

Molekulák erős külső terekben

Szidarovszky Tamás*

ELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, 1117 Pázmány Péter sétány 1/A.

1. Előszó

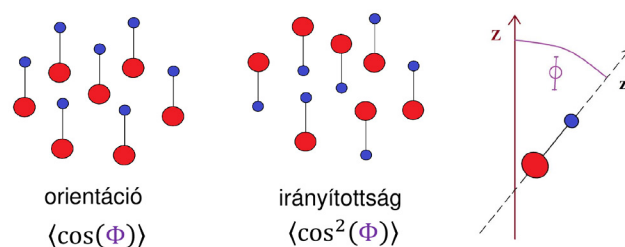
Ez a rövid íromány a “Molekulák erős külső terekben” című MTA doktori értekezésemben részletesen bemutatott témakörök érintőleges tárgyalását tartalmazza. Céлом egy minél átfogóbb képet adni a molekuláris folyamatok iránt érdeklődő általános közönség számára az erős elektromágneses terekkel kölcsönható molekulák kapcsán fellépő rengeteg érdekes és jelenleg is aktívan kutatott jelenségről. Terjedelmi okok miatt a hivatkozási lista igencsak hiányos, az érdeklődő olvasó doktori értekezésem irodalomjegyzékében talál további forrásokat. Tematikájában a cikk két részre oszlik: molekulák közepes- és nagyintenzitású lézerterekben, illetve molekulák kölcsönhatása mikroszkópikus üregrezonátorok kvantált sugárzási terével, avagy polaritonkémia.

2. Molekulák lézerterekben

A lézertechnológia elmúlt évtizedekben történő rohamos fejlődése lehetővé tette, hogy időben rendkívül rövid, femto-⁻¹ vagy akár attoszekundumos² lézerimpulzusokkal vizsgáljunk molekulákat. Az impulzusok időbeli összenyomása olyan extrém nagy térerősségek létrehozását is lehetővé tette, amik akár meg is haladhatják a molekulákat összetartó elektrosztatikus tereket¹. Mivel mind frekvenciában, mind időben, mind térerősségben sok nagyságrendet átívelő (egymástól nem független) paramétertérből válogathatunk, a molekulák különböző szabadsági fokainak a kölcsönhatása lézerterekkel egy nagyon sokoldalú és gazdag terület, aminek még a felületes áttekintése is messze túlmutat ezen a cikkben. Hogy néhány példát említsek, az ultrarövid és nagyintenzitású lézerimpulzusokkal való kölcsönhatások vizsgálata olyan új jelenségek felfedezéséhez vezetett mint a filamentáció (angolul: filamentation; a nagy intenzitású fény megváltoztatja a közeg törésmutatóját, ami önfókuszáláshoz vezet, az így továbbnőtt intenzitás már ionizálja a közeget, ez defókuszál, így kissé odébb megszűnik az ionizáció ismét önfókuszálás lesz, stb. Végso soron egy akár többszáz méter hosszú plazmaoszlop képződik a közegben a lézerimpulzus terjedése mentén), magasharmonikusok előállítás (angolul: high-harmonic generation (HHG); ionizációt követően a fotoelektron a lézerimpulzus oszcillációja során nagymértékű kinetikus energiára tesz szert, majd olyan impulzussorozat képződik a fotoelektronok iontörzzsel való újraütközései miatt, amiben az impulzusok központi frekvenciája az ionizáló lézer központi frekvenci-

ájának akár soktízszerese)⁵ küszöb feletti ionizáció (angolul: above threshold ionization (ATI); többfotonos jelenség, amiben az atom/molekula az ionizáció során a szükségesnél több fotont nyel el), küszöb feletti disszociáció (angolul: above threshold dissociation; mint az ATI csak disszociáció során), kötésgyengülés és kötés-erősödés (angolul: bond softening és bond hardening; nagyintenzitású térrel való kölcsönhatás miatt a molekula potenciális energia felületei (PES) módosulnak, aminek következtében kötött rezgési állapotok predisszociálnak, vagy disszociatív potenciálon kötött rezgési állapotok alakulnak ki)³, lézerindukált térbeli irányítottság és orientáció (angolul: laser-induced alignment and orientation (A&O), lsd. lejjebb)⁷, lézerindukált kónikus kereszteződések (angolul: light-induced conical intersection (LICI), a lézerfényrel való kölcsönhatás módosítja a molekula potenciális energia felületeit (PES), de ennek mértéke függ a molekula orientációjától. Emiatt a felületek a rezgési és a forgási koordinátáktól egyaránt függnek, így akár kétatomos molekulák esetén is kialakulhat kónikus kereszteződés az elektronállapotok között)⁸, stb. Alább három olyan konkrét részterületről írok kicsit bővebben bevezetést, amikhez kutatómunkám kapcsolódik.

Lézerindukált irányítottság és orientáció (A&O) – Közepes intenzitású lézerterekkel előidézett időfüggő folyamatok egy ága, amikor molekulák forgási állapotainak gerjesztésével izotróp molekulaeloszlásból egy térben irányított, orientált molekulaeloszláshoz jutunk⁷. Az irányítottság és orientáció jelenségét az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. A térbeli irányítottság és orientáció szemléltetése.

Az anizotróp molekulaeloszlások előidézésének kézenfekvő alkalmazási területei például a molekulák csapdázása, izotóp és fotofragmens szétválasztás, reakció kontroll⁶. Ezek mellett a lézerindukált A&O használatos a koherens forgási spektroszkópiában is¹⁰, illetve az attokémia térnye-

* Tel.: +36 20 527 9066; e-mail: tamas.janos.szidarovszky@ttk.elte.hu
A kézirat az MTA doktori értekezés alapján született.

résével² megújult érdeklődésnek örvend: a pikoszekundumos időskálán előidézett irányítottág/orientáció nagyon hasznos eszköz további femto- és attoszekundumos kísérletek előkészítéséhez, hiszen így az ultragyors kísérletek molekulacentrált rendszerben történnek, ami sokkal részletgazdagabb információval bír, mint amit izotróp minta adna¹¹. Továbbá a koherens molekulaforgást ki lehet használni arra is, hogy egyedi közeget állítsunk elő különleges tulajdonságú magasharmonikusok keltéséhez¹².

