

Femtokémia:

a pikoszekundumnál rövidebb reakciók kinetikája

Keszei Ernő, ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

© Megjelent 1999-ben az Akadémiai Kiadó „A kémia újabb eredményei” sorozatában

Ez a változat csak oktatási és egyéni tudományos célú felhasználásra szolgál

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Ultragyors lézerek	7
2.1. A lézerek működésének alapjai.....	7
2.2. Az impulzuslézerek működésének elve	8
2.3. Pikoszekundumnál rövidebb lézerimpulzusok előállítása	12
2.4. Időmérés a pikoszekundumnál rövidebb tartományban.....	14
3. Ultragyors kinetikai mérések	18
3.1. Egyszerű kétimpulzusos mérőberendezés	18
3.2. A kétimpulzusos mérési adatok értelmezése	20
3.3. A detektált kinetikai görbék dekonvolúciója	25
3.4. Háromimpulzusos mérőberendezések	30
4. Az átmeneti állapot kísérleti tanulmányozása	33
4.1. Történeti előzmények.....	33
4.2. Az átmeneti állapot dinamikájának időben felbontott kísérleti megfigyelése	36
4.3. Disszociatív átmeneti állapotok potenciálisenergia felületeinek meghatározása.....	40
4.4. Disszociatív átmeneti állapot bomlásának formális kinetikai leírása	47
4.5. Disszociatív átmeneti állapot bomlásának kvantummechanikai leírása	49
4.6. Kovalens-ionos átmenettel járó átmeneti állapotok kísérleti vizsgálata	52
4.7. Nyeregpontra áthaladó reakcióutak kísérleti vizsgálata.....	56
4.8. Bimolekulás reakciók átmeneti állapotainak vizsgálata	60
5. Kondenzált fázisban lejátszódó ultragyors reakciók kísérleti tanulmányozása.....	65
5.1. A solvatáció ultragyors dinamikája.....	65
5.2. Az elektronsolvatáció kísérleti tanulmányozása	69
5.3. Az elektronsolvatáció kvantumdinamikai szimulációja.....	73
5.4. Az elektronsolvatációs kísérletek kinetikai interpretációja.....	77
6. Reakcióutak kvantumszabályozása	84
Köszönetnyilvánítás	92
Irodalmi hivatkozások és megjegyzések.....	93

1. Bevezetés

A *femtokémia* vagy más néven ultragyors jelenségek kémiája a 80-as évek végén elért femtoszekundum ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$) időfelbontásról kapta a nevét. Az elnevezés Ahmed H. ZEWAİL-tól származik, aki 1987-ben először közölt kísérleti eredményeket átmeneti komplex (*transition state*) fluoreszcenciaspektrumának detektálásáról [1]. Ebben a közleményben még FTS-nek (*Femtosecond Transition-state Spectroscopy*) nevezi a módszert, de 1988-ban írt két összefoglaló cikkének címe [2,3] már „Laser Femtochemistry”, ami újabb egy év után „Femtochemistry”-re rövidült [4]. Az első ilyen néven meghirdetett konferenciát 1993 márciusában tartották Berlinben, 250 résztvevővel [5]. Ez a konferencia azóta rendszeressé vált. A tudományterület egyéb konferenciákon is képviselteti magát, 1988 óta jelen van pl. a sokkal régebbi „Ultrafast Phenomena” konferenciákon önálló szekcióként.

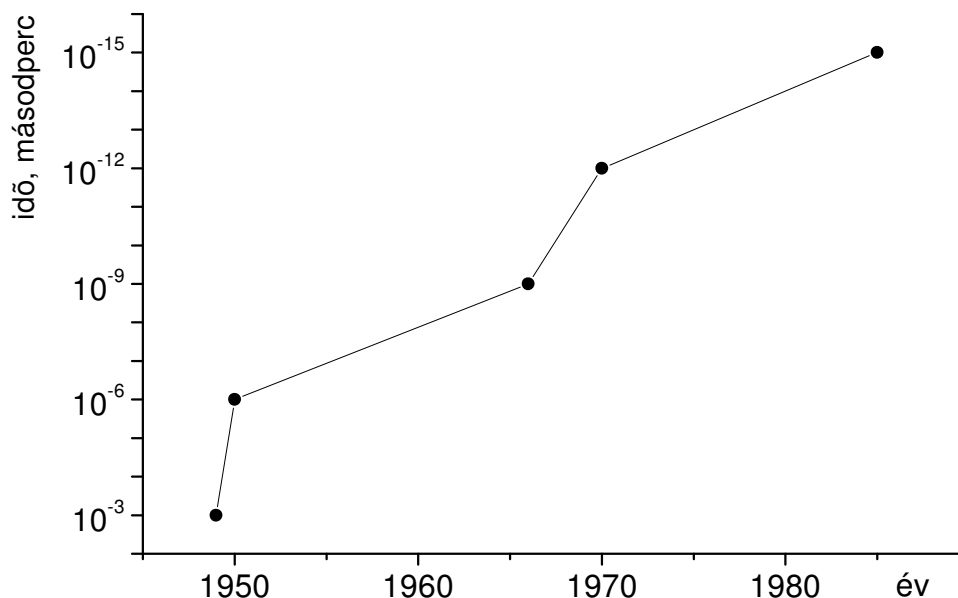
Nem ez az egyedüli tudományterület, amely nevét a mértékegységek körében használt előtagról kapta. Ha eltekintünk pl. a *mikroelektronika* kifejezéstől, amiben a *mikro*¹ előtag inkább kis méretre, mint μm -re vagy μA -re utal, az utóbbi évtizedben kialakult *nanoszerkezet* szó is ebbe a csoportba tartozik, amelyben a *nano* előtag egyértelműen a nm hosszúságegységből származtatható. A femtokémia szó ugyan egy femtoszekundum körüli időtartamot sugall, de nem egy vagy néhány, hanem inkább 10, sőt 100 fs nagyságrendű időtartamokat kell alatta érteni. A kifejezést a napjainkban egyre divatosabbá váló rekordhajsza szülte, de nem véletlen, hogy éppen az időfelbontás területén. A reakciókinetika történetének végigkövetésével beláthatjuk, hogy az itt elért időfelbontásban valóban meglehetősen egyedülálló „sportteljesítménynek” lehetünk tanúi.

A reakciókinetika tudományos igényű művelésének első eredménye Wilhelmy nevéhez fűződik, aki 1850-ben írta fel a nádcukor inverziójára az azóta másodrendű sebességi egyenletnek nevezett differenciálegyenletet. Az általa tanulmányozott, reakció percekben kifejezhető idők alatt játszódott le. A századfordulón Rutherford által gázreakciók vizsgálatára kifejlesztett és később folyadékokra is sikerrel alkalmazott áramlásos, majd 1940-ben Chance által kidolgozott megállított áramlásos módszerekkel a tanulmányozható reakcióidőt néhány ms-ig lehetett csökkenteni. A reakciókinetika első 100 évét tehát négy nagyságrendnyi időskála-rövidülés jellemezte. A további rövidülés legfőbb akadálya az volt, hogy a reakcióelegyet ms-nál rövidebb idő alatt nem lehetett összekeverni.

¹ A görög *μικρος* = kicsi szóból származik.

Az áttörést ezért az az ötlet jelentette, amellyel ki lehetett küszöbölni a reakcióelegy összekeverését reakcióképes állapotban. A keverést úgy végezték el, hogy a homogén elegyben ne történjen reakció, majd ezután egy hirtelen, nagyon gyors beavatkozással elindították a reakciót. Ennek az ötletnek a megvalósítása később (1967-ben) Nobel-díjat ért a villanófény-fotolízis kifejlesztőinek, Norrish-nak és Porter-nek, illetve a relaxációs módszerek kifejlesztőjének, Eigennek.

Az „időrekord” további növelése szempontjából a villanófény-fotolízis bizonyult perspektivikusnak. Az 1. ábrán látható, milyen ütemben fejlődött a módszer időfelbontása. A reakciókinetika első évszázadának négy nagyságrendet átfogó felbontásnövekedése után az azt

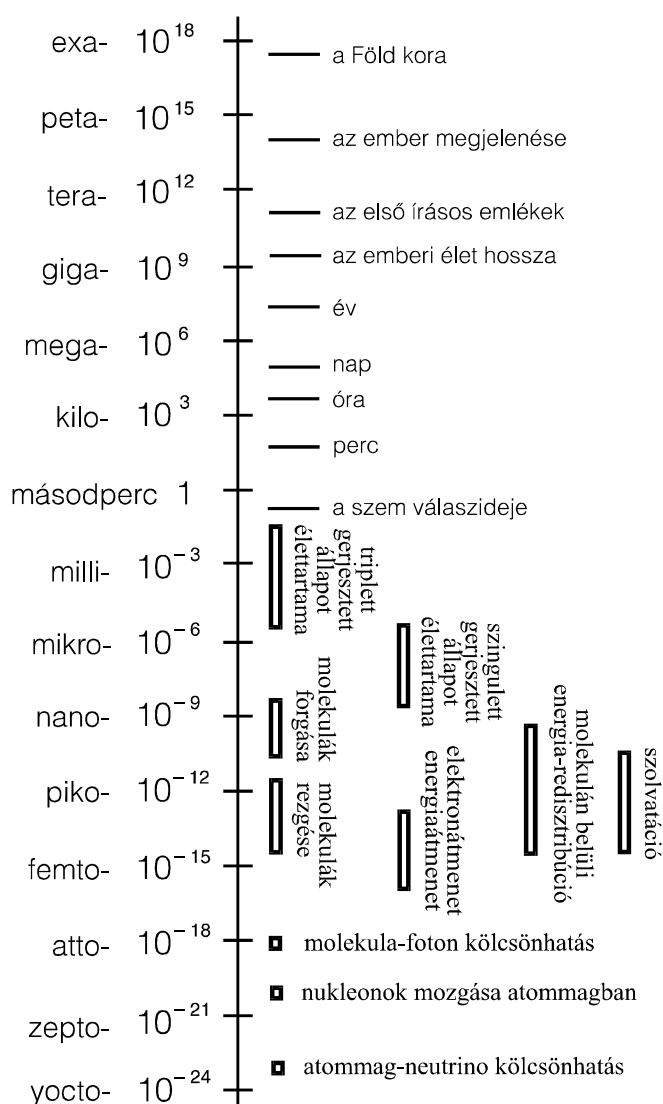


1. ábra Az időfelbontás alakulása a reakciókinetikában az utóbbi 40 év során.

követő negyven év 11 nagyságrend felbontásnövekedést eredményezett. Ez valóban olyan egyedülálló „csúcsteljesítmény” a természettudományokban, ami érthetőbbé teszi a fellengzősen hangzó femtokémia kifejezést.

Érdeemes megvizsgálni még két kérdéskört. Az egyik az, hogy hol helyezkedik el a fizikai jelentéssel bíró idő skáláján a 10 fs, és annak milyen konkrét folyamatok felelnek meg. A másik az, hogy vajon meddig lehet vagy érdemes törekedni a még nagyobb időfelbontásra. A fizikai modellekben előforduló legrövidebb idő 10^{-40} s nagyságrendű, és az univerzum keletkezésével, az ősrobbanással kapcsolatos. A Földön jelenleg kísérletileg is hozzáférhető idők ennél lényegesen hosszabbak. A nukleonok atommagbeli mozgásának karakterisztikus ideje 10^{-20} másodpercre

becsülhető. A kémiai folyamatok közül a leggyorsabb az elektronszerkezet átrendeződése (pl. fotongerjesztést követően), amelynek ideje kb. 0,1 fs. A neutrínótávcsövek korában azonban nem feledkezhettünk meg az olyan – eredményükben kémiai – folyamatokról sem, amelyek a molekulán áthaladó igen nagy energiájú fotonok vagy neutrínók és molekulák, illetve az atommagok kölcsönhatásának eredményei. Ezek karakterisztikus ideje a részecskének a molekulán (átmérő kb. 300 pm), illetve az atommagokon (átmérő kb. 3 fm) történő áthaladási idejéből számítható. Ebből molekulák esetére kb. 1 as (1 attoszekundum = 10^{-18} s), atommagok esetére pedig kb. 10 ys (1 yoctoszekundum = 10^{-24} s) adódik. Azt mondhatjuk tehát, hogy a kísérletileg érdekes és szóhajóhető időskálából még 9 nagyságrend „meghódítása” hátra van.



2. ábra A fizikában és a kémiában értelmezhető időtartamok vázlata, valamint a fontosabb molekuláris események időskálája.

Ha a klasszikus értelemben vett, kipreparálható termékekhez vezető kémiai reakciókat tekintjük, azok végbemenetele az atommagok szerkezetének átrendeződésével jár. Ennek időskálája

a molekularezgések karakterisztikus idejének nagyságrendjébe esik, ami a kemény rezgések esetén (pl. C–H vagy O–H nyújtás) 10 fs körül van, míg lágyabb rezgések esetén elérheti a 100 fs-ot, sőt, deformációs rezgések részvételekor ennél is hosszabb lehet. Ezek az idők az ultragyors lézerfotolízis jelenlegi módszereivel már mérhetők. Nagyon sok reakció szempontjából fontos, sebességmeghatározó folyamat a rezgési energia átrendeződése (redisztribúciója) a molekulán belül, ami gyakran 1 ps vagy annál rövidebb idő alatt játszódik le, de előfordulhat az is, hogy ez az idő kiterjed a nanoszekundumok tartományáig, különösen ha a forgási energiák redisztribúcióját is magában foglalja. Az oldószerekben lejátszódó reakciók egyik nagyon fontos részfolyamata a szolvatáció (oldószer-relaxáció) ami jellegzetesen pikoszekundum körüli időtartományban megy végbe. A kémiai reakciókban megjelenő további folyamatok már nem tartoznak az ultragyors reakciók csoportjába. A pikoszekundum és nanoszekundum közötti időtartományban már megjelenik a diffúzió, valamint a molekulák ütközése is. Ezek sebességét már nem annyira az elemi molekuláris folyamatok sebessége, mint inkább statisztikai faktorok határozzák meg.

A fentiekkel összhangban ebben a könyvben azokkal a folyamatokkal foglalkozunk, amelyek kb. 10 fs-os időfelbontási határtól kb. 10 ps-ig terjedő idő alatt zajlanak le. A folyamatok tárgyalása előtt áttekintjük az alkalmazott kísérleti módszerek alapjait.

2. Ultragyors lézerek

2.1. A lézerek működésének alapjai

A lézer az angol *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*² kifejezésből alkotott „*laser*” mozaikszó hangutánzó magyar átírása. Az elnevezés elárulja a lézerműködés alapvető mozzanatát, az indukált fénykibocsátást. Ha valamely átlátszó anyagi közegben vannak olyan atomok vagy molekulák, amelyeknek két energiaszintje közötti energiakülönbség éppen megfelel egy olyan foton energiájának, amit a kisebb energiájú állapot elnyelni, a nagyobb energiájú állapot pedig kibocsátani képes, akkor egy ilyen foton indukálja a nagyobb energiájú állapot átmenetét a kisebb energiájú állapotba, melynek során az indukáló fotonnal azonos tulajdonságú: *azonos hullámhosszú, irányú és fázisú* foton bocsátódik ki. Ugyanezt a fotont azonban a kisebb energiájú állapotban lévő atom vagy molekula el is nyelheti. A lézer működéséhez ezért arra van szükség, hogy a fénykibocsátó nagyobb energiájú állapot betöltöttsége nagyobb legyen, mint a fényelnyelő kisebb energiájú állapoté. Azt a hullámhossztartományt, amelyben a fénykibocsátás mértéke nagyobb, mint a fényelnyelésé, a lézer *erősítési sávjának* nevezzük. Ezen a sávon kívül eső hullámhosszakon a lézer veszteséges.

A fényerősítés hatásfoka jelentősen növelhető, ha ugyanaz a foton többször is áthaladhat az erősítő közegen, hiszen minden áthaladás során kiválthat újabb fénykibocsátást. Az erősítők leírására használt szaknyelvben ezt visszacsatolásnak nevezik. A lézerek fontos alkotórésze ezért az ún. *rezonátorüreg*, amit a berendezés két végén elhelyezett tükrök határolnak. Ezeket a tükröket úgy kell beállítani, hogy a közöttük fellépő interferencia az erősítési sávban lévő megfelelő hullámhosszra nézve erősítő (konstruktív) interferencia legyen.

Tekintsük át, hogyan játszódik le a fényerősítés a rezonátorüreg két tükre közé helyezett erősítő közegben. Az erősítőben mindenekelőtt azt kell biztosítani, hogy a lézerműködést lehetővé tevő energiaszintek közül a magasabb szint betöltöttsége nagyobb legyen, mint az alacsonyabbé. Tudjuk, hogy ez általában nem így van, hiszen a molekuláris energiaszintek betöltöttsége Boltzmann-eloszlást követ, amely szerint az energia növekedésével az energiaszintek betöltöttsége exponenciálisan csökken. A lézerműködéshez ennek a betöltöttségnek a megfordítására, latin eredetű szóval *populációinverzióra* van szükség. Ezt energia betáplálásával (a magasabb energiaszintre történő „szivattyúzással”, holland eredetű szóval *pumpálással*) érik el és tartják fenn,

² A kifejezés jelentése: fényerősítés sugárzás indukált kibocsátása útján.

ami különböző módszerekkel valósítható meg. Ha a rezonátorüregben pumpálással fenntartják a populációinverziót, akkor a magasabb energiaszintű állapotok véletlenszerűen, spontán is bocsátanak ki fotonokat. Ezek a fotonok további fotonok kisugárzását indukálják, és ha irányuk éppen olyan, hogy a rezonátorüreg tükrrei között oda-vissza verődnek, akkor minden egyes áthaladás során további fotonok kisugárzását indukálják, amelyek velük megegyező hullámhosszúak, irányúak és fázisúak. Ha gondoskodnak a folyamatos pumpálásról, akkor egyre több energia koncentrálódik a rezonátorüregben, koherens fotonok formájában. Ez a felhalmozott energia akkor „csapolható meg”, ha a rezonátorüreg egyik végén lévő tükör részben áteresztő. Ekkor a keletkező fotonok adott hányada folyamatosan kiléphet a rezonátorüregből. Ezt a kilépő párhuzamos, monokromatikus és koherens sugárzást nevezzük lézersugárzásnak.

A lézerek működésének alapjairól magyar nyelven jó összefoglaló olvasható ATKINS „Fizikai kémia” című tankönyvében [6], valamint részletesebben CSILLAG és KROÓ kismonográfiájában [7], ami könyvtárakban megtalálható.

2.2. Az impulzuslézerek működésének elve

Működő lézerek tervezéséhez a fentiekben túlmenően egy sor technikai részletet kell figyelembe venni. A rezonátorüregben az interferencia következtében állóhullámok alakulnak ki, amelyek intenzitáseloszlásának az üreg tengelyére merőleges komponense csak olyan lehet, amilyent a rezonanciafeltétel megenged. Az ennek megfelelő intenzitáseloszlásokat a lézer *transzverzális módusainak* nevezik. A rezonátorüreg L hosszúsága az erősített fény hullámhosszára nézve is szigorú feltételeket szab. Konstruktív interferencia csak akkor lép fel, ha az üreg L hossza a fény $\lambda/2$ félhullámhosszának N egész számú többszöröse, más hullámhosszaknál az interferencia következménye kioltás, ami az erősítést meghaladó rezonátor-veszteséget, azaz a lézerhatás megszűnését vonja maga után. Ez a lézer által erősített fény hullámhosszára a

$$\lambda = \frac{2L}{N} \quad (2.1)$$

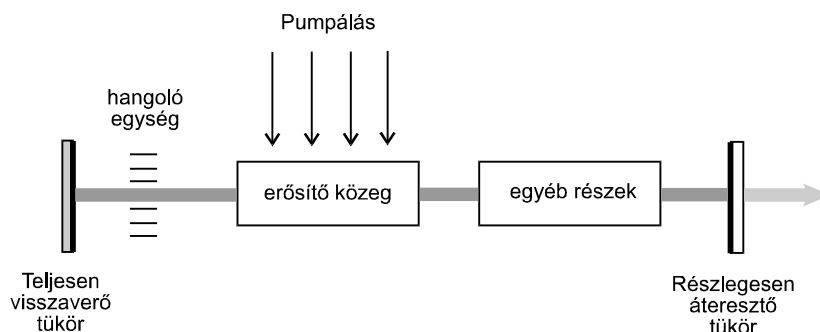
feltételt írja elő, amit a ν frekvenciára

$$\nu = \frac{c}{2L} \cdot N \quad (2.2)$$

alakban írhatunk fel, ahol c a fény terjedési sebessége az üregben. A rezonátorüreg által erősített fény frekvenciája tehát a $c/2L$ hányados egész számú többszöröse lehet. Az ennek megfelelő frekvenciákat a lézer *longitudinális módusainak* nevezzük. A longitudinális módusok közül természetesen csak az jöhet szóba a lézer erősítése szempontjából, amelyik pontosan megfelel az

erősítő közeg két energiaszintje közötti átmenetnek. Ha az erősítő közeg gáz vagy szilárd anyag, akkor általában csak egy vagy néhány, pontosan meghatározott energiaátmenet lehetséges. Ilyenkor a rezonátorüreg tükréit az adott frekvenciának megfelelő távolságra kell beállítani. Ha az erősítő közeg alkalmas festék folyékony oldata, akkor abban az erősítési sáv nagyon széles, gyakran több mint 100 nm hullámhossztartományra kiterjedő is lehet. Mivel ezeknek a *festéklézereknek* a hullámhossza így megfelelő beállítással széles határok között változtatható, ezeket szokás *hangolható lézereknek* is nevezni.

A hangolás azonban további problémákat is felvet. A széles erősítési sávban sok különböző frekvencia kielégíti a 2.2 egyenletet, ezért a kibocsátott lézerefény nem lenne monokromatikus, ha ezt külön nem biztosítanák. A hangolható lézerekbe ezért még egy *hangoló egységet* is beépítenek. Ez célszerűen pl. egy optikai rács vagy prizma, amely a rezonátorüreg tengelyével bezárt szögtől függően tengelyirányban csak adott hullámhosszúságú fényt enged át, ezért így a lézer csak ezt a fényt erősíti. Az eddigieket összefoglalva azt mondhatjuk, hogy a lézerek alapvetően fontos elemei a rezonátorüreg két (finoman pozicionálható) tükre, az erősítő közeg, valamint a pumpáló és a hangoló egység. Mivel jelen alfejezet célja az impulzuslézerek működési alapjainak áttekintése, vegyük szemügyre a lézerekben kialakuló fényimpulzusok tulajdonságait.



3. ábra. Lézerberendezés vázlatos rajza.

A jól hangolt, folyamatosan pumpált lézerekben a hangolásnak megfelelő hullámhosszú fény a rezonátorüreg által fenntartott transzverzális módusú hullámcsomagok formájában koncentrálódva alakul ki, erősödik fel, és hagyja el a lézerüreget a részben áteresztő tükrön keresztül. A különböző módusú, ezen belül is különböző fázisú hullámcsomagok véletlenszerűen alakulnak ki és hagyják el a lézerüreget. Ennek következményeként a lézerből kilépő fény intenzitása időben ingadozik, de átlagos teljesítménye állandó. Arra is van lehetőség, hogy a lézer különböző longitudinális módusainak fázisát szinkronizáljuk. El lehet érni, hogy csak a transzverzális alaplómódus alakuljon ki a rezonátorüregben, és egyszerre csak egy ilyen – Gauss-profilú – impulzus haladjon át az üregen.

Az ilyen *módusszinkronizált* (angolul *mode-locked*) lézer egy olyan impulzus-sorozatot bocsát ki, amelyben a csúcsokat egymástól a rezonátorüreg teljes L hosszának kétszerese (a fényút a részben áteresztő tükörtől a másik tükörig és vissza) választja el, ami időben éppen $2L/c$. (Ennek reciprokát nevezzük a lézer *ismétlési frekvenciájának*.) A rezonancia-feltételek alapján az is kiszámítható, hogy az egyes csúcsok időbeli szélessége a lézer erősítési sáv szélességének a reciproka, azaz $1/\Delta\nu$.

