

Démoni kónikus kereszteződések

A molekuladinamikai folyamatok kvantummechanikai leírására a fizika és a kémia egyik leggyakrabban használt közelítési módszere az 1927-ben kidolgozott Born-Oppenheimer (BO) [1], vagy más néven adiabatikus közelítés, amely az elektronok és a jóval nehezebb atommagok mozgásának szétválasztásán alapul. Ebben a közelítésben a teljes dinamikai leírás két részből áll: az elektronok mozgására felírt Schrödinger-egyenlet sajátérték problémájának rögzített atommagoknál történő számításából, valamint az így meghatározott elektron-energiaszintek (potenciális energia felületek, PES) felhasználásával a magok dinamikai Schrödinger-egyenletének megoldásából. Bár a BO közelítés gyakran elegendő pontosságú a molekuláris sajátságok és folyamatok kívánt szintű megértéséhez, a jelenségek egy lényeges csoportja mégsem írható le egyetlen elektronikus energia felület figyelembevételével. Az adiabatikus közelítésben elhanyagolt ún. nemadiabatikus csatolás egyre jelentősebbé válik, amint két (vagy több) elektronállapot energiája megközelíti egymást. Ha pedig ezen elektronállapotok azonos energiával rendelkeznek, azaz degeneráltak a konfigurációs tér valamely részében, akkor ezek a csatolások szingulárisak. Ilyen esetekben olyan nemadiabatikus jelenségek lépnek fel az érintett elektronállapotok között, melyek nem írhatóak le megfelelő módon a BO közelítésben. Nagyon sok olyan biológiai, fizikai, kémiai folyamat játszódik le a természetben, pl. fotokémiai, fotobiológiai folyamatok, fotoszintézis, többatomos molekulák izomerizációs folyamatai (pl. maga a látás), de idetartozik a molekuláris elektronika, molekuláris kapcsolók működése is, stb., amikor egy molekuláris rendszerben degenerált állapotok (ún. „kónikus kereszteződések”) jelennek meg [2].

Mik is azok a kónikus kereszteződések?

Az elektron-energiaszintek között kialakuló kónikus kereszteződések kulcsfontosságú szerepet játszanak a nemadiabatikus molekuláris folyamatokban. Ilyenkor a mag- és az elektronmozgás csatolódik, amelynek következményeként az energiacserelődés az elektronok és magok között igen jelentőssé válhat. Kónikus kereszteződések különböző elektronállapotok között már háromatomos molekuláknál is megjelenhetnek. Előfordulásuk azonban lényegében elkerülhetetlen, és jelen-

legi ismereteink szerint szinte mindenütt jelen vannak többatomos molekuláris rendszerekben. A kónikus kereszteződések közelében a különböző elektronállapotok között fellépő nemadiabatikus csatolási tagok értékei nagyon nagyok, és szingularitásuk van a kónikus kereszteződések helyén. Ennek a következménye, hogy a nemadiabatikus molekuladinamikai folyamatokban a kónikus kereszteződésekön keresztül játszódhatnak le a nagyon gyors átmenetek, hiszen ezeken a helyeken kerül egymáshoz a lehető „legközelebb” a két potenciálfelület. Más szavakkal, a „gyorsan lejátszódó” dinamikai folyamatok mindig kónikus kereszteződésekön keresztül mennek végbe.

Ismert, hogy kétatomos molekulákban, hacsak a szimmetria lehetővé nem teszi, kónikus kereszteződés soha nem alakul ki. Ez az ún. „noncrossing rule”, amelynek matematikai bizonyítását Neuman János és Wigner Jenő adta meg 1929-ben [3]. Az alábbiakban összefoglaljuk a bizonyítást. Induljunk ki egy kétatomos molekula elektron Hamilton-operátorából, amely diabatikus reprezentációban az alábbi alakú:

$$\hat{H}_{el} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12}^* & H_{22} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Az S unitér mátrix segítségével a H^{el} mátrix diagonális alakba transzformálható, amelyből megkaphatók az adiabatikus energiafelületek:

$$V_{\pm} = S^\dagger H^{el} S = \sum \pm \sqrt{\Delta^2 + H_{12}^2} \quad (2)$$

ahol

$$\Sigma = \frac{1}{2} (H_{11} + H_{22}) \text{ és } \Delta = \frac{1}{2} (H_{22} - H_{11}).$$

