineáris [8.a–b]:

$$\omega(t) = \omega_0 + \alpha(t - t_k). \quad (1)$$

Szimulációinkban figyelembe vettük a pulzus – kísérleti megvalósítás során bekövetkező – kiszélesedését, azaz hosszának megnövekedését és az intenzitásának csökkenését. A második pedig egy úgynevezett „önkényes” csörp [8.c], amelyben az  $\omega(t)$  frekvenciafüggvényt az oszcilláló magsűrűséghez adjusztáltuk (3.b *ábra*) olyan különböző módokon, hogy – a magsűrűség időfejlődését minél pontosabban követve – maximális disszociációs hozamot érhesünk el. Ezen impulzusokat a következő formában adhatjuk meg:

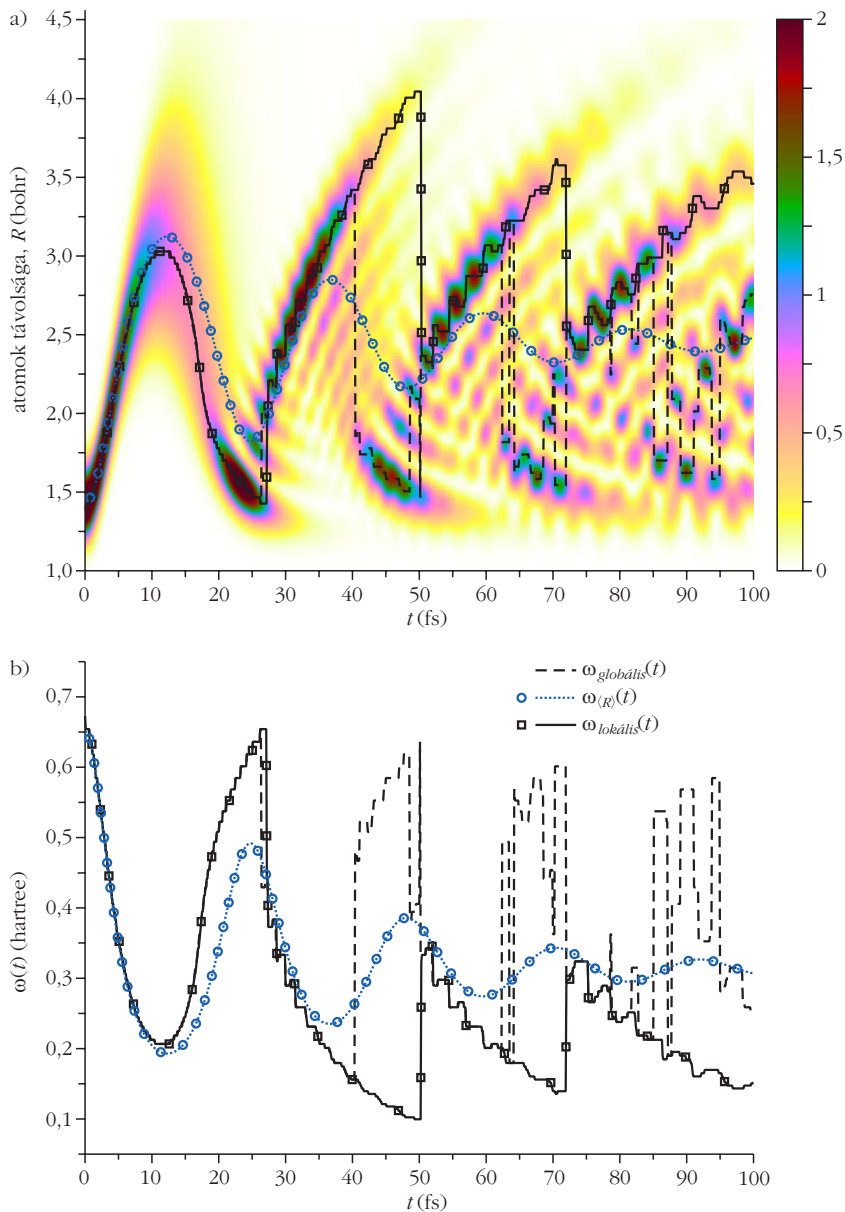
$$E_x(t) = \epsilon_0 f(t, t_k, T_p) \cos(\phi_x(t)), \quad (2)$$