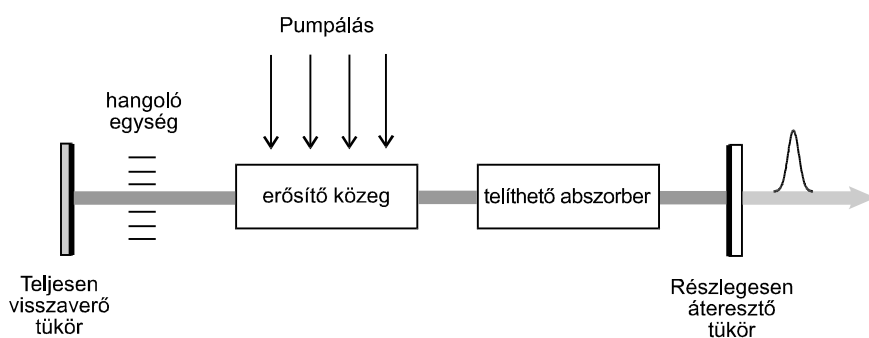
A módusszinkronizáció többféle módszerrel elérhető. *Aktív módusszinkronizációnak* azt nevezik, amikor a rezonátorüregben egy fényszaggatót működtetnek külső meghajtóval. Ez a fényszaggató csak $2L/c$ időnként nyitja ki a fényutat, egyébként zárva tartja, emiatt a lézer csak azt a hullámcsomagot (impulzust) erősíti, amely pontosan a nyitás pillanatában ér a szaggatóba. Ez pl. megvalósítható olyan kristállyal, amely feszültség hatására igen gyorsan megváltoztatja fényáteresztő képességét. Ha erre a kristályra olyan frekvenciájú váltakozó feszültségjelet kapcsolunk, amely pontosan megfelel a $2L/c$ ismétlési frekvenciának, akkor az éppen a módusszinkronizációhoz szükséges ütemben változtatja a rezonátorüreg erősítését. Ezt a módszert nevezik *Q-kapcsolásnak*. Az elnevezés a rezgőkörök rezonanciatulajdonságainak „jóságát” kifejező Q -tényező analógiájára született. (A Q -kapcsolás nemcsak a $2L/c$ ismétlési frekvenciájú, hanem annál sokkal ritkább impulzusok előállítására is alkalmazható.)

A módusszinkronizálás másik aktív módja a *szinkron pumpálás*. Ennek során egy meghajtó impulzuslézer pumpálja a szóbanforgó lézert, ezért a meghajtott lézer erősítése csak akkor lépi túl a veszteségeket, amikor a meghajtó impulzus annak erősítő közegében kiváltja a populációinverziót. Ez az elrendezés azt eredményezi, hogy a meghajtott lézer (általában festéklézer) impulzusai sokkal rövidebbek lesznek, mintha pl. Q -kapcsolással szinkronizálnánk. Nagyon fontos a két lézer rezonátorüregének pontos összehangolása, különben ez a módszer nem működik. Ez azt jelenti, hogy a meghajtott lézer hosszának egész számú többszöröse legyen a meghajtó lézer hossza.

A *passzív módusszinkronizálás* nem külső beavatkozással történik, hanem a lézer működése közben önmagától bekövetkezik. A jelenséget pl. a rezonátorüregben elhelyezett telíthető fényelnyelő festékkel lehet kiváltani. Ez a festék besugárzás nélkül színes, azaz erősen abszorbeál, a lézerfény abszorpciója során viszont átlátszóvá válik. Ha a festéken áthaladó fényimpulzus elegendően nagy intenzitású, akkor annak egy része telíti az abszorpciót, amiktől a festék átlátszóvá válik, és átereszt az impulzust. Az abszorbeáló festék és az erősítő válaszüredjétől függően kétféle működési módja van a passzívan módusszinkronizált lézereknek.

Az egyik mód „*ritka impulzusok*” (angolul „*burst mode*”) előállítását teszi lehetővé. Ebben az esetben az erősítő magasabb energiaszintje hosszú, akár néhány száz mikroszekundum élettartamú. Ehhez képest a lézerimpulzus nagyon rövid idejű. A pumpáló villanófény hatására betöltődő

magasabb energiaszint kezdetben spontán emisszióval elindít fotonokat, amelyek indukált emissziót kiváltva számos különböző fázisú lézimpulzust hoznak létre a rezonátorüregben. Ezek a módusok fluktuációjuk során különbözőképpen erősítődnek. Ha valamelyik közülük eléri azt az erősítést, amely képes telíteni a fényelnyelő festéket, akkor az azon sokkal kisebb veszteséggel halad át, mint a kisebb intenzitású módusok, ezért azoknál jobban erősödik, így nagyon hamar ez lesz az uralkodó impulzus egészen addig, amíg annyira felerősödik, hogy az erősítő közeg anyagával erős nemlineáris optikai kölcsönhatás során időben szétesik, így az abszorbeálódó festéket nem tudja már terjedésével szinkronban modulálni. Ekkor a véletlen fluktuációkból újabb impulzus kiválasztására és felerősítésére nyílik lehetőség. A „ritka impulzusú” lézerek impulzusszélességét a fényelnyelő festék átlátszó gerjesztett állapotának élettartama korlátozza. A használatos festékek élettartama néhány pikoszekundum nagyságrendbe esik. Ezzel a módszerrel működik pl. a módusszinkronizált rubinlézer, vagy a neodímium-üveg lézerek. Az impulzusok sűrűségét általában Q-kapcsolással szabályozzák.



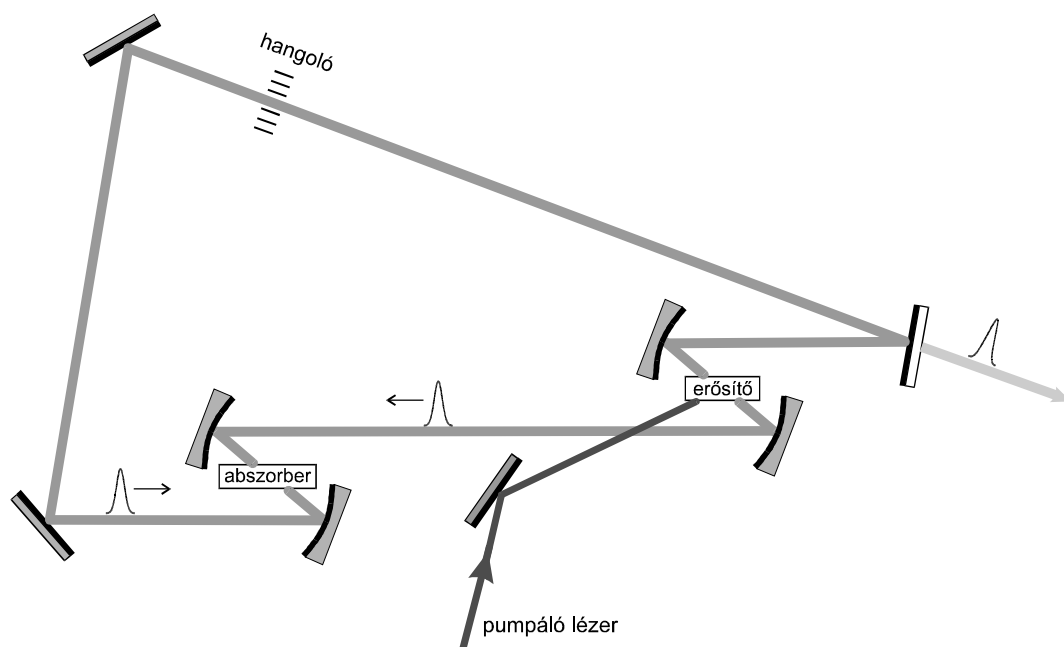
4. ábra. Telíthető festék (abszorber) segítségével passzívan móduslokalizált lézer vázlata.

A másik módszer a folyamatos vagy *kvázi-folyamatos* lézerek módusszinkronizálása. Ezekben a módusszinkronizált impulzusok sokkal rövidebbek, mint akár a fényelnyelő festék, akár az erősítő gerjesztett állapotának időtartama. Ilyen körülmények között jó közelítéssel hiperbolikus szinuszfüggvény profilú impulzusok alakulnak ki. Az impulzus két „farka” a rezonátorüregben megtett oda-vissza út során a veszteségek következtében gyengül, míg az impulzus csúcsa eközben erősödik, azaz ennek eredményeként az impulzus szélessége csökken. Ennek az a feltétele, hogy az erősítő közeg magasabb energiaszintjének élettartama azonos nagyságrendű legyen, mint a rezonátorüregben az oda-vissza út megtételéhez szükséges idő (az ún. *körülfutási idő*), az abszorpció hatáskeresztmetszete pedig több mint kétszerese legyen az erősítés hatáskeresztmetszetének. Ilyen körülmények között a fényelnyelő festék hamarabb telítődik (és átlátszóvá válik) mint az erősítő. Az impulzus elől haladó „farkát” gyengíti a még nem telített

abszorpció, az impulzus csúcsa viszont kiüríti az erősítő magasabb energiaszintjét, így annak a csúcs mögötti „farka” nem erősödik. Az impulzus addig „karcsúsodik” és erősödik, ameddig fenn tudja tartani azt a feltételt, hogy a fényelnyelő festék előbb telítődik, mint amikor az erősítő elveszíti gerjesztettségét.

2.3. Pikoszekundumnál rövidebb lézerimpulzusok előállítása

Az első nagyenergiájú, pikoszekundumnál rövidebb lézerimpulzust Shank és IPPEN állította elő 1974-ben [8], passzívan módusszinkronizált festéklézerrel. A következő jelentős lépés az *ütköző impulzusokkal módusszinkronizált* (angolul *colliding pulse mode-locked*, rövidítve CPM) lézer kifejlesztése volt 1981-ben [9], amellyel 100 fs-nál valamivel rövidebb impulzusokat állítottak elő. A CPM lézerben két, egymással szemben haladó impulzus a telíthető fényelnyelőben találkozik („ütközik”), így a két impulzusra nézve kisebb az elnyelés telítésére fordított veszteség. Emiatt a festék elnyelése növelhető, aminek eredményeképpen keskenyebb impulzusok alakulnak ki. Az impulzusütköztetésnek nagyon pontosnak kell lennie, ha egyenes rezonátorüregben akarjuk a lézert működtetni. Ez az érzékenység kiküszöbölhető, ha a rezonátorüreg nem egyenes, hanem „gyűrű” képez (3. ábra). A gyűrűben egymással szemben haladó impulzusok automatikusan szinkronizálódnak.



5. ábra. Gyűrűs elrendezésű CPM festéklézer felépítése.

A gyűrűs elrendezésű CPM festéklézereket a 80-as évek végén már kereskedelmi forgalomban is lehetett kapni, és segítségével 20-50 fs szélességű impulzusokat lehetett előállítani. Ehhez még szükség volt a törésmutató diszperzió következményeként fellépő csoportsebesség-diszperzió kompenzálására, hogy a spektrális sáv szélesség miatt fellépő impulzus-kiszéledést megakadályozzák. Ez a diszperziót „visszakomprimáló” prizmákkal vagy optikai rácsokkal érhető el. A lézerek kémiai alkalmazásához olyan teljesítményre van szükség, amely elegendő mérhető mennyiségű változás előidézésére. Mivel az ultragyors lézerek impulzusai igen rövidek, energiájuk általában csak nanojoule nagyságrendű. Kémiai alkalmazásuk előtt ezeket az impulzusokat még tovább kell erősíteni. Az optikai pumpálással működő festéklézerek képesek erre az impulzuserősítésre. Az egyik legnagyobb technikai nehézség eközben a nagy erősítésű közegben spontán keletkező „zajimpulzusok” erősödésének megakadályozása. A leggyakoribb megoldás egy többfokozatú erősítőben a fokozatok közé elhelyezett telíthető fényelnyelő festék, ami meggátolja a zaj erősítését. Az erősítő a következőképpen működik. Az impulzus fényútja mentén egymás után elhelyeznek néhány festékcellát, közülük pedig abszorbeáló festéksugarat, amelybe belefókuszálják az áthaladó lézerfényt. Az erősítő festékcellákat egy impulzuslézerrel pumpálják, amelynek sugarát úgy osztják meg, hogy minden erősítő cellára kb. azonos fényáram essen. Az erősítő festék gerjesztett állapotának élettartama kb. megegyezik a pumpáló impulzus hosszával. Amikor a gerjesztett festéken az erősítendő impulzus áthalad, „kisöpri” a populációinverziót, amitől felerősödik. 3-4 fokozatú erősítővel így 10^3 - 10^4 -szeres erősítés érhető fel. A festékkoldatokon áthaladva az impulzus a törésmutató diszperziója következtében kiszélesedik, ezért a kimenő impulzust prizmákkal vagy rácspárral még újra összenyomják, mielőtt alkalmazásra kerül.

Ezzel a módszerrel a nanojoule nagyságrendű energia $100\text{ }\mu\text{J}$ nagyságrendűre erősíthető. Ha ekkora energiatartalma van egy 100 fs szélességű impulzusnak, akkor a teljesítménye 1000 GW, amely már elegendő jól detektálható kémiai változás előidézésére.

Az impulzus kiszélesedését az erősítőben hasznosítani is lehet. Ha egy 10 fs szélességű impulzus 1 mm vastag üvegen halad át, akkor közel kétszeresére szélesedik ki. Ez a kiszélesedés olyan, hogy a gyorsabb vörös felőli hullámhosszak előresietnek, a lassúbb kék felőli hullámhosszak pedig lemaradnak. A szélesebb impulzus nagyobb hatásfokkal erősíthető, majd egy párhuzamos fényvisszaverő rácspár segítségével újra összenyomható. A rácsook távolságának alkalmas beállításával érhető el a megfelelő mértékű impulzus-összenyomás. Az impulzus-összenyomás módszerével sikerült először előállítani a legrövidebb impulzusokat is. Rácspárok és prizmák alkalmazásával 1986-ban 6 fs szélességű impulzust állítottak elő [10].

Az eddig leírt ultragyors lézerimpulzus-előállítási módszerek módusszinkronizált festéklézerek alkalmazására épültek. Ezek nagy hátránya viszonylag kis stabilitásuk, és a festékkoldatok nehézkes kezelése. Részben emiatt számos más erősítőközeggel, más elveken működő lézert is kifejlesztettek ultragyors impulzusok előállítására. Egyik nagy alkalmazási területükön, az optikai távközlésben pl. a több száz GHz frekvenciával stabilan működő ultragyors lézerdiódák is jól alkalmazhatók, mert az optikai kábelekben elegendő néhány watt teljesítményű impulzusok használata is. A nagyteljesítményű lézerek között a festéklézerek mellett leginkább a Ti:zafír (erősítő közegként titánnal szennyezett zafírt alkalmazó) szilárdtestlézer terjedt el [11]. A titánnal szennyezett zafír erősítő sáv szélessége 790 nm környékén mintegy száz nanométer, amin belül bárhova hangolható. A festéklézerekhez hasonlóan működtethető kvázifolytonos módusszinkronizált üzemben, nagy ismétlési frekvenciával. Stabilitása sokkal nagyobb mint a festéklézereké, és egy ilyen berendezést már egy vegyész is képes működtetni (az optikusok általában „felhasználóbarátnak” nevezik a könnyebben kezelhető lézereket.). A Ti:zafír szilárdtestlézer ára is kedvezőbb, egy ultragyors festéklézer árának egyre csökkenő hányada.

A stabil impulzusokat előállítani képes módusszinkronizált festéklézereket szokás „második generációs” lézereknek is nevezni. A kisülési lámpával vagy gázlézerekkel pumpált ultragyors módusszinkronizált szilárdtestlézerek alkotják a „harmadik generációt”, míg a jelenleg még kifejlesztés alatt álló, csak diódalézerrel pumpált módusszinkronizált ultragyors lézerek alkotják (majd) a negyedik generációt. A lézerek árának jelentős csökkenése várható, ha a pumpáló lézert sikerül egy egyszerű diódalézerrel felváltani.

Több szilárdtestlézerrel sikerült megvalósítani az ún. „optikai Kerr-lencsés” módusszinkronizációt. Ennek alapja az, hogy a lézer szilárdtest erősítője a rajta áthaladó nagyintenzitású lézerimpulzus hatására a fény intenzitásával arányos additív taggal növeli a törésmutatóját. Megfelelő optikai tervezés esetén ez a jelenség hasonló amplitúdómodulációt okoz, mint a telíthető festékek. Az óriási különbség az, hogy ennek az optikai Kerr-effektusnak a kapcsolási ideje 1-2 fs nagyságrendű, ezért megfelelő elrendezés esetén mindössze egy ilyen passzív Kerr-elem hatására néhány femtoszekundum szélességű impulzusokat lehet előállítani. Az eddig ismert legrövidebb impulzusokat (6-8 fs) is Kerr-lencsével módusszinkronizált Ti:zafír lézerrel sikerült előállítani [17,18].

2.4. Időmérés a pikoszekundumnál rövidebb tartományban

Az ultragyors lézerek alkalmazása alapvetően kétféle időmérési problémát vet fel. Az egyik az impulzusok időbeli kiterjedtségének (szélességének és alakjának) meghatározása, a másik pedig a

lézerimpulzusok segítségével végzett mérések során eltelt – nyilván az impulzusszélességgel összemérhető tartamú – idő mérése. Ilyen rövid idők mérésére természetesen szóba sem jöhet fényérzékelő elektronikus berendezések és oszcilloszkóp használata, hiszen a GHz körüli maximális működési frekvencia az elektronikus berendezések válaszidejét nanoszekundum nagyságrendűre korlátozza.

Az időmérést gyakran távolság mérésére vezetjük vissza. Ez történik az ultragyors időmérés esetében is, amelynek két alapvetően különböző módszere alakult ki. Az egyiket szokás *kronoszkópiának* is nevezni, a mérésre használt berendezés angol neve pedig a *streak camera* [12]. Ennek alapelve egy fotokatódon igen gyorsan képződött fotoelektronok igen nagymértékű gyorsítása és eltérítése, majd azok megjelenítése egy foszforeszkáló ernyőn, amit azután le is lehet fényképezni, vagy fényérzékelő digitális jelfeldolgozóval megjeleníteni. A nagy eltérítőfeszültség lehetővé teszi a gyors eltérítést; az írás sebessége általában néhányszor 10^{10} cm/s, azaz 0.1 mm távolság a pikoszekundum törtrészeit jelenti. A fényképen vagy a digitálisan feldolgozott jelen az eltérülési távolság az idővel, a feketedés vagy jelintenzitás pedig a fényintenzitással arányos. A streak camera előnye, hogy segítségével kellő fényerősítés esetén egyetlen impulzusból is meghatározhatunk akár impulzusalakot, akár valamely tanulmányozott folyamatban időfüggő fényintenzitást, és mindezt – legalábbis elvileg – lineáris idő- és intenzitás-skálán. Hátránya azonban a viszonylag magas ár és a kis érzékenység, továbbá a korlátozott időfelbontás. Vannak azonban olyan jelenségek, amelyek természetüknél fogva csak egyetlen impulzus alatt jelentkeznek, és nem ismétlődnek impulzusról impulzusra. Ilyenek pl. az ingadozási jelenségek, amelyeknek mérésére a streak camera alkalmazható a legcélszerűbben. Idő- és intenzitásskálája egyszerűen kalibrálható, ha két szembelevő tükör közé egy lézerimpulzust bocsátanak, amelynek egy része oda-vissza reflektálódik, nem reflektált része pedig a streak camera bemenő részére jut. A kamerában megjelenő impulzusok között eltelt idő a tükrök L távolságától függően $2L/c$, az egymást követő impulzusok intenzitása pedig a két tükör reflektivitásának $R_1 \cdot R_2$ szorzata.

Az időmérés másik módszere két impulzusnak egymáshoz képest változtatható késleltetésén alapszik. Az időt ebben az esetben a két impulzus közötti késleltetés határozza meg, azaz ezzel a módszerrel egy impulzus felhasználásával csak egyetlen időponthoz tartozó intenzitásadat mérhető. A módszer impulzusszélesség és impulzusalak meghatározására csak a nagyenergiájú fényimpulzusok nemlineáris optikai tulajdonságainak felhasználásával alkalmazható.

Ha a fény intenzitása kicsi, akkor a közeg az áthaladó fényre lineáris módon reagál. Az E elektromos térerősség hatására indukált dipólusmomentum ilyenkor

$$\mu = \alpha E \quad (2.3)$$

Nagy fényintenzitás esetén azonban a közeg válaszfüggvénye már nem lineáris, ami pl. egy hatványsorral írható le:

$$\mu = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2.4)$$

Ha a beeső fény elektromos terét az $E = E_0 \cos \omega t$ függvény írja le, akkor a sorfejtés másodfokú tagjára a

$$\beta E^2 = \beta E_0^2 \cos^2 \omega t = \frac{1}{2} \beta E_0^2 (1 + \cos 2\omega t) \quad (2.5)$$

alakot kapjuk, ami a beeső ω körfrekvenciájú fény helyett a 2ω körfrekvenciájú, azaz kétszeres frekvenciájú fény kibocsátását teszi lehetővé. Hasonlóképpen jelentkeznek a magasabb „felhangok” is, egyre kisebb intenzitással. Ezeknek a felhangoknak az előállítása sokféleképpen lehetséges. Impulzusszélesség meghatározásához legegyszerűbben pl. úgy járnak el, hogy a nagyenergiájú lézerimpulzust egy részben áteresztő tükörrel kettéosztják, és a két fényimpulzust egy nemlineáris kristályra, pl. káliumdihidrogén-foszfátra (KDP) bocsátják. Megfelelő körülmények esetén elérhető, hogy a kristály csak akkor bocsátja ki a második felharmonikust, ha a két impulzus egyszerre esik a kristályra. A két impulzust egymáshoz képest késleltetve különböző mértékű átfedés valósítható meg, és a kibocsátott felharmonikus intenzitása arányos lesz az átfedéssel [13, 14]. Kimutatható, hogy az átfedést leíró integrál éppen a két impulzus alábbi módon értelmezett ún. *másodrendű korrelációja*:

$$G^2(\tau) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I(t) I(t+\tau) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I^2(t) dt}, \quad (2.6)$$

ami a szokásos rövidített írásmóddal a

$$G^2(\tau) = \frac{\langle I(t) I(t+\tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle} \quad (2.7)$$

alakban írható fel, ahol a $\langle \rangle$ jel időszerinti átlagot jelent, megfelelően hosszú időre vonatkoztatva. Ha a 2.6 kifejezésben az integrálást különböző impulzusalakok esetén elvégezzük, akkor egyrészt azt tapasztaljuk, hogy a $G^2(\tau)$ minden esetben szimmetrikus, bármilyen is a kiindulási $I(t)$ impulzusalak, másrészt a $G^2(\tau)$ függvény szélessége az impulzus alakjától függő mértékben különbözik az $I(t)$ impulzus szélességtől. Az impulzusalak pontos meghatározásához tehát nem elegendő egyedül a második felharmonikus mérése. Kimutatható, hogy ha a másodrendű korreláció mellett ismerjük a

$$G^3(\tau) = \frac{\langle I^2(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I^3(t) \rangle} \quad (2.8)$$

harmadrendű korrelációt is, akkor az impulzusalak, következésképpen az impulzus szélessége is pontosan kiszámítható.

A másodrendű korreláció mérésére kidolgoztak egy olyan módszert is, amely lehetőséget nyújt az impulzusalak meghatározására egyetlen impulzus alapján is. Ez a *kétfotonos fluoreszcencia* (angolul *Two-Photon Fluorescence*, TPF) módszere [15, 16], aminek alapja az a jelenség, hogy egy festékoldat adott hullámhosszú fényt nem abszorbeál, csak akkor, ha annak kellően nagy az intenzitása ahhoz, hogy egyszerre két foton nyelődjön el, amitől a festék fluoreszkál. Ha félig áteresztő tükörrel kettéválasztott fényimpulzus két részét egymással szemben vezetik be egy ilyen festékoldatot tartalmazó küvettába, akkor a beesési irányra merőlegesen az

$$f(\tau) = 1 + 2 G^2(\tau) + r_1(\tau) \quad (2.9)$$

függvény szerint változó fluoreszcencia-intenzitás detektálható. Az $r_1(\tau)$ tag egy időben igen gyorsan változó függvény, ami a kísérletekben általában nem is látható. A TPF módszer a 2.9 függvény alapján azonban csak olyan impulzusok esetén használható, amelyek időbeli kiterjedése elegendően hosszú ahhoz, hogy a fluoreszcenciakép térben kiértékelhető felbontást eredményezzen. Ennek alsó határa kb. 1 mm, amit a fény kb. 3 ps idő alatt tesz meg, a módszer ezért a szub-pikoszekundum időtartományban már nem alkalmazható.

Az ultragyors lézerek felhasználásával vizsgált fizikai és kémiai jelenségeknél az időmérés általában az adott jelenségtől függő speciális problémákat vet fel. A megfelelő időméréshez fontos az adott rendszer és az ultragyors lézerimpulzusok kölcsönhatásának pontos ismerete. Az ilyen jellegű időméréssel a későbbiekben mindig az adott jelenség tárgyalásakor foglalkozunk.

3. Ultragyors kinetikai mérések

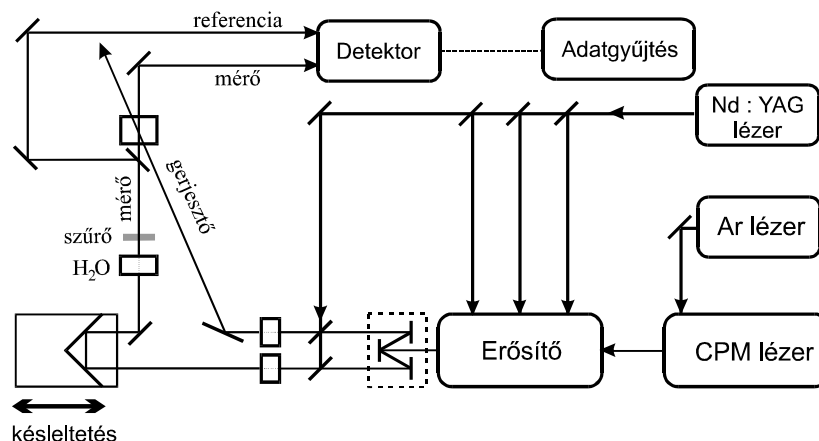
3.1. Egyszerű kétimpulzusos mérőberendezések

Amint az előző fejezetből is kitűnik, pikoszekundumnál lényegesen rövidebb idők mérésére csak megfelelően rövid impulzusok közötti időkésleltetés beállításával van lehetőség. A villanófény fotolízis, illetve a lézerfotolízis esetében ez azt jelenti, hogy a reakciót indító *gerjesztő impulzus* (angolul *pump*) és a reagáló elegy összetételét *mérő impulzus* (angolul *probe*) közötti időkülönbség „kódolja” a reakcióidőt. A módszer angol neve ezért *pump-and-probe method*, ezt nevezzük magyarul egyszerűen *kétimpulzusos módszernek*. Magyarul ezen kívül használatos a *pumpa-szonda* kifejezés is, ami a francia *pompe-sonde* megfelelője.