A lézerindukált A&O mind elméleti mind kísérleti módszerekkel már évtizedek óta kutatott terület, számos fajtáját és megvalósítási módját ismerjük⁷. Megkülönböztetünk adiabatikus¹³ és nemadiabatikus A&O-t¹⁴. Adiabatikus esetben a lézerimpulzus időben sokkal hosszabb, mint a molekulák forgásának karakterisztikus ideje, így az anizotróp eloszlás a impulzus alatt van csak jelen, a térorösség burkolójának időbeli lefolyását követi adiabatikusan. Egy kissé sántító, de szemléletes klasszikus analógia erre, amikor egy hintát szép lassan kitérítünk, majd visszaengedjük. Ezzel szemben a nemadiabatikus esetben az impulzus sokkal rövidebb a karakterisztikus forgási időnél, és egy koherens forgási hullámcsomagot generál, ami jól meghatározott időközönként, a forgási állapotok fázisainak megfelelő összeállásával (rotational revival) mutat térbeli irányítottágot vagy orientációt. Visszatérve a klasszikus analógiájához, ez annak felel meg, hogy hirtelen meglökjük, majd hagyjuk magától lengeni a hintát. Az A&O megvalósulhat egy¹⁵, kettő, vagy három¹⁷ térbeli irány mentén, lehet használni lineárisan¹⁵ vagy cirkulárisan¹⁶ polarizált lézertényt, egy¹⁶ vagy több impulzust¹⁷, de használható optikai centrifuga is. A lézer fénye eshet az optikai¹⁷ és/vagy terahertz-es (THz)¹⁸ tartományokba, az A&O nem csak gázfázisban idézhető elő, hanem hélium-nocseppekben is¹⁶.

A témához kapcsolódóan mi implementáltunk és publikáltunk egy olyan felhasználóbarát számítógépes programot, melynek segítségével szimulálhatóvá vált molekulák lézerindukált térbeli orientációja, irányítottága. A program segítségével vizsgáltuk CH_3X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) molekulák lézerindukált forgási dinamikáját, nagy hangsúlyt fektetve a szükséges molekulaparaméterek kvantumkémiai számításának megfelelő módjára, a halogénszubsztitúció hatására, illetve feltérképezve a forgási dinamika lézertér paramétereitől való függését és a különböző lézerterek (800 nm hullámosszú femtoszekundumos lézerimpulzusok, néhány ciklusos THz-es impulzusok) esetén meghatározó molekulatulajdonságokat^{19,20}.

A lézerindukált forgási dinamikát leggyakrabban a merev rotátor közelítés keretén belül értelmezik és szimulálják. Nem triviális és kevésbé vizsgált kérdés a molekulák laza szerkezetének és a rezgési-forgási csatolásnak a térbeli irányítottágra és orientációra tett hatása. Ennek vizsgálatára alkalmas eszköz az általunk kidolgozott általános elméleti keretrendszer^{21,22}, aminek segítségével a H_2He^+ és H_2O molekulák lézerindukált rezgési-forgási dinamikájára tudtuk felmérni a merev rotátor modelltől való eltéréseket.

Természetesen azért van példa alternatív módon felállított rendszerspecifikus modellek alkalmazására is.

Fényöltöztetett molekulák rovibronikus színeképe – A spektroszkópia két évszázados történelmének ellenére a mai napig bővül új módszerekkel és technikákkal. Ez részben köszönhető a molekulaszpektroszkópia nagy sikerének az alapkutásokban és ipari alkalmazásokban, de nagymértékben köszönhető a fényforrások rendkívüli fejlődésének is. Például a frekvenciafésű-alapú (angolul: frequency comb) technikák extrém nagy pontosságú méréseket tettek lehetővé a frekvencia tartományban²³, míg az ultrarövid és nagyintenzitású lézerimpulzusok elérhetősége² utat nyitott az időfelbontott spektroszkópiának femto- vagy akár attoszekundumos időskálán².

A spektroszkópiái technikák egy része kettő vagy több fényimpulzust használ a mérés során. Az impulzusok egy része ún. pumpa impulzus, ami valamilyen változást idéz elő a mintában. Ezeket ún. próba impulzus(ok) követi(k), ami(k) közvetlenül vagy közvetetten méri a pumpa impulzus által előidézett változást. Ha az impulzusok hossza rövidebb a vizsgált jelenségeknél, akkor sokszor megismételve a kísérletet különböző időkéleltetéssel a pumpa és próba impulzusok között, időfelbontott dinamikai információhoz²⁴, többdimenziós spektroszkópiához, vagy akár nagyfelbontású színeképhez jutunk. Ha a pumpa és próba impulzusok időben átfednek, akkor a mért jel nem a külső tértől mentes molekuláról ad információt, hanem az ún. fényöltöztetett (angolul: light-dressed) rendszerrel^{25,26}, amiben a pumpa impulzus tölti be az öltöztetőtér szerepét. Ha mind a pumpa, mind a próba impulzusok hosszabbak, mint a vizsgált jelenségek, akkor a mérés a fényöltöztetett rendszer statikus optikai válaszát tükrözi, az így mért színekép a fényöltöztetett molekula színeképe. A pumpa impulzussal, mint erős lézerténnyel való kölcsönhatás miatt a molekulák hullámfüggvénye különböző sajátállapotok keveréke lesz, ami a molekulatulajdonságok és a hagyományos spektroszkópiában megszokott kiválasztási szabályok megváltozásához vezet. Emiatt a fényöltöztetett molekulák spektroszkópiája nemcsak annak vizsgálatára alkalmas, hogy miképpen változnak meg a molekuláris tulajdonságok erős lézerténnyel történő kölcsönhatás esetében, hanem alkalmas hagyományos esetben tiltott átmenetek mérésére is.

Atomok esetén a fényöltöztetett állapotok közti átmeneteknek mind a kísérleti, mind az elméleti vizsgálata kiforrott terület. Molekulák esetén a fényöltöztetett elektronállapotok fogalmát, amit fényöltöztetett potenciálként (angolul: light-dressed potentials) is szokás hívni nagy sikerrel alkalmazta mind elmélet mind kísérlet a fényindukált magmozgások értelmezésére²⁷. Bizonyos mértékig molekulák fényöltöztetett rezgési-forgási állapotaival is találkozhatunk a szakirodalomban. Például, forgási átmenetek Autler–Townes-féle felhasadását használták molekulaparaméterek meghatározására²⁸, és rovibronikus átmenetek asszignálására is.

A fényöltöztetett spektroszkópia témakörével elég részletesen foglalkoztunk. Kidolgoztuk a lézerfényvel öltöztetett molekulák színeképének számításához szükséges elméleti eszköztárat²⁹⁻³¹, példaként vizsgáltuk a lézerfényvel öltöztetett Na_2 molekula színeképének a hőmérséklettől és az öltöztetőtér paramétereitől való függését, új mérési eljárást javasoltunk hagyományosan tiltott átmenetek meghatározására²⁹⁻³¹, a színekép intenzitásprofilját értelmeztük, továbbá kimutattuk a fényöltöztetett spektrumban a fényindukált kónikus kereszteződés^{8,9} nemadiabatikus hatását^{30,32}.