ahol  $\epsilon_0$  az elektromos tér amplitúdója (arányos a maximális intenzitás négyzetgyökével:  $I_0 \sim \epsilon_0^2$ ),  $f(t, t_k, T_p)$  a pulzus Gauss-burkolója,  $t_k$  a késleltetési idő,  $T_p$  a pulzus szélessége (az az idő, amíg az lokális intenzitás nagyobb, mint legnagyobb értékének fele),  $\phi_x(t)$  pedig a fázis, amelyet a frekvenciafüggvény integráljaként kaphatunk meg:

$$\phi_x(t) = \int_0^t \omega_x(t') dt'. \quad (3)$$

Lineáris csörp esetén az  $\alpha$  paraméter szabályozza az  $\omega(t)$  viselkedését. Eszerint pozitívan csörpölt ( $\alpha > 0$  – növekvő  $\omega$ ), negatívan csörpölt ( $\alpha < 0$  – csökkenő  $\omega$ ) és transzformációkorlátozott ( $\alpha = 0$ ) lézerpulzusokról beszélhetünk. Az önkényes csörp esetén három különböző alakú  $\omega(t)$  függvényt határoztunk meg a LICI megcélzott pozíciója alapján. Ezek az  $\omega_{(R)}(t)$ , ami az átlagos magtávolságoknál számolt energiakülönbségekből, az  $\omega_{\text{globális}}(t)$ , ami a magsűrűség globális maximumainál számolt energiakülönbségekből és  $\omega_{\text{lokális}}(t)$ , ami pedig a magsűrűség viszonylag nagy magtávolságnál megtalálható, viszonylag nagy értékkel bíró lokális maximumainál számolt különbségekből kaphatók [8.c]:

$$\hbar\omega_x(t) = V_{\text{gerj}}(R_x(t)) - V_{\text{alap}}(R_x(t)).$$



3. *ábra.* a) A  $D_2^+$  molekulaion rezgése a semleges  $D_2$  rendszer ionizációját követően: a színkód a maghullámfüggvény abszolút értékének négyzetét jelöli. A pontozott kék vonal a körökkel az átlagos  $R$  magtávolságot, a szaggatott fekete vonal a magsűrűség globális maximumértékeihez tartozó  $R$  magtávolságot, míg a folytonos fekete vonal a négyzetekkel a magsűrűség „távoli” lokális maximumait követi. b) A potenciálisenergia-görbék közötti rezonáns energiakülönbség értékei a fenti módszerekkel meghatározott  $R(t)$  függvényekre vonatkozóan. Az így kapott  $\omega(t)$  frekvenciafüggvényeket használjuk a lézerezés modulálása (csörpölése) során.

## Fotodisszociáció

Molekuladinamikai szimulációs vizsgálatainkat az előbbiekben tárgyalt  $D_2^+$  ionon végeztük, amely mindössze egyetlen elektronnal és – térmentes esetben – egyetlen olyan nukleáris szabadsági fokkal rendelkezik, amely befolyásolja a Hamilton-operátorban szereplő potenciális energia értékét. Modellrendszerünk egyszerűsége lehetővé teszi, hogy nagy pontossággal tudjuk leírni és értelmezni az előbbiekben tárgyalt, fázismodulált impulzusokkal indukált disszociációs dinamikát.