Első használata meglehetősen régi keletű. Porter és Topp alkalmazták 1968-ban, az akkortájt használatos nanoszekundumos időfelbontású Q-kapcsolt rubinlézer forrás segítségével végzett mérésekhez [19]. A gerjesztő impulzus a rubinlézer kétszerezett frekvenciájú, 347 nm-es impulzusa volt. Mérő impulzusként az ebből részben áteresztő tükörrel leosztott, késleltetett sugár szolgált, amelyet nagy hatásokkal és széles sávban fluoreszkáló festékbe fókuszáltak. A fluoreszcencia közelítőleg fehér fényével egy spektrométerben készült fénykép alapján végezték az abszorpciós spektrum detektálását. Minden egyes útkülönbség beállítása után annyit exponáltak, amennyi a kiértékelhető feketedéséhez elég volt. Így különböző reakcióidőkhöz kaptak egy-egy tranziens spektrumot. A szokásos 1-100 ns idő 30 cm és 30 m közötti fényútkülönbségek beállítását követelte meg, ami sokszor a laboratórium teljes hosszát többször is átszelő fényutat jelentett. Az elektronika gyors fejlődésével a hosszú fényút okozta kényelmetlenséget valós idejű detektálással hamarosan el lehetett kerülni, de a pikoszekundumos és annál rövidebb mérések a kétimpulzusos módszerek újbóli elterjedését hozták magukkal. A 6. ábra egy ilyen berendezés vázlatos rajzát mutatja. Az elrendezés egyben a kémiai kísérletekben alkalmazott ultragyors festéklézereknek is egy tipikus példája. Az erősítésre használt Nd:YAG (neodímiummal szennyezett yttrium-alumínium gránát) lézer nagyenergiájú célokra jól alkalmazható a gránát jó hővezetése miatt. A nagy energiára a lézerkinetika szempontjából egyrészt azért van szükség, hogy az impulzus rövid időtartama alatt elegendő számú molekula gerjesztődjön, másrészt azért, hogy a kontinuum előállításához szükséges nemlineáris optikai folyamatok előidézéséhez elegendően nagy legyen a fényintenzitás.

A nemlineáris optikai úton előállított fehér kontinuum csak annyi ideig „világít”, ameddig a nemlineáris közegben elegendően nagy a fényintenzitás – ez pedig nem hosszabb, mint az impulzus időbeli szélessége. Történetileg először Alfano és Shapiro mutatták ki a fehér kontinuumot

folyékony argonban és kriptonban [21], de hamarosan kitűnt, hogy az ultragyors spektroszkópiában a H_2O és D_2O is megfelelő nemlineáris közegek fehér kontinuum generálására [22, 23].



6. ábra. Festéklézer alkalmazása ultragyors kinetikai mérésekben [20]. A CPM lézer pumpálását egy nagyteljesítményű Ar-ionlézer végzi. Az 5. ábrához hasonló gyűrűs elrendezésű CPM lézer kimenő impulzusa 60 fs szélességű, 620 nm hullámhosszú, és kb. 1 nJ energiájú. Ezt erősítik az egymástól abszorbeáló festéksugárral elválasztott, erősítő festéket tartalmazó küveták, amelyeket 10 Hz ismétlési frekvenciával Q-kapcsolt Nd:YAG lézerrel pumpálnak. (A pumpáló fényimpulzusok a lézer 532 nm hullámhosszú második felharmonikusai.) A rácsokkal történő impulzus-összenyomás olyan új megoldást tartalmaz, amelyhez az első rácsról mindkét irányban nyert elsőrendű diffrakciós maximumot hasznosítják [20]. Az egyiktől a sávszűrővel szűkített spektrális szélességű 620 nm-es impulzust a mintát tartalmazó küvetába vezetik, ahol kb. 10 TW/cm^2 fényteljesítménnyel indítja a reakciót. A másik sugárnyalábot is még egyszer erősítik az összenyomás után, majd egy D_2O -t tartalmazó küvetába fókuszálják, ahol nemlineáris optikai jelenségek következményeként fehér fény (ún. kontinuum) keletkezik. Ez a fehér mérő fényimpulzus előbb áthalad a kettős tükrös késleltetőn, majd a gerjesztő impulzussal kis szöget bezárva áthalad a küvetán. A mért abszorbancia a spektrofotométerben detektált jelből meghatározható. A detektálást és a késleltetés beállítását számítógép végzi, amely egyúttal a mért adatokat is rögzíti. (Az ábra „működő” változata színes fényképekkel együtt az interneten a <http://femto.chem.elte.hu/lab/> címen látható.)

Ultragyors lézerkinetikai célokra újabban egyre gyakrabban alkalmaznak szilárdtestlézer-erősítőket is. Erre példa a 11. ábrán látható.

Az ultragyors lézerkinetikai mérésekhez tehát ugyanabból a lézerből származó két impulzusra van szükség, amelyek egyike, a kívánt reakciót kiváltó gerjesztőimpulzus nagy energiájú és monokromatikus, míg a másik az abszorpció mérésére alkalmas, széles spektrális tartományú kontinuum. Az időmérés a két impulzus reakcióterbe érkezése közötti idő beállítását jelenti a kettős tükrös által kijelölt fényút hosszának megfelelő beállításával. A 6. ábrán látható elrendezés lehetővé teszi, hogy a fényút-hossz változtatásakor a beesés iránya ne változzon. Míg a nanoszekundumos mérések esetében a problémát a túl hosszú fényút jelentette (30 cm/1 ns), addig itt a helyzet

fordított; az igen kicsi fényútkülönbségek ($0,3 \mu\text{m}/1 \text{ fs}$) pontos beállítását kell megoldani. Ehhez a késleltető tükröket egy precíziós mikrométercsavar segítségével állítható sínre szerelik, a mikrométercsavart pedig egy léptetőmotorral forgatják. Az így elérhető pontosság kb. $0,1 \mu\text{m}$, ami az egy femtoszekundum pontosságú időbeállítást éppen lehetővé teszi. A két impulzus ilyen pontosságú szinkronizálása azonban csak relatíve lehetséges, a két impulzus pontos átfedése által kijelölt nulla időkülönbséget minden kísérletben külön meg kell határozni. Ennek következményeire később még kitérünk. Megjegyezzük még, hogy a mikrométercsavar-mechanika miatt ezekkel a berendezésekkel néhányszor tíz pikoszekundumnál ($10\text{-}20 \text{ cm}$) hosszabb időket általában nem szokás mérni.

3.2. A kétimpulzusos mérési adatok értelmezése

Az olvasó elcsodálkozhat azon, hogy miért kell külön foglalkozni az ultragyors mérések értelmezésével. Ennek azonban egyszerű oka van: az igazán érdekes – valós idejű detektálási módszerekkel nem mérhető – ultragyors reakciók lejátszódásához szükséges idő olyan rövid, hogy ahhoz képest az impulzusok hossza nem elhanyagolható, sőt, gyakran azzal összemérhető. Másképpen fogalmazva ez azt jelenti, hogy mind a gerjesztő, mind a mérő impulzus szélességének megfelelő idő alatt a tanulmányozott reakció elég jelentős mértékben előrehalad. Ilyenkor figyelembe kell venni, hogy a reakciót nem pillanatszerűen indítja a gerjesztőimpulzus, hanem a szélességének megfelelő időintervallumban állandóan indulhat a reakció, és hasonlóképpen a detektálás sem pillanatszerű. A detektált jel kvantitatív értelmezésének részleteit a 7. ábra jelöléseinek felhasználásával abszorpciós detektálás esetére mutatjuk be. Induljunk ki ehhez a fényabszorpciót leíró Lambert-Beer törvényből:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl} = I_0 \cdot e^{-\ln 10 \varepsilon cl} \quad (3.1)$$

A képletekben I_0 a detektálás irányában beeső, I pedig ugyanebben az irányban kilépő fényintenzitás, ε a dekadikus moláris abszorpciós együttható, c az abszorbeáló anyag koncentrációja, l pedig a fény optikai úthossza az abszorbeáló anyagban. Ha az εcl kitevő megfelelően kicsi, akkor a 3.1 kifejezés

$$I = I_0 (1 - \ln 10 \varepsilon cl + 1/2 (\ln 10 \varepsilon cl)^2 - \dots) \quad (3.2)$$

Taylor-sorában elegendő az elsőfokú tagig elmenni. Ahhoz, hogy ennek egyszerűsítő következményeit ki lehessen használni, célszerűen a ΔOD -vel jelölt abszorbancia-különbséget szokás detektálni, amit gyakran *differenciális optikai denzitásnak* neveznek:

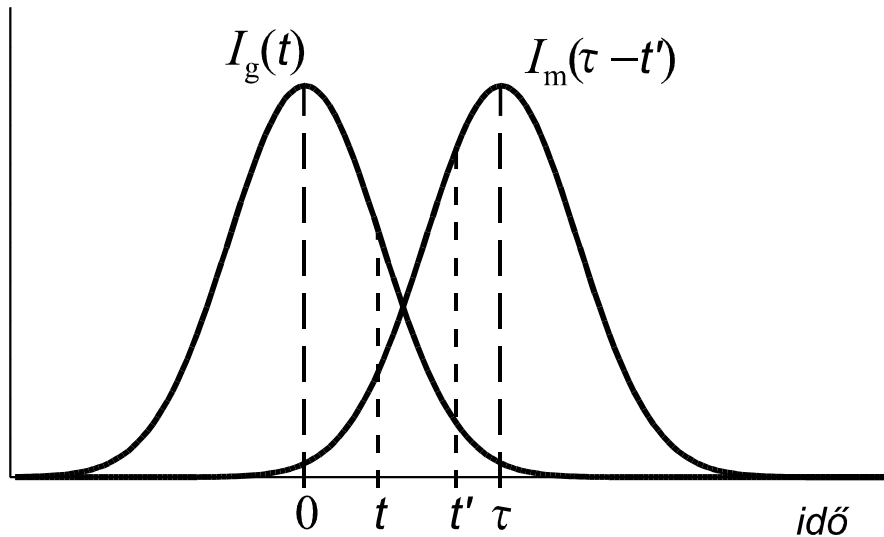
$$\Delta OD = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - 10^{-\epsilon cl} \quad (3.3)$$

Ez a sorfejtésből csak az elsőfokú tagot figyelembe véve az

$$\Delta OD \approx 1 - (1 - \ln 10 \epsilon cl) = \ln 10 \epsilon cl \quad (3.4)$$

alakban írható fel. Az egzakt 3.3 exponenciális és a közelítő 3.4 lineáris kifejezés értékei között az eltérés $\Delta OD \approx 0,1$ esetén még csak mintegy 0,5%, az 1%-ot $\Delta OD \approx 0,15$ -nél éri el, 0,01-0,05 abszorbancia-különbség tartományban pedig 0,15% alatt van. Ebben a tartományban tehát megfelelő a 3.3 lineáris közelítés.

Vizsgáljuk meg, hogyan alkalmazható ez ultragyors kémiai reakciók nyomonkövetésére. Ha a reagáló rendszerben a reakciót a 7. ábra $I_g(t)$ gerjesztő impulzusával indítjuk, a mérést pedig a



7. ábra. Jelölések az ultragyors mérésekben detektált integrált intenzitás számításához.

gerjesztő impulzust τ idő múlva követő $I_m^0(\tau - t)$ fényimpulzussal mérjük, akkor a t időpillanatban indított reakció t' időpillanatban elképzelt detektálásakor – azaz $t' - t$ reakcióidő múltán – a reakciótermékek okozta fénygyengítés

$$I_{\text{inst}}(\tau, t, t') = I_m^0(\tau - t') \cdot 10^{-\epsilon cl} \quad (3.5)$$

A lineáris közelítés alkalmazásával ez átírható az

$$I_{\text{inst}}(\tau, t, t') = I_m^0(\tau - t')(1 - \ln 10 \epsilon cl) \quad (3.6)$$

alakba, amivel kifejezhető a megfelelő ΔOD :

$$\Delta OD_{\text{inst}}(\tau, t, t') = \frac{I_m^0(\tau - t') - I_m^0(\tau - t')(1 - \ln 10 \varepsilon c l)}{I_m^0(\tau - t')} \quad (3.7)$$

ami éppen $\ln 10 \varepsilon c l$ eredményt ad. Az $I_m^0(\tau - t')$ azonban időfüggő, ezért a különböző t' időpillanatokban az $I_m^0(\tau - t'_1)/I_m^0(\tau - t'_2)$ aránynak megfelelő súllyal detektálható a ΔOD_{inst} mennyiség. Osszuk el az $I_m^0(\tau - t')$ függvényt annak $-\infty$ és $+\infty$ között számított integráljával. Az így kapott $I_m(\tau - t')$ függvényre teljesül az

$$\int_{-\infty}^{\infty} I_m(\tau - t') dt' = 1 \quad (3.8)$$

feltétel, tehát az $I_m(\tau - t')$ függvény kezelhető úgy, mint a detektálás valószínűségi sűrűségfüggvénye adott t' időpillanatban. Ennek segítségével felírhatjuk az $I_g(t)$ gerjesztőimpulzus által t' időpillanatban generált kiindulási anyagokból kialakuló reakcióelegyben a teljes mérőimpulzus ideje alatt integrált ΔOD értéket:

$$\Delta OD(\tau, t) = \ln 10 \int_{-\infty}^{\infty} I_m(\tau - t') \varepsilon c(t' - t) l dt' \quad (3.9)$$

A fenti egyenletben tehát az $I_m(\tau - t')$ függvény már *nem fényerőt* jelent, hanem a fényerő időbeli eloszlásának *valószínűségi sűrűségfüggvényét*. (Mivel a fényerő maga a 3.7 egyenletben úgyis kiesik, ezért annak abszolút értékére nincs is szükség.)

A fentiekhez hasonlóan vehetjük figyelembe a gerjesztés hatékonyságának időbeli eloszlását is. Ha az $I_g(t)$ függvényt is 1-re normált valószínűségi sűrűségfüggvénynek tekintjük, akkor a teljes gerjesztő impulzus hatására keletkező $c(t')$ koncentráció t' időpillanatban a

$$c(t') = \int_{-\infty}^{t'} I_g(t) c(t' - t) dt \quad (3.10)$$

integrállal számítható. Ez azonban valószínűségszámítási értelemben nem jól kezelhető kifejezés. Ehelyett használhatjuk az azonos eredményt adó

$$c(t') = \int_{-\infty}^{\infty} I_g(t) c(t' - t) dt \quad (3.11)$$

kifejezést, amelyben a $c(t' - t)$ függvényt úgy értelmezzük, hogy annak értéke $t > t'$ esetén azonosan zérus (ami ettől függetlenül is a függvény korrekt értelmezése a reakciókinetikában, hiszen negatív reakcióidőkre a $t = 0$ időpillanatban induló reakció okozta *változás* zérus). Ez a kifejezés egyúttal matematikailag is könnyebben kezelhető, mivel a 3.9 és 3.11 egyenletek kombinálásával kapott

$$\Delta OD(\tau) = \ln 10 \int_{-\infty}^{\infty} I_m(\tau - t') \int_{-\infty}^{\infty} I_g(t) \varepsilon c(t' - t) l dt dt' \quad (3.12)$$

szerkezetű integrálok könnyen átfogalmazhatók a *konvolúció* felhasználásával. Definíció szerint f és g függvények konvolúciója:

$$f \otimes g = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) g(\tau - t) dt \quad (3.13)$$

Hasonlóképpen definiálható g és h függvények korrelációja is:

$$\text{corr}(g, h) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau + t) h(t) dt \quad (3.14)$$

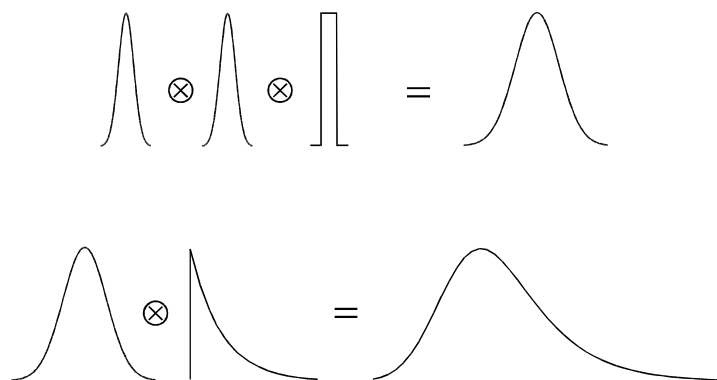
Ez utóbbi felírható konvolúciós integrálként is, ha a g függvény időtengelyét megfordítjuk. A fordított időtengelyű $\tilde{g}$ függvényt beírva

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\tau + t) h(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{g}(\tau - t) h(t) dt = \tilde{g} \otimes h \quad (3.15)$$

A fentiek figyelembevételével a 3.12 egyenletből kiindulva kihasználjuk az integrálás sorrendjének felcserélhetőségét (vagy a megfelelő konvolúciók kommutativitását és asszociativitását), így azt az alábbi alakban is írhatjuk:

$$\Delta OD(\tau) = [\text{corr}(I_m, I_g)] \otimes (\ln 10 \varepsilon c l) \quad (3.16)$$

Szövegesen ezt úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a detektált differenciális optikai denzitás a gerjesztő és mérő impulzus korrelációjának konvolúciója az $\varepsilon c l$ pillanatnyi differenciális optikai denzitással. Ez utóbbi az a ΔOD függvény, amit egy egyszerű, konvolúció nélküli kísérletben mérhetnénk a reakcióidő függvényében. Megjegyzendő, hogy ha nem egyetlen abszorbeáló anyag van a reakcióelegyben, aminek koncentrációja a reakció során változik, akkor az $\varepsilon c l$ helyén egyszerűen a megfelelő függvények összege, $\sum \varepsilon_i c_i l$ szerepel. Ebben a függvényben tehát – eltekintve az ismert l optikai úthossztól – az ε_i moláris abszorpciós együtthatók, illetve a koncentrációváltozást leíró $c_i(t)$ függvények szorzata szerepel. Ezt az összeget nevezzük a későbbiekben *kinetikai válaszfüggvénynek*. A konvolúcióban szereplő másik függvény a két impulzus korrelációja, amely kísérletileg meghatározható – legalábbis abban az esetben, ha a két impulzus hullámhossza megegyezik [24].



8. ábra. A kétimpulzusos módszerrel detektált kinetikai görbe kialakulásának szemléltetése. a) Az effektív impulzus a gerjesztő és mérő impulzusok, valamint a csoportsebesség-diszperziót leíró négyzetfüggvény konvolúciója. b) A detektált görbe az effektív impulzus és a kinetikai válaszfüggvény konvolúciója.

A kinetikai gyakorlatban ez ritkán teljesül, hiszen egy adott reakciót általában egyetlen alkalmas (szelektív) gerjesztő hullámhosszúságú fénnel érdemes indítani, de a spektrális információk érdekében minél több különböző hullámhosszon kell detektálni a tranziens differenciális optikai denzitást. Ebben az esetben a két impulzus korrelációját még kiszélesíti a törésmutató diszperziójából a két hullámhosszon az adott közegben a fény terjedési sebességében adódó különbség hatása. (Ez 5 mm-es, vizet tartalmazó küvetában 100 fs impulzusszélesség esetén akár további 100 fs-mal szélesítheti a két impulzus korrelációját.) Az így kialakuló, a fénysebesség-különbség hatását is magában foglaló korrelációs függvényt nevezzük *effektív impulzusnak*. Ennek alakja általában megegyezik a kísérletileg meghatározható korrelációfüggvény alakjával, csak az előbb említett hullámhossz-különbség miatt annál szélesebb. A detektált jel konvolúciós természetét a 8. ábrán grafikusán szemléltetjük.

Az ultragyors lézerfotolízis során az előbbieken túlmenően felléphet még egy „komplikáció”. Az alkalmazott igen nagy fényteljesítmény sűrűségek ($\sim 10^{12}$ W/cm²) következtében gyakran előforduló *többfoton-abszorpció*. Ilyenkor egy adott molekula egyszerre több fotont is abszorbeál. Ennek következménye többek között az is, hogy a gerjesztés határfoka nem az $I_g(t)$ függvénnyel, hanem annak valamely $[I_g(t)]^n$ hatványával írható le. Ideális esetben ez a kitevő megegyezik az egyszerre abszorbeált fotonok számával, de $n > 2$ esetén általában annál kisebb. A kitevő pontos értéke kísérletileg a fényintenzitás változtatásával meghatározható [25]. Többfoton-abszorpció esetén tehát a 3.16 egyenletben a megfelelő kitevőjű gerjesztő intenzitás konvolúciójával keletkezik az effektív impulzus.

A fentiekben abszorpciós detektálás esetére mutattuk be az ultragyors kétimpulzusos jel kialakulását. Ha nem abszorpciót, hanem lézerindukált fluoreszcenciát (LIF) detektálnak, akkor a

leírás lényegében ugyanolyan eredményt ad. Az LIF-jel úgy jön létre, hogy a kiváltó lézerfény először abszorbeálódik, majd az ily módon gerjesztett molekula fluoreszkál. Két vagy többatomos molekulák, ill. gyökök esetén a kibocsátott fluoreszcencia általában más hullámhosszú, mint az elnyelt fény. Ilyenkor a beeső fénytől eltérő irányban detektált fluoreszcenciából jól kiszűrhető a szórt gerjesztő fény, így a módszer nagyon érzékenyvé tehető. Összefoglalva, a LIF-jel intenzitása arányos az elnyelt gerjesztő fény intenzitásával, tehát a fenti levezetés ugyanúgy érvényes, azzal a különbséggel, hogy a detektált intenzitás emisszió, azaz a reakció hatására az intenzitás mindig növekszik, míg abszorpciós mérés esetén gyakran csökken. Megjegyezzük még, hogy míg az abszorbancia mérése – abban az esetben, ha az abszorbeáló molekula moláris abszorpciós együtthatója más mérésekből ismert – alkalmas abszolút koncentrációk meghatározására, addig ez a LIF-módszer esetén csak kalibrációval lehetséges. A gyakorlatban azonban az ultragyors abszorbanciamérések is csak relatív koncentrációmeghatározást tesznek lehetővé, mivel a pikoszekundumnál rövidebb ideig élő anyagfajták moláris abszorpciós együtthatója nem meghatározható. Vannak olyan ultragyors reakciók, amelyeknek terméke hosszú élettartamú (legalább 100 ps körüli), ezek kinetikai görbéiben a hosszú idő után állandósult termékkoncentráció lehetőséget nyújt a termék ismert moláris abszorpciós együtthatójához történő kalibrálásra.

3.3. A detektált kinetikai görbék dekonvolúciója

Az előző alfejezetben láttuk, hogy az „ultrarövid” idő alatt felvett kinetikai görbék nem értelmezhetők a konvolúció figyelembe vétele nélkül. A konvolúció hatását a 9. ábrán szemléltetjük, ahonnan látható, hogy a kinetikai differenciálegyenlet-rendszerek megoldásaként kapott koncentrációfüggvények időben „szétfolynak”, azaz a konvoluált görbéknek mind a felfutása, mind a lecsengése lassúbb mint a kinetikai válaszfüggvényeké. Ha azt is figyelembe vesszük, hogy általában a kiindulási anyagok, közttermékek és végtermékek egyaránt abszorbeálnak, akkor az azok összegeként detektált kinetikai görbén nem igazán látható, hogy milyen mechanizmus szerint zajlott le az adott reakció. A helyzetet tovább bonyolítja az is, hogy gyakran maga az effektív impulzus sem könnyen meghatározható, így a konvolúció kvantitatív figyelembevétele további nehézségekbe ütközik.

