

A NÁTRIUM-JODID MOLEKULA FOTOGERJESZTÉSÉNEK SZABÁLYOZÁSA TERAHERTZES PULZUSOKKAL

Biró László¹, Csehi András¹

¹Debreceni Egyetem, Elméleti Fizikai Tanszék, 4026 Debrecen Bem tér 18, Magyarország

DOI: <https://doi.org/10.14232/kvantumelektronika.9.4>

1. Bevezetés

Intenzív elektromágneses térbe helyezett molekuláris rendszerek belső magdinamikai folyamatainak szabályozása az utóbbi években a tudományos érdeklődés középpontjába került [1-4]. A különböző kontroll sémák közül kiemelt jelentőséggel bír a dinamikus Stark-effektuson alapuló vizsgálati módszer. Ennek lényege, hogy a molekulák potenciális energia felületeinek (PEF) alakja erős lézertérrel módosítható a Stark-eltolódás révén és ezáltal az atommagok mozgása szabályozhatóvá válik. A lézerpulsus paramétereinek megfelelő megválasztásával elérhető a potenciális energia felületek kívánt irányú torzítása ezáltal pedig a magok pályájának alakítása. Így módon az alkalmazott pulzus időlefolrásának, központi frekvenciájának, intenzitásának, vagy éppen az időkésleltetésének finomhangolásával kontrollálhatóvá válik molekulák fotodisszociációja [2], fotogerjesztése [3], ultragyors időskálán ($f_s=10^{-15}$ s) lezajló nemadiabatikus dinamikája [1,2,4]. A femtoszekundumos lézerek megjelenésével széles körben elterjedtek a magok mozgásának leképezésére illetve kontrollálására irányuló elméleti és kísérleti munkák. Lévén, hogy a magok mozgása tipikusan a femto- és pikoszekundumos (10^{-15} s – 10^{-12} s) időskálán történik, a terahertzes (THz= 10^{12} Hz) tartományba eső lézerpulsusok kiválóan alkalmas eszköznek mutatkoznak molekuláris folyamatok Stark-szabályozására.

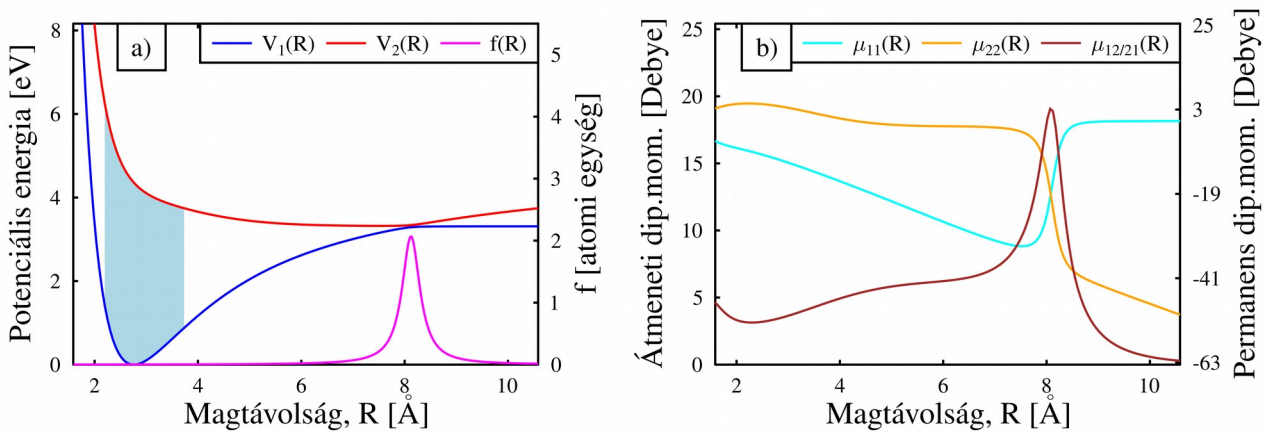
Jelen munkában néhány ciklusú terahertzes pulzusok (0.5 THz - 15 THz) alkalmazásával alapállapotú molekulák fotogerjesztésének szabályozási lehetőségeit vizsgáljuk számítógépes szimulációs módszerek segítségével. Meg fogjuk mutatni, hogy a lézer központi frekvenciájának alkalmas megválasztásával a molekulák vibrációs, rotációs, vagy rovibrációs gerjesztése révén a dinamikai viselkedés jelentősen befolyásolható és ezáltal az alkalmazott UV pumpa pulzussal történő fotogerjesztés hatékonysága szabályozható. Numerikus vizsgálati eredményeinket – melyet az időtől függő Schrödinger-egyenlet pontos megoldásával kapunk – a széles körben tanulmányozott nátrium-jodid (NaI) molekula [5,6] példáján mutatjuk be. A NaI molekula rovibrációs hullámfüggvényének analízisén keresztül szemléltetni fogjuk, hogy az alapállapotú rendszer fotogerjesztése széles pumpa energia tartományban módosíthatóvá válik megfelelően megválasztott, a pumpálást megelőző terahertzes kontroll pulzusok alkalmazásával.