Lézerindukált fragmentáció és alkalmazásai – A lézerimpulzusok által előidézett folyamatoknak egy családja a molekulák (irányított) fragmentációja vagy izomerizációja³³. A fragmentáció során egy vagy több kötés felhasad az erős lézerfényvel való kölcsönhatás alatt vagy után. Az ultrarövid és nagyintenzitású lézerimpulzusokkal való kölcsönhatás vezethet (többszörös) ionizációhoz, gerjesztéshez, így izomerizációs folyamatokhoz, fotodisszociációhoz. A (többszörös) ionizáció mechanizmusa lehet többfotonos (angolul: multiphoton ionization (MPI); az ionizáció több foton elnyelésével értelmezhető), alagúteffektus általi (angolul: tunnel ionization; az ionizáció az elektromos tér által torzult Coulomb potenciálon található gáton keresztüli alagúteffektussal értelmezhető), vagy gát-feletti ionizáció (angolul: over-the-barrier ionization; az elektromos tér olyannyira torzítja a Coulomb potenciált, hogy az elektron pályájának energiája a kontinuumba kerül, így potenciálgát se korlátozza az elektron szökését)¹. A többszörös ionizációt általában az iontörzs ún. Coulomb robbanása (angolul: Coulomb explosion; a pozitív töltések túlsúlya által indukált gyors disszociáció) követi¹. A lézerindukált fragmentáció az iontörzs disszociatív állapotaiból így általában gyors, femtoszekundumos vagy pikoszekundumos folyamat³⁵. A fragmentációs folyamatokat lehet irányítani is megfelelő elektronállapotok populációjának befolyásolásával³⁴. Fontos a mélyebb pályákon elhelyezkedő elektronok szerepe az ionizáció során, hiszen ezek eltávolítása disszociatív, elektrongerjesztett kationhoz vezet³⁶. Bár a disszociáció tipikusan gyors folyamat, a disszociatív állapotok bonyolult potenciális energia felületei kereszteződhetnek más elektronállapotokkal, megnyitva számos fragmentációs csatornát. A többszörös ionizációt követő Coulomb robbanásból származó fragmensek, illetve azok sebességének detektálásából lehet következtetni a fény-anyag kölcsönhatás során zajló folyamatokra, a molekula ionizáció előtti és utáni dinamikájára.

A H_2^+ molekulaion népszerű rendszer az erős fény-anyag kölcsönhatással foglalkozó elméleti munkákban. Kémikus szemlélettel a legegyszerűbb módja túllépni ezen az egyszerű rendszeren, ha a H_2^+ iont egy inert He nemesgázzal komplexáljuk. Az így kapott H_2He^+ kation nagyintenzitású lézertérben történő fotodisszociációját magunk is vizsgáltuk nagy pontosságú elméleti számításokkal.⁶¹ Kiderült, hogy a H_2He^+ egy igazán gazdag lézerindukált dinamikával rendelkező rendszer, lényeges nemadiabatikus effektusokkal, számos disszociációs csatornával. Egy másik érdekes munkánk volt olyan kísérleti eredmények értelmezése, ahol

a mérések során a C_2H_2 és C_2H_4 molekulákból nagyintenzitású lézerimpulzusokkal generált ionok Coulomb robbanásból származó fragmensek mérése nagyon hosszú élettartamú dikationok jelenlétére utalt. A kísérleti eredményeket véges élettartamú rezonanciaállapotok (kvázistacionárius állapotok) jelenlétével tudtuk reprodukálni és magyarázni elméleti úton⁵⁹.

A fentiek felül, a lézerindukált fragmentációt fel lehet használni spektroszkópai mérésekre is, ahogy azt az *ultranagy felbontású Fourier transzformációs spektroszkópia erős lézerimpulzusokkal* (angolul: strong-field ultrahigh resolution Fourier-transform spectroscopy (SURF)) módszer is tanúsítja³⁷. A SURF egy olyan nagyintenzitású femtoszekundumos lézerimpulzusokat használó pumpa-próba módszer, amiben az első impulzus egyszerűen töltött kationokat generál, a második impulzus pedig tovább ionizál, ami Coulomb robbanáshoz vezet. A két impulzus közti késleltetés függvényében rögzítjük a (Coulomb robbanással) keletkező fragmens ionok mennyiségét. Ennek, az egyszerűen töltött kation dinamikáját tükröző, oszcilláció görbének a Fourier-transzformáltjában megjelennek az egyszerűen töltött kation energiaszintjeihez tartozó átmeneti frekvenciák, azaz végső soron egy nagyfelbontású kationspektroszkópai módszerhez jutottunk. Kationokon végezni spektroszkópai méréseket más módszerekkel általában körülményes a megfelelő mennyiségű kation előállítás és csapdázása miatt³⁸. Ezzel szemben a SURF módszernél elég a semleges molekulából kiindulni, ami nagy előny, továbbá a SURF technika nemcsak átmeneti frekvenciákat, hanem fázisinformációt is szolgáltat.

A SURF módszernek elengedhetetlen részét képezi a kísérleteket támogató elméleti szimuláció, amiknek kapcsán mi is végeztünk és végzünk módszerfejlesztést, például nagy pontosságú elméleti szimulációk segítségével sikerült értelmezni és asszignálni a H_2O^+ kationokra mért jeleket, azaz a rezgési átmenetekhez tartozó frekvenciákat⁶⁰.

3. Polaritonkémia

A molekulák erős, nemperturbatív elektromágneses terekkel való kölcsönhatása nemcsak erős lézerterekben valósítható meg, hanem a molekulák mikroszkópikus méretű üregrezonátorba való helyezésével is⁴⁰. Ilyenkor a molekulák a rezonátor elektromágneses módusaival hatnak kölcsön, és a csatolás kicsi (akár csak a termikusan jelenlévő) fotonszám esetén is igen nagy lehet a fény kvantált természeté miatt. A kvantumtulajdonságait megmutató fény egy módusának elektromos tere (dipól közelítésben) ugyanis $\hat{\mathbf{E}} = \sqrt{\hbar\omega_c/2\varepsilon_0V}\mathbf{e}(\hat{a}_c^\dagger + \hat{a}_c)$ alakú, ahol $\hat{a}_c^\dagger$ és $\hat{a}_c$ foton keltő és eltüntető operátorok, ω_c a módus körfrekvenciája, $\hbar$ a 2π -vel osztott Planck-állandó, ε_0 a vákuum permittivitása, V a sugárzási módus térfogata és $\mathbf{e}$ az elektromos tér polarizációs vektora. Ami az előző kifejezésben kiemelt most, hogy minél kisebb a sugárzási térfogat, azaz minél kisebb az üregrezonátor, annál nagyobb elektromos teret képes minden egyes foton generálni. Kellően kis üreg-

rezonátorban tehát a fény kvantum viselkedését megvalósító kis fotonszám esetén is realizálható erős fény-anyag kölcsönhatás. A fény-anyag kölcsönhatás erősségét tovább növelhetik a kollektív hatások, amiről lejjebb írok.