A konvolúció hatását a *dekonvolúciónak* nevezett eljárással lehet kiküszöbölni. Ehhez úgy kellene megoldani a 3.12 vagy 3.16 integrálegyenleteket, hogy a konvoluálatlan kinetikai görbéket kapjuk vissza. A dekonvolúció a legkézenfekvőbb, direkt módon a 3.16 egyenlet alapján végezhető el. Írjuk át ezt az egyenletet a

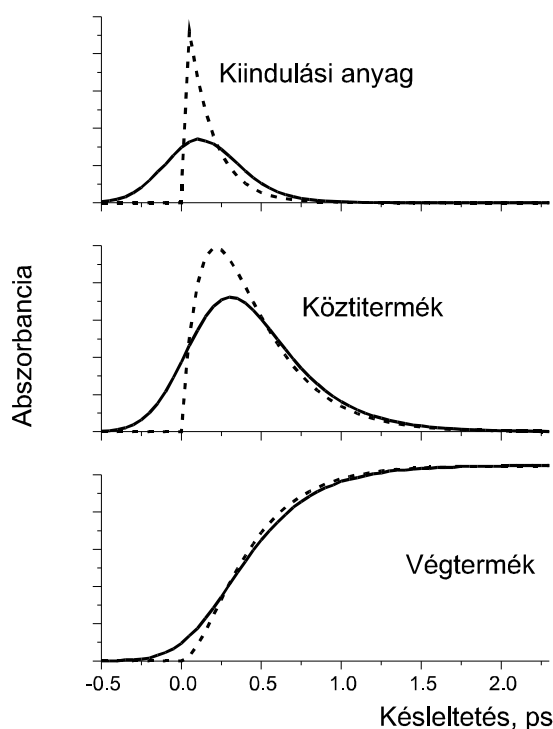
$$\Delta OD = I_{\text{eff}} \otimes f_{\text{inst}} \quad (3.17)$$

alakba, ahol I_{eff} az effektív impulzusfüggvény, f_{inst} pedig a (konvoluálatlan) kinetikai válaszfüggvény. A 3.17 egyenlet Fourier-transzformáltja felírható

$$\text{FT}(\Delta OD) = \text{FT}(I_{\text{eff}}) \cdot \text{FT}(f_{\text{inst}}) \quad (3.18)$$

alakban, mivel a konvolúció Fourier transzformáltja éppen a konvoluált függvények Fourier transzformáltjainak szorzata [26]. A Fourier transzformáció az alábbiak szerint értelmezhető:

$$\text{FT}(I_{\text{eff}}) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{eff}}(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.19)$$



9. ábra. A konvolúció hatása kétimpulzusos módszerrel detektált jelre kiindulási anyag, köztermék és végtermék detektálása esetén. A szaggatott vonallal jelzett pillanatnyi abszorbanca-függvények zérus késleltetéstől indulnak, a 300 fs félszélességű effektív impulzussal konvoluáltak (folytonos vonalak) negatív késleltetéstől.

A Fourier-transzformációt értelmezhetjük úgy is, hogy egy $f(t)$ függvényt az *időtartományból* a *frekvenciatartományba* képez le, így az $F(\omega)$ Fourier transzformált éppen az $f(t)$ függvény *frekvenciaspektrumát* adja az ω körfrekvencia függvényében. Visszatérve a dekonvolúcióra, azt mondhatjuk tehát, hogy a 3.18 egyenletből kifejezhető a kinetikai válaszfüggvény Fourier transzformáltja:

$$\text{FT}(f_{\text{inst}}) = \frac{\text{FT}(\Delta OD)}{\text{FT}(I_{\text{eff}})} \quad (3.20)$$

Ennek inverz Fourier transzformáltja pedig elvileg éppen a konvoluálatlan f_{inst} kinetikai válaszfüggvényt adja. Elvileg, mert a gyakorlati megvalósítás egyelőre nehézségekbe ütközik. Az egyik nehézség az, hogy az I_{eff} effektív impulzus általában egy Gauss-szerű függvény, aminek a frekvenciatartományban csak kevés, zérushoz közeli frekvenciakomponense van, ezért a 3.20 egyenlet jobb oldalán a függvények értékeinek előállításához igen gyakran nullával kellene osztani. Ezt úgy lehet kikerülni, hogy az I_{eff} Fourier transzformáltjához hozzáadunk egy kis „fehér zajt”, de ez természetesen megjelenik az osztás eredményében is, azaz eltorzítja a kiszámítandó kinetikai válaszfüggvényt, amit az inverz Fourier transzformáció elvégzése előtt egy szűréssel a lehető legkisebb mértékűre kell csökkenteni. A másik nehézség az, hogy a Fourier transzformáció csak periodikus függvényekre végezhető el, ami esetünkben azt jelenti, hogy a kinetikai görbéknek, amik a ΔOD képzése miatt zérusról indulnak – zérushoz kell visszatérniük a mérés végén. A 9. ábrán azonban látható, hogy ez termékjellegű görbe esetén egyáltalán nem teljesülhet, de a gyakorlatban kiindulási anyagok és köztitermékek esetén sem mérünk olyan hosszú ideig, amíg a görbék zérusig lecsengene. Ennek a problémának a kezelése már nem egyszerű. Ha a Fourier transzformációt el akarjuk végezni, akkor a görbék végét ki kell egészíteni egy zérushoz lecsengő „farokkal”, ami viszont zavaró frekvencia-komponenseket visz a frekvenciaspektrumba, ezért eltorzítja a kapott dekonvoluált kinetikai válaszfüggvényt is. Ennek a problémának eredményes kezelésével a szerző kutatócsoportja foglalkozik. A megoldás egyelőre csak számított, zajmentes ΔOD görbék esetén működik [27], zajos kísérleti adatokra még ki kell dolgozni egy iterációs szűrőoptimalizálási eljárást [28].

A direkt Fourier transzformációval végzett dekonvolúció igen előnyös tulajdonsága, hogy – legalábbis ismert I_{eff} impulzusfüggvény esetén – önkényes feltételezések nélkül juthatunk hozzá a konvoluálatlan kinetikai görbéhez, nagyon kis numerikus számításigénnyel. Azonban – amint az a fentiekből kiderült – ez a módszer egyelőre nem működőképes. A jelenleg működő, és elterjedten használt módszert szokás *rekonvolúciónak* is nevezni [29, 30]. Ennek során feltételezünk egy konkrét kinetikai mechanizmust, előállítjuk az ahhoz tartozó koncentráció-idő függvényeket, azokból kiszámítjuk az f_{inst} kinetikai válaszfüggvényt, amit beírunk a 3.12 integrálegyenletbe. Az így kapott ΔOD modellfüggvényben szereplő kinetikai és fotofizikai paramétereket azután nemlineáris legkisebb négyzetes módszerrel megbecsüljük. A becslés egy iterációs eljárás, amelyben megkeressük azokat a paramétereket, amelyek minimalizálják a

$$Q = \sum_i \sum_j w_{ij} \left[(\Delta OD)_{ij, \text{mért}} - (\Delta OD)_{ij, \text{számított}} \right]^2 \quad (3.21)$$

eltérésnégyzet-összeget. Az összegzésben a j index a mérési pontokon (beállított késleltetéseken) fut végig, az i index pedig a (különböző hullámhosszakon detektált) kinetikai görbéken. Ez utóbbi azért fontos, hogy az összes mért ΔOD szimultán kiértékelésével a paraméterek becsléséhez a lehető legtöbb információt egyszerre használjuk fel. A w_{ij} súlyok a megfelelő mérési pont statisztikai súlyát jelentik. A statisztikából tudjuk, hogy a legkedvezőbb tulajdonságú (minimum variancia torzítatlan) becslést akkor kapjuk, ha a w_{ij} súlyok éppen a megfelelő mért értékek szórásnégyzetének reciprokai [31, 32]:

$$w_{ij} = \frac{1}{s^2[(\Delta OD)_{ij}]} \quad (3.22)$$

A lézerkinetikai méréseknél a súlyok meghatározása könnyű, hiszen tipikusan több száz impulzus átlagolásával mérnek meg egyetlen $(\Delta OD)_{ij}$ értéket, ezért az átlag mellett annak szórása is egyszerűen kiszámítható a mérés során.

A fenti rekonvolúciós módszernek van két nagy hátránya. Ezek közül a nagyobb hátrány az, hogy a dekonvolúcióhoz eleve szükséges egy – gyakran önkényes – reakciómechanizmus feltételezése. A másik hátránya az, hogy a paraméterbecslés során minden egyes iterációs lépésben sokszor ki kell számítani a konvolúciót is tartalmazó modellfüggvény értékeit, ami nagyon számításigényes feladat. (Igaz, hogy eközben egyúttal a modellfüggvény paramétereinek becslött értékeit is megkapjuk.) Példaképpen említhetem egy közepesen bonyolult mechanizmus rekonvolúciós kiértékelését tíz kinetikai görbéből, amelyek egyenként kb. 100 mérési pontot tartalmaznak. Ehhez tipikusan tíz óra nagyságrendű gépidőre van szükség egy RISC/6000 (100 MHz processzor) számítógépen, míg ugyanez direkt Fourier dekonvolúcióval és azt követő paraméterbecsléssel egy percen belül lefutna ugyanazon a gépen, vagy néhány perc alatt egy szerényebb személyi számítógépen is.

A rekonvolúció nagy számításigénye és nehézkes elvégezhetősége (nem könnyű megfelelő kiindulási paramétereket találni az iterációs becslés indítására, hogy valóban megtalálja az eljárás a megfelelő minimumot) miatt több szerző gyakran él indokolatlan, önkényes egyszerűsítésekkel. Gyakori a kinetikai modell túlzott egyszerűsítése, és általánosan elterjedt gyakorlat az is, hogy csak egy, vagy igen kisszámú kinetikai görbe kiértékelését végzik el. Kimutatható azonban, hogy ez jelentős információvesztéssel jár, és hamis következtetések levonásához vezethet [33].

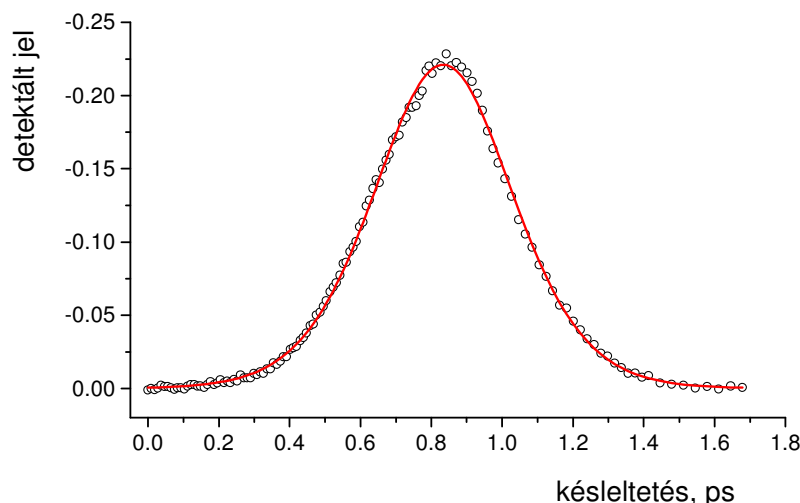
A rekonvolúció eredményeként – mint általában legkisebb négyzetes paraméterbecslés esetén – kapott becslött paraméterek többé-kevésbé korreláltak. Ha az eljárás során egyúttal az impulzus paramétereit is becsljük, akkor azok is korrelálhatnak a kinetikai és fotofizikai paraméterekkel. Ennek az lehet a következménye, hogy a becslött impulzusparaméterek eltérését a valódi értéktől a

kinetikai paraméterek megfelelő eltérései kompenzálhatják. Az impulzus alakjának pontos meghatározásával ez a határozatlanság elkerülhető.

Az effektív impulzus alakja célszerűen két módszerrel határozható meg. A 8. ábrán látható, hogy ez az impulzusalak nem csak a gerjesztő és mérő impulzusoktól függ, hanem a törésmutató-diszperzió következtében a két különböző hullámhosszú fényimpulzus között fellépő csoportsebesség-különbségtől is. Az impulzusalak pontos meghatározása tehát csak ugyanolyan kísérletben lehetséges, mint amilyenekben a kinetikai mérések folynak, beleértve a mintatartó küvettában lévő közeget is. Az impulzus meghatározásának egyik módszere indirekt; a mintatartó küvettában egy ismert fotokémiai reakciót vizsgálnak ugyanabban a közegben (oldószerben vagy inert gázban), mint amiben a tulajdonképpen tanulmányozni kívánt reakciót. A 3.17 egyenlettel leírható konvolúcióban ilyenkor az f_{inst} kinetikai válaszfüggvény ismert, és az I_{eff} effektív impulzus paramétereit (vagy ha nem ismert, akkor próbálgatással az alakját is) kell meghatározni. Ennek a módszernek több hátránya is van. Gyakran nehéz megoldani, hogy a reakcióelegy ne legyen a mintában, de törésmutató-diszperzió szempontjából a közeg ugyanolyan legyen. (Kiváló példa erre tiszta anyagok fotolízisének vizsgálata.) Ugyancsak problémát jelent, hogy kevés olyan fotokémiai reakció van, amelynek viselkedése megfelelő pontossággal ismert lenne – hiszen azt éppen ultragyors lézerfotolízissel kellene meghatározni. Amíg az impulzusok néhány száz femtoszekundum szélesek voltak, erre a célra „pillanatszerűen” gerjesztődő festékeket használtak, amelyeknek fényelnyelő gerjesztett állapota az impulzusalak mérésénél sokkal hosszabb ideig fennmarad. A 8. ábra alsó sorában ekkor a kinetikai válaszfüggvényt egy egyszerű lépcsőfüggvényként lehet értelmezni [34]. Az impulzusok keskenyedésével azonban hamar kiderült, hogy ezek a lépcsőfüggvények a valóságban nem egy derékszögű „ugrással” írhatók le, hanem valamilyen időállandóval futnak csak fel, amely általában néhányszor tíz femtoszekundum. Az effektív impulzusalak meghatározása ezzel a módszerrel ezért nem megbízható.

A másik módszer ezt a problémát azzal küszöböli ki, hogy az impulzusalak meghatározásához olyan jelenséget használ fel, amelynek válaszsideje femtoszekundumos időskálán valóban „pillanatszerű”, és válaszfüggvénye nem egy lépcsőfüggvény, hanem egy Dirac-delta függvény. Ha ezt konvoluáljuk az effektív impulzussal, akkor detektált jelként magát a változatlan effektív impulzust kapjuk. Erre a célra alkalmazható pl. a Raman-szórás vagy a stimulált Raman emisszió [20]. Folyadékokban elég sűrűn találhatunk Raman spektrumvonalakat, és az ultrarövid impulzusok több száz gigawattos teljesítménye ezeket általában megfelelő intenzitással gerjeszti is. A Raman emisszió vagy abszorpció megjelenése gyakran „in situ” impulzusalak-meghatározást is lehetővé tesz, hiszen a pillanatszerű effektus következtében megjelenő, késleltetés nélkül felfutó és lecsengő effektív impulzus dekonvolúció nélkül kiolvasható a detektált jelből.

Ha sikerül olyan hullámhosszat találni adott folyadék esetén, ahol többfotonos elnyeléssel sem játszódik le reakció, de megjelenik a Raman effektus, akkor az effektív impulzus alakja közvetlenül detektálható. Ezzel a módszerrel sikerült kimutatni, hogy a 6. ábrán látható lézerberendezés impulzusai sech^2 alakúak [35]. A meghatározás alapjául szolgáló detektált görbe és az illesztett impulzusalak a 10. ábrán láthatók.



10. ábra. Effektív impulzus detektálása DMSO mintán áthaladt 620 nm hullámhosszú gerjesztő és 751 nm hullámhosszú mérő impulzussal, Raman szórás segítségével. Ebben a kísérletben a Raman-jel pillanatszerű, ezért a detektált jel a két impulzus korrelációja, amit a 2 nm fényűthosszon fellépő csoportsebesség-különbség tovább szélesít. A körök a kísérleti pontokat jelölik, a folytonos vonal pedig az illesztett impulzusalak. A szóba jöhető impulzusalakok közül csak a hiperbolikus szinuszfüggvény

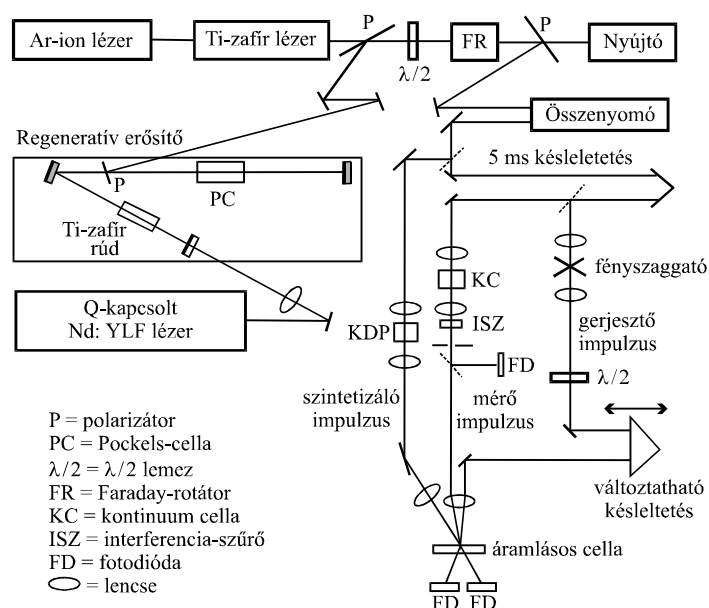
négyzetének ($\sinh^2$) másodrendű korrelációja, azaz a
$$3 \left(\frac{t}{\tanh t} - 1 \right) \frac{1}{\sinh^2 t}$$
 illeszkedett szisztematikus eltérések

nélkül; ez látható az ábrán. Az illesztett effektív impulzus szélessége félmagasságban 456 fs. (A gerjesztő, illetve mérő impulzusok szélessége ennek megfelelően kb. 200 fs.)

3.4. Háromimpulzusos mérőberendezések

Ha a femtoszekundumok tartományában kinetikai méréseket akarunk végezni, elengedhetetlen két lézerimpulzus egymáshoz képest történő késleltetésének felhasználása az idő meghatározására. Amíg az egyik impulzus a reakciót indítja, addig a másikkal pl. meg lehet mérni a reakció során bekövetkező abszorbancia-változást. Amennyiben a mérési elrendezésünk ennél az egyszerű sémánál bonyolultabb, akkor kettőnél több impulzus alkalmazására is szükség lehet.

Az egyik ilyen eset az, amikor pl. igen rövid élettartamú tranziens anyagok jól definiált gerjesztett állapotainak spektrumát akarjuk tanulmányozni. Tegyük fel, hogy egy ultragyors folyamatban keletkező átmeneti termék kioltási folyamatokban nanoszekundumos időskálán elreagál. Ezen köztitermék egy megfelelő hullámhosszú és intenzitású ultragyors lézerimpulzussal (ez a *szintetizáló impulzus*) előállítható, majd megfelelő (1 ns körüli) fix késleltetés után belőtt impulzussal (ez a *gerjesztő impulzus*) szelektíven gerjeszthető, végül a gerjesztett tranziens spektruma egy változtatható késleltetésű és hullámhosszúságú mérő impulzussal meghatározható.



11. ábra. Ti-zafir lézerek alkalmazása háromimpulzusos mérésekben [36]. Az argonion-lézer által pumpált Ti-zafir lézer 770 nm hullámhosszúságú, 100 fs széles, néhány nJ energiájú impulzusokat bocsát ki, amelyeket ~130 ps szélesre nyújtanak. A nyújtott, széles spektrális sávú impulzusokat a Q-kapcsolt Nd:YLF (neodímmal szennyezett LiYF_4) lézer által pumpált Ti-zafir regeneratív erősítőben (ahol az erősített impulzusok mintegy 30-szor haladnak át) kb. 0,5 μJ energiájúra erősítik, majd rácspár segítségével újra összenyomják. Összenyomás után 2 kHz ismétlési frekvenciával kb. 180 fs széles, 770 nm hullámhosszúságú impulzusokat kapnak. Ennek egy részéből keletkezik a frekvenciakétszerező KDP kristályon áthaladva a 385 nm hullámhosszú szintetizáló impulzus, másik részét pedig fix 5 ns késleltetés után kettéosztják. A gerjesztő impulzus változtatható késleltetés után jut az áramló reakcióelegybe, a mérőimpulzus pedig a kontinuum cellában keletkező fehér fényből az ISZ interferenciaszűrővel kiválasztott hullámhosszúságú fény.

Ezzel a módszerrel a gerjesztett állapot spektruma is és élettartama is meghatározható. Példaként a 13. ábrán bemutatjuk azt a mérési elrendezést, amelyet az



fotodisszociációs reakció termékének gerjesztésére, és a gerjesztett termék spektrumának időbeli nyomonkövetésére használtak [36]. A szintetizáló impulzus hatására keletkező I_2^- az etanolban stabil szolvatált részecskeként él egészen addig, amíg rekombinálódik egy jódatommal. Ez a rekombináció azonban igen lassú, diffúziókontrollált folyamat, amely a résztvevő nehéz részecskék miatt néhány nanoszekundum alatt csak észrevehetetlen mértékben játszódik le, így a kísérletekben a gerjesztő impulzus gyakorlatilag a teljes képződött I_2^- koncentrációt látja.

A szintézis-gerjesztés-mérés három impulzusa nem az egyetlen példa háromimpulzusos módszerek alkalmazására. A lézerimpulzusok *koherenciáját* és nagy teljesítményét kihasználó módszerek alkalmazásakor általában két – koherens – impulzus idézi elő a kívánt effektust, a kinetikai információhoz pedig egy harmadik, időben késleltetett impulzussal lehet hozzájutni. Egyik példa erre az *indukált tranziens rács* módszer [37]. Ehhez a gerjesztő impulzust kettéosztják, és úgy vezetik be a mintába, hogy oda egymással adott szöget bezárva, pontosan átfedve érkezzenek. (Ez úgy érhető el, hogy az egyik fényútba finoman változtatható késleltetést építenek be.) A két koherens nyaláb között ekkor a mintában interferencia lép fel, és az így keletkező intenzitás-eloszlásnak megfelelő gerjesztés okozta optikai változás következtében egy optikai rács alakul ki. A késleltetett mérőimpulzus ezen a rácson diffrakciót szenved. A detektort az ily módon szórt fény első rendű maximumának irányában helyezik el. A szórt fény intenzitásának mérésével időben nyomonkövethető a rács kialakulása és megszűnése, ami a gerjesztésre és az azt követő folyamatokra nézve szolgáltat kinetikai információt.

Befejezésként még megemlíjtük, hogy a 90-es évek közepétől lehetőség nyílt arra is, hogy nagyfrekvenciájú optoelektronikai berendezések segítségével két – egyébként egymástól függetlenül működő – lézer impulzusait szinkronizálják. Ez nagy távlatokat nyit a kinetikai alkalmazások előtt, mivel lehetővé teszi elvileg bármilyen hullámhosszú lézerimpulzusok kombinálását egy két- vagy háromimpulzusos mérés során. A megfelelő kísérletek eredményeiről e könyv írásakor azonban közlemények még nem hozzáférhetők.

4. Az átmeneti állapot kísérleti tanulmányozása

4.1. Történeti előzmények

A XX. század harmincas éveiben alakult ki a ma általában *átmeneti állapot elmélet* néven ismert kinetikai elmélet, amit szokás még *aktivált komplex elméletnek*, vagy – főleg régebben – *abszolút sebességi elméletnek* nevezni. Története 1867-ben kezdődött, amikor PFAUNDLER – MAXWELL és BOLTZMANN néhány évvel korábbi statisztikus eredményei nyomán – a kémiai egyensúly és a reakciósebességek magyarázatára kvantitatíve felhasználta a molekulák mozgását, azok sebességének statisztikus eloszlását [38]. Szerinte csak az elegendően nagy energiával rendelkező részecskék reakcióképesek. A következő nagy lépést MARCELIN tette meg, aki a Lagrange-Hamilton féle mechanikai formalizmussal írta le a reagáló molekulákat, és n atomból álló rendszer reakcióját egy pont trajektóriájaként értelmezte egy $6n$ dimenziós fázistérben [39]. A Gibbs által kidolgozott statisztikus módszerek alkalmazásával kiszámította a trajektória kritikus pontján lévő molekulák koncentrációját, és a reakciósebességre a

$$v = \text{konstants} \cdot \left(e^{\frac{A_1}{RT}} - e^{\frac{A_{-1}}{RT}} \right) \quad (4.1)$$

kifejezést kapta. Ez összhangban volt azzal, amit az A affinitással kapcsolatos termodinamikai megfontolások alapján kapott [40]. (GUGGENHEIM pl. annyira fontosnak és meghatározónak tartotta MARCELIN munkáját, hogy még 1962-ben is az volt a véleménye, hogy EYRING leírása csak annyival több annál, hogy ő bevezette a reakciókoordináta fogalmát [41].) MARCELIN 1914-ben elesett az I. világháborúban, de RICE már 1915-ben fontos kiegészítést tett statisztikus elméletével kapcsolatban, amikor kimutatta, hogy pontosítható a reakció kritikus (aktivált) állapota, ha úgy választjuk meg az általános hely- és impulzus-koordinátákat, hogy a potenciális energia függése egyetlen koordináta mentén fontos a reakció szempontjából, a kritikus érték pedig a potenciális energia maximuma ennek a koordinátának a függvényében [42]. Az egyetlen erről megjelent közlemény azonban nem értelmezhető világosan, és RICE a továbbiakban nem foglalkozott ezzel a témával. Az ötlet Herzfeld megfogalmazásában finomodott tovább 1919-ben [43]. Először kifejezte egy kétatomos molekula disszociációs állandóját a reaktáns és a termékek partíciós függvényeivel, majd kifejezte a visszafelé irányuló reakció sebességi együtthatóját az ütközési elmélet alapján, amivel megszorozva az egyensúlyi állandót, a sebességi együtthatóra a

$$k = \frac{k_B T}{h} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.2)$$

kifejezést kapta. Ez éppen az a kifejezés, amit a átmeneti állapot elmélet szolgáltat kétatomos molekulák disszociációjára, és először szerepel benne a $\frac{k_B T}{h}$ faktor. Egy későbbi cikkében ezt a leírásmódot fejlesztette tovább úgy, hogy kiszámította a fázistérben az állapotsűrűséget abban a pontban, ahol a reakció lejátszódik, és ezt megszorozta azzal a sebességgel, ahogy a rendszer ezen a ponton áthalad, majd kiintegrálta a sebesség szerint zérus és végtelen között [44]. A kapott

$$k = \nu e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.3)$$

kifejezésben ν a disszociációs rezgés frekvenciája.