2. Eredmények

Numerikus vizsgálatunk eredményeit a NaI példáján szemléltetjük kétállapot közelítésben. A lézermolekula kölcsönhatás leírásához az $i\hbar d\psi/dt=H(t)\psi$ időtől függő Schrödinger-egyenletet oldjuk meg a széles körben alkalmazott és nagy pontosságú ún. MCTDH (multi configurational time-dependent Hartree) módszer segítségével [7]. $H(t)$ a lézerrel kölcsönható forgó-rezgő molekula teljes Hamilton-operátora, $\psi(R, \theta, t)$ pedig a megoldás hullámfüggvény mely a rendszerre vonatkozó információt tartalmazza. A terahertzes kontroll és UV pumpa pulzusokkal kölcsönható forgó-rezgő molekula teljes időtől függő Hamilton-operátora dipólközelítésben a következő alakban adható meg az alap- és első gerjesztett elektronállapotok terében [6]:

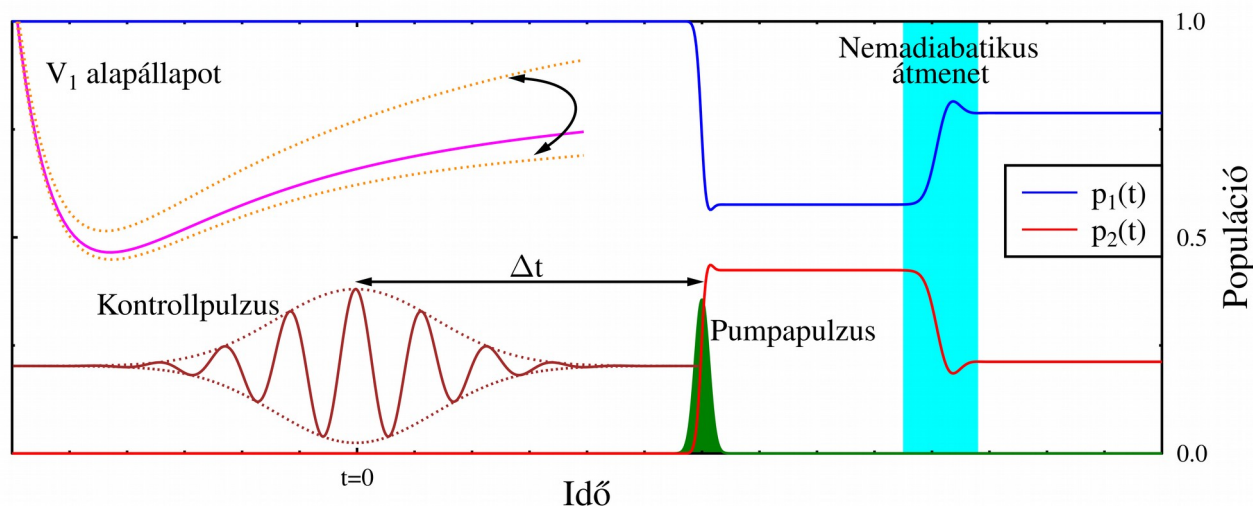
$$H(t) = \left[\frac{-1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J^2}{2MR^2} \right] \cdot \mathbf{1} + \begin{bmatrix} V_1 & K \\ -K & V_2 \end{bmatrix} - E(t) \cdot \cos\theta \cdot \begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{bmatrix} \quad (1)$$