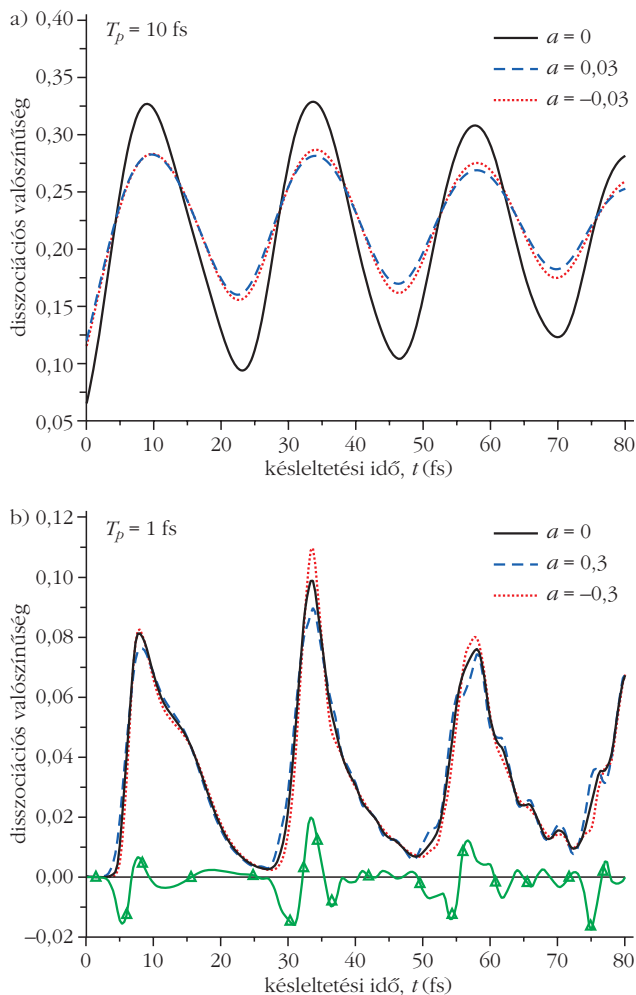
A maghullámfüggvény időfejlődését leíró dinamikai Schrödinger-egyenlet megoldására az MCTDH (multi configuration time-dependent Hartree) módszert használtuk, amely hatékony eljárás az ilyen jellegű problémák megoldására. A dinamika leírása során a kötött alapállapot ( $1s\sigma_g$ ) mellett a taszító jellegű első gerjesztett állapotot ( $2p\sigma_u$ ) vettük figyelembe (2. *ábra*, szaggatott zöld és folytonos piros vonalak). Ezen két állapotot különböző késleltetési időkkel csatolva a disszociációs valószínűségeket, valamint a fragmentumok kinetikus energiaspektrumának tanulmányozására szorítkoztunk, amely információk a dinamikai Schrödinger-egyenlet megoldásaként kapott maghullámfüggvényből kinyerhetők. Ismert, hogy a  $D_2^+$  egyetlen szabadsági foka miatt – a Neumann–Wigner-féle keresztezést tiltó szabály értelmében – külső tér hiányában kónikus kereszteződés nincs jelen a rendszerben. A lézerezés forgató hatásának köszönhetően azonban egy új dinamikai változó ( $\theta$ , a lézerpolarizáció iránya és a molekulatengely közötti szög) jelenik meg, amely már lehetővé teszi, ha nem is természetes, de úgynevezett fényel indukált kónikus kereszteződés kialakulását az  $(R, \theta)$  paramétersíkban. A LICI kialakulásához két feltétel egyidejű teljesülésére van szükség [6]:

$$\cos\theta = 0, \quad (\theta = \pi/2) \text{ és} \quad (4)$$

$$V_{alap}(R) = V_{gerj}(R) - \hbar\omega_0.$$

Nevezetesen kónikus kereszteződés a lézerezés polarizációjának iránya és a molekulatengely merőleges beállása mellett olyan magtávolságnál alakulhat ki, ahol a lézerezés fotonjainak energiája rezonáns az elektronállapotok közötti energiakülönbséggel (2. *ábra*). Ahhoz tehát, hogy az indukált kónikus kereszteződés hatását adekvát módon tudjuk figyelembe venni kétdimenziós (2D) dinamikai számítások szükségesek, amelyekben a rezgési szabadságok mellett egy újabb dinamikai változó, a  $\theta$  szög jelenik meg. Bármilyen típusú is a frekvenciamodulálás, az  $\omega(t)$  függvénynek megfelelően az indukált kónikus kereszteződés helyzete folyamatosan változik, miközben vándorol. Megfelelő csörpöléssel akár a magsűrűség időfejlődését is nyomon követhetjük.

Vizsgáljuk először a lineáris csörp hatását!  $T_p = 10$  fs és 1 fs félértékszélességű pozitívan, negatívan csörpölt és transzformációkorlátozott pulzusokkal kiváltott fotodisszociációs hozamokat mutat a 4. *ábra* ( $I_0 = 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>,