Fejtsük Taylor-sorba a \hat{H} diabatikus potenciális energiát egy R_0 pont körül. Ez a pont lehet a molekula egyensúlyi geometriája, vagy a degenerancia helye is. Ekkor azt kapjuk, hogy

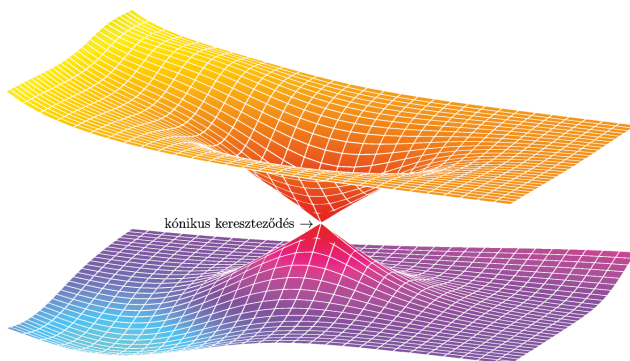
$$\hat{H}_{el}(R) = \hat{H}_{el}^{(0)} + \hat{H}_{el}^{(1)}(R) + \hat{H}_{el}^{(2)}(R) + \dots \quad (3)$$

A $\hat{H}_{el}^{(0)}$ nulladrendű mátrix diagonális és értéke megegyezően választható az R_0 pontban lévő adiabatikus potenciális energia értékével:

$$\hat{H}_{el}^{(0)} = \hat{V}(R_0). \quad (4)$$

Amennyiben a konfigurációs térnek csak egy számunkra releváns, de kis méretű részére terjesztjük ki a vizsgálatainkat, akkor a \hat{H}_{el} operátort a sorfejtése első két tagjával közelíthetjük, vagyis lineáris közelítéssel élünk. Az elsőrendű mátrixelem az alábbi alakban adható meg az adiabatikus elektron hullámfüggvények segítségével:

$$\hat{H}_{el}^{(1)} = \left[\langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{H}_{el}}{\partial R} | \Phi_2 \rangle \right] R, \quad (5)$$

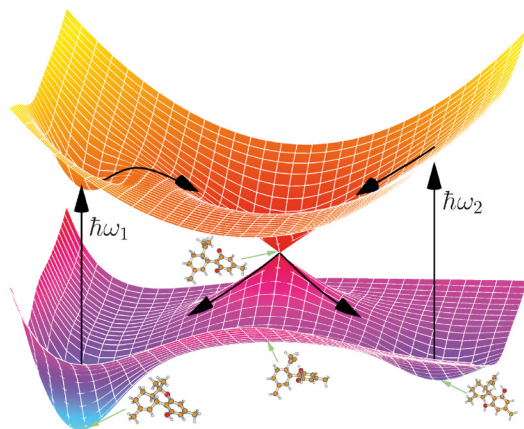


1. ábra. Kónikus kereszteződés az alap és gerjesztett elektronállapotok között

itt R az R_0 -hoz viszonyított elmozdulást jelenti. Az elmozdulások együtthatóit a $\hat{H}_{el}^{(1)}$ mátrix átlós elemeinél adiabatikus erőknél — $\kappa^{(n)} \equiv \langle \Phi_n | \frac{\partial \hat{H}_{el}}{\partial R} | \Phi_n \rangle$ —, míg a nemdiagonális elemeknél nemadiabatikus csatolásoknak szokták nevezni. Mivel $\hat{H}_{el}^{(1)}$ lineáris függvénye R -nek, szokás az elemeket az alábbi módon felírni: $H_{11}^{(1)} = \kappa^{(1)} R$, $H_{22}^{(1)} = \kappa^{(2)} R$ és $H_{12}^{(1)} = \lambda \cdot R$, ahol λ a lineáris csatolási együttható ($\lambda \equiv \langle \Phi_1 | \frac{\partial \hat{H}_{el}}{\partial R} | \Phi_2 \rangle$). A modell rendszer adiabatikus potenciáljában a diszkriminánsban szereplő Δ mennyiség pedig kifejezhető a $\delta \equiv \frac{1}{2} (\kappa^{(2)} - \kappa^{(1)})$ ún. „gradiens különbség” vektorral:

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{2} (H_{22}^{(0)} + H_{11}^{(1)} - H_{11}^{(0)} - H_{11}^{(1)}) = \\ &= \frac{1}{2} (H_{22}^{(0)} - H_{11}^{(0)}) + \delta \cdot R. \end{aligned}$$

Ezután definiálható egy kétdimenziós, ún. „elágazási tér” (“branching space”), amelynek \vec{e}_1 és \vec{e}_2 bázisvektorai párhuzamosak a gradiens különbség és lineáris csatolási vektorokkal. Térjünk vissza most a $V_{\pm} = \sum \pm \sqrt{\Delta^2 + H_{12}^2}$ kifejezéshez, és tekintsük R_0 -t a degenerancia helyének ($H_{22}^{(0)} = H_{11}^{(0)}$). Ekkor teljesülnie kell, hogy $V_+ = V_-$, azaz



2. ábra. Sematikus kétdimenziós metszet a THC (tetrahidrokannabinol) molekula alap és első gerjesztett állapotának potenciális energia felületéről. A molekula szerkezetét megadtuk az elektronikus alapállapot globális és az egyik lokális minimumának a helyén, valamint az ezen két minimumhelyet egymástól elválasztó átmeneti állapotnak megfelelő esetben, és az egyik kónikus kereszteződésnél. A molekula fotostabilitásában fontos szerepet tölt be a kónikus kereszteződés könnyű elérésének lehetősége az első gerjesztett állapot potenciális energia felületén az alapállapottól fényrel történő gerjesztést követően

$$\Delta = \delta \cdot R = 0, \quad H_{12}^{(1)} = \lambda \cdot R = 0. \quad (6)$$

A két kifejezésnek egyidejűleg kell nullával egyenlőnek lennie, amelynek általános esetben történő teljesüléséhez az elágazási tér két különböző koordinátájára (szabadsági fokra) van szükség. Kéttatomos molekulák esetén csak egy szabadsági fok áll rendelkezésre. Ezért ebben az esetben egy kivételtől eltekintve, egyidejűleg nem tud teljesülni a két feltétel. Ezt a kivételt a két elektron állapot különböző szimmetriája jelenti, amikor is $\lambda = 0$. Ekkor a két elektronállapot tud ugyan kereszteződni, de a csatlóadás erőssége nulla.

Három és többatomos molekulák esetén azonban mindig rendelkezésre áll annyi szabadsági fok, hogy a két feltétel egyidejűleg teljesülni tudjon [4, 2]. Ebben a kétdimenziós altérben mindössze egyetlen koordináta pár (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 translációs és a 3 rotációs szabadsági fok leválasztása után visszamaradó N-6 szabadsági fok a rendszer geometriáját egyértelműen leírja. A kónikus kereszteződések szempontjából leggyakrabban vizsgált 3 atomos rendszerekben ez azt jelenti, hogy a geometria megadásához használt 3 (=3·3-6) dimenziós konfigurációs térben a kónikus elfajulá-

sok helyei vonalakat (az angol terminológiában „seam”-eket) alkotnak. Amennyiben pedig rögzítjük valamelyik általános koordinátát, akkor a vizsgált „síkok” egy-egy pontot fognak ezekből a vonalakból tartalmazni. Többatomos rendszerekben pedig mindez azt jelenti, hogy a kónikus kereszteződések keresése során a konfigurációs térnek egy minimálisan kétdimenziós alterét kell vizsgálnunk.

A nagyon gyors (femtosekundumos, 10^{-15} s) molekuladynamikai folyamatok szinte mindig kónikus kereszteződések keresztül zajlanak le, amelyek fotokémiai tölcserként szolgálnak a gerjesztett rendszer számára, amelyeken keresztül a molekulák sugárzásmentesen, akár 3-4 nagyságrenddel gyorsabban le tudnak gerjesztődni, mint a hagyományos sugárzásos lebomlás során. A következőkben a kónikus kereszteződések két tipikus megnyilvánulási formájával, a molekulák fotostabil viselkedésével és a molekuláris kapcsolókkal kicsit részletesebben foglalkozunk.