ahol M a redukált tömeg, R a magtávolság, θ a molekulatengely és a lézerpolarizációk iránya közötti szög, J^2 az impulzusmomentum-négyzet operátor, $\mathbf{1}$ szimbolizálja a 2×2 -es egységmátrixot, továbbá a V_i potenciálok és a μ_{ij} dipólmomentumok ($i, j=1, 2$) alakja az 1. ábrán látható. Az (1)-ben megjelenő $K = \frac{1}{2M} [2f \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial}{\partial R} f]$ nemadiabatikus csatolási operátor az elektronállapotok csatolódását írja le. Az ebben szereplő $f = \langle 1 | \partial_R | 2 \rangle$ nemadiabatikus csatolási tag az 1. ábra a) panelén látható. Az (1)-ben szereplő utolsó, fény-anyag kölcsönhatási tagban a lineárisan poláros $E(t)$ elektromos tér a terahertzes kontroll pulzus és az UV pumpa pulzus összegeként áll elő, $E(t) = E_{THZ} \cdot e^{-t^2/2\tau_{THZ}^2} \cdot \cos(\omega_{THZ}t) + E_{UV} \cdot e^{-(t-\Delta t)^2/2\tau_{UV}^2} \cdot \cos(\omega_{UV}(t-\Delta t))$, melyek között Δt az időkéscsúszás és a polarizációs irányuk megegyezik. Az itt alkalmazott pulzusok félértékszélessége ($fwhm = 2\tau\sqrt{\ln 2}$) tipikusan az $fwhm_{THZ} \sim 100 - 700$ fs és $fwhm_{UV} = 10$ fs tartományba esik. A kontroll pulzus intenzitása $I_{THZ} = 10^{12} W/cm^2$, míg a pumpa pulzusé $I_{UV} = 3 \times 10^{11} W/cm^2$ a dolgozat egészében. Fontos megjegyezni, hogy a rendszer kezdő állapota minden esetben a V_1 potenciál vibrációs és rotációs alapállapota: $v=0, J=0$.



1. ábra (a) A nátrium-jodid molekula alap- és első gerjesztett elektronállapotú potenciális energia görbéi. Az ion- és kovalens állapotok $R \sim 8$ Å magtávolságnál csatolódnak, amit az energia görbék közelsége valamint az f nemadiabatikus csatolási tag éles maximuma is tükröz (lila görbe). (b) Az elektronállapotok permanens- és átmeneti dipólmomentum görbéi. A dipólmomentumok iránya megegyezik a molekulatengely irányával.

A dolgozatban vizsgált dinamikai folyamat sematikusan a 2. ábrán látható. A pumpa pulzust megelőző néhány ciklusú THz-es pulzus rovibrációs gerjeszti az alapállapotú molekulát miközben a $V_1(R)$ potenciál görbe dinamikusan oszcillál a Stark-effektus következtében a lézerdipól kölcsönhatási tag időlefolyása szerint: $V_1(R, t) = V_1(R) - \mu_{11}(R) E_{THZ} \cdot e^{-t^2/2\tau_{THZ}^2} \cdot \cos(\omega_{THZ}t)$ (lásd a 2. ábra bal oldalán). Ezt követően Δt időkéscsúszással bekapcsoljuk az optikai tartományba eső rövid pumpa pulzust, melynek központi frekvenciáját úgy változtatjuk, hogy az rezonánsan csatolja a V_1 és V_2 potenciállal jellemzett alap- és első gerjesztett elektronállapotokat (kék terület az 1. ábrán) a Franck-Condon (FC) tartományban. A fotogerjesztés hatására – a kontroll pulzus paramétereitől függően – a gerjesztett állapot különböző mértékben populálódik (p_2). Ezt követően a gerjesztett molekula magtávolsága növekedni kezd (V_2 gradienseinek megfelelően) majd kb. 200 fs elteltével eléri a nemadiabatikus csatolási tartományt ($R \sim 8$ Å) ahol sugárzásmentesen legerjesztődik a rendszer, visszajut az alapállapotba és ott disszociál (kék terület a 2. ábrán). Így módon közvetetten nem csak a fotogerjesztés, hanem az azt követő disszociáció is szabályozható.