Ha a fény-anyag kölcsönhatás erősebb, mint a rendszerben jellemző disszipatív folyamatok, akkor a kvantált fénymódusokkal létrejövő csatolás hibrid fény-anyag állapotok, úgynevezett polariton állapotok kialakulásához vezet, melyekben az üregrezonátor elektromos terének különböző kvantumállapotai keverednek a molekula különböző sajátállapotaival, potenciálisan megváltoztatva a kémiai reaktivitást, fotokémiai tulajdonságokat, stb.³⁹. Nézzük ennek a legegyszerűbb, kvantumoptikából kölcsönzött modelljét: egy kétállapotú molekulából és egy, a molekula átmenetével rezonáns fotonmódusból álló rendszert. Az összetett rendszer direkt-szorzat Hilbert-terének vegyük három $|g\rangle|0\rangle$, $|g\rangle|1\rangle$ és $|e\rangle|0\rangle$ elemét, ahol $|g\rangle$ és $|e\rangle$ a kétállapotú rendszer alap- és gerjesztett állapotát jelöli, illetve $|0\rangle$ és $|1\rangle$ a fotonmódus vákuumállapota és az egy fotont tartalmazó állapota. Ezzel a három állapottal reprezentálva az itt nem részletezett Hamilton operátort,

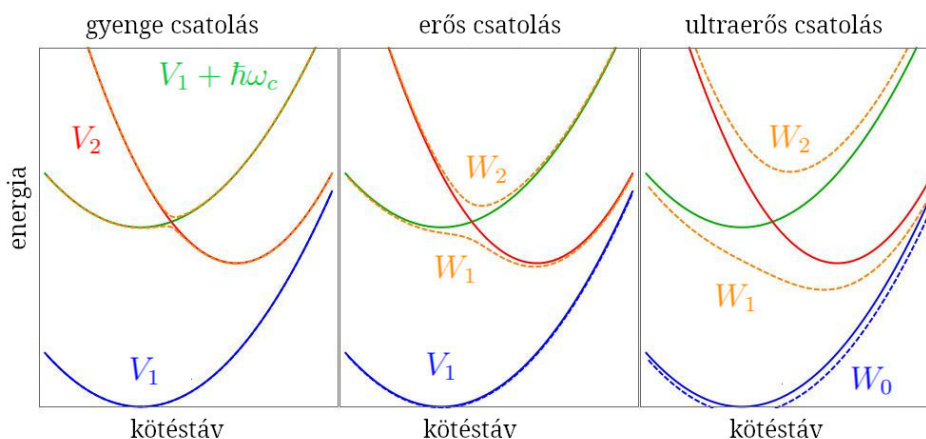
$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} E_g & 0 & 0 \\ 0 & E_g + \hbar\omega_c & W \\ 0 & W & E_e \end{bmatrix} \quad (1)$$

alakú mátrixot kapunk, ahol E_g és E_e a molekula alap- és gerjesztett állapotának energiája, $\hbar\omega_c$ a fotonenergia és W a fény-anyag kölcsönhatás erőssége. A fenti mátrix három sajátértéke E_g , $E_e - W$ és $E_e + W$ ($E_e = E_g + \hbar\omega_c$), amiből az utóbbi kettő, E_e körül felhasadt érték tartozik a két létrejövő polaritonállapothoz. A polaritonállapotok hullámfüggvényei $\frac{1}{\sqrt{2}}(|g\rangle|1\rangle \pm |e\rangle|0\rangle)$ alakúak, azaz az anyagi gerjesztésnek és a sugárzási tér gerjesztésének koherens szuperpozíciói.

A polaritonkémia egyik érdekessége, hogy az üregrezonátor fotonmódusával egyszerre hatnak kölcsön a molekulák,

ami egyrészt N molekula esetén az effektív fény-anyag kölcsönhatásnak a $\sqrt{N}$ -szeres megnövekedéséhez vezet, másrészt a fotonmódus közvetítésével indirekt kölcsönhatás lép fel a molekulák között^{39,41}. Ez az indirekt kölcsönhatás vezet az ún. kollektív állapotok létrejöttéhez is, amik olyan állapotok, melyekben a sugárzási tér és több különböző molekula gerjesztett állapotainak koherens szuperpozíciója szerepel. Amikor N darab azonos rendszer rezonánsan kölcsönhat egy fotonmódussal, akkor a rezonáns átmenetben az egyszerűen gerjesztett állapottól elvben két ún. ‘szuper-radiáns’ vagy ‘világos’ (alsó- és felső) polaritonra, és $N - 1$ ún. ‘szubradiáns’ vagy ‘sötét’ polaritonra oszlik⁴². Azt az egyszerű példát véve, amikor két darab kétállapotú rendszer hat kölcsön egy fotonmódussal, a két ‘világos’ polaritonállapot $|\Psi_{\pm}\rangle \propto (|e\rangle|g\rangle|0\rangle + |g\rangle|e\rangle|0\rangle \pm \sqrt{2}|g\rangle|g\rangle|1\rangle)$ alakú, míg a ‘sötét’ polariton hullámfüggvénye $|\Psi_d\rangle \propto |e\rangle|g\rangle|0\rangle - |g\rangle|e\rangle|0\rangle$ formában írható. A makroszkópikus mennyiségű ‘sötét’ állapot jelenléte a szakirodalomban kulcsfontosságú szerepet játszott a rezgési polaritonállapotokat tartalmazó rendszerek fizikai és kémiai tulajdonságainak értelmezésében⁴³.