Molekulák fotostabil viselkedése

Szerves molekulák tartós ultraibolya (UV) sugárzás hatása alatt általában nem viselkednek stabilisan. Az UV fotonok hatására a molekulák kovalens kötése felhasadnak, különböző kémiai dinamikai folyamatok játszódhatnak le, amelyek végül a rendszer fragmentációjához vezetnek. Mindezt figyelembe véve, szinte a csodával határos, hogy az állandó napfény hatása mellett az élet mégis teljessé válhat. Bár tudjuk, hogy a sztratoszférikus ózonréteg (ózonpajzs) kiszűri a napfény legveszélyesebb UV összetevőit, ez nem volt mindig így. Az élő szervezetek kialakulása már sokkal hamarabb elkezdődött. Az UV-védelemhez az élő szervezetnek egy nagyon erős kiválasztódási folyamaton kellett keresztül mennie, amely azt sugallja, hogy az élet felépítése kezdetén, majd pedig a biológiai evolúció során nagy valószínűséggel a fotostabilitás volt a döntő kiválasztási kritérium, amely meghatározta az alapvető biológiai építőköveink alakját és szerkezetét. Ilyenek például a négy nukleinsav bázis (adenin, citozin, guanin és timin), amelyek a DNS molekulát alkotják, amely kódolja a szervezet összes genetikai információját. Ilyen a fehérjék rendkívül sokrétű világa, amely mindössze 20féle aminosavból épül fel. És ide tartoznak a szénhidrátok (pld. a cukrok) is, amelyek a DNS váz hátsó részének alkotórészei.

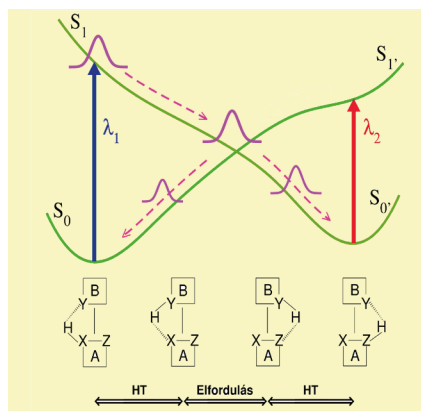
Az utóbbi években figyelemre méltó előrelépés történt a biológiai építőkövek spektroszkópiái és fotoindukált kémiai

dinamikájának a vizsgálatában. Különös tekintettel a DNS-bázisok, DNS bázispárok, aminosavak és peptidok szerkezetének feltárására. Speciális lézeres párologtatási technikákkal még a törékeny biomolekulák is, például DNS-bázispárok vagy hajtogatott (gubancos) fehérjék is gázfázisba vihetők, majd pedig ún. szupersonikus fúvókák segítségével alacsony hőmérsékletre hűthetők. Ezután a különböző spektroszkópiás technikáknak köszönhetően részletes betekintést kaphatunk a biomolekulák többszörös molekuláris szerkezetébe és a szerkezet specifikus fotokémiájába. Ezek a kutatások egyre inkább bizonyítékot szolgáltatnak arra vonatkozóan, hogy az élet alapvető építőkövei az ultraibolya fotonok felvételét követően rendkívül hatékony gerjesztett állapotú deaktiválási mechanizmusokkal rendelkeznek. Úgy tűnik, hogy a potenciálisan veszélyes fotokémiai reakciókat az ultragyors (femtosekundumos) nem sugárzásos legerjesztődési folyamatok hatékonyan leállítják, s a rendszer visszakerül a különösen nagyfokú fotostabilitást biztosító elektronikus alapállapotba [5]. Számítógépes szimulációkkal sikerült kimutatni, hogy a kónikus kereszteződések létrejövő ultragyors, nem Born-Oppenheimeri dinamika alapvető fontosságú szerepet játszik a gerjesztett elektronikus állapotok nagy hatásfokú sugárzásmentes legerjesztődésében az élet alapvető építőelemeiben, valamint hidrogénkötéses szupramolekuláris szerkezetekben, például DNS-ben és fehérjékben.