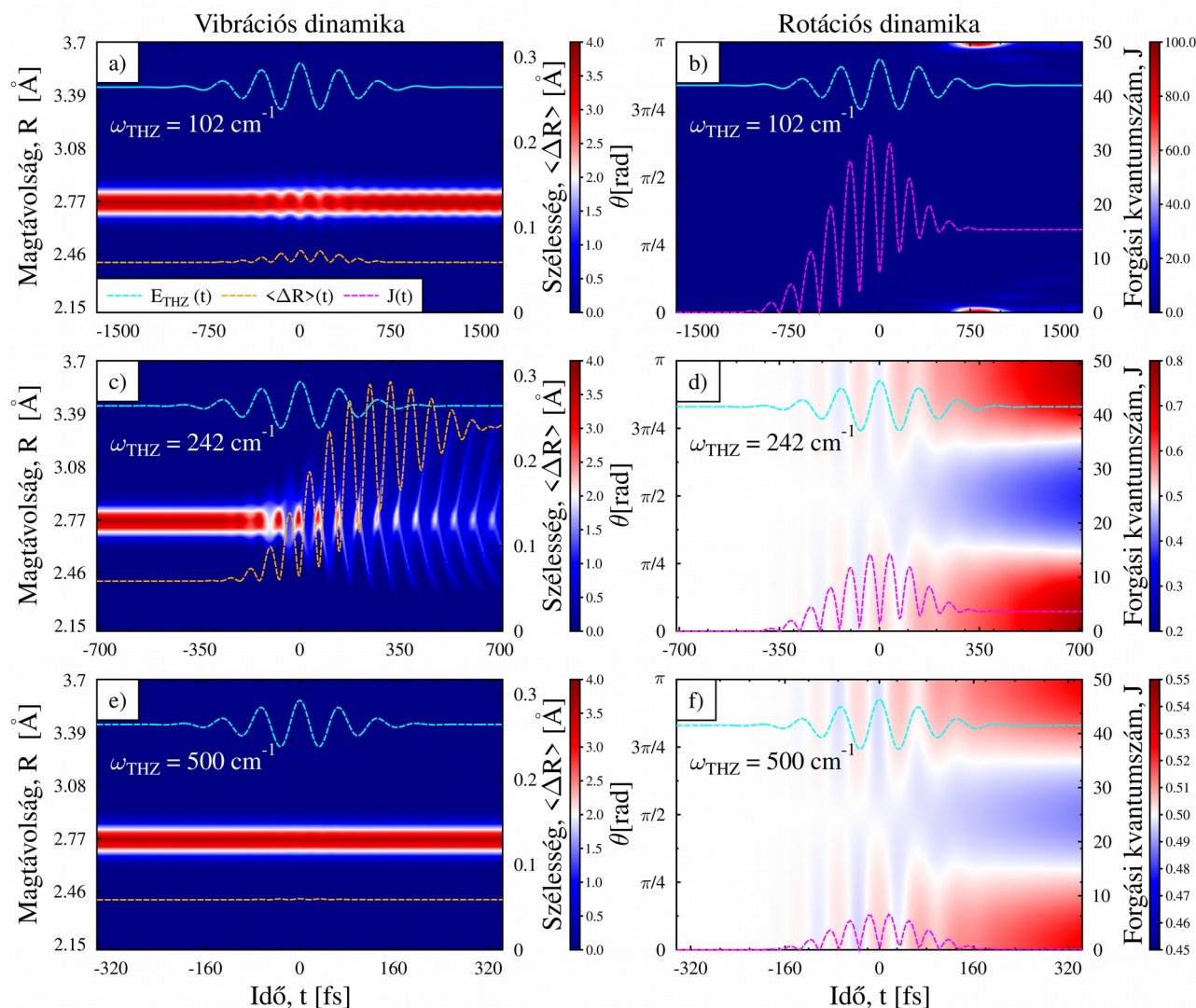


2.ábra A dolgozatban alkalmazott lézer kontroll séma. Az alapállapotú NaI molekulát THz tartományba eső néhány ciklusú pulzussal megvilágítjuk, ami az alapállapotú potenciál Stark-eltolódása révén a molekula vibrációs gerjesztését eredményezi. Az időkéscsökkentéssel bekapcsolt UV pumpa pulzus az alkalmazott kontroll paramétereitől függően más és más állapotban találja a rendszert, ezáltal pedig eltérő mértékben populálja a gerjesztett állapotot. A gerjesztett molekula kb. 200 fs elteltével eléri a nemadiabatikus csatolási tartományt ahol legerjesztődve visszajut az alapállapotba és ott disszociál Na és I atomokra.