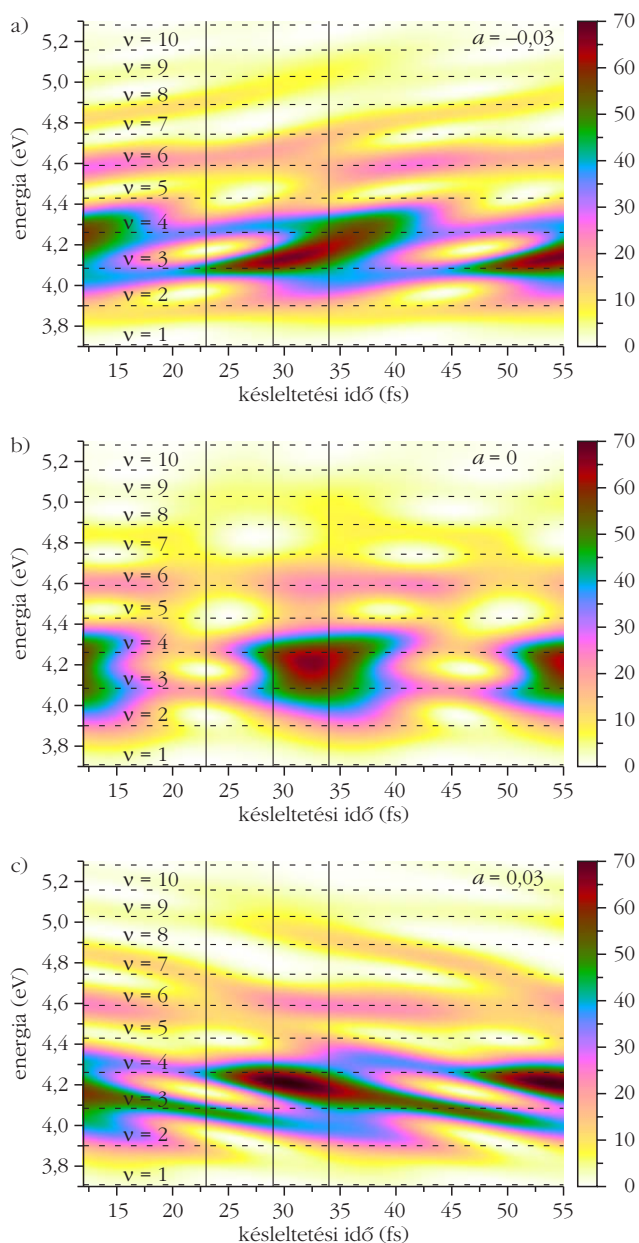


4. ábra. A  $D_2^+$  molekulaion disszociációs valószínűségei a késleltetési idő függvényében lineárisan csörpölt (a) és rövid (b) pulzusok esetén. A transzformációkorlátozott pulzusokhoz tartozó valószínűségeket folytonos fekete vonal jelöli, míg a pozitívan, illetve negatívan csörpölt impulzusokkal kapott eredményeket rendre kék szaggatott és piros pontozott vonalak mutatják. Rövid pulzusok esetén a negatív és pozitív csörpök disszociációs valószínűségeinek különbségét a zöld vonal a háromszögekkel jelzi.

$\lambda_0 = 200 \text{ nm} \rightarrow \hbar\omega_0 = 6,199 \text{ eV}$  az ionizáció utáni  $t_k = 0\text{--}80$  fs késleltetési időintervallumban. Ott vannak a görbék maximumai, ahol a magsűrűség nagy és kifelé mozog (3.a ábra), a minimumértékek pedig a befelé mozgó nagy sűrűségekkel korrelálnak. Legnagyobb eltérést a széles pulzus esetén kapjuk, ahol a csörpölt impulzusokkal kapott görbék összenyomódnak a transzformációkorlátozottéhoz képest, viszont a negatív és pozitív modulációk között számottevő eltérés nem tapasztalható. Ebből arra következtethetünk, hogy az összenyomódás a csörpölés során bekövetkező pulzuskiszélesedés eredménye. Jobban megfigyelve látható, hogy a negatív csörp nagyobb disszociációs értéket ad a görbék maximumainál, azaz amikor a hullámcsomag kifelé mozog. Ez leginkább rövid pulzusnál  $t_k = 33$  fs környékén szembetűnő. Mindez összhangban áll azzal, hogy a negatív csörpölés hatására a csökkenő lézereenergia miatt a LICI a nagyobb magtávolságok felé vándorol, s emiatt több időt tölt együtt a szintén kifelé mozgó hullámcsomaggal, nagyobb eséllyel biztosítva a disszociációnak.