Molekuláris kapcsolók

Tipikus nemadiabatikus jelenség, amikor egy molekula két jól meghatározott stabil (és elszeparált) izomer állapota között kónikus kereszteződésen keresztül valamilyen külső hatás (elektromosság, mágnesség, hő stb.) segítségével szabályozott módon ide-oda kapcsolható [6]. Ezen elven működnek a molekuláris kapcsolók, amelyeknek a bistabilitás mellett még egy másik fontos tulajdonságuk, hogy többszöri kapcsolás (például lézer sugárzás) hatására sem fragmentálódnak.

Egy kapcsolási mechanizmust szemléltet a **3. ábra**. A baloldali izomert egy λ_1 hullámhosszú lézerral megvilágítva a rendszer alapállapottól gerjesztett állapotba kerül, majd pedig a gerjesztett állapot energiafelületén az ott jelen lévő gradiens viszonyoknak megfelelően elindul a mag vándorlása, mindeközben a molekula szerkezete folyamatosan változik és végül a jobboldali izomer alapállapotba kerül. Ezt követően hasonló módon egy fordított irányú kapcsolást is létrehozhatunk, ha a jobboldali izomert egy λ_2 hullámhosszú fényrel sugározunk be ($\lambda_1 \neq \lambda_2$). Észrevehetjük, hogy a kapcsoló molekulák alap- és első gerjesztett elektronállapotainak



3. ábra. Molekuláris kapcsoló sematikus működése

energiaprofiljai szoros összefüggésbe hozhatók a kapcsolási mechanizmussal. Fontos követelmény, hogy az alap- és gerjesztett elektronállapotok keresztezzék egymást és a gerjesztett állapot energiájának minimuma legyen a keresztezés pontjában. A kereszteződés nagyon fontos szerepet játszik, hiszen a sugárzásmentes legerjesztődés és ezáltal a nagyon gyors kapcsolás emiatt válik lehetővé. Konkrét elektronszerkezeti vizsgálatok segítségével felderíthetők azok a - rendszer stabil állapotai között lejátszódó - mikroszkópikus folyamatok, amik az elektronállapotok közötti kereszteződéshez vezetnek. Ilyen folyamatok lehetnek például a fotonindukált reverzibilis gyűrű nyitás-záródás, cisz-transz izomerizáció, fotonindukált protontranszfer, speciálisan a gerjesztett állapoton végbemenő intramolekuláris hidrogéntranszfer. Ez utóbbi folyamat kombinálódhat a molekula egy részének az elfordulásával, miközben egy intramolekuláris hidrogénkötés felbomlik, és egy másik kialakul.

A molekuláris kapcsolóknak számos alkalmazási területe van. Kis méretűknél fogva fontos szerepet játszanak a miniaturizálásban, lehetővé téve ezzel nagy sűrűségű adattárolást molekuláris szinten. Ilyenek a legegyszerűbb molekuláris eszközök, melyekkel az elektromos vezetőképességet is kapcsolhatjuk pl. nanocsövek között. Alkalmazhatók az orvostudományban is, mivel a sejtekben történő gyógyszer felszívódása szabályozható a segítségükkel. Használatosak az élő sejtek képzésében és az élő szervezet transzportfolyamatainak szabályozásában is. Molekuláris eszközök tervezéséért és szintéziséért J. P. Sauvage, J. F. Stoddart és B. L. Feringa [7] 2016-ban kémiai Nobel-díjat kaptak.

Elektrondinamika a kónikus kereszteződéseknél

Egy másik érdekes aspektusa a kónikus kereszteződéseknél, hogy közvetlen környezetükben izgalmassá válik az elektrondinamika

tanulmányozása. Régi vágya ugyanis a kutatóknak, hogy sikerüljön megoldani a molekulák szelektív kötésfelhasításának a problémáját. Erre már a múlt század vége felé történtek kísérletek, de áttörő eredmény nem született. Konkrétan, femtoszekundumos lézerpulzusok segítségével elvégzett pumpa-próba kísérletek során az atommagok dinamikájának szabályozásával próbálták megvalósítani a kötésfelhasítást. Az intramolekuláris vibrációs legerjesztődés gyors és domináló hatása miatt azonban a kívánt kötés felhasítására céltartóan bevitt energia – még mielőtt a kötést felszakította volna – gyorsan és hatékonyan szétszóródott a rendszer rezgési módusain.