A NaI molekula $\psi_1(R, \theta, t)$ alapállapotú hullámfüggvényének időfejlődését jelentős mértékben befolyásolja az alkalmazott kontroll pulzus központi frekvenciája. A frekvenciát változtatva a 0.5 THz – 15 THz tartományban ($17 \text{ cm}^{-1} - 500 \text{ cm}^{-1}$) azt tapasztaljuk, hogy kisebb energiákon a molekulának a lézerpolarizáció irányába történő rendeződése zajlik, míg az energia növelésével egyre inkább a vibrációs gerjesztés válik dominánssá (részletekért lásd a [8]-as hivatkozást). Pumpa nélkül, csupán a kontroll pulzust bekapcsolva és változtatva annak $\hbar \omega_{\text{THZ}}$ energiáját azt találjuk, hogy az alapállapotú molekula magtávolságának várható értéke ($\langle R \rangle$) valamint a maghullámcsomag szélességének várható értéke ($\langle \Delta R \rangle$) éles maximumot mutat a $\hbar \omega_{\text{THZ}} = 121 \text{ cm}^{-1}$ és a $\hbar \omega_{\text{THZ}} = 242 \text{ cm}^{-1}$ értékeknél [8]. Ezen energia értékek megfelelnek az alapállapotú NaI molekula $\nu=0$ és $\nu=1$ vibrációs állapotai közötti két- és egyfotonos átmeneteknek.

Most vizsgáljuk meg konkrétan a $\psi_1(R, \theta, t)$ alapállapotú maghullámfüggvény időfejlődését néhány karakterisztikus kontroll energia esetén. A kapott eredményeket a 3.ábra mutatja a $\hbar \omega_{\text{THZ}} = 102 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar \omega_{\text{THZ}} = 242 \text{ cm}^{-1}$ és $\hbar \omega_{\text{THZ}} = 500 \text{ cm}^{-1}$ kontroll energiákra. A baloldali panelek a vibrációs, míg a jobboldali panelek a rotációs dinamikát szemléltetik. A kontúrok színekódja a panelek jobb szélén azt mutatja, hogy milyen nagy a vibrációs illetve rotációs hullámfüggvényből számolt megtalálási valószínűség sűrűség értéke az R illetve θ koordináták mentén az idő függvényében. Mindegyik panelen feltüntettük a terahertzes kontroll pulzus alakját (kék görbe). A vibrációs esetben a maghullámfüggvény szélességének várható értékét narancs vonal jelöli (jobboldali y tengely), míg a rotációs esetben a forgási kvantumszám legvalószínűbb értékének időfejlődését lila görbe mutatja (jobboldali y tengely). A 3.ábra(a) tanúsága szerint 102 cm^{-1} energián csekély mértékű vibrációs gerjesztés történik: a maghullámfüggvény pozíciója és szélessége kis mértékben megváltozik a pulzus ideje alatt, azonban a pulzus után ezen mennyiségek visszaállnak eredeti értékükre. Ezzel szemben jelentős rotációs dinamika zajlik ezen az energián (3.ábra(b)): a kezdetben izotróp

eloszlású rendszer ($J=0$) a pulzus hatására erősen anizotróppá válik, a lineáris molekula rendeződik a kontroll pulzus polarizációjának irányába (lásd az éles piros csúcsokat $\theta=0$ és $\theta=\pi$ körül). A forgási gerjesztettséget jól tükrözi a J kvantumszám legvalószínűbb értékének növekedése (lila görbe), valamint annak pulzus utáni megmaradó értéke ($J=16$).



3.ábra A NaI molekula vibrációs (baloldali panelek) és rotációs (jobboldali panelek) hullámcsomag dinamikája a V_1 alapállapotú potenciálon. Az alkalmazott kontroll pulzus központi frekvenciájának megfelelő megválasztásával a magdinamika különböző tartományait tanulmányozhatjuk. Alacsony energiákon a molekula irányítását ($\hbar \omega_{\text{THZ}}=102 \text{ cm}^{-1}$), míg közepes energiákon annak vibrációs gerjesztését indukálhatjuk ($\hbar \omega_{\text{THZ}}=242 \text{ cm}^{-1}$). Az energia további növelésével a vibrációs és rotációs gerjesztés egyaránt elhanyagolható ($\hbar \omega_{\text{THZ}}=500 \text{ cm}^{-1}$). A molekula kezdeti állapota minden esetben a vibrációs és rotációs alapállapot ($v=0, J=0$).