Amikor egy atom vagy molekula valamely optikailag megengedett átmenetével (közel) rezonáns sugárzási térrel hat kölcsön, akkor szokás megkülönböztetni három kölcsönhatási tartományt⁴⁴: gyenge, erős és ultraerős. Elektronátmenetre szemlélteti ezeket a 2. ábra. Gyenge csatolás esetén (2. ábra bal panel) a külső tértől mentes potenciális energia görbéket (PEC) használó diabtikus kép működik, a fény-anyag kölcsönhatás a gerjesztett elektronállapotot az egy fotonenergiával eltolt (öltöztetett) elektronalapállapottal kapcsolja össze. Erős csatolás esetén (2. ábra középső panel) a fény-anyag kölcsönhatás erőssége már nem elhanyagolható az elektronátmenethez tartozó energiához képest, polaritonállapotok jönnek létre, a PEC-ek adiabatikus képe a megfelelő gerjesztett állapotok jellemzésére, de az alapállapot szinte változatlan marad. Ultraerős csatolás esetén (2. ábra jobb panel) már a nemrezonáns fény-anyag kölcsönhatás is olyan erős, hogy az alapállapot is szignifikánsan módosul tőle.



2. ábra. A csatolási erősség három tartománya és az ehhez kapcsolódó potenciális energia görbéi (PEC) egy rezonátormódussal rezonánsan kölcsönható kétatomos molekula esetén. A V_1 és V_2 diabtikus felületeket folytonos vonal, a W_0 , W_1 és W_2 adiabatikus (polariton) felületeket szaggatott vonal jelöli. $\hbar\omega_c$ a rezonátormódus fotonenergiája.

A polaritonkémia két fő ágra bontható. Mikor a sugárzási tér fotonenergiája elektrongerjesztésekkel rezonáns, akkor az elektrongerjesztett állapotok tudnak hatékonyan csatolni a fotongerjesztett állapotokkal, létrehozva elektronikus polaritonállapotokat, ahogy azt a 2. ábra is szemlélteti. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy a gerjesztett elektronállapotok potenciális energia felületei (PES) módosulnak⁴⁵, ami számos következményt is von maga után, például nemadiabatikus effektusok jelenhetnek meg⁴⁶, a megváltozott PES-eken módosulnak a fotokémiai reakciók⁴⁷, kollektív effektusok és módosult intermolekuláris energiatranszfer is felléphet⁴⁸. Az elektronikus polaritonokhoz kapcsolódó munkáink során kimutattuk üregrezonátorba zárt molekulák spektrumában a rezonátor kvantált fénye által indukált, polariton felületek közötti kónikus kereszteződés nemadiabatikus hatását⁶², illetve vizsgáltuk bonyolultabb, többkomponensű rendszerek polariton állapotaiban a rezonátortér által közvetített indirekt kölcsönhatást is⁶³.

Ha a sugárzási tér az infravörös (IR) tartományba esik, akkor rezgési(-forgási) polaritonok létrejöttével kell számolnunk, a sugárzási tér gerjesztett állapotaival a rezgési(-forgási) gerjesztett állapotok keverednek. Az rezgési polaritonok témaköre kiemelkedően nagy figyelmet kapott az elmúlt években, hiszen kísérleti munkák azt állítják, hogy a rezgési polaritonok kialakulása képes termikus kémiai reakcióknak mind a kinetikáját, mind a termodinamikáját megváltoztatni, azaz a rezonátormódus fénykatalizátorként viselkedik⁴⁹. Az elmélet részleges sikerei⁵⁰ ellenére még nem született meg az az elméleti keretrendszer, amivel a kísérletek kvantitatívan értelmezhetők és prediktálhatók. Itt megjegyzem, hogy az említett polaritonkémiai kísérletek reprodukálhatósága és kiértékelése kapcsán felmerültek kétségek. Ezekről, illetve a polaritonkémiai rendszereket realisztikusan leírni képes elméleti módszereket érintő bizonytalanságokról további részleteket talál az olvasó⁴⁰ a virtuális kötetben.

A kémiai reakciókban kiváltott szerepük mellett a rezgési(-forgási) polaritonoknak a spektroszkópiájával is foglalkozott mind kísérlet⁵¹, mind elmélet⁵². Példaként említem a kvantált fotonmódussal kölcsönható anharmonikus oszcillátor szisztematikus elméleti vizsgálatát⁵⁴, a fotonmódussal szimultán kölcsönható több anharmonikus oszcillátor kollektív nemlineáris optikai tulajdonságainak kimutatását, az üregrezonátor disszipációját is leírni képes empirikus paramétereket tartalmazó rezgési modellek kidolgozását⁵³, a rezgési konfigurációs kölcsönhatás (angolul: vibrational configuration interaction (VCI)) és a kvantumkémiai alapokra helyezett elméleti módszereit a rezgési polaritonoknak^{55,56}.

A rezgési polaritonok modellezése során egy nehézség, hogy bár az IR sugárzási tér nem rezonáns elektronikus átmenetekkel, annak hatása az elektronszerkezetre gyakran nem elhanyagolható. Emiatt az elektronszerkezeti számításokat a sugárzási tér jelenlétét tartalmazó elméleti módszerekkel kell leírni, melyek egyrészt drágák, másrészt

kevés módszer áll rendelkezésre. Különösen problémás ez, ha a sugárzási térnek széles paramétertartományában kíván az ember vizsgálni. Ennek kapcsán jelent áttörést az általunk kidolgozott elméleti módszer^{55,57}, ami lehetővé teszi az infravörös sugárzási módusok elektronszerkezetre tett hatásának figyelembevételét a külső tértől mentes polarizálhatóság felhasználásával, így csak a sok évtizede csiszolt hagyományos kvantumkémiai módszerekkel számolható mennyiségeket kíván a protokoll.

Másik érdekes eredményünk a témában, hogy megmutattuk, a rezgési-forgási polaritonok kapcsán is felmerülhetnek nemadiabatikus hatások: a molekulák orientációjától függ a fény-anyag csatolás, így a rezgési polaritonok energiája. A forgási koordináták terében tehát rezgési polaritonfelületeket kapunk, melyek között kónikus kereszteződések is lehetnek, amik megváltoztatják a szinképet, fényindukált dinamikát⁶⁴.