A húszas évek végén és a harmincas évek elején több hasonló cikk is született, de egyik sem adott használható, általános formalizmust a reakciósebesség leírására. Ehhez többek között egy kezelhető potenciálisenergia-felületre is szükség lett volna. Ilyent 1931-ben Polányi Mihály számolt ki először az éppen Berlinben vendégkutatóként dolgozó EYRING-el közösen [45]. Némi dinamikai számítást is végeztek a kapott felületen, de ez az akkori számítási lehetőségekkel túlságosan bonyolultnak bizonyult. Pelczer és Wigner 1932-ben azzal foglalkoztak, hogy megoldják az időfüggő Schrödinger-egyenletet a reakció potenciálfelületén mozgó tömegpontra. Herzfeldhez hasonlóan [44] ők is a kritikus ponton át történő szabad mozgásként kezelték a reakciót. Munkájuk valószínűleg ösztönzően hatott EYRING, POLÁNYI és EVANS próbálkozásaira, akik végül 1935-ben megfogalmazták az azóta közhírt átmenetiállapot-elméletet. [46, 47]. Eszerint a reakciósebességet a reakció potenciálfelületén egyetlen pont határozza meg, amelyet *aktivált komplexnek* vagy *átmeneti állapotnak* nevezünk, és amely „kváziegyensúlyban” van a reaktánsokkal. A reakció sebessége a rendszernek ezen a ponton áthaladó szabad translációs mozgásával írható le.

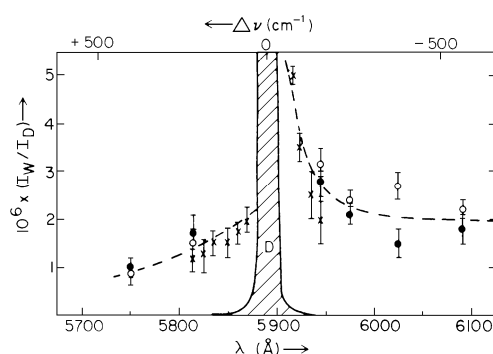
Az elmélet feltűnést keltett ugyan, de nem volt igazán jó fogadtatása. Ennek oka volt az is, hogy nehezen lehetett megérteni, de az is, hogy kvantitatív eredményei nem voltak igazán kielégítőek. Ugyanakkor viszont először adott lehetőséget az Arrhenius-egyenlet preexponenciális tényezőjének kvantitatív leírására (innen ered az „abszolút” sebességi elmélet kifejezés), és a reakciók egyszerű kvalitatív értelmezésére. A hatvanas évekre már teljesen általánosan elterjedt, és annak keretében értelmezték vegyészek, biológusok és gyakorlati szakemberek is a reakciókat. Az is világos volt azonban, hogy az elmélet nem ad semmilyen felvilágosítást az ütközés és az azt követő

folyamatok dinamikai részleteiből, sőt, direkt kísérleti bizonyítéka sem volt az átmeneti állapotban át történő reakcióútnak.

Az is kezdettől fogva világos volt, hogy az elmélet közvetlen kísérleti bizonyítása nem egyszerű feladat. Az elmélet által leírt viszonylag kis molekulák reaktív ütközéséhez meglehetősen nagy ütközési energiára van szükség, a reakció után pedig ennek az aktiválási energiának jelentős része kinetikus energia formájában felszabadul. Következésképpen mind az ütközés, mind a szétválás sebessége km/s nagyságrendű, maga a reakció pedig egyetlen rezgési perióduson belül lejátszódik. A reakciókoordináta kritikus értékei 200-400 pm tartományba esnek, amely távolságon a rendszer eszerint 100-200 fs alatt fut végig, és kb. hasonló időt tölt el a reakcióhoz vezető rezgésben is, így a folyamat pikoszekundumnál rövidebb idő alatt játszódik le.

A reaktív potenciálfelület nyeregponyjának közelében lévő átmeneti állapotról először közvetett spektroszkópai információk váltak ismertté. Ennek gyökerei LORENTZ színképmagyarázataihoz nyúlnak vissza, aki a nap spektrumában megjelenő, kis intenzitású vonalnyúlványokat az atomok ütközése során fellépő effektusok következményeként értelmezte [48]. Azt, hogy ezek a frekvenciatartományban megfigyelt effektusok átszámíthatók az időtartománybeli történések karakterisztikus időire, HELLER dolgozta ki részletesen a Fourier-transzformációs módszerek általános elterjedése után [49, 50]. Ütközési komplexek spektroszkópai vizsgálataival GUDZENKO és YAKOVLENKO javaslata nyomán [51] Harris és munkatársai foglalkoztak először [52], akik Sr és Ca atomok lézerfény hatására bekövetkező ütközési energiaátadását tanulmányozták. Kísérleteik értelmezhetők úgy, hogy a lézer fényével egy $\text{CaSr}^{\pm}$ átmenti komplexet gerjesztenek, majd ez a $\text{CaSr}^{\pm*}$ gerjesztett komplex disszociál Ca (gerjesztett) és Sr (alapállapotú) atomokká. A detektált Ca ($^1\text{S} \rightarrow ^1\text{P}$) átmenet fluoreszcenciájának vonalalakja – amelynek széles nyúlványai vannak – kapcsolatba hozható a $\text{CaSr}^{\pm}$ komplex alapállapotának és gerjesztett állapotának megfelelő potenciálfelületek távolságával. BROOKS és munkatársai hamarosan atom-molekula reakció ($\text{K} + \text{HgBr}_2$) átmeneti komplexét vizsgálták ezzel a módszerrel [53], de ez a rendszer túl bonyolultnak bizonyult. Igazán sikeresen értelmezhető eredményeket atom-molekula reakció átmeneti állapotára John Polanyi és munkatársai kaptak [54] az $\text{F} + \text{Na}_2$ reakció tanulmányozásakor. (Ez az eredmény jelentős mértékben hozzájárult Polanyi 1967-ben kapott Nobel-díjához.) Legfontosabb mérési eredményeik a 13. ábrán láthatók, amely a FOTH, POLANYI és TELLE által írt összefoglaló cikkből [55] származik. Az ábrán középen látható NaD vonal a disszociáció gerjesztett Na^* termékének emissziójából származik, a kis intenzitású nyúlványok pedig az $\text{FNa}_2^{\pm*}$ gerjesztett átmeneti komplex emissziójából. Ezen nyúlványok amplitúdójának frekvenciafüggéséből lehet félkvantitatív módon felépíteni a reakció

potenciálfelületét. A 13. ábrán látható eredmények már az átmeneti komplex létezésének közvetlen bizonyítékként értelmezhetők, ugyanakkor a reakció lefolyásának időbeliségéről még nem sokat árulnak el. Az átmeneti komplex időben nem felbontott (angolul: *time unresolved*) spektroszkópiájáról íródott legátfogóbb összefoglaló [56] utóiratában azonban már említésre kerül az első, időben felbontott (angolul: *time resolved*) mérés is, amelyet akkor a cikk szerzője, BROOKS, csak kéziratban ismert [57].



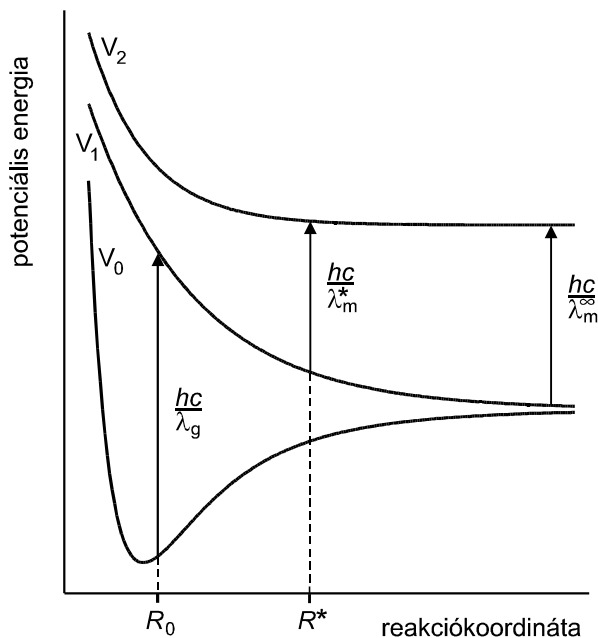
13. ábra. A nátrium D-vonalának nyúlványai az $F + Na_2 \rightarrow NaF + Na^*$ reakció közben detektált emissziós spektrumban. A nyúlványok az $FNa_2^{\ddagger*}$ gerjesztett átmeneti komplex emissziójából származnak. A feltüntetett pontok több különböző mérésből származnak. (Az [55] közlemény alapján készült ábra.)

4.2. Az átmeneti állapot dinamikájának időben felbontott kísérleti megfigyelése

Az átmeneti állapot kísérleti megfigyeléséhez a reakciódinamikások molekulasugárberendezéseket használtak, így az időben felbontott vizsgálatokhoz ezeket a meglehetősen költséges és bonyolult eszközöket az ugyancsak bonyolult és költséges szub-pikoszekundumos lézerberendezésekkel kellett kiegészíteni. (Ezért történt, hogy az első szub-pikoszekundumos kinetikai kísérletben – amelynek felbontása ~500 fs volt – folyékony víz ionizációját és a keletkező elektronok hidratációját vizsgálták [58]. Ugyanezen reakció vizsgálatokor alkalmaztak először kémiai célokra 100 fs-nál rövidebb időfelbontású berendezést is [59].) A két módszer Ahmed ZEWAİL laboratóriumában találkozott először szerencsésen, ahol a 80-as évek elején pikoszekundumos festéklézert használtak oldatbeli energiaátadás és forgási anizotrópia vizsgálatára, majd ugyanilyen méréseket végeztek szuperszonikus molekulasugarakban. Ezeket a méréseket terjesztették ki azután különböző reakciórendszerek molekuláris dinamikájának tanulmányozására, és végül 1986-ban kapcsoltak össze egy kellőképpen rövid időfelbontású lézert egy megfelelő molekulasugár-berendezéssel [60].

Az átmeneti állapot időben felbontott tranziens spektroszkópiájának módszerét az egyszerűség kedvéért egy háromatomos molekula fotodisszociációjának példáján mutatjuk be részletesen,

alapvetően a [61] közlemény alapján. A reakciónak megfelelő potenciális energia felületet sematikusán a 14. ábrán tüntetjük fel, a szögfüggés elhagyásával. Ebben az esetben a reakciókoordináta a felhasadó kötés mentén a fragmensek között mérhető R távolság.



14. ábra. Fotodisszociáló molekula potenciálisenergia felületeinek metszetei a reakciókoordináta mentén.

λ_g a gerjesztő, λ_m^* és λ_m^∞ pedig a mérő impulzus hullámhossza.

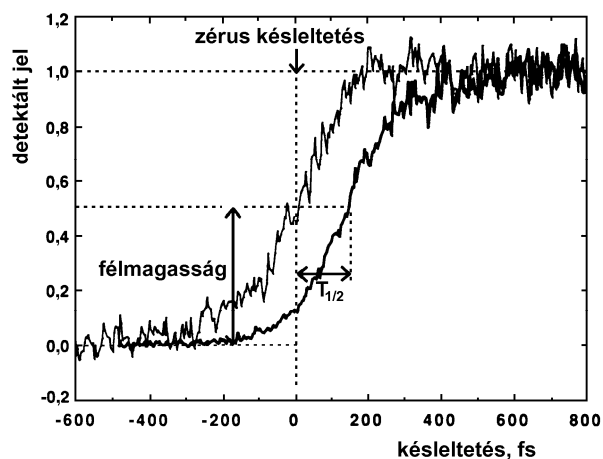
A gerjesztés előtt a molekula az alapállapotnak megfelelő V_0 potenciálfelületen, az R_e egyensúlyi távolság közelében található. Alkalmas λ_g hullámhosszú gerjesztő impulzus hatására a molekula átkerül a nagyobb energiájú gerjesztett állapotnak megfelelő V_1 potenciálfelületre, amely már egy disszociatív felület. Az alkalmas hullámhossz azt jelenti, hogy adott R_0 távolságban a hc/λ_g fotonenergiának éppen a $V_1(R_0) - V_0(R_0)$ energiakülönbséggel kell egyenlőnek lennie, hogy a fotongerjesztés hatására a függőleges átmenet bekövetkezzen. Ez az átmenet femtoszekundumos időskálán pillanatszerű, a V_1 potenciálfelületre került molekula azonban ezen az időskálán mérhető idők alatt halad a kisebb energiák felé, tehát az R reakciókoordináta növekedésének irányába. Végtelen (az R_e kötéstávolsághoz képest igen nagy) r értékeknél a molekula már teljesen disszociált. A gerjesztő impulzus időbeli középpontjától számított τ késleltetési idő múlva indul a λ_m mérőimpulzus időbeli középpontja. Ezt a mérőimpulzust a V_1 disszociatív felületen haladó gerjesztett molekula csak akkor tudja abszorbeálni, ha annak hc/λ_m energiája éppen megfelel a még magasabban gerjesztett V_2 és a V_1 felület függőleges távolságának, és ha az adott átmenet fotonabszorpció hatására létrejöhet. Azt a hullámhossztartományt (vagy energiatartományt), ahol ez gerjesztés lehetséges, *optikailag csatolt régió*nak (OCR) szokás nevezni. Ez nemcsak a $V_2 - V_1$

távolságtól és a fotonok energiájától (hullámhosszától) függ, hanem a mérőimpulzus spektrális szélességétől is.

Mit lehet megmérni egy ilyen kísérletben? A mérő impulzus abszorpcióját, vagy az általa kiváltott lézerindukált fluoreszcenciát (LIF) az idő (azaz a két impulzus közötti τ késleltetés) és az abszorbeált fény hullámhosszának függvényében, különböző gerjesztő hullámhosszaknál. Nézzük, milyen információt hordoznak ezek a mérési eredmények.

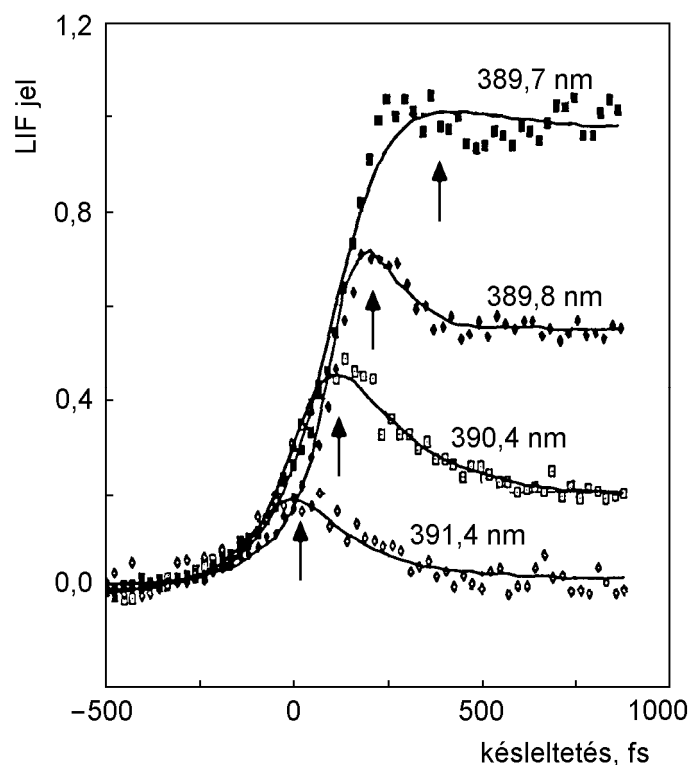
A legegyszerűbben azok az eredmények értelmezhetők, amelyek a 14. ábrán λ_m^∞ -ként jelölt hullámhosszon mérhetők. Ezen a hullámhosszon csak a teljesen végbement disszociáció termékeitől származó jel detektálható. Negatív késleltetések esetén (amikor a mérőimpulzus megelőzi a gerjesztőimpulzust) ezért nem detektálható jel; az csak attól az időtől kezdve jelenik meg, amikor a mérőimpulzus áthaladásakor a fragmensek elegendően nagy távolságba kerültek egymástól. Ez a kísérlet úgy is tekinthető, mint femtoszekundum nagyságrendű „repülési idő” mérése. A „repülés” ebben az esetben a potenciálfelületen az R_0 távolságtól addig a pontig tart, amelynél a mérő impulzus arra „ablakot” nyit. Az R_0 kismértékű bizonytalanságától és az ablak szélességétől eltekintve tehát egy meghatározott $T_{1/2}$ idő mérésére nyílik lehetőség, ez az idő pedig a kötés disszociációjának dinamikájához rendelhető. (Ezért szokás ezt a típusú mérést angolul „clocking”-nak nevezni) A $T_{1/2}$ meghatározásához vegyünk szemügyre a 15. ábrát. Az ábrán látható később felfutó, vastagabb görbe a teljesen disszociált CN fragmens LIF-jelét mutatja λ_m^∞ hullámhosszon. Ezekben a mérésekben elegendő kis nyomású (néhány tized torr) ICN mintát tanulmányozni, nincs szükség molekulásugár alkalmazására. A két impulzus késleltetésének zéruspontját (a pontos átfedést) N,N-dimetil-anilin ionizációjának felhasználásával határozzák meg, amely a λ_g és λ_m^∞ hullámhosszú impulzusok együttes áthaladásának hatására ionizálódik (kétfotonos ionizáció).

A keletkező ionok áramát a reakciótér két oldalán elhelyezett előfeszített elektródok között mérik. A két görbe lefutása a mérési hibahatáron belül párhuzamos, így a magasságuk felénél mért távolság éppen az ICN molekula disszociációjához szükséges idő (205 ± 30 fs [62]). Ebből az adatból a teljes disszociáció eléréséhez szükséges R távolság is kiszámítható [63]. A $\lambda_g = 306$ nm gerjesztő impulzus fotonjainak energiája kb. 6000 cm^{-1} -el nagyobb, mint az ICN disszociációs energiája, ami a két fragmens kb. $2,6 \text{ km/s}$, azaz $0,026 \text{ Å/fs}$ szétlökődési sebességének felel meg. Ebből következik, hogy a disszociáció az R_0 (közelítőleg egyensúlyi) távolságnál mintegy 5 Å -mel nagyobb távolságban tekinthető teljesnek. Ha figyelembe vesszük a mérő impulzus spektrális



15. ábra. A disszociációhoz szükséges idő mérése $\text{ICN} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{CN}$ reakció során. A korábban felfutó (vékonyabb) vonal az N,N-dimetil-anilin azonnali ionizációjának megfelelő ionáram, a később felfutó (vastagabb) vonal pedig a CN fragmens fluoreszcencia-jele λ_m^∞ hullámhosszon. A két (normalizált) görbe félmagasságának időbeli távolsága a disszociációhoz szükséges $T_{1/2}$ idő. (A [61] közlemény alapján.)

sávszélességét és a V_2 potenciálfelület alakját (amelyen a fragmensek véges idő alatt gyorsulnak fel), akkor a disszociációhoz szükséges kötéstávolság növekedés annál kisebb, kb. 4 Å [62].



16. ábra. Az átmenetiállapotnak megfelelő konfigurációk LIF jeleinek görbéi különböző λ_m^∞ mérőimpulzus hullámhosszaknál.

A különböző λ_m^∞ hullámhosszaknál mért adatok értelmezéséhez tekintsük át a 16. ábrán látható eredményeket. Az ábra görbéinek legfeltűnőbb tulajdonsága az, hogy hosszabb időknél nem telítést mutatnak, hanem egy maximum elérése után lecsengenek. Ennek magyarázata a következő. A λ_m^∞ hullámhosszon a disszociált, szabad CN abszorbeál (rezonancia-hullámhossz), amelynek optikai csatolási tartománya (OCR) a disszociáció bekövetkezésének megfelelő időtől (a disszociált I–CN szeparációs távolságától) végtelen ideig (távolságig) terjed, ezért a disszociációs idő körül felfutó LIF jel telítésbe megy, és az így stabilizálódott abszorbancia igen hosszú ideig állandó marad. A λ_m^∞ hullámhossztól a vörös irányában elhangolt λ_m^* hullámhosszakon a végtermék CN egyre kevésbé abszorbeál; az abszorpció az $[I-CN]^\ddagger$ átmeneti komplexben lévő CN csoporttól származik. Ez az abszorpció azonban csak egy határozott R^* I–CN távolság esetén lép fel, sem annál kisebb, sem annál nagyobb távolságoknál. Ennek megfelelően az adott λ_m^* hullámhossznak megfelelő OCR a λ_m^∞ hullámhosszon tapasztaltnál rövidebb idő (kisebb távolság) után jelenik meg, és adott idő múlva (bizonyos távolságokon túl) meg is szűnik. Ezt tükrözik a maximumon átmenő, majd lecsengő tranziens görbék. Minél kisebb mértékben abszorbeál adott hullámhosszon a teljesen disszociált CN fragmens, annál kisebb értékre csökken a detektált LIF-jel a maximum után. A 16. ábrán látható, hogy a 385,5 nm rezonancia-hullámhosszról 391,4 nm-re történt elhangolás után a jel a maximumot követően visszatér a zérus szintre, ami azt jelenti, hogy a teljesen disszociált fragmens ezen a hullámhosszon már egyáltalán nem abszorbeál.

A rezonanciánál vörösebb hullámhosszakon detektált görbék másik szembeötlő tulajdonsága az, hogy maximális értéküket annál rövidebb idő múlva érik el, minél távolabb van a hullámhossz a rezonanciától. Az előző gondolatmenet alapján ez érthető is, hiszen az OCR ennek megfelelően időben hamarabb (és egyben kisebb I–CN távolságnál) jelenik meg.

A fentieket összegezve azt mondhatjuk, hogy az ultragyors lézermérésekkel meghatározható a kémiai reakciók elemi történéseinek ideje, és nyomon követhető a reakció során az átmeneti állapot kialakulása és elbomlása is. A következő alfejezetben bemutatjuk, hogyan lehet ezekből a mérésekből a reakciók potenciálisenergia felületeinek alakjára következtetni.

4.3. Disszociatív átmeneti állapotok potenciálisenergia felületeinek meghatározása

A 14. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy egy adott λ_g gerjesztő hullámhosszal a V_1 potenciálfelületre gerjesztett ICN molekula akkor fogja maximálisan abszorbeálni a λ_m^* hullámhosszú fényt, amikor éppen R^* távolságba jutott az I a CN-től. Az abszorpciós sáv szélessége sokkal kisebb, mint a 100 fs körüli időbeli szélességű mérőimpulzus γ spektrális szélessége, ezért

(Lorentz-görbe szerinti impulzusalakot feltételezve) az R távolsághoz tartozó abszorpció a következőképpen írható:

$$A(R) = \frac{C}{\gamma^2 + [\Delta V(R) - \Delta V(R^*)]^2} \quad (4.4)$$

Az egyenletben C egy konstans, $\Delta V(R) = V_2(R) - V_1(R)$, illetve $\Delta V(R^*) = V_2(R^*) - V_1(R^*)$. Az ultragyors kinetikai mérések során a fragmensek közötti R távolság nem mérhető, csak a gerjesztéstől eltelt idő. Ennek függvényében az abszorbancia a következőképpen írható.

$$A(t) = \frac{C}{\gamma^2 + [\Delta V(t) - \Delta V(t^*)]^2} \quad (4.5)$$

Ebben a kifejezésben a t^* azt az időt jelenti, amikor $R = R^*$.

A (4.4) egyenlet alapján az abszorbanciagörbe alakjának számításához elegendő lenne a $V_2(R)$ és $V_1(R)$ potenciálisenergia görbék ismerete. Hogy a (4.5) egyenlet alapján az időfüggő abszorpciós görbék alakját kiszámítsuk, ahhoz viszont szükség van az I és CN fragmensek távolodását leíró mozgásegyenletre is. Az alábbiakban először a BERSOHN és ZEWAİL által kifejlesztett klasszikus mechanikai leírás [63] szerint mutatjuk be a görbék alakjának kiszámítását. A fragmensek mozgására az energiamérleg alapján a következő mozgásegyenlet írható fel:

$$E = \frac{1}{2} \mu v^2 + V_1(R) \quad (4.6)$$

A kifejezésben E a teljes energia, az első tag a kinetikus, a második pedig a potenciális energia. A kinetikus energia a μ redukált tömeg és a fragmensek v sebessége segítségével fejezhető ki.