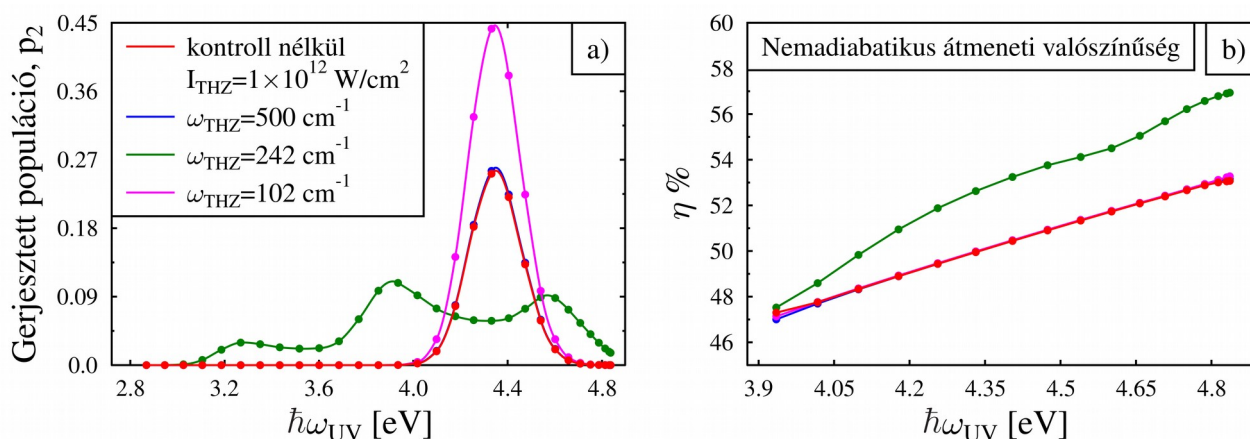
$\hbar \omega_{\text{THZ}}=242 \text{ cm}^{-1}$ energián – mely megfelel a molekula $v=0 \rightarrow v=1$ vibrációs átmenetének – a kontroll pulzus jelentős rezgési gerjesztést indukál (3.ábra(c)). Amint a pulzus eléri a maximumát, a vibrációs hullámcsomag szélessége periodikusan oszcillálni kezd az $R_0=2.77 \text{ \AA}$ egyensúlyi magtávolság körül. A hullámcsomag szélességének várható értéke ($\langle \Delta R \rangle$) a pulzus leszálló ágában mintegy háromszorosára növekszik a kiinduló értéknek (narancs görbe a 3.ábra(c)-n). Mindeközben nem elhanyagolható a rendszer forgása (3.ábra(d)): a kezdeti izotróp eloszlás megszűnik és most is

$\theta=0$ és $\theta=\pi$ köré rendeződnek a molekulák, de korántsem olyan nagy mértékben mint kisebb energián; továbbá a pulzus utáni J érték is jelentősen kisebb ($J=3$) mint korábban.

Tovább növelve a kontroll pulzus energiáját ($\hbar \omega_{\text{THZ}}=500 \text{ cm}^{-1}$) sem vibrációs, sem jelentékeny rotációs gerjesztés nem történik (3.ábra(e)-(f)): az $\langle R \rangle$ és a $\langle \Delta R \rangle$ értéke nem változik a pulzus ideje alatt, továbbá az izotróp eloszlás jó közelítéssel megmarad és $J=0$ értéket kapunk a pulzus után. Ilyen nagy energiák - nagy frekvencia, kis periódusidő - esetén a potenciál dinamikus Stark-eltolódása olyan gyorsan történik, hogy a molekula ezt már nem tudja követni és így a kontroll pulzus gerjesztő hatása nem érvényesül.

3. Összegzés és konklúziók

A 3.ábrán bemutatott rotációs-vibrációs hullámcsomag időfejlődésének analízise alapján láthattuk, hogy mely kontroll energiák eredményeznek elsősorban forgási, melyek pedig főként rezgési gerjesztést a NaI molekula esetében. Ezek alapján azt várjuk, hogy a különböző energia tartományokban a molekula fotogerjesztésének hatékonysága meg fog változni lévén, hogy a hullámcsomag eloszlása is megváltozott az $\{R, \theta\}$ térben a kontroll pulzus hatására.