A kollektív állapotok kapcsán felmerülő kérdés, hogy a különböző kollektív állapotok eleget tesznek-e a Pauli-elvnek, valóban léteznek-e a természetben. Az eredő spinjüket tekintve a molekulák, mint mikroszkópikus entitások maguk is fermionok vagy bozonok, így a belőlük létrejött kollektív polaritonállapotoknak is tudnia kell a Pauli-elv diktálta permutációs szimmetriát (a molekulák egészének permutációjára nézve). A fenti egyszerű példában könnyen látható, hogy a $|\Psi_+\rangle$ 'világos' polaritonok csak bozonikus, míg a $|\Psi_-\rangle$ 'sötét' állapotok csak fermionikus kétállapotú rendszerek esetén létezhetnek. A Pauli-tiltott állapotok hiánya a természetben jól ismert jelenség a molekulaspektroszkópikusok számára⁵⁸, de a polaritonkémiai kevésbé kapott eddig figyelmet. Csoportelméleti módszerekkel sikerült megmutatni, hogy a Pauli-elv valóban nagymértékben korlátozza a fizikailag elérhető kollektív állapotok számát, illetve numerikus szimulációkkal is alátámasztottuk ennek hatását a " $3\times\text{H}_2\text{O} + \text{IR}$ sugárzási tér" rendszer energetikájára. Eredményeink azt sugallják, hogy mivel a molekulák különböző izotopológjai követhetnek különböző spin statisztikát (egyes izotopológok bozonok, míg egyes izotopológok fermionok), a különböző izotopológok polaritonképződése és vonatkozó tulajdonságaik jelentősen eltérhetnek. Ezt támasztja alá a számszerű következményeket részletesebben vizsgáló⁶⁵ munka is. Olyan kísérletek tervezése tehát, amikben a megkülönböztethetlenség szerepet kap, illetve irányítottan csak adott izotopológokat tartalmaz, hasznos eszköz lehet a mezoszkópikus mennyiségű kollektív állapotok tanulmányozásához és polaritonkémiai folyamatok irányításához.

4. Összefoglalás

Remélem sikerült érzékeltetni a tisztelt olvasóval, hogy az erős fény-anyag kölcsönhatás megnyilvánulási formái a molekuláris, kémiai folyamatokban milyen sokszínű és ígéretes interdiszciplináris területeket foglalnak magukba. Hazánkban számos csoport foglalkozik a témához kapcsolódó kutatásokkal. A teljesség igénye nélkül például találunk

elméleti csoportokat az ELTE-n⁶⁶, a Debreceni Egyetemen⁶⁷, a Szegedi Tudományegyetemen⁶⁸, a HUN-REN Wigner Fizikai Kutatóközpontban⁶⁹, illetve vonatkozó kísérleteket ugyancsak a Wignerben⁷⁰, a Pécsi Tudományegyetemen⁷¹ és persze az ELI-ALPS központban⁷².

Hivatkozások

1. K. Yamanouchi, The next frontier, *Science* 295, 1659 (2002). <https://doi.org/10.1126/science.1068449>
2. F. Krausz and M. Ivanov, Attosecond physics, *Rev. Mod. Phys.* 81, 163 (2009). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.163>
3. A. D. Bandrauk, Molecules in laser fields, in *Frontiers of Chemical Dynamics* (Springer Netherlands, 1995) pp. 131–150. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0345-9_6
4. H. Li, M. Hou, H. Zang, Y. Fu, E. Lötstedt, T. Ando, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, and H. Xu, Significant enhancement of N_2^+ lasing by polarization-modulated ultrashort laser pulses, *Physical Review Letters* 122, 10.1103/physrevlett.122.013202 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.013202>
5. J. L. Krause, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3535 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.3535>
6. H. Stapelfeldt and T. Seideman, Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses, *Rev. Mod. Phys.* 75, 543 (2003). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.543>
7. C. P. Koch, M. Leshchko, and D. Sugny, Quantum control of molecular rotation, *Rev. Mod. Phys.* 91, 035005 (2019). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.91.035005>
8. G. J. Halász, A. Vibók, M. Sindelka, N. Moiseyev, and L. S. Cederbaum, Conical intersections induced by light: Berry phase and wavepacket dynamics, *J. Phys. B* 44, 175102 (2011). <https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/17/175102>
9. G. J. Halász, M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, and A. Vibók, Light-induced conical intersections: Topological phase, wave packet dynamics, and molecular alignment, *J. Phys. Chem. A* 116, 2636 (2012). <https://doi.org/10.1021/jp206860p>
10. P. M. Felker, Rotational coherence spectroscopy: studies of the geometries of large gas-phase species by picosecond time-domain methods, *J. Phys. Chem.* 96, 7844 (1992). <https://doi.org/10.1021/j100199a005>
11. P. M. Kraus, B. Mignolet, D. Baykusheva, A. Rupenyan, L. Horný, E. F. Penka, G. Grassi, O. I. Tolstikhin, J. Schneider, F. Jensen, L. B. Madsen, A. D. Bandrauk, F. Remacle, and H. J. Wörner, Measurement and laser control of attosecond charge migration in ionized iodoacetylene, *Science* 350, 790 (2015). <https://doi.org/10.1126/science.aab2160>
12. E. Skantzakis, S. Chatziathanasiou, P. A. Carpeggiani, G. Sansone, A. Nayak, D. Gray, P. Tzallas, D. Charalambidis, E. Hertz, and O. Faucher, Polarization shaping of high-order harmonics in laser-aligned molecules, *Sci. Rep.* 6, 39295 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep39295>
13. M. Härtelt and B. Friedrich, Directional states of symmetric-top molecules produced by combined static and radiative electric fields, *J. Chem. Phys.* 128, 224313 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2929850>
14. C. Z. Bisgaard, M. D. Poulsen, E. Péronne, S. S. Viftrup, and H. Stapelfeldt, Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses, *Phys. Rev. Lett.* 92, 173004 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.173004>
15. K. Sonoda, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, and H. Hasegawa, Field-free molecular orientation of nonadiabatically aligned OCS, *Chem. Phys. Lett.* 693, 114 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.01.009>
16. J. D. Pickering, B. Shepperson, L. Christiansen, and H. Stapelfeldt, Alignment of the CS_2 dimer embedded in helium droplets induced by a circularly polarized laser pulse, *Phys. Rev. A* 99, 043403 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.99.043403>
17. K. F. Lee, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, A. Stolow, and J. G. Underwood, Field-free three-dimensional alignment of polyatomic molecules, *Phys. Rev. Lett.* 97, 173001 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.173001>
18. I. Tutunnikov, L. Xu, R. W. Field, K. A. Nelson, Y. Prior, and I. S. Averbukh, Enantioselective orientation of chiral molecules induced by terahertz pulses with twisted polarization, *Phys. Rev. Res.* 3, 013249 (2021). doi: 10.1103/physrevresearch.3.013249
19. I. Simkó, K. Chordiya, A. G. Császár, M. U. Kahaly, and T. Szidarovszky, A quantumchemical perspective on the laser-induced alignment and orientation dynamics of the CH_3X ($X = F, Cl, Br, I$) molecules, *Journal of Computational Chemistry* 43, 519 (2022). <https://doi.org/10.1002/jcc.26811>
20. K. Chordiya, I. Simkó, T. Szidarovszky, and M. U. Kahaly, Achieving high molecular alignment and orientation for CH_3F through manipulation of rotational states with varying optical and THz laser pulse parameters, *Scientific Reports* 12, 10.1038/s41598-022-10326-5 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10326-5>
21. T. Szidarovszky and K. Yamanouchi, Full-dimensional simulation of the laser-induced alignment dynamics of H_2He^+ , *Molecular Physics* 115, 1916 (2017). <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1297863>
22. Laser-induced alignment and orientation dynamics beyond the rigid-rotor approximation, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science XIV*, edited by K. Yamanouchi, P. Martin, M. Sentis, L. Ruxin, and D. Normand (Springer International Publishing, 2018). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-03786-4>
23. T. Udem, R. Holzwarth, and T. W. Hänsch, Optical frequency metrology, *Nature* 416, 233 (2002). <https://doi.org/10.1038/416233a>
24. A. H. Zewail, Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond, *J. Phys. Chem. A* 104, 5660 (2000). <https://doi.org/10.1021/jp001460h>
25. C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications*, Weinheim (Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004). <https://doi.org/10.1002/9783527617197>
26. J. H. Shirley, Solution of the Schrödinger equation with a Hamiltonian periodic in time, *Phys. Rev.* 138, B979 (1965). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.B979>
27. C. Wunderlich, E. Kobler, H. Figger, and T. W. Hänsch, Light-induced molecular potentials, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2333 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2333>
28. A. Sanli, X. Pan, S. Magnier, J. Huennekens, A. M. Lyyra, and E. H. Ahmed, Measurement of the Na_2 $5^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ and $6^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ transition dipole moments using optical-optical double resonance and Autler–Townes spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 147, 204301 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.5002726>