A továbbiakban feltételezzük, hogy a V_1 és V_2 potenciálfelületek taszító (disszociatív) jellegűek és exponenciális lefutásúak. Az egyszerűség kedvéért feltételezzük még, hogy a magasabban gerjesztett állapot V_2 felülete az R^* körül sokkal laposabb lefutású, mint a V_1 , így a (4.5) egyenletben elegendő a ΔV -k különbsége helyett a V_1 -ek különbségét szerepeltetni:

$$A(t) = \frac{C}{\gamma^2 + [V_1(t) - V_1(t^*)]^2} \quad (4.7)$$

A fentiek értelmében a $V_1(R)$ felírható

$$V_1(R) = V_1^0 \cdot e^{-\frac{R}{L_1}} = E \cdot e^{-\frac{R-R_0}{L_1}} \quad (4.8)$$

alakban, ahol L_1 a V_1 potenciál lecsengésének karakterisztikus hosszúságparamétere. A (4.6) és (4.8) egyenletek felhasználásával kifejezhetjük az $R(t)$ függvényt:

$$R(t) = R_0 - L_1 \ln \left[\operatorname{sech}^2 \left(\frac{vt}{2L_1} \right) \right], \quad (4.9)$$

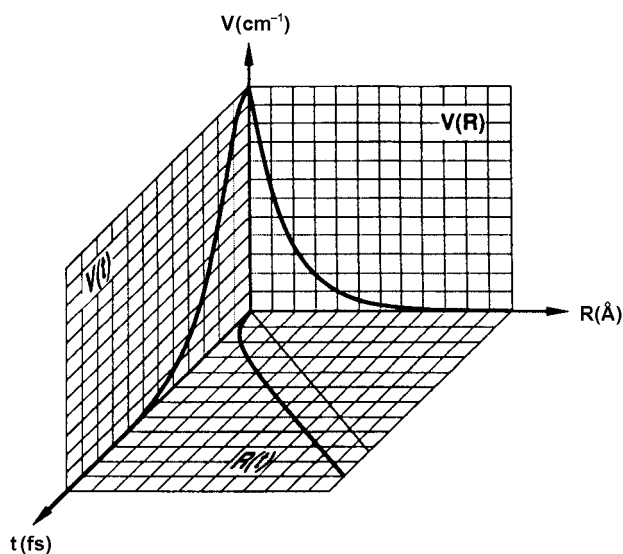
aminek alapján felírható az

$$e^{-\frac{R(t)-R_0}{L_1}} = \operatorname{sech}^2 \left(\frac{vt}{2L_1} \right), \quad (4.10)$$

egyenlőség. Ebből felírhatjuk a $V_1(t)$ függvényt:

$$V_1(t) = E \operatorname{sech}^2 \left(\frac{vt}{2L_1} \right), \quad (4.11)$$

A 17. ábrán együtt látható a V_1 potenciálgörbére gerjesztett ICN* molekula fragmenseinek helyzete az idő függvényében, valamint a közben ható potenciál az idő és a fragmensek közötti távolság függvényében. Az ábráról a jellemző mértékegységek is leolvashatók.



17. ábra. A (4.6)-(4.11) egyenleteknek megfelelő potenciálisenergia görbe a t idő és az R távolság függvényében. A vízszintes négyzethálón a fragmensek távolságának időfüggése látható. A vékony vonal az állandó sebességgel történő mozgást jellemzi, amelynek sebessége megegyezik a valódi sebességnek (a vastag vonal érintője) a hosszabb időknél állandó határértékével.

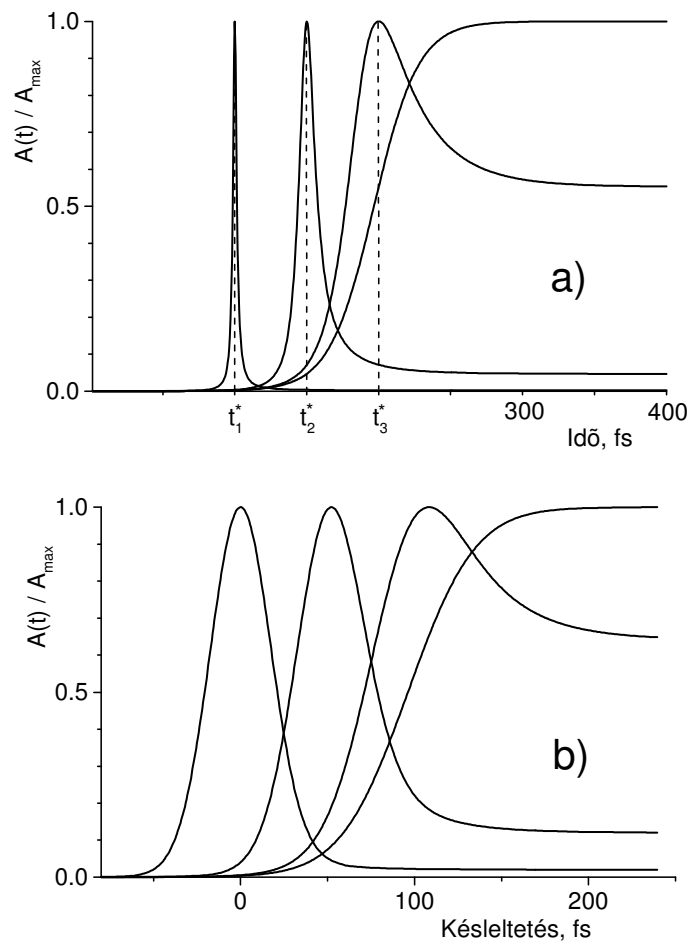
A 4.11 egyenletből kifejezhető $V_1(t) - V_1(t^*)$

$$V_1(t) - V_1(t^*) = E \left[\operatorname{sech}^2 \left(\frac{vt}{2L_1} \right) - \operatorname{sech}^2 \left(\frac{vt^*}{2L_1} \right) \right], \quad (4.12)$$

amit a (4.7) egyenletbe beírva kiszámítható az $A(t)$ detektálható abszorpciós görbe alakja. Ha a maximális abszorpció helyébe beírjuk a mért $A_{\max} = c/\gamma^2$ értékeket, akkor a C konstans eliminálható:

$$\frac{A(t)}{A_{\max}} = \frac{1}{1 + \frac{E^2}{\gamma^2} E \left[\operatorname{sech}^2\left(\frac{vt}{2L_1}\right) - \operatorname{sech}^2\left(\frac{vt^*}{2L_1}\right) \right]^2}, \quad (4.13)$$

A (4.13) egyenlet által leírt görbealakokat kiszámíthatjuk, de mielőtt összevetnénk a kísérleti adatokkal, még konvoluálni kell őket a megfelelő effektív impulzusalakokkal. A 18. ábrán mind a konvoluálatlan, mind a konvoluált görbék láthatók, a 16. ábra görbéinek megfelelő jellegű lefutással. A görbék paramétereit az ábraalírás tartalmazza. Amint az ábrából kitűnik, a konvoluált görbék lefutása valóban megfelel a 16. ábrán látható kísérletileg tapasztalt görbéknek.



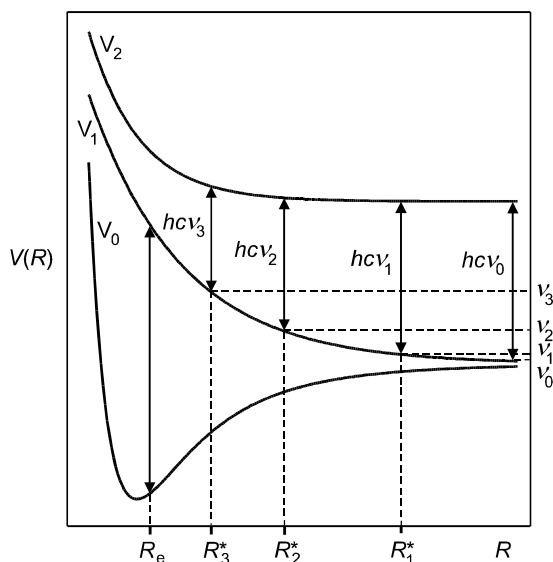
18. ábra. a) A (4.13) egyenlet alapján $t^* = 100, 150, 200$ és 500 fs paraméterekkel számított abszorpciógörbék. A többi paraméter mindegyik görbére azonos. Ezek értéke: $L_1 = 0.8 \text{ \AA}$, $v = 0.026 \text{ \AA/fs}$, $E = 6000 \text{ cm}^{-1}$ és $\gamma = 80 \text{ cm}^{-1}$. b) Az a) ábrán látható abszorpciógörbék detektálható alakja, ami azokból egy félmagaságban 150 fs szélességű impulzussal számított konvolúció eredménye.

A kísérleti görbék kvantitatív kiértékeléséhez két út kínálkozik. Az egyik szerint a (4.13) egyenlettel megadott abszorbanciafüggvényt illesztjük a kísérleti eredményekre, és meghatározzuk a legjobban illeszkedő függvény paramétereit. Ennek fő hátránya az, hogy magában foglalja mind az önkényes (az előzőekben exponenciálisnak vett) potenciálfüggvény-alakot, mind pedig az – ugyancsak önkényes – egyszerűsítéseket, valamint a gerjesztő impulzus spektrális alakját. Ezek elkerülésére dolgozta ki BERNSTEIN és ZEWAİL a modell nélküli potenciálisenergia görbe meghatározásának módszerét [64]. Az eredeti cikkhez hasonlóan a következőkben a legegyszerűbb példán, az egyszerű taszító potenciálgörbén mutatjuk be azt a módszert, amellyel a mérési eredmények közvetlenül alakíthatók potenciálfüggvénné. (Közben megpróbáljuk elkerülni az eredeti cikk több helyen igen szerencsétlen fogalmazását, amely meglehetősen nehezíti az olvasónak a módszer megértését.)

Tekintsük a 19. ábrán látható potenciálfüggvényeket. Az ábrán feltüntettük a teljesen disszociált állapotnak megfelelő (azaz a V_1 potenciálgörbe aszimptotájától az R_∞^* internukleáris távolságánál (vagy annál nagyobb távolságoknál) mérhető $E_\infty = hc\nu_0$ gerjesztési energiát, és az ennek megfelelő ν_0 hullámhosszú gerjesztő impulzust. Ha a gerjesztő impulzust elhangoljuk a ν_0 -tól a vörös (kisebb energia) felé, akkor a feltüntetett ν_1, ν_2, ν_3 hullámszámoknak megfelelő kisebb gerjesztési energiák egyre kisebb R_i^* távolságnál gerjesztik a V_1 görbéről V_2 görbére a disszociáló molekulát. Az alkalmazott ν_i hullámhossznak megfelelő t_i^* idők (amely alatt a klasszikus egyenletek szerint mozgó I és CN fragmensek éppen R_i^* távolságra távolodnak egymástól) a 18. ábrán látható módon az adott ν_i hullámszámú gerjesztő impulzussal felvett görbék maximumához rendelhetők. Ha a gerjesztő impulzus spektrális szélessége elhanyagolhatóan kicsi lenne a disszociáló molekula abszorpciós sáv szélességéhez képest, akkor a 18. ábrán a t_i^* idő körüli igen éles csúcsokat látnánk, a t_∞^* -hoz tartozó monoton növekvő, majd telítésbe menő görbe pedig közel lépcsőfüggvény alakú lenne. Ehhez képest a 18. a) ábrán látható kiszélesedés a gerjesztő impulzus *spektrális* szélessége miatt jön létre, a 18. b) ábra ennél is nagyobb kiszélesedésének oka viszont a gerjesztő és mérő impulzusok *időbeli* kiterjedése.

A spektrális szélességről a következőképpen nyerhetünk információt. A gerjesztő impulzus spektrális kiszélesedése miatt a $t \gg t_i^*$ időknél nemcsak akkor kaphatunk mérhető jelet, ha az impulzus közepe éppen a ν_0 hullámszámmra van hangolva, hanem akkor is, ha ettől eltérő a hangolás, mert a spektrális sáv közepétől távolabbi hullámszámoknál is nullánál nagyobb az impulzus intenzitása. Ezért a különböző ν_i nominális hullámszámú (azaz, a spektrális eloszlás maximumának megfelelő) detektált $A(t)/A_{\max}$ görbék amplitúdója a $t \gg t_i^*$ időknél (ahol a detektált görbék platója

kialakul) arányos a gerjesztő impulzus spektrumában a maximumtól $\Delta\nu = \nu_i - \nu_0$ távolsághoz tartozó amplitúdóval. Ezeknek a hosszú késleltetési időknél mérhető aszimptotikus „maradék abszorpcióknak” a mérésével így rekonstruálható a gerjesztő impulzus spektrális $f(\Delta\nu)$ eloszlása anélkül, hogy arra vonatkozóan bármilyen önkényes feltevessel élnénk.



19. ábra. A különböző ν_i hullámszámú fotonok a $V_1(R)$ potenciálgörbe különböző R_i^* intermolekuláris távolságnak megfelelő helyein gerjesztik a disszociáló molekulát.

Annak, hogy a gerjesztő impulzus spektruma nem egy éles vonal, hanem az előzőek szerint meghatározott sáv, az is a következménye, hogy az adott impulzussal gerjesztve az $A(t)/A_{\max}$ a sávban előforduló ν_i hullámszámoknak megfelelő $V(R_i^*)$ potenciálok környezetében fellépő abszorbanciák spektrális profillal súlyozott átlagát adja. Ha szimmetrikus spektrális profilt feltételezünk, akkor a maximális intenzitáshoz mindig a maximumhoz tartozó t_i^* időpontnak megfelelő R_i^* távolsághoz tartozó $V(R_i^*)$ potenciál tartozik, mint súlyozott átlag. Ez a potenciál az R_{∞} -hez tartozó potenciáltól éppen $\nu_i - \nu_0$ távolságra van. A $V(t)$ görbén így rögtön megtalálhatjuk a t_i^* -hoz tartozó $V(t_i^*) = \nu_i - \nu_0$ pontot. A potenciálgörbe t_i^* -től különböző pontjait a következő eljárással határozhatjuk meg. Keressük meg az előbbieken meghatározott $f(\Delta\nu)$ spektrális sávfüggvény szerint a sáv maximumától $\Delta\nu'$ távolságban a sáv f' relatív amplitúdóját. A detektált $A(t)/A_{\max}$ görbén keressük meg ezután azt a t' időt, amihez a görbe maximumához képest éppen f' relatív amplitúdó tartozik. A $V(t)$ görbe t' időpontjához így az előzőekben talált $V(t_i^*) = \nu_i - \nu_0$ potenciálnál $(\Delta\nu')$ -vel nagyobb (ha $\Delta\nu' > 0$), vagy kisebb (ha $\Delta\nu' < 0$) értéket rendelhetünk. Az

eljárást bármely alkalmasan választott Δv értékkel megismételve meghatározhatjuk a $V(t)$ görbe elegendő számú pontját. Az így előállított $V(t_i)$ görbe természetesen csak egy $V(t_\infty)$ additív konstans erejéig meghatározott. (Az eljárás grafikus illusztrációja megtalálható a [64] közlemény 5. ábráján.)

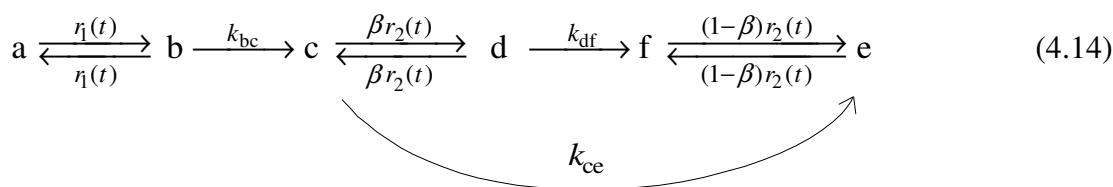
A potenciálgörbe közvetlen meghatározására irányuló fenti eljárás a következőképpen foglalható össze. A teljesen disszociált fragmenseknek megfelelő (monoton növekvő és telítésbe menő) $A(t)/A_{\max}$ görbéhez tartozó v_0 hullámszámtól mért Δv eltérés függvényében a $v_0 - \Delta v$ hullámszámú gerjesztő impulzussal mért $A(t)/A_{\max}$ görbék nagy t késleltetéseknél mérhető (aszimptotikus) értékei éppen a $(v_0 - \Delta v)$ -höz tartozó $f(\Delta v)$ spektrális intenzitásprofil határozzák meg. Minden egyes $A(t)/A_{\max}$ görbe maximumának megfelelő t^* értékhez egy $V(t^*)$ potenciált rendelünk. Az ettől eltérő t' időkhöz pedig az $A(t)/A_{\max}$ relatív amplitúdójával azonos f' amplitúdójú spektrális intenzitásprofil $\Delta v'$ argumentumával különböző $V(t^*) \pm \Delta v'$ potenciált. Ebből következően az eljárás feltételezi, hogy az $A(t)/A_{\max}$ görbék időbeli alakulását csak a $V(t)$ potenciál és az $f(\Delta v)$ spektrális profil határozzák meg. Ennek a módszernek tehát a lézerimpulzusok időbeli kiterjedtsége által okozott konvolúciós torzítás (ld. 18. ábra) szab határt, így alkalmazhatósága attól függ, hogy jelentősen tovább szélesíti-e a konvolúció a gerjesztő impulzus spektrális profilja hatására kiszélesedett $A(t)$ görbéket. Ha ez a további kiszélesedés nem okoz jelentős torzítást, akkor a módszer hatékonyan alkalmazható a fent leírtnál bonyolultabb esetekre is.

A fentiekben – amint a 19. ábrából kitűnik – alkalmaztuk azt a közelítést, hogy a $hcv_i = V_2(R_i) - V_1(R_i)$ gerjesztési energiát csak a $V_1(R_i)$ potenciál határozza meg, mivel az adott R_i tartomány felett a $V_2(R_i)$ függvény már gyakorlatilag állandó. Ha ez a feltétel nem áll fenn, akkor az ismert algoritmussal nem a $V_1(R_i)$, hanem a $\Delta V = V_2(R_i) - V_1(R_i)$ függvény lefutása határozható meg. Fontos azonban megjegyezni, hogy miközben a szükséges gerjesztési energia a $V_2(R_i) - V_1(R_i)$ különbségétől függ, a fragmensek dinamikáját természetesen csak a $V_1(R_i)$ potenciálgörbe határozza meg.

A modellszámítások azt bizonyítják, hogy a ΔV kiszámítása akkor is megbízható eredményekhez vezet, ha a $V_1(R_i)$ potenciálgörbe nem exponenciálisan lecsengő, hanem tartalmaz egy vonzó van der Waals völgyet is. Ugyanilyen jó eredmények érhetők el akkor is, ha mindkét görbe, $V_1(R_i)$ és $V_2(R_i)$ is tartalmaz vonzó van der Waals völgyeket. Ez utóbbi esetben azonban a várható mért $A(t)$ görbék két csúcsot tartalmaznak, az alfejezet alapján tárgyalt eset monoton növekvő, telítésbe menő görbéi helyett pedig egy csúcsot követő monoton növekvő, telítésbe menő görbék várhatók [64].

4.4. Disszociatív átmeneti állapotok bomlásának formális kinetikai leírása

A gerjesztést követő disszociáció a 20. ábrán látható sematikus ábrázolás szerint értelmezhető. Amint az ábrából kitűnik, az $a \rightarrow b$, $c \rightarrow d$ és $e \rightarrow f$ reakciólépések diszkrét átmenetet jelentenek két jól meghatározott állapot között, a $b \rightarrow c$, $d \rightarrow f$ és $c \rightarrow e$ átmenetek azonban nem ilyenek, hiszen ezen átalakulások során az átmeneti komplex geometriája és potenciális energiája folytonosan változik, azt is mondhatjuk, hogy eközben különböző állapotok sokaságán halad át a komplex. Ennek a formális kinetikai leírása nehezen megoldható, ezért ezeket a folytonos átalakulásokat is diszkrét állapotok közötti átmenetként modellezzük. Ennek az egyszerűsített modellnek megfelelően a fotogerjesztés, a disszociáció és a LIF detektálás folyamatának „mechanizmusa” a következőképpen írható:



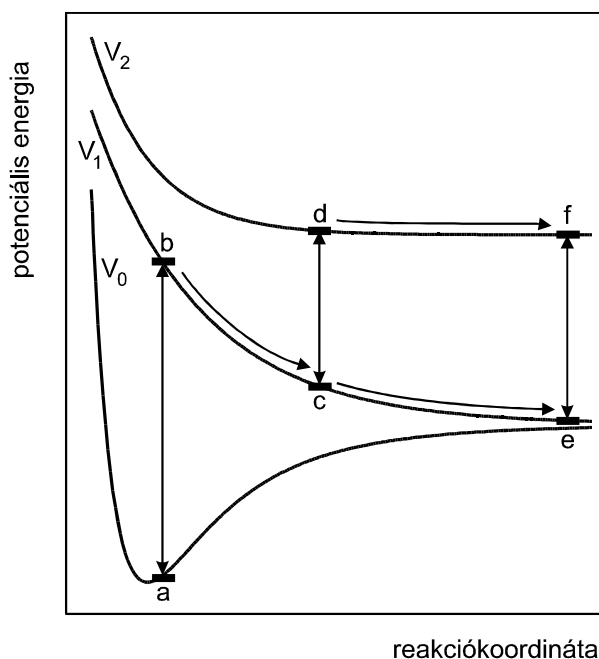
A fenti mechanizmusban a nyilakra írt mennyiségek a megfelelő irányú unimolekulás folyamat elsőrendű sebességi együtthatójaként értendők. Ezek között a folytonos átmenetekre jellemző k_{bc} , k_{df} és k_{ce} együtthatók időfüggetlenek, a diszkrét átmenetekre jellemző (időfüggő) együtthatók pedig a következőképpen értendők. $r_1(t)$ az a sebesség, amellyel a gerjesztő impulzusnak t időpillanatában a mintába jutó amplitúdója gerjeszti a-t b-be, illetve vissza. $r_2(t)$ a mérő impulzus gerjesztésének megfelelő sebességi együttható mind a $c \rightarrow d$ gerjesztés és a $d \rightarrow c$ stimulált emisszió, mind az $e \rightarrow f$ gerjesztés és az $f \rightarrow e$ stimulált emisszió esetén. Mindkét mennyiség időfüggése a megfelelő impulzus időbeli profilját megadó függvénnyel írható le, amit meg kell szorozni az impulzusok maximumánál vett abszorpciós hatásfokkal. Megjegyezzük, hogy – amint a (4.14) mechanizmusból is látszik – a gerjesztés és a stimulált emisszió hatáskeresztmetszeteit azonosnak feltételezzük. Az $r_2(t)$ -vel együtt szereplő β faktor azt fejezi ki, hogy a mérő impulzus β hányada a $c \rightarrow d$ átmenet gerjesztésére, $1 - \beta$ hányados pedig az $e \rightarrow f$ átmenet gerjesztésére fordítódik.

A (4.14) mechanizmus alapján felírható differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldásánál az alábbi kezdeti feltételeket alkalmazták [61]:

$$n_a(t = -\infty) = N \quad (14.5 \text{ a})$$

$$n_b(t = -\infty) = \dots\dots\dots = n_f(t = -\infty) = 0 \quad (14.5 \text{ b})$$

A megoldásfüggvényként kapott időfüggő $n_a \dots n_f$ populációkat konvoluálták a megfelelő effektív impulzussal (a gerjesztő és mérő impulzusok korrelációjával, ld. 18. ábra), így a kísérleti eredményekkel összehasonlítható függvényeket kaptak. Amint az a 21. ábrából kiderül, a kapott görbék lefutása megegyezik a 16. ábrán látható kísérleti görbék alakjával.

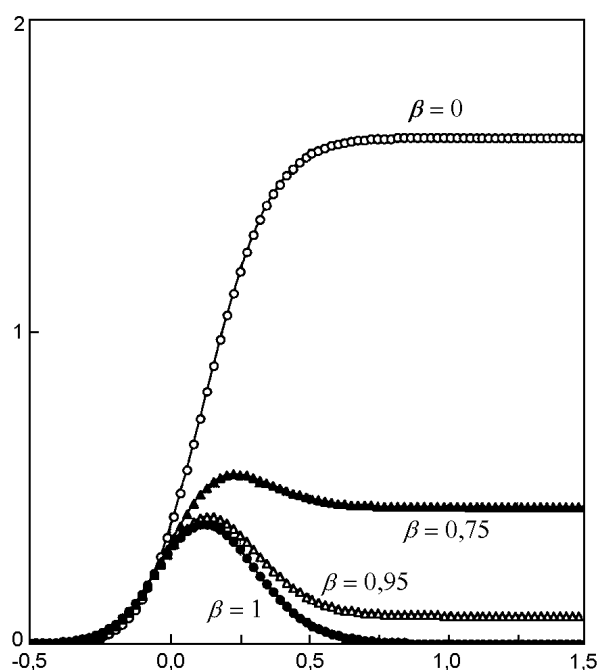


20. ábra. Az egyszerű, hatállapotú formális kinetikai modellben szereplő állapotok és a reakcióút sematikus vázlata a fotodisszociációt és a LIF detektálást leíró potenciálgörbéken.