A kinetikusenergia-spektrumokat tekintve (5. ábra) arra a fontos megállapításra jutunk, hogy transzformációkorlátozott esetben a disszociáció jelentős hányada a  $v = 3$  és  $4$  vibrációs állapotokból történik. Ez azzal van összefüggésben, hogy egyrészt az induló hullámcsomagunk ebből a két állapotból tartalmaz a legtöbbet, másrészt pedig a lézerpulzus központi energiája éppen ezen két állapot energiája között hozza létre a LICI-t. Míg a minimumok helyzete változatlan marad, és méginkább hangsúlyosabbá válik a csörpölt esetekben (például  $t_k = 23$  fs körül), addig a maximumok környezetében (például  $t_k = 33$  fs körül) a pozitív és negatív csörpök ellentétes irányú eltoló-

5. ábra. A disszociáló  $D_2^+$  rendszer fragmentumainak kinetikusenergia-eloszlása a disszociációt kiváltó lézerpulzus késleltetési idejének függvényében. Az időkésleltetés a semleges  $D_2$  molekula ionizációjának pillanatához van viszonyítva. Az egyes panelek a negatívan (a), a pozitívan (c) csörpölt és a transzformációkorlátozott (b) pulzusokhoz tartozó eloszlásokat mutatják.



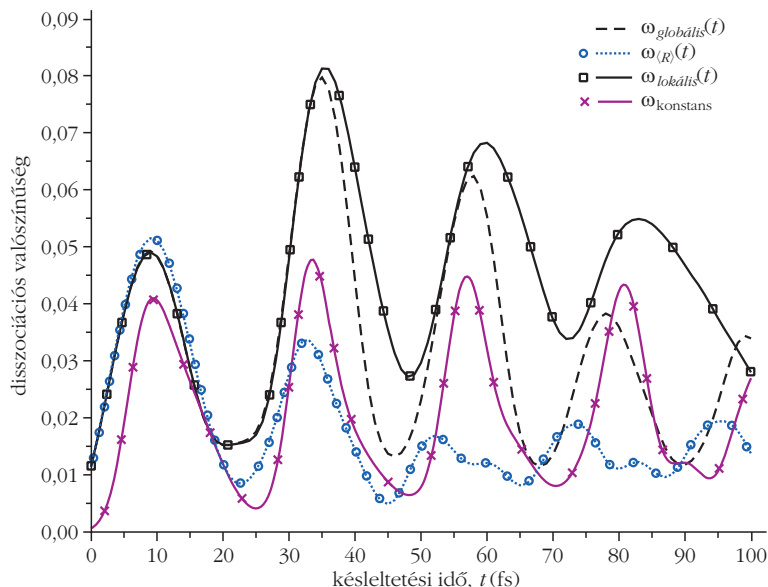
dást okoznak. Mindez szintén a LICI-vándorlás disszociációra gyakorolt hatásával magyarázható: negatív csörp esetén a kifelé mozgó LICI pozíciója energetikailag egyre magasabban lesz (2. ábra), emiatt a hullámcsomag magasabb vibrációs állapotokhoz tartozó komponenseinek disszociációja részesül előnyben, míg pozitív csörpnél éppen ellenkezően.

Térjünk át az úgynevezett önkényesen csörpölt impulzusok hatásának vizsgálatára. Ebben az esetben a pulzus fázisának modulálását közvetlenül az oszcilláló maghullámcsomag követése alapján tesszük meg. Három különböző frekvenciafüggvényt használtunk, amelyek rendre az átlagos magtávolságnál ( $\omega_{(R)}(t)$ ), a hullámcsomag globális ( $\omega_{\text{globális}}(t)$ ), illetve egyik lokális ( $\omega_{\text{lokális}}(t)$ ) maximumához tartozó magtávolságoknál számolt potenciálisenergia-görbék különbségeiből adódtak (3. ábra). Az eredményeket szemléltető 6. ábrán jól látható, hogy a konstans frekvenciájú impulzusokhoz képest az  $\omega_{(R)}$  a disszociációs görbékben sokkal kisebb csúcsokat eredményez a késleltetési idő függvényében. Ennek oka az, hogy a szétterülő hullámcsomag tipikusan kicsi értéket vesz fel az  $\langle R \rangle$  helyen (lásd a 3.a ábrán). Ezzel szemben az  $\omega_{\text{globális}}(t)$  jelentősen nagyobb valószínűségeket ad, amit már csak a nagy magtávolságoknál fellelhető lokális maximumokat követő csörpölés tud felülmúlni ( $t_k > 35$  fs). Mindez azt jelzi, hogy a disszociáció vagy populációtranszfer mértékének maximalizálása során tekintettel kell lennünk arra is, hogy nem tisztán csak a maghullámfüggvény sűrűségének nagy értéke játszik fontos szerepet, hanem az is, hogy ez a nagy sűrűségérték nagy magtávolságnál jelenjen meg.