29. T. Szidarovszky, A. G. Császár, G. J. Halász, and A. Vibók, Rovibronic spectra of molecules dressed by light fields, *Physical Review A* 100, 033414 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.033414>
30. T. Szidarovszky, G. J. Halász, A. G. Császár, L. S. Cederbaum, and A. Vibók, Direct signatures of light-induced conical intersections on the field-dressed spectrum of Na₂, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9, 2739 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01102>
31. Light-dressed spectroscopy of molecules, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science XV*, edited by K. Yamanouchi and D. C. Ch (Springer International Publishing, 2020).
https://doi.org/10.1007/978-3-030-47098-2_4
32. M. Pawlak, T. Szidarovszky, G. J. Halász, and A. Vibók, Robust field-dressed spectra of diatomics in an optical lattice, *Physical Chemistry Chemical Physics* 22, 3715 (2020).
<https://doi.org/10.1039/C9CP06587C>
33. Y. Liu, X. Liu, Y. Deng, C. Wu, H. Jiang, and Q. Gong, Selective steering of molecular multiple dissociative channels with strong few-cycle laser pulses, *Physical Review Letters* 106, 073004 (2011).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.073004>
34. X. Xie, S. Roither, M. Schöffler, E. Lötstedt, D. Kartashov, L. Zhang, G. G. Paulus, A. Iwasaki, A. Baltuška, K. Yamanouchi, and M. Kitzler, Electronic predetermination of ethylene fragmentation dynamics, *Physical Review X* 4, 021005 (2014).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.021005>
35. A. S. Alnaser, I. Litvinyuk, T. Osipov, B. Ulrich, A. Landers, E. Wells, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, I. Bocharova, D. Ray, and C. L. Cocke, Momentum-imaging investigations of the dissociation of D₂⁺ and the isomerization of acetylene to vinylidene by intense short laser pulses, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 39, S485–S492 (2006).
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/13/S21>
36. A. Talebpour, A. Bandrauk, J. Yang, and S. Chin, Multiphoton ionization of inner-valence electrons and fragmentation of ethylene in an intense Ti:sapphire laser pulse, *Chemical Physics Letters* 313, 789–794 (1999).
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01075-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01075-1)
37. T. Ando, A. Shimamoto, S. Miura, A. Iwasaki, K. Nakai, and K. Yamanouchi, Coherent vibrations in methanol cation probed by periodic h₃⁺ ejection after double ionization, *Communications Chemistry* 1, (2018).
<https://doi.org/10.1038/s42004-017-0006-7>
38. O. Asvany, S. Schlemmer, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, Infrared signatures of the HHe_n⁺ and DHe_n⁺ (n = 3–6) complexes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10, 5325 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.jcms.2021.111423>
39. T. W. Ebbesen, Hybrid Light-Matter States in a Molecular and Material Science Perspective, *Accounts of Chemical Research* 49, 2403 (2016).
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00295>
40. T. W. Ebbesen, A. Rubio, and G. D. Scholes, Introduction: Polaritonic chemistry, *Chemical Reviews* 123, 12037–12038 (2023).
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00637>
41. T. Szidarovszky, G. J. Halász, and A. Vibók, Three-player polaritons: nonadiabatic finger-prints in an entangled atom-molecule-photon system, *New Journal of Physics* 22, 053001 (2020).
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab8264>
42. F. Herrera and F. C. Spano, Dark vibronic polaritons and the spectroscopy of organic microcavities, *Physical Review Letters* 118, 223601 (2017).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.223601>
43. D. Sidler, M. Ruggenthaler, C. Schäfer, E. Ronca, and A. Rubio, A perspective on ab initio modeling of polaritonic chemistry: The role of non-equilibrium effects and quantum collectivity, *The Journal of Chemical Physics* 156, 230901 (2022).
<https://doi.org/10.1063/5.0094956>
44. J. Flick, M. Ruggenthaler, H. Appel, and A. Rubio, Atoms and molecules in cavities, from weak to strong coupling in quantum-electrodynamics (QED) chemistry, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114, 3026 (2017).
<https://doi.org/10.1073/pnas.1615509114>
45. J. A. Hutchison, T. Schwartz, C. Genet, E. Devaux, and T. W. Ebbesen, Modifying chemical landscapes by coupling to vacuum fields, *Angewandte Chemie International Edition* 51, 1592 (2012).
<https://doi.org/10.1002/anie.201107033>
46. C. Fábri, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, and A. Vibók, Born–Oppenheimer approximation in optical cavities: from success to breakdown, *Chemical Science* 12, 1251 (2021).
<https://doi.org/10.1039/D0SC05164K>
47. A. Mandal and P. Huo, Investigating new reactivities enabled by polariton photochemistry, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10, 5519 (2019).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01599>
48. I. S. Ulusoy, J. A. Gomez, and O. Vendrell, Modifying the nonradiative decay dynamics through conical intersections via collective coupling to a cavity mode, *The Journal of Physical Chemistry A* 123, 8832 (2019).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b07404>
49. K. Hirai, J. A. Hutchison, and H. Uji-i, Recent progress in vibropolaritonic chemistry, *ChemPlusChem* 85, 1981 (2020).
<https://doi.org/10.1002/cplu.202000411>
50. C. Schäfer, Polaritonic chemistry from first principles via embedding radiation reaction, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 13, 6905 (2022).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c01169>
51. A. Shalabney, J. George, H. Hiura, J. A. Hutchison, C. Genet, P. Hellwig, and T. W. Ebbesen, Enhanced Raman scattering from vibro-polariton hybrid states, *Angewandte Chemie International Edition* 54, 7971 (2015).
<https://doi.org/10.1002/anie.201502979>
52. A. Strashko and J. Keeling, Raman scattering with strongly coupled vibron-polaritons, *Physical Review A* 94, 023843 (2016).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.94.023843>
53. P. Saurabh and S. Mukamel, Two-dimensional infrared spectroscopy of vibrational polaritons of molecules in an optical cavity, *The Journal of Chemical Physics* 144, 124115 (2016).
<https://doi.org/10.1063/1.4944492>
54. F. J. Hernández and F. Herrera, Multi-level quantum Rabi model for anharmonic vibrational polaritons, *The Journal of Chemical Physics* 151, 144116 (2019).
<https://doi.org/10.1063/1.5121426>
55. T. Szidarovszky, An efficient and flexible approach for computing rovibrational polaritons from first principles, *Journal of Chemical Physics* 159, 014112 (2023).
<https://doi.org/10.1063/5.0153293>
56. E. W. Fischer, J. A. Syska, and P. Saalfrank, A quantum chemistry approach to linear vibropolaritonic infrared spectra with perturbative electron–photon correlation, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 15, 2262–2269 (2024).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.4c00105>