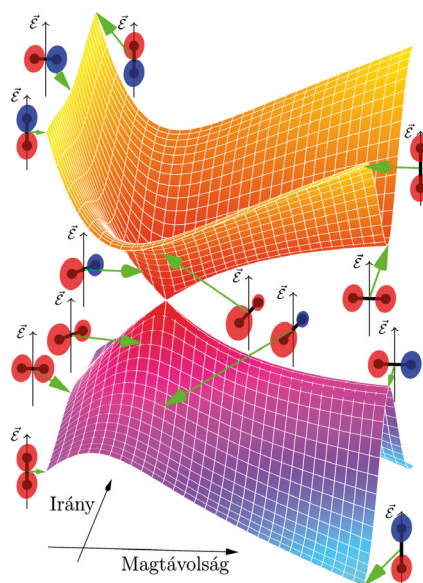
Napjainkban az attoszekundumos lézerpulzusok megjelenésével a probléma ismét előtérbe került, de most az atommagok helyett az elektronokat célozták meg. Az elektronok mozgása általában 3-4 nagyságrenddel gyorsabb a magokénál, és a napjainkra kifejlesztett attoszekundumos lézerpulzusok segítségével megfigyelhetők és szabályozhatók már megvalósítható.

Ismert, hogy kónikus kereszteződés közvetlen közelében, amikor a Born-Oppenheimer közelítés már érvényét veszíti, a kialakuló dinamikát még mindig a magok mozgása vezérli, amelyre nincs hatással az elektronállapotok közötti kialakuló koherencia. Ezért a kónikus kereszteződések környezetét inkább célszerű olyan tartománynak tekintenünk, ahol az elektrondinamika lelassul a magmozgás femtoszekundumos tartományához, mintsem olyan, ahol a magdinamika felgyorsul az elektronok attoszekundumos időskálájához [8]. Vagyis kónikus kereszteződések környezetében az elektrondinamika lelassul, lehetővé téve ezzel az elektronok mozgásának egyszerűbb megfigyelését. Már az első attoszekundumos impulzusok megjelenése előtt érvek hangoztak el mellett, hogy több elektronállapot koherens szuperpozíciójának előállításával elkerülhetővé válik az intramolekuláris rezgési energia gyors szétszóródása, amely ténylegesen lehetővé teheti a kémiai dinamika szabályozását. Napjainkban javában folynak ilyen típusú attoszekundumos pumpa-próba kísérletek, amelyekben a résztvevő elektronenergia felületeket a kónikus kereszteződések körüli tartományokra koncentrálnak. Ennek a tudományterületnek hazai relevanciája is van, mert hasonló kísérletek elvégzését tervezik a hamarosan üzembe lépő Szegedi Szuperlézer Központban is.

Fénnyel indukált kónikus kereszteződések

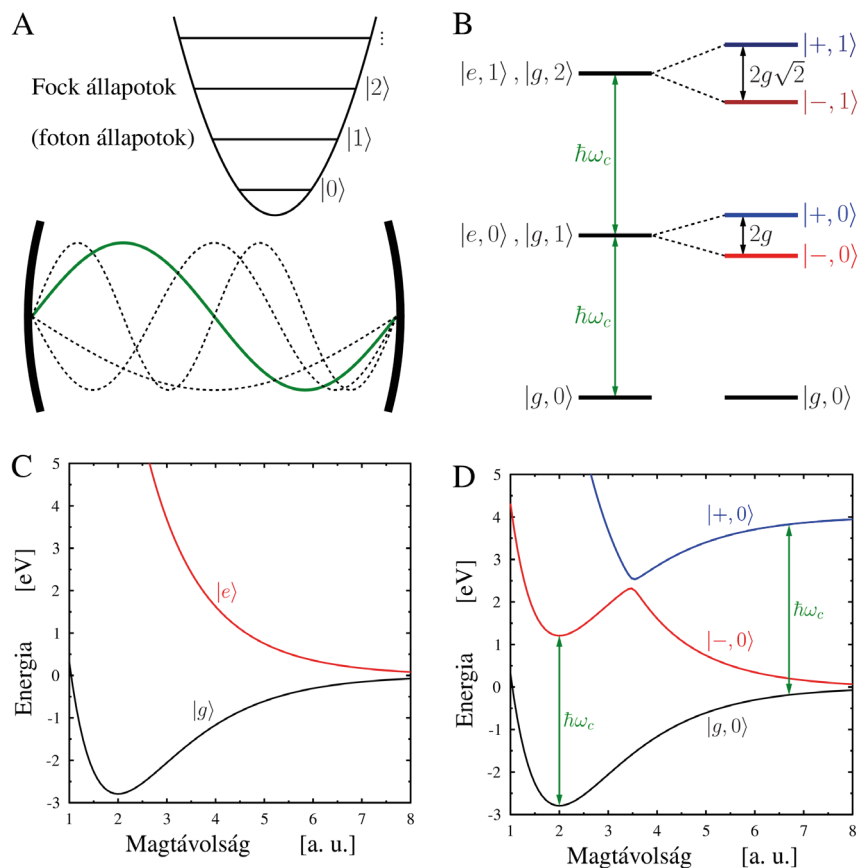
Kónikus kereszteződés lézér fény segítségével is kelthető. Akár álló, akár pedig haladó lézérhullámok segítségével létrehozhatunk rezonáns csatolást két elektronállapot között [9].