## Kitekintés

A bemutatott eredmények egyértelműen alátámasztják, hogy kémiai dinamikai folyamatok elektromágneses térrel történő kvantumszabályozása során az alkalmazott lézerpulzus energiáján, intenzitásán és szélességén túlmenően kulcsfontosságú szerepet játszik a késleltetési idő, valamint a választott impulzuscsörpölési módszer is. Az időkésleltetés alkalmas megválasztásával egyaránt minimalizálható vagy maximalizálható a disszociáció vagy fragmentáció valószínűsége. A keletkező fragmentumok kinetikusenergia-spektrumában mérhető eltolódások okozhatók a csörpparaméterek alkalmas megválasztásával. Ez utóbbi jelenséget a közelmúltban már kísérletileg is kimutatták. A fragmentációs ráta maximalizálása szempontjából pedig a hullámcsomag lokális maximumainak követése bizonyult a legcélravezetőbbnek.

A fentiekben körvonalazott fényel indukált kónikus kereszteszűdésekkel történő molekuladinamika-szabályozást az eddigiekben csak kétatomos rendsze-



6. ábra. A  $D_2^+$  molekulaion disszociációs valószínűségei a késleltetési idő függvényében, önkényesen csörpölt impulzusok esetén. A szaggatott fekete vonal, a pontozott kék vonal körökkel, valamint a folytonos fekete vonal négyzetekkel ugyanazt jelöli, mint a 3. ábrán. A lila vonal keresztekkel a transzformációkorlátozott ( $\omega = 0,235$  hartree) pulzusok eredményeit mutatja.

kre vizsgáltuk. Úgy gondoljuk azonban, hogy többatomos molekulák fotodinamikai folyamataiban az eddigieknél is fontosabb szerepet játszhatnak, tekintettel ezek összetettségére, illetve a gyakran előforduló, már eredendően meglévő természetes kónikus kereszteszűdésekre. Ilyen esetekben várható, hogy a természetes és indukált kónikus kereszteszűdés összejátéka új jelenségek sokaságához vezet a dinamikában.

## Irodalom

- a) Dongping Zhong, Eric W.-G. Diau, Thorsten M. Bernhardt, Steven De Feyter, John D. Roberts, Ahmed H. Zewail: Femtosecond Dynamics of Valence-Bond Isomers of Azines: Transition States and Conical Intersections. *Chem. Phys. Lett.* 298 (1998) 129; b) Ahmed Zewail: *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers*. Nobel Lecture (1999).
- P. Declava, N. Quadri, A. Perveaux, D. Lauvergnat, F. Gatti, B. Lasorne, G. J. Halász, Á. Vibók, *Sci. Rep.* 6:36613, DOI: 10.1038/srep36613, (2016).
- M. E. Corrales, J. González-Vázquez, G. Balardi, I. R. Solá, R. de Nalda, L. Bañares, *Nature Chem.* 6 (2014) 785.
- I. R. Solá, J. González-Vázquez, R. de Nalda, L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 13183.
- a) N. Moiseyev, M. Sindelka, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* 41 (2008) 221001; b) G. J. Halász, Á. Vibók, M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* 44 (2011) 175102; c) G. J. Halász, M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, Á. Vibók, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 2636; d) G. J. Halász, Á. Vibók, M. Sindelka, L. S. Cederbaum, N. Moiseyev, *Chem. Phys.* 399 (2012) 146; e) G. J. Halász, Á. Vibók, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* 88 (2013) 043413; f) G. J. Halász, Á. Vibók, L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 348.
- Vibók Á., Halász G.: Fényel indukált elfajulások molekuláris rendszerekben. *Fizikai Szemle* 65/5 (2015) 146.
- A. Natan, M. R. Ware, P. H. Bucksbaum: Observation of quantum interferences via light induced conical intersections in diatomic molecules. e-print arXiv:1511.05626v1 (2015).
- a) A. Csehi, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, Á. Vibók, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 014305; b) A. Csehi, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, Á. Vibók, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 074309; c) A. Csehi, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, Á. Vibók, *Faraday Discuss.* 194 (2016) 479; d) A. Csehi, G. J. Halász, Á. Vibók, *Chem. Phys.* 487 (2017) 97.