57. T. Szidarovszky, Ab initio study on the dynamics and spectroscopy of collective rovibrational polaritons, *Journal of Chemical Physics* 162, 034117 (2025).
<https://doi.org/10.1063/5.0244977>
58. T. Furtenbacher, T. Szidarovszky, E. Mátyus, C. Fábri, and A. G. Császár, Analysis of the rotational-vibrational states of the molecular ion H^+3 , *Journal of Chemical Theory and Computation* 9, 5471 (2013).
<https://doi.org/10.1021/ct4004355>
59. S. Larimian, S. Erattupuzha, E. Lötstedt, T. Szidarovszky, R. Maurer, S. Roither, M. Schöffler, D. Kartashov, A. Baltuška, K. Yamanouchi, M. Kitzler, and X. Xie, Fragmentation of long-lived hydrocarbons after strong field ionization, *Physical Review A* 93, 053405 (2016).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.93.053405>
60. H. Kageyama, T. Szidarovszky, T. Ando, A. Iwasaki, A. G. Császár, and K. Yamanouchi, Vibrational wave packet dynamics of H_2O^+ and H_2O by strong-field fourier transform spec-troscopy, *Chemical Physics Letters* 805, 139941 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139941>
61. T. Szidarovszky and K. Yamanouchi, Photodissociation dynamics of weakly bound HeH_2^+ in intense light fields, *Physical Review A* 94, 063405 (2016).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.94.063405>
62. T. Szidarovszky, G. J. Halász, A. G. Császár, L. S. Cederbaum, and Á. Vibók, Conical inter-sections induced by quantum light: Field-dressed spectra from the weak to the ultrastrong coupling regimes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9, 6215 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02609>
63. T. Szidarovszky, G. J. Halász, and Á. Vibók, Three-player polaritons: nonadiabatic finger-prints in an entangled atom-molecule-photon system, *New Journal of Physics* 22, 053001 (2020).
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab8264>
64. T. Szidarovszky, P. Badankó, G. J. Halász, and Á. Vibók, Nonadiabatic phenomena in molec-ular vibrational polaritons, *The Journal of Chemical Physics* 154, 064305 (2021).
<https://doi.org/10.1063/5.0033338>
65. C. Fábri, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, and Á. Vibók, Nuclear spin isomers and the pauli principle in polaritonic chemistry, arXiv:2605.00149 10.48550/ARXIV.2605.00149 (2026).
<https://doi.org/10.48550/arXiv.2605.00149>
66. Molekulák Erős Terekben Kutatócsoport (2026).
67. Debreceni Egyetem, Vibók Ágnes és Halász Gábor csoportja (2026).
68. Elméleti fény-anyag kölcsönhatási Kutatócsoport (2026).
69. Femtoszekundumos Spektroszkópia és Röntgenspektroszkópia Kutatócsoport (2026).
70. Ultrafast Nanooptics Research Group (2026).
71. Nagyintenzitású Terahertzes Kutatócsoport (2026).
72. ELI Attosecond Light Pulse Source (ELI ALPS) (2026).

Molecules in strong external fields

In this article, I present an accessible overview of the topics covered in my MTA doctoral dissertation titled „Molecules in strong external fields”.

The work is divided into two major areas: the behavior of molecules in intense laser fields and the emerging field of polaritonic chemistry, where molecules interact strongly with quantized light inside microscopic optical cavities.

I discuss how modern laser technology allows us to study molecular processes on femtosecond and attosecond timescales and under electric fields comparable to those that bind molecules together. Such conditions give rise to a rich variety of phenomena, including laser-induced molecular alignment and orientation, light-dressed molecular states, high-harmonic generation, and laser-driven fragmentation. My research has contributed to the development of theoretical models and computational tools for simulating these processes, helping to understand how laser parameters influence molecular dynamics and spectroscopy.

A second major focus of my work is polaritonic chemistry. In optical cavities, molecules can couple strongly to confined quantum light, creating hybrid light–matter states known as polaritons. These states can alter molecular properties, reaction pathways, and spectroscopic signatures. I describe theoretical advances that my collaborators and I developed to model rovibrational and electronic polaritons, investigate nonadiabatic effects, and understand the role of collective phenomena and quantum statistics in these systems.

Overall, my goal is to demonstrate that strong light–matter interactions involving molecules form a very rich, highly interdisciplinary, and rapidly developing research area at the intersection of chemistry, physics, spectroscopy, and quantum science. These studies not only deepen our understanding of molecular behavior but also open new possibilities for controlling chemical processes and designing future photonic and quantum technologies.