Az első esetben a lézér fény 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 számottevő fény-anyag kölcsönhatás kialakulásához vezet, amelynek hatására jelentősen megváltoznak a molekulák tér nélküli dinamikai tulajdonságai. A mesterségesen létrehozott nemadiabatikus hatás már kétatomos moleku-



4. ábra. A H₂ + molekula adiabatikus potenciális energia felületei lézér fény jelenlétében (Floquet-közelítés). Az egyik koordináta megegyezik a kétatomos rendszerekben "szokásos" magok közötti távolsággal. A másik szabadsági fokot a molekula forgása szolgáltatja. Ennek megfelelően a kétdimenziós elágazási tér második koordinátáját a molekula tengelynek a lézér tér polarizációs irányával bezárt szöge adja. Sematikusan feltüntetünk néhány felületponthoz tartozó elektron hullámfüggvényt is. Amikor az egyik atommag körüli elektron kék színnel van jelölve, az elektron-hullámfüggvény előjele ellentétes a két atommag közelében

lák esetén is jelentős, ahol szimmetria okokból "természetes kónikus kereszteződések" nem fordulhatnak elő. Lézér fény segítségével lehetőség nyílik jelentős mértékű, változtatható nagyságú nemadiabatikus hatás mesterséges bevitelére, s ezzel mintegy új irányt szabván a molekuláris kvantum kontroll területén. A mesterségesen létrehozott erős nemadiabatikus hatás szabályozható módon csatolja a molekulák



5. ábra. (A) Rezonátorban kialakuló állóhullám módusok és a kialakuló kvantált Fock állapotok illusztrációja. (B) Kombinált anyag-tér vagy ún. felöltötetett atomi polariton állapotok $|\pm, n\rangle$. (C) Kétatomos molekula alap és gerjesztett térmentes elektronállapotai. (D) Csatolás egy rezonátor módus vákuum állapotához (zöld nyíl), amely molekuláris felöltötetett állapotok kialakulásához vezet $|\pm\rangle$

különböző elektronállapotait, amely hatására a nemadiabatikus csatolás szingulárisává válik a kónikus kereszteződések helyén. Van azonban egy lényeges különbség a természetes kónikus kereszteződések és a lézer fényvel indukált megfelelőik között. Míg a természetes kónikus kereszteződések nem szabályozhatóak, addig a fényvel 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 kereszteződések alakíthatunk ki. Ilyen módon szabályozni lehet a molekuláris rendszerbe mesterségesen bevitt nemadiabatikus hatások erősségét és az általuk módosítani kívánt dinamikai folyamatokat.

Megjegyezzük, hogy - a fényvel indukált kónikus kereszteződések dinamikáját módosító hatását illetően - az eddig kapott, főleg elméleti eredmények [10] nagyon hasonlóak ahhoz, ami a szabad többatomos molekulák dinamikai viselkedésénél tapasztalható, ahol a természetes kónikus kereszteződések fejtik ki erős nemadiabatikus hatásukat [2] a magok és az elektronok mozgásának erős csatolódása következtében. Fontos eredmény, hogy

a LIC1 megjelenését kísérő kvantuminterferencia jelenséget már kísérletileg is sikerült kimutatni kétatomos molekulákban [11]. A jelenségnek érdekes topológiai vonatkozásai is vannak [12], amellyel most nem foglalkozunk.