4.ábra (a) Alapállapotú NaI molekula gerjesztési profilja kontroll pulzus nélkül (piros görbe) és különböző központi frekvenciájú kontroll pulzusok esetén: $\hbar \omega_{\text{THZ}}=242 \text{ cm}^{-1}$ esetén az alapállapotú hullámcsomag szétterül, ezáltal széles energia tartományban gerjeszthetővé válik a rendszer, míg $\hbar \omega_{\text{THZ}}=102 \text{ cm}^{-1}$ esetén a molekulának a lézerpolarizáció irányába állása révén jelentősen megnövelhető a pumpálás hatékonysága. (b) A pumpálást követő nemadiabatikus legerjesztődés valószínűsége. Növekvő pumpa energiával illetve vibrációs gerjesztettség esetén (zöld görbe) megnövekszik a nemadiabatikus átmenet hatékonysága.

Ennek ellenőrzése érdekében számoljuk ki a molekula gerjesztési profilját a kontroll pulzus alkalmazása után, azaz pásztázzunk az UV pumpa pulzus energiájával a $V_1 \leftrightarrow V_2$ rezonancia környezetében (kék terület az 1.ábrán) és számoljuk ki a gerjesztett állapot p_2 betöltöttségét a pumpálás után. A kapott eredmények a 4.ábra a) panelén láthatók különböző kontroll energiák esetén. A kontroll nélküli esetet a piros görbe mutatja, ami alapján látható, hogy az alap- és első gerjesztett elektronállapotok között a legvalószínűbb átmenetet $\hbar \omega_{UV}=4.35 \text{ eV}$ pumpa energia esetén kapjuk. 102 cm^{-1} -es kontroll energián a gerjesztés valószínűsége jelentős mértékben megnövekszik (lila görbe), azonban a gerjesztési profil alakja változatlan marad (továbbra is 4.35

eV pumpa energián maximális a gerjesztés hatékonysága). Ennek oka, hogy a tér irányába történő rendeződés révén a molekula által a pumpálás során érzékelt effektív térerősség nagy mértékben megnövekedett.

Ezzel ellentétben 242 cm⁻¹-es kontroll energián a gerjesztési profil alakja számottevően megváltozik és a gerjesztés hatékonysága széles pumpa energia tartományban szabályozhatóvá válik (zöld görbe). Mindez azzal magyarázható, hogy a V₁ Stark-eltolódása révén a maghullámfüggvény kiszélesedik, ezáltal pedig kis és nagy magtávolságoknál egyaránt gerjeszthetővé válik a molekula. A zöld görbe alakja így módon közvetetten tükrözi az alapállapotú hullámcsomag alakját a pumpálás pillanatában. Tovább növelve a kontroll pulzus energiáját (500 cm⁻¹) nem történik jelentős változás a kiinduló hullámcsomagban, így a gerjesztési profil sem módosul jelentős mértékben (kék görbe). Végezetül megjegyezzük, hogy a fotogerjesztést követően kb. 200 fs elteltével a molekula nemadiabatikus legerjesztődés révén visszakerül alapállapotba és ott disszociál Na és I atomokra. A legerjesztődés valószínűsége annál nagyobb, minél több energiát vittünk a rendszerbe, azaz a pumpa energia növelésével növekszik (4.ábra(b)) továbbá vibrációs gerjesztettség esetén is számottevően megemelkedik.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EFOP-3.6.2-16-2017-00005 azonosítójú, EU társfinanszírozású projekt támogatta.

Irodalom

- [1] B.J. Sussman, D. Townsend, M.Y. Ivanov, A. Stolow, *Science* **314**, 278 (2006)
<https://doi.org/10.1126/science.1132289>
- [2] A. Tóth, A. Csehi, G.J. Halász, Á. Vibók, *Phys. Rev. Res.* **2**, 013338 (2020)
<https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.013338>
- [3] B. Mignolet, B. F. E. Curchod, F. Remacle, T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 742 (2019)
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03814>
- [4] S. Scheit, Y. Arasaki, K. Takatsuka, *J. Phys. Chem. A* **116**, 2644 (2012)
<https://doi.org/10.1021/jp2071919>
- [5] T.S. Rose, M.J. Rosker, A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **91**, 7415 (1989)
<https://doi.org/10.1063/1.457266>
- [6] A. Csehi, G.J. Halász, L.S. Cederbaum, Á. Vibók, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1624 (2017)
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00413>
- [7] H.-D. Meyer, U. Manthe, L.S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990)
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)87014-I](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)87014-I)
- [8] Biró L., MSc Diplomamunka, Debreceni Egyetem (2020)