Az egyezés tanúsága szerint tehát a (14.4) formális kinetikai modell megfelelő módon leírja a fotodisszociáció folyamatát egyszerű taszító potenciálfelülettel jellemezhető átmeneti állapoton keresztül. A számítás hasznát azonban az adja, hogy segítségével modellezhető a várható eredmények alakulása különböző kísérleti körülmények között. ROSKER, DANTUS és ZEWAİL cikkében [61] egyik fontos következtetés az, hogy a görbék számításához használt $1/k_{bc} = 50$ fs és $1/k_{ce} = 1/k_{df} = 50$ fs idők ugyan meglehetősen rövidek a $2 \times 150 = 300$ fs szélességű effektív impulzus kiterjedéséhez képest, a kapott görbék mégis jól kiértékelhetők. Ez azt jelenti, hogy a módszer időfelbontása lényegesen jobb a használt impulzusszélességnél. A számítások másik érdekes tanulsága az, hogy a modellben lévő, nagy impulzusintenzitásoknál elég jelentős stimulált emisszió nem változtatja meg a detektálható LIF jel alakját.

A számításokkal jól nyomon követhető a lézerimpulzusok intenzitásának hatása a detektált kinetikai görbékre. Ha az intenzitás növekszik, akkor fokozatosan telítésbe kerül a gerjesztett populáció. Ilyenkor az impulzus elől haladó „farka” már telítheti a populációt, ami a detektált jelnek

kisebbségi késleltetési időknél fellépő felfutását okozza. A számítások tanúsága szerint a mérőimpulzus intenzitásának növelésével a detektált jel abszolút intenzitása mindig nő, de a tranziensekhez tartozó maximumok amplitúdója csökken az aszimptotikus határértékhez képest. A csúcsok megjelenési ideje közben nem változik, de a „clocking” (a disszociált végtermék detektálása) típusú méréseknél a görbe hamarabb fut fel a telítésig, azaz látszólag hamarabb disszociál. Ezeknél a méréseknél ezért ügyelni kell arra, hogy a mérő impulzus olyan kis intenzitású legyen, hogy a féllépcső magasságához tartozó idő az intenzitás további csökkenésével már ne változzon. (Ekkor biztosan nem telítődik a gerjesztett populáció.)



21. ábra. A formális kinetikai modell alapján hosszú reakcióidők után számított n_f populáció a gerjesztő és mérő impulzusok közti késleltetés függvényében, ami a várható LIF-jellel arányos. A számításhoz használt paraméterek: $k_{bc} = 2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $k_{ce} = k_{df} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, a gerjesztő és mérő impulzusok szélessége egyaránt 150 fs, sugárátmérőjük 80 μm , a gerjesztő impulzus energiája 150 nJ, a mérőé 50 nJ. Az $a \rightarrow b$ gerjesztés hatáskeresztmetszete $4 \times 10^{20} \text{ cm}^2$, a $c \rightarrow d$ átmeneté $5 \times 10^{17} \text{ cm}^2$.

4.5. Disszociatív átmeneti állapot bomlásának kvantummechanikai leírása

Az átmeneti állapot kétimpulzusos megfigyelésének kvantummechanikai leírását WILLIAMS és IMRE közleménye alapján [65] a 4.2. alfejezetben tárgyalt ICN fotodisszociáció esetére mutatjuk be. A leírás a következő feltételezésekből indul ki. Az ICN molekulát kvázi-kétatomosként kezeli, azaz a dinamika során kizárólag az I–CN nyújtási rezgés dinamikáját veszi figyelembe. (A kísérletekben általában nem játszott szerepet a CN állapotának változása.) A korábban többször említett három potenciálgörbéből az alapállapotot harmonikusnak feltételezi, a $v'' = 0$ forgási alapállapotban. (Ez

csak a kiindulási hullámfüggvényt határozza meg.) Az első gerjesztett állapot az, amely az $I(^2P_{3/2})$ és $CN(X^2\Sigma^+)$ állapotokhoz vezet. Ennek potenciálgörbéje spektroszkópai adatokból [63, 66] meghatározható. A második gerjesztett állapotról csak annyit lehet tudni, hogy ugyancsak disszociál, feltehetően $I(^2P_{3/2})$ és $CN(B^2\Sigma^+)$ termékekké. A számításokban a megfelelő potenciál aszimptotikus értékét a $CN(X^2\Sigma^+)$ és $CN(B^2\Sigma^+)$ átmeneti energiájával tölték el az első gerjesztett állapothoz képest, és a tanulmányozott tartományban laposabbra állították a görbe lefutását.

A három állapot hullámfüggvényére felírható a alábbi időfüggő Schrödinger egyenlet:

$$i\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} H_0 & H_{10} & 0 \\ H_{10} & H_1 & H_{12} \\ 0 & H_{12} & H_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (14.6)$$

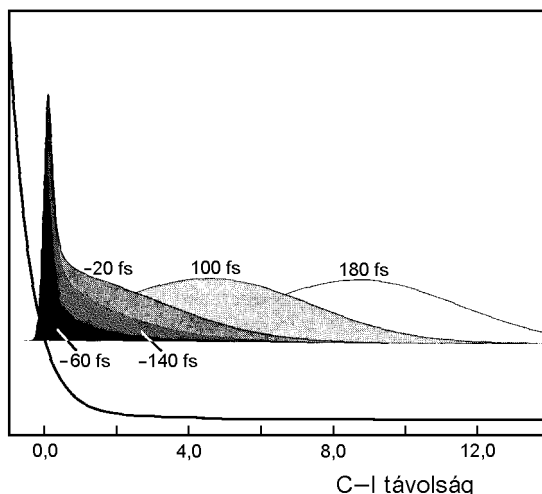
Az egyenlet felírásakor figyelembe vették a $\hbar = 1$ egységválasztást. ψ_0 , ψ_1 és ψ_2 az alapállapot és a két gerjesztett állapot hullámfüggvénye. A $t = 0$ időállapotban $\psi_1(0) = \psi_2(0) = 0$. H_0 , H_1 és H_2 a három állapot hullámfüggvényeinek bázisán kifejtett Hamilton operátor mátrixának diagonális elemei. A diagonálison kívüli elemek a lézerimpulzusokat jellemzik. A gerjesztő: $H_{10} = \mu_{10}A_1(t)e^{i\omega_1 t}$, a mérő: $H_{12} = \mu_{12}A_2(t-\tau)e^{i\omega_2 t}$, ahol μ_{10} az alapállapot és az első gerjesztett állapot közötti, μ_{12} pedig az első és második gerjesztett állapot közötti átmeneti dipólusmomentum, amelyeket időtől függetlennek feltételezünk. $A_1(t)$ a gerjesztő, $A_1(t-\tau)$ a mérő impulzus alakját leíró függvények, τ pedig a két függvény közti késleltetés. ω_1 a gerjesztő, ω_2 pedig a mérő impulzus közepének megfelelő körfrekvencia.

A fenti egyenletrendszer numerikusan megoldják adott impulzusalak és rögzített τ késleltetés esetére, $\psi_1(t)$ és $\psi_2(t)$ értékét elegendően nagy t időkre kiszámítva. (Elegendően nagy t -nek számít az, amikor a lézerimpulzusok már lecsengtek, és a $\psi_2(t)$ függvény már csak elhanyagolható mértékben változik.) Az így kapott függvényekből számolható $\langle \psi_2(t) | \psi_2(t) \rangle$ norma arányos a keletkezett $CN(B^2\Sigma^+)$ mennyiségével, ezen keresztül pedig a detektált LIF intenzitással. A számítást különböző τ késleltetési időkre elvégezve megszerkeszthető a várható detektált LIF görbe. A számítás során ügyelni kell arra, hogy az impulzusok intenzitása elég kicsi legyen ahhoz, hogy ne okozzon telítődést egyik gerjesztett populációban sem.

A kvantummechanikai leírás szemléletesen potenciálgörbék metszéspontjai segítségével is modellezhető. Ehhez a V_1 gerjesztett potenciálgörbét ω_1 energiával, a V_2 -t pedig $\omega_2 + \omega_1$ energiával kell lefelé eltolni. (Emlékeztetünk itt a $\hbar = 1$ egységválasztásra.) Ahol az így eltolatott görbék keresztezik egymást, ott lehetséges az átmenet, az adott hullámfüggvények amplitúdója által meghatározott valószínűséggel. Ennek a szemléletes képnek a segítségével könnyen megérthetjük,

hogy a V_1 -ről a V_2 görbére történő átmenet a mérő impulzus frekvenciájától és az alkalmazott késleltetéstől függ. Adott ω_2 lerögzíti a görbék keresztezési pontját, a τ késleltetés pedig szabályozza a két állapot közti kapcsolás mértékét, amikor $|\psi_1(t)\rangle$ a keresztezés közelében van.

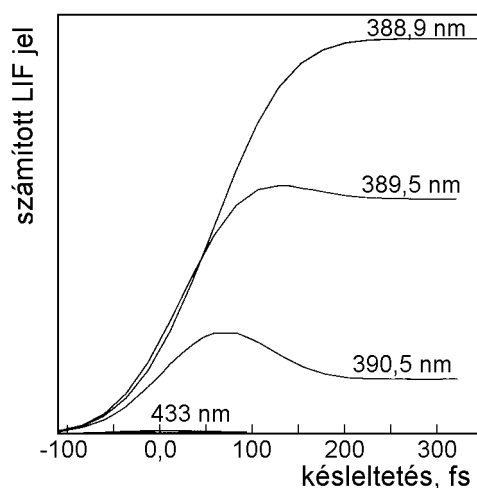
A számítások eredménye összhangban van a kísérleti eredményekkel. A kísérletnek megfelelő paraméterekkel elvégezve a számításokat, a tapasztalatok azt mutatják, hogy a V_1 görbe betöltöttsége a gerjesztő impulzus elejének áthaladásakor rohamosan növekszik, amivel egyidejűleg a $\psi_1(t)$ hullámfüggvény nagymértékű szétterjedése is megindul. Kb. 100 fs után a $\psi_1(t)$ függvény jelentős része túl van a V_1 potenciálgörbe azon pontján, ahol az gyakorlatilag lecseng az aszimptotához. Ezt követően a $\psi_1(t)$ függvény szétterjedése, valamint a V_2 gerjesztett görbére átjutás már nem jelentős. (Ld. 22. ábra.)



22.. ábra. Az ICN számított $\psi_1(t)$ hullámfüggvénye az idő függvényében, 306, nm hullámhosszú, 125 fs szélességű gerjesztő impulzus esetén. (A [65] közlemény nyomán).

A 23. ábrán a számított detektált LIF-jel látható különböző hullámhosszúságú mérő impulzusok esetén. A görbéket a 16. ábrán látható mérési eredményekkel összehasonlítva látható, hogy a fent vázolt egyszerű kvantummechanikai számítások kvalitatíve nagyon jól visszaadják a mért görbék tulajdonságait.

A görbék amplitúdója jól értelmezhető az átmenetek Landau-Zener modelljével [67], amely szerint az átmenet valószínűsége a potenciálgörbéknek a kereszteződési pontbeli meredekségétől függ. Minél jobban egyezik a két görbe meredeksége (azaz, minél inkább párhuzamosan futnak) a metszéspontjukban, annál nagyobb az átmenet valószínűsége. (A relatív meredekségek változása a mérő hullámhosszal jól látható pl. a 19. ábrán.)



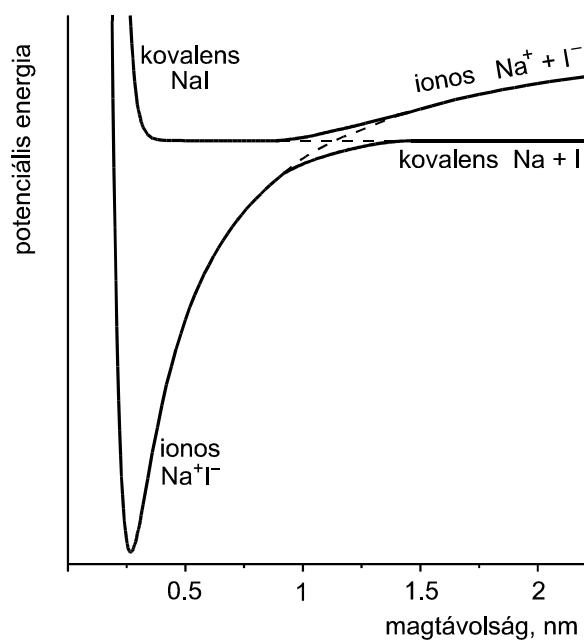
23.. ábra. A (14.6) egyenlet alapján számított várható LIF jel az impulzusok közötti késleltetés függvényében.

Ismét hangsúlyozzuk, hogy a fentiekben WILLIAMS és IMRE úttörő cikke nyomán mutattuk be a kétimpulzusos kísérletek kvantummechanikai leírását [65]. Ez a közlemény jól olvasható, és a kvantummechanikában kevésbé jártas olvasók számára is érthető. A téma alaposabb és részletesebb kifejtését olvashatjuk a [68] közleményben.

4.6. Kovalens-ionos átmenettel járó metastabilis átmeneti állapotok kísérleti vizsgálata

Az átmeneti állapot kísérleti megfigyelésére az egyik legszebb lehetőséget az alkáli halogenidek disszociációs reakciói kínálják. Az izolált MX ionpárokat nagy energiaminimummal rendelkező, de a magok közötti távolságok függvényében még nagy távolságoknál is monoton növekvő potenciálgörbe jellemzi, míg a kovalens MX molekulák potenciálgörbéje alapvetően nemkötő jellegű, eltekintve egy igen lapos és sekély minimumtól (ami van der Waals vonzásból adódik), és már kis magtávolságoknál gyakorlatilag vízszintes.

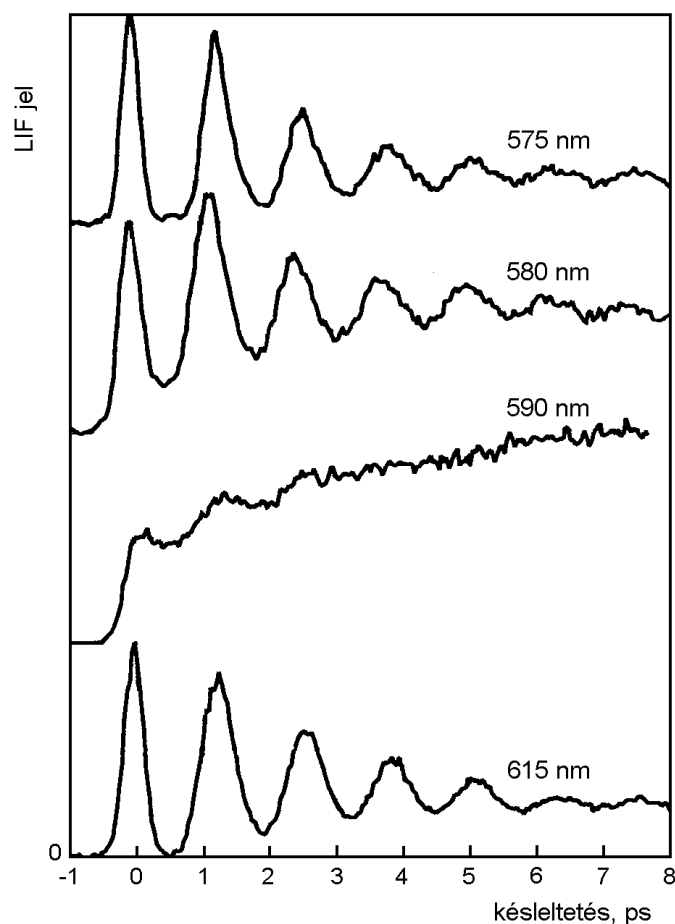
A valóságban ez a két görbe a keresztezés tartományában felhasad, az így keletkező potenciálgörbék pedig kikerülnek egymást. A görbék közötti átmeneti valószínűség a Landau-Zener modell értelmében [67] viszonylag kicsi, ha a két eredeti görbe meredeksége a metszéspontban jelentősen eltér egymástól. Diabatikus határesetben a felhasadás mértéke elhanyagolható, és az átmenet egységnyi valószínűséggel bekövetkezik. Adiabatus határesetben a felhasadás mértéke olyan nagy, hogy az átmenet valószínűsége elhanyagolhatóan kicsi. Ebben az esetben a hullámfüggvény a magasabb potenciálfelület csapdájában oszcillálva kiszélesedik, amíg egyenletesen ki nem tölti a potenciálvölgyet.



24. ábra. A NaI kovalens és ionos potenciálgörbéiből kialakuló diabtikus potenciálgörbék. A szaggatott vonalak a felhasadás nélküli, egymást keresztező görbéket mutatják.

A kísérletek tanúsága szerint a NaI potenciálgörbéi éppen e két határeset közé esnek [61, 69]. A kísérletekhez egy 8 cm hosszú kvarc cellába helyezték el a sót, amit 8 órán át nagyvákuumban 400 °C-on kihevítettek a víznyomok eltávolítására. A mérésekhez a cellát kb. 650 °C-ra fűtötték, ahol a NaI gőznyomása kb. 0,1 torr. A gerjesztő és mérő lézerimpulzus a kvarccsőbe párhuzamosan fókuszálva jutott be, a LIF jelet pedig erre merőleges irányban detektálták. A detektor előtti monokromátor mindkét NaD vonalat átengedte.

Amint a 25. ábrán láthatjuk, a teljesen disszociált Na-atom gerjesztésével (590 nm-es mérőimpulzussal) kapott fluoreszcenciagörbe egy kezdeti gyors felfutás után rövid platókat követő kisebb felfutásokat mutat. Ezek az egyre csökkenő magasságú lépcsők megfelelnek a felső potenciálgörbe csapdájából egy „körülfutás” után kiszivárgó hullámcsomag egyre csökkenő amplitúdójának. Ez a kiszivárgás a másik három mérő hullámhosszal felvett görbén sokkal jobban látszik. Mivel ezek nem a disszociált Na-atom, hanem a $\text{NaI}^{\ddagger*}$ átmeneti állapot gerjesztésekor kapott fluoreszcencia intenzitását mutatják, ezért a rajtuk megfigyelhető csúcsok amplitúdója a felső potenciálgörbe csapdájában maradt hullámcsomag amplitúdóját tükrözi. A görbék alapján kiszámítható, hogy a hullámcsomag körülfutásának ideje kb. 1,2 ps, az amplitúdó (exponenciálisnak feltételezett) lecsengésének időállandója pedig kb. 5 ps [69]. Az átmeneti állapot fluoreszcenciáját mutató görbék a csúcsok lecsengése után nem térnek vissza a zérus jelszintre. Ennek oka az, hogy a mérő impulzus spektrális szélessége nagy, így az kismértékben gerjeszti a teljesen disszociált Na atomot is.



25. ábra. NaI fotodisszociója során kétimpulzusos módszerrel detektált LIF jelek [69]. Az 590 nm-es mérőimpulzussal felvett görbe a teljesen disszociált Na-atomtól, míg a másik három a kovalens NaI molekulától származó jelet méri.

A termék-jellegű (590 nm) és a tranziens (másik három hullámhossz) görbék összehasonlításából az látszik, hogy a platók magassága a kezdeti felfutáshoz képest sokkal kevésbé nő, mint amit a tranziens görbék csúcsainak arányából elvárnánk. Ennek az az oka, hogy a 24. ábra felső (kovalens) potenciálgörbéje mellett van egy másik görbe is (az ábrán nincs feltüntetve), amelyik lefutásában nagyon hasonló, de a kis magtávolságoknál jóval meredekebb. Az ehhez tartozó állapot szimmetriája is más, ezért ez egy felhasadás nélküli, diabtikus, egy lépésben teljes disszociációhoz vezető görbe. Az alkalmazott gerjesztő impulzus energiája elegendő ahhoz, hogy az alapállapot gerjesztésével részben ez az állapot is betöltődjön. Ennek az állapotnak a disszociációja járul hozzá az adiabatikus felület csapdájából az első periódusban disszociáló Na-atom amplitúdójához.

Az oszcilláló tranziens görbék érdekessége még az is, hogy amíg az első csúcs szélessége félmagasságban kb. 300 fs, addig a második és minden további csúcs szélessége félmagasságban kb. 520 fs. Ennek értelmezésére később visszatérünk.

A kísérletek során széles hullámhossztartományban (290-365) nm változtatták a gerjesztő impulzus hullámhosszát is. A tapasztalatok szerint a hullámhossz növekedésével a tranziens csúcsok szélessége (azaz a hullámcsomag oszcillációs periódusideje) csökken, valamint a csúcsok amplitúdójának lecsengési ideje is csökken. Ez összhangban van azzal az elvárásunkkal, hogy a nagyobb energiájú hullámcsomagok nagyobb amplitúdójú rezgést tudnak végezni az anharmonikus potenciálvölgyben, így azok rezgési periódusideje hosszabb, de nagyobb energiájuk miatt hamarabb kijutnak az adiabatikus potenciálvölgyből, így amplitúdójuk gyorsabban lecseng. A potenciálvölgyön belüli rezgés frekvenciája a hullámhossz növekedésével közelítőleg lineárisan növekszik kb. 330 nm-ig, ezután pedig jó közelítéssel állandó marad a még vizsgált 365 nm-ig. Mivel harmonikus potenciálvölgyben a rezgés frekvenciája nem függ az energiától, ebből arra következtethetünk, hogy a 330-360 nm tartományban történt gerjesztést követően a hullámcsomag energiája már olyan kicsi, hogy az a potenciálvölgy közelítőleg harmonikus erőterű „alján” oszcillál.

Amint az eddigiekből kiderült, a femtoszekundumos felbontású tranziens mérésekből ebben az esetben is következtethetünk a folyamatban szerepet játszó potenciálgörbék alakjára. Az itt szereplő ionos alapállapot potenciálgörbéje azonban jóval bonyolultabb, mint a 4.3. alfejezetben szereplő exponenciális görbe. A rendelkezésre álló spektroszkópai adatok alapján [70, 71] a potenciál egy R^{-1} szerint változó töltés-töltés kölcsönhatás mellett R^{-4} és R^{-7} szerint változó van der Waals vonzást leíró tagból áll. Az itt leírt kísérletek értelmezésénél nem zavaró a fenti potenciál $R \rightarrow 0$ határeset körüli nem megfelelő viselkedése, ezért az ezt kiküszöbölő R^{-8} szerint változó tagot nem kell figyelembe venni. A gerjesztett állapot kovalens potenciálja ebben az esetben is egy gyorsan lecsengő exponenciális függvénnel modellezhető. A két potenciálgörbe adiabatikus felhasadását egy adiabatikus kapcsolási taggal lehet figyelembe venni.

A fentiekben vázolt potenciálfelületeken lejátszódó dinamikát lehet klasszikus, vagy kvantummechanikai közelítéssel leírni. A klasszikus leírásmód jól visszaadja a temékgörbe lépcsőzetes lefutását. Az elérhető legmegbízhatóbb spektroszkópai adatok alapján paraméterezett potenciálgörbék alkalmazása (illesztett paraméterek nélkül) még az oszcilláció frekvenciájának hullámhosszfüggését is meglepő pontossággal leírja [69]. A klasszikus mechanikai modell az első csúcs szélességét is kisebbnek mutatja a továbbiaknál, aminek oka az, hogy az első csúcs a gerjesztett potenciálvölgyben történő *egyszeri* áthaladásból származik, míg a további csúcsok az oda-vissza történő áthaladásból, amely eszerint a modell szerint – többé kevésbé felbontott – kettős csúcsokból áll, és kb. kétszer olyan széles, mint az első csúcs.

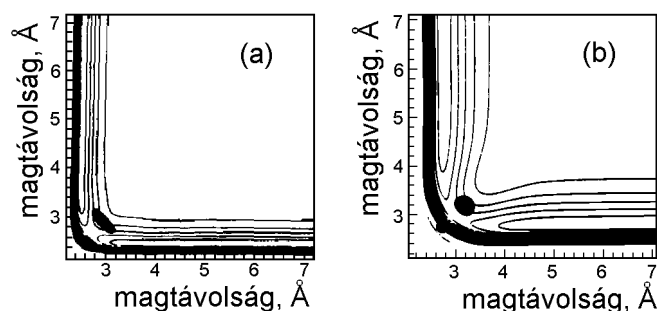
A klasszikus mechanikai modell legfőbb hátránya, hogy nem képes leírni a hullámcsomag szétterjedését a potenciálvölgyben. A NaI-disszociáció kvantummechanikai modellezésére több

módszert is kidolgoztak [72-74], amik természetesen lehetővé teszik a hullámcsomag szétterjedését. A kvantummechanikai számítások a görbék alakját és az oszcillálás frekvenciáját a klasszikus leíráshoz hasonlóan jól adják vissza, a kapott tranziens görbék csúcsai pedig szélesebbek, és nem látható rajtuk azok két csúcsba történő felhasadása. A klasszikus eredményekhez hasonlóan azonban a kvantummechanikai modell sem tudta reprodukálni a csúcsoknak a kísérletben tapasztalt mértékű gyors lecsengését.