Kónikus kereszteződés üregrezonátorban

Két elektronállapot közötti rezonáns csatolás üregrezonátorban is létrehozható. A jól ismert "két elektronállapotú atom kölcsönhatása a sugárzási tér egy rezonáns módusával" modellt kiegészítve a magok rezgési szabadsági fokával (vagy fokokaival, több atomos molekulák esetében) erős nemadiabatikus hatás hozható létre az elektronikus, rezgési és foton módusok csatolásán keresztül [13]. Amennyiben többatomos molekuláról van szó - a két vagy több rezgési szabadsági fok jelenléte miatt - a feltételek kónikus kereszteződés kialakulásához adottak [14], míg kétatomos esetben egy második dinamikai koordinátára is szükség van, ami lehet a forgás is.

Ahhoz, hogy rezonáns csatolás kialakulhasson, még fotonra sincs feltétlenül szükség. Ezt létrehozhatja a vákuum is. Az ilyen módon létrehozott nemadiabatikus hatás élettartama kizárólag az üregrezonátor hatásfokától függ (disszipáció stb.), mert a folyamathoz nincs szükség véges idejű lézerpulzusra. Egy másik lényeges különbség az előző pontban tárgyaltakhoz képest, hogy a rezonátor csatolási állandójának növelésével (ami ekvivalens az intenzitás növelésével a klasszikus fény által indukált kereszteződések esetén) úgy növelhető a nemadiabatikus hatás erőssége, hogy közben a molekula nem ionizálódik [15]. Ez utóbbi haszna, akkor látszik majd igazán, ha sikerül kidolgozni a megfelelő kísérleti protokollokat. Erre mostanában egyre több próbálkozás történik. Előnye lehet még ennek a leírásnak, hogy lehetővé teszi mind az egyetlen (g), mind pedig a (g/\sqrt{N}) kollektív csatolási állandótól függő nemadiabatikus molekuláris tulajdonságok vizsgálatát. \blacklozenge

Az ELI-ALPS projekt (GINOP-2.3.6-15-2015-00001) az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalom

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. s. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).
- [2] W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel, *Adv. Ser. in Phys. Chem. Conical Intersections*, **15** (2004).
- [3] J. von Neumann, E. P. Wigner, *Z. Physik*, **30**, 467 (1929).
- [4] E. Teller, *J. Phys. Chem.* **41**, 109 (1937).
- [5] W. Domcke, A. L. Sobolewski, *Nature Chem.* **5**, 257 (2013).
- [6] A. L. Sobolewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 1243 (2008); A. Csehi, G. J. Halász, Á. Vibók, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18048 (2013).
- [7] *Molecular Switches*, ed. B. L. Feringa, Wiley-VCH, 2001.
- [8] F. Lépine, M. Y. Ivanov, M. J. J. Vrakking, *Nat. Photonics* **8**, 195 (2014).
- [9] M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 45603 (2011).
- [10] G. J. Halász, M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, Á. Vibók, *J. Phys. Chem. A* **116**, 2636 (2012); G. J. Halász, Á. Vibók, L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 348 (2015). A. Csehi, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, Á. Vibók, *Faraday Discuss.*, **194**, 479 (2016).
- [11] A. Natan, M. R. Ware, V. S. Prabhudesai, U. Lev, B. D. Bruner, O. Heber and P. H. Bucksbaum, *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 143004 (2016).
- [12] M. V. Berry, *Proc. R. Soc. London A* **392**, 45 (1984).
- [13] M. Kowalewski, K. Bennett and S. Mukamel, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 2050 (2016).
- [14] J. Flick, M. Ruggenthaler, H. Appel and A. Rubio *PNAS*, **10.1073/pnas.1615509114**. (2017)(2017).
- [15] A. Csehi, G. J. Halász, L. S. Cederbaum and Á. Vibók, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 1624 (2017).