Megemlítjük még, hogy MARCUS alkalmazott a NaI disszociációjára egy olyan szemiklasszikus modellt, amit korábban molekulák ütközésének leírására dolgoztak ki [75]. Az így végzett számítás eredményei kvalitatíve jól leírják a kísérleti eredményeket. Nagy előnye a módszernek, hogy viszonylag egyszerű kifejezésekhez vezet, ezért van remény arra, hogy segítségével bonyolultabb, többdimenziós felületeken lejátszódó hasonló reakciókat is eredményesen lehessen modellezni.

4.7. Nyeregponton áthaladó reakcióutak kísérleti vizsgálata

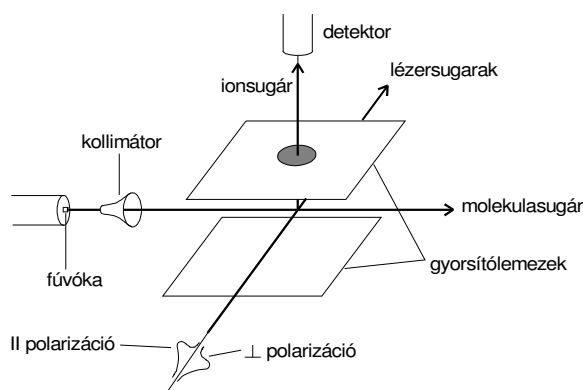
Az előzőekben monoton lejtésű potenciálfelületeken lejátszódó elemi reakciók példáján mutattuk be az átmeneti komplex kísérleti tanulmányozásának és az elméleti leírásának elveit, elsősorban azok egyszerűsége és könnyebb átláthatósága miatt. Ebben az alfejezetben az átmeneti állapot elmélet klasszikus, nyeregpontot tartalmazó potenciálfelületeinek kísérleti vizsgálatáról lesz szó, mégpedig egyelőre az egyszerűbb, ún. „félütközéssel” indított reakcióról, amit $ABA \rightarrow AB + A$ alakban írhatunk fel. Ez abban különbözik a korábban részletesen tárgyalt $ICN \rightarrow I + CN$ reakciótól, hogy az AB fragmens semmiképpen nem tekinthető „kváziatomnak”. A reakciótípust az egyik legelőször tanulmányozott eset, a HgI_2 disszociációjának példáján [76] mutatjuk be. A valódi, bimolekulás ütközéssel lejátszódó reakció dinamikájának korábbi, keresztezett molekulasugarakkal végzett vizsgálatából ismert módon a reakcióút két különböző potenciálfelületen valósulhat meg, amelyek a 26. ábrán láthatók.



26. ábra. Az $(\text{I} \dots \text{Hg} \dots \text{I})^{\ddagger}$ átmeneti állapoton keresztül lejátszódó reakciók két lehetséges potenciál-felülete. Az a) felület nyeregpontja az alapállapotú $(\text{I} \dots \text{Hg} \dots \text{I})^{\ddagger}$ átmeneti komplex, a b) felület nyeregpontja pedig a gerjesztett állapotú $(\text{I} \dots \text{Hg} \dots \text{I})^{\ddagger*}$ átmeneti komplex. A magtávolság a Hg–I távolságot jelenti.

Az $(\text{I} \dots \text{Hg} \dots \text{I})^{\ddagger}$ átmeneti állapot nem csak egyetlen koordináta mentén reagálhat. A komplex aszimmetrikus nyújtási rezgéséből translációs módus alakulhat ki, és $\text{HgI} + \text{I}$ termékek keletkezhetnek. A szimmetrikus nyújtási módus erőbben kötött, hosszabb élettartamú, ezért lehetőség nyílik a rezgési energia átadására más rezgési módusba. Végül a harmadik rezgés a hajlítás, amely erősebb gerjesztés esetén $\text{Hg} + \text{I}_2$ termékhez vezethet.

A reakció részleteiről akkor lehet elegendő információhoz jutni, ha lehetőség van a különböző fragmensek energiájának meghatározására is. Erre a célra a 27. ábrán látható kísérleti berendezést alkalmazták. A kísérletben a molekulasugár, a lézersugarak és az ionsugár kölcsönösen

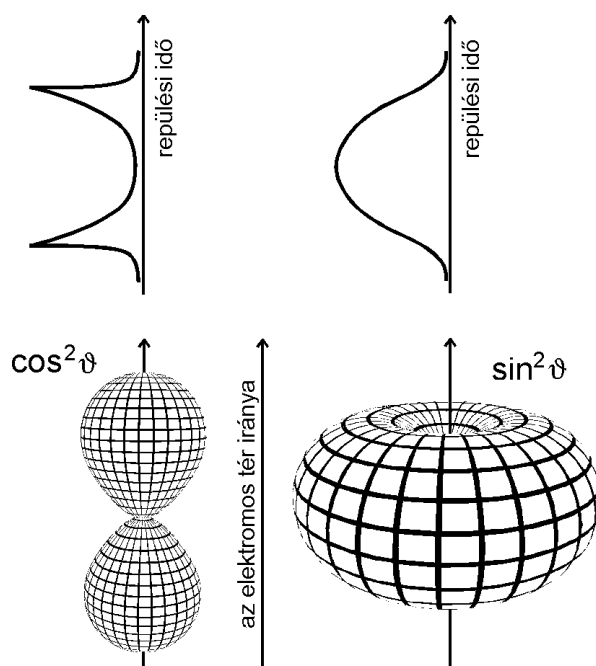


27. ábra. Az ionok energiájának meghatározására alkalmas KETOF (angol *Kinetic Energy Time of Flight* = kinetikus energia repülési idő) tömegspektrométer alkalmazása lézersugárral ionizált molekulasugárban keletkező ionok detektálására. A gerjesztő és mérő lézersugarak haladási irányára merőleges a molekulasugár is és az ionsugár is. A lézersugarak polarizációjával a molekulasugár részecskéi gerjeszthetők az ionsugárral párhuzamos, vagy arra merőleges irányban.

merőlegesek egymásra, ami lehetővé teszi, hogy a beeső lézertény polarizációjának megfelelő megválasztásával a detektálás irányára merőleges, vagy azzal párhuzamos legyen. Polarizált lézerimpulzusok alkalmazásával tehát tanulmányozható az átmeneti állapot anizotrópiája is.

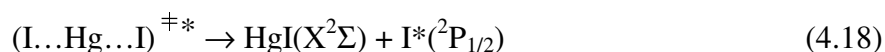
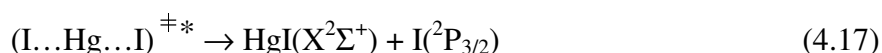
A mérés maga a kétimpulzusos méréseknél szokásos időkésleltetésen alapszik. A mérő impulzus azonban ezúttal adott késleltetés után ionizálja a gerjesztett molekulát, illetve a keletkezett fragmenseket, amiket a tömegspektrométer ionoptikája a repülési idő csőbe gyorsít. Megfelelő kapuzó feszültségimpulzussal elérhető, hogy a tömegspektrométer detektora az ily módon femtoszekundumos időskálán felbontott folyamat termékeit detektálja. Ismeretes, hogy a repülési idő az ionok elektromos térrel való gyorsítása következményeképpen arányos az adott ion tömeg/töltés hányadosának négyzetgyökével. Ennek alapján alakul ki a repülési idő tömegspektrum. Az egyes ionok csúcsai azonban a KETOF tömegspektrométerben visszatükrözik az ionok kinetikus energiájának eloszlását is a repülési cső tengelye mentén, amely keletkezésük pillanatában (azaz a gerjesztést követően az adott késleltetési idő múlva) volt érvényes. Így pl. egy csúcs kiszélesedik, ha egymódusú („egypúpú”) az ionok kinetikus energiájának eloszlása, illetve felhasad, ha a kinetikus energia eloszlása két- vagy többmódusú.

Nézzük meg, hogyan alakul ki az ABA molekula gerjesztése és ionizációja során a kinetikus energia irány szerinti eloszlása. A molekulában van egy kitüntetett irány, az A–B (vagy B–A) kötésirány. A gerjesztő fény hatására létrejövő átmeneti dipólusmomentum kialakulhat a gerjesztő elektromos tér irányában, vagy arra merőlegesen. Ha az átmeneti dipólusmomentum a tér irányában van, akkor ebben az irányban a gerjesztett állapotból keletkező fragmensek irányeloszlása a tériránytól való eltérés ϑ szögének függvényében $\cos^2 \vartheta$ -val arányos, azaz egy súlyzó alakú függvény. Ha az átmeneti dipólusmomentum a tér irányára merőleges, akkor a fragmensek irányeloszlása $\sin^2 \vartheta$ -val arányos, azaz egy toroid alakú függvény. A disszociáció után a felesleg kinetikus energiát a fragmensek a megfelelő irányeloszlás szerint viszik magukkal. A KETOF spektrométerben detektált repülési idők ennek az energiaeoszlásnak a repülés irányára vetített komponensét tükrözik vissza. A 28. ábrán feltüntettük a két különböző irányeloszlást és az azokból kialakuló, repülési idők függvényében tapasztalható kinetikusenergia eloszlást. Az ábrán látható eloszlások az ionokat gyorsító elektromos térrel párhuzamosan polarizált gerjesztő fényimpulzus hatására alakulnak ki. Megjegyezzük, hogy ezek az eloszlások a mérő fényimpulzus polarizációs síkjának irányától függően még módosulnak. (A mérő fényimpulzus ebben az esetben ionizálja a gerjesztő fényimpulzus hatására keletkező átmeneti komplexet, vagy annak disszociációs termékeit.) A módosulások jellegzetes különbséget mutatnak a gerjesztő és mérő impulzusok polarizációs síkjainak párhuzamos, illetve merőleges állása esetén, és éppen ezen különbségek alapján lehet arra következtetni, hogy a reakciónak megfelelő átmenet valóban anizotrop és a megfelelő irányeloszlást követi.



28. ábra. A KETOF spektrométerben detektálható energiaeioszlás (felső görbék) függése a disszociációban keletkező fragmensek irányeloszlásától (alsó felületek), ha a disszociációt előidéző gerjesztő fényimpulzus polarizációs síkja párhuzamos az ionokat gyorsító elektromos tér irányával. A $\cos^2 \vartheta$ -val arányos irányeloszlás akkor alakul ki, ha a gerjesztés következményeként kialakuló átmeneti dipólusmomentum a gerjesztő fényimpulzus polarizációs síkjával párhuzamos irányú. A $\sin^2 \vartheta$ -val arányos eloszlás az arra merőleges átmeneti dipólusmomentum következménye.

A HgI_2 disszociációjával kapcsolatos mérések azt támasztják alá, hogy az átmeneti dipólusmomentum mind a fragmentáció irányára párhuzamosan, mind arra merőlegesen kialakulhat. Ez azt bizonyítja, hogy az alábbi két csatorna mindegyike jelentős szerepet játszik:



A (4.17) szerinti csatorna merőleges átmeneti dipólusmomentumon át ($\sin^2 \vartheta$ irányeloszlás, széles, egymódusú energiaeioszlás), míg a (4.18) szerinti csatorna párhuzamos átmeneti dipólusmomentumon át ($\cos^2 \vartheta$ irányeloszlás, kettős csúcs szerinti energiaeioszlás) vezet. Mivel a (4.18) szerint egyúttal jelentősen kisebb a fragmensek kinetikus energiája, ezért a KETOF berendezéssel energia szerint szétválaszthatók a két csatornából eredő fragmensek. Ennek a lehetőségnek a felhasználásával sikerült meghatározni, hogy 311 nm hullámhosszú gerjesztő impulzussal a (4.17) szerinti csatorna 54 %-ban járul hozzá a detektált $\text{I}^{\ddagger}$ ionáramhoz, 287 nm hullámhosszú gerjesztő impulzus esetén azonban csak 6 %-ban.

A KETOF spektrométerben detektált ionáramokat a két impulzus közötti késleltetés függvényében is megvizsgálták. Ezekből kiderül, hogy a HgI_2^+ szülőionhoz képest a különböző fragmensek jellemző időkéssel jelennek meg. (Szülőionnak azt az iont nevezzük, amely a semleges molekula ionizációjával annak szétbomlása nélkül keletkezik.) Az időkése és a kinetikus energia alapján megállapítható, hogy a $\text{HgI} + \text{I}$ csatorna átmeneti komplexe ~ 50 fs alatt alakul ki, míg a $\text{HgI} + \text{I}^*$ csatornáé 270 fs alatt. Ilyen rövid idő alatt nincs lehetőség az átmeneti komplex jelentős mértékű rotációjára, ezért látható az átmeneti dipólusmomentum iránya által meghatározott irányeloszláshoz tartozó jellegzetes sebességeloszlás a KETOF spektrumokban. (Szokás ezt a reakciót indító hullámcsomag koherenciájának is nevezni.) A detektált ionáramokhoz kisebb mértékben hozzájárul még egy kb. 1 ps múltán megjelenő komponens is. Ezt a szerzők azzal magyarázzák, hogy a gerjesztéssel létrehozott hullámcsomag egy része nem csatolódik gyorsan az aszimmetrikus rezgési módusokhoz, hanem hosszabb ideig a szimmetrikus nyújtási módusban marad, amíg nem disszociál $\text{Hg} + 2 \text{I}$ fragmenseket eredményezve [77].

4.8. Bimolekulás reakciók átmeneti állapotainak vizsgálata

Unimolekulás reakciók indítása lézerimpulzussal egyszerűen megoldható: a megfelelő hullámhosszú (energiájú) fényimpulzus gerjeszti az adott molekulát. A gerjesztés a lézerimpulzus időtartama alatt játszódik le, így a lézerimpulzus időbeli kiterjedése határozza meg, hogy milyen gyorsan indul a reakció. A bimolekulás reakciók két molekula ütközésekor indulnak – feltéve, hogy a két molekula együttes energiája a reakció indításához elegendő. A szükséges energia a lézerimpulzus segítségével ugyan legalább az egyik partnerrel ugyanúgy közölhető, mint unimolekulás esetben, de az ütközések femtoszekundumos időskálán történő szinkronizálása már nem ilyen egyszerű feladat. A keresztezett molekulásugarak ütközési zónája a legkisebbre maszkolt sugarak esetén is $8\text{-}10 \text{ nm}^3$. A szokásos $100\text{-}1000 \text{ m/s}$ sebességek mellett ez azt jelenti, hogy az ütközések legfeljebb a μs időtartamon belül szinkronizálhatók. Ha egyetlen molekulásugárban keverjük össze az egyik reaktánst és a másik reaktáns prekursorát, ami egy lézerimpulzus hatására disszociál, az ütközések ekkor is tipikusan $100 \mu\text{s}$ körüli idő alatt játszódnak le, a reakció indítása csak ezen belül szinkronizálható.

A szinkronizálás „ultrarövid” megoldása végül azzal az elegáns módszerrel vált lehetővé, amit a molekulásugarakat alkalmazó kutatók a termékek irány- és energiaszétválásának tanulmányozása során a szűkített ütközési paraméterrel lezajló bimolekulás reakciók indítására használtak [78, 79]. Eszerint a gyök-molekula reakció gyökös komponensének prekursorát és a molekuláris komponens egy gyenge kötésű ún. van der Waals komplexben preparálták ki. Ha ezt a komplexet alkalmas

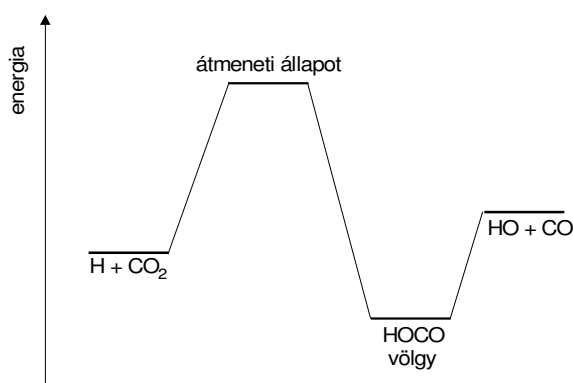
fényimpulzussal megvilágították, akkor a prekursor disszociált, a belőle keletkező gyök „lövedékként” a molekula-partner felé löködt, a disszociáció másik fragmense pedig az ellenkező irányba. Ez az ultrarövid lézerimpulzus időtartamán belül lezajlik, ezért a szinkronizálás az impulzusszélességnek megfelelő időn belül megoldható. A módszer további előnye, hogy a kiindulási van der Waals komplex geometriája megszabja az ütközés irányát és az ütközési paramétert.

Elsőként pikoszekundumos időfelbontással a



bimolekulás reakciót tanulmányozták, amelynek van der Waals prekursora a $\text{HI} \cdot \text{CO}_2$ komplex volt [80, 81]. A komplexet tartalmazó adalékolt molekulasugarat [82] úgy állították elő, hogy kb. 2,4 bar nyomású héliumgázhoz 5 % HI-ot és 8 % CO_2 -ot keverték, és azt szuperszonikus fúvókán át bocsátották a reakciótérbe. A tömegspektrometriás mérések tanúsága szerint a molekulasugárban a $\text{HI} \cdot \text{CO}_2$ komplex a szabad HI-nek 3-5 százaléka volt. A molekulasugarat 239 nm hullámhosszúságú gerjesztő impulzussal sugározták be, amelynek szélessége kb. 1 ps volt. A mérő impulzus hullámhosszát az OH gyök $Q_1(1)$ átmenetére hangolták. A hangolás változtatásával bizonyították, hogy a detektált LIF jel határozottan erősödött az OH gyök rezonancia frekvenciájánál. Az OH-jel meglehetősen kicsi volt, 0,2 foton/impulzusnál is kevesebb.

A két impulzus közötti késleltetés függvényében felvett LIF-jel monoexponenciális felfutással jól modellezhető, 5 ± 2 ps karakterisztikus idővel. A mért idő a 29. ábra sematikus energiadiagramja alapján úgy értelmezhető, hogy az ütközés után a mintegy 200 kJ/mol magasságú energiagáton átjutva az aktivált komplex kb. ennyi időt tölt az ezt követő potenciálvölgyben, mielőtt termékekké disszociálna.



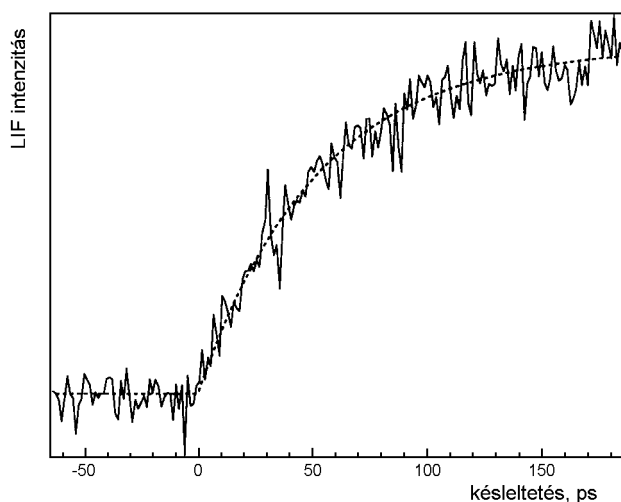
29. ábra. A $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow [\text{HOCO}] \rightarrow \text{HO} + \text{CO}$ reakció energetikájának sematikus ábrázolása

A reakció meglehetősen bonyolult; részben azért, mert az átmeneti állapot négy atomból áll, részben pedig azért, mert a HI bomlásakor a H-atom ugyan nagy sebességgel ütközik a CO₂-nek, de a nehéz jódatom nem hagyja el elég gyorsan a H + CO₂ reakció színterét, ezzel feltehetően komplikációkat okozva a kölcsönhatás dinamikájában.

A következő részletesen tanulmányozott, szubpikoszekundumos szinkronizálású reakciónak ezért a

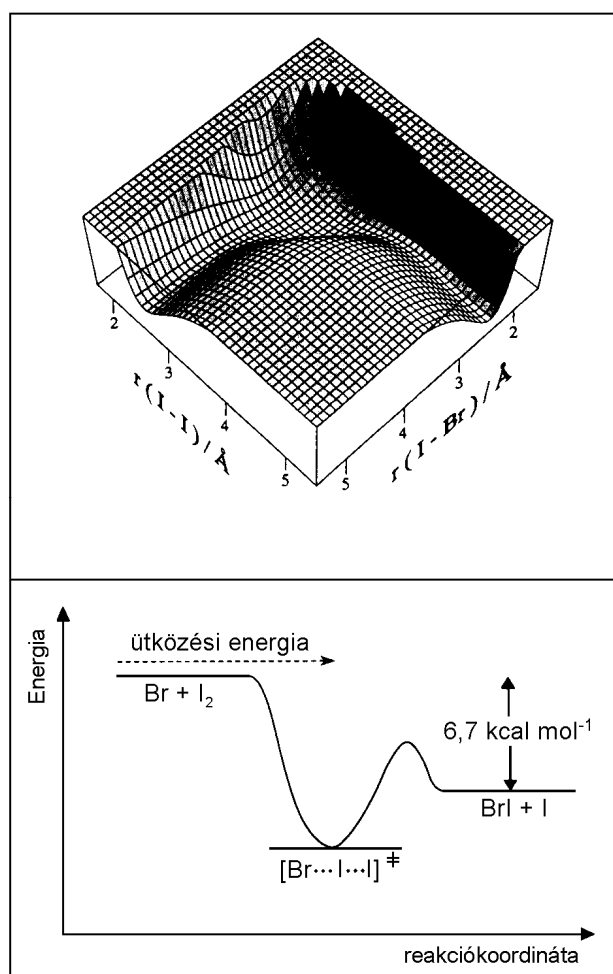


kicserélődési reakciót választották [83, 84]. A reakcióhoz adalékot molekulasugárban előállított HBr · I₂ van der Waals komplexet alkalmaztak. Ehhez 160 °C-ra fűtött kamrából jódgőzt engedtek be héliumgázt tartalmazó kamrába. A belső nyomás 2,5 és 3,5 bar között változott, a fúvókán átmenő gázáram pedig 3 és 20 standard cm³/perc volt. A fúvóka impulzusüzemben működött, a 20 Hz ismétlési frekvenciájú lézerberendezéshez szinkronizálva. A HBr · I₂ komplexben lévő HBr fotodisszociációját a 218 nm hullámhosszú gerjesztő impulzus idézte elő, a bimolekulás reakcióban keletkező IBr terméket pedig 716,5 nm hullámhosszúságú mérőimpulzus indukálta fluoreszcencia (LIF) alapján, egyfotonszámlálóval detektálták. Az effektív impulzusszélességet és a zérus időkésleltetést N,N-dimetilanilin kétfotonos (gerjesztő + mérő) ionizációjával keletkező ionok előfeszített elektródok közötti detektálásával határozták meg (ld. 4.2. alfejezet). Az IBr termék LIF detektálása során impulzusonként kb. 2 fotont sikerült számlálni. A mért IBr mennyisége a késleltetési idő függvényében a 30. ábrán látható.



30. ábra. A $\text{Br} + \text{I}_2 \rightarrow \text{BrI} + \text{I}$ bimolekulás reakcióban keletkező BrI termék LIF intenzitása a gerjesztő és mérő impulzusok közötti késleltetés függvényében. A sima szaggatott vonal az illesztett monoexponenciális emelkedés.

A mért 53 ps karakterisztikus idő (ami azt jelenti, hogy az átmeneti komplex pikoszekundumos időskálán meglehetősen stabilis) meglepő volt, mert a korábbi, keresztezett molekulásugarakkal végzett kísérletekből a termékeloszlás alapján kb. 5 ps átmeneti komplex élettartamot jósoltak [85]. A különbséget elsősorban az ütközési energiák különbözősége okozhatta. A keresztezett molekulásugar-kísérletekben az ütközés energiája 1000 cm^{-1} körüli. A van der Waals komplex disszociációjához alkalmazott 218 nm-es hullámhosszúságú foton energiájának nagy része a HBr fotodisszociációjára fordítódik. A felesleg energia $\text{HBr} \cdot \text{I}_2$ esetén csak 1/80 részben, $\text{DBr} \cdot \text{I}_2$ esetén pedig 2/81 részben kerül az I_2 -nek ütköző Br atomra. Az így számítható ütközési energia 191, illetve 376 cm^{-1} , a megfelelő Br-atom sebesség pedig 2,4, illetve $3,4\text{ Å/ps}$. (A H illetve D atom visszalökődési sebessége pedig 190, illetve 130 Å/ps , azaz 100 fs alatt 25 Å -nél távolabb kerülnek az aktivált komplextől.) A $\text{DBr} \cdot \text{I}_2$ komplex alkalmazásával elvégzett kísérlet valóban azt mutatta, hogy az IBr termék keletkezése felgyorsult, a megfelelő monoexponenciális felfutási idő 53-ról ($\text{HBr} \cdot \text{I}_2$) 44 ps-ra csökkent. Az eredmények alapján a 31. ábrán látható potenciális energia felület valószínűsíthető a reakció jellemzésére.



31. ábra. A $\text{Br} + \text{I}_2 \rightarrow [\text{Br} \cdots \text{I} \cdots \text{I}]^\ddagger \rightarrow \text{BrI} + \text{I}$ bimolekulás reakció potenciálisenergia felülete, valamint az energia sematikus alakulása a reakciókoordináta mentén.

A $\text{Br} + \text{I}_2$ energiaszinthez képest a $\text{BrI} + \text{I}$ 6,7 kcal/mol termékenergiája spektroszkópai adatokból ismert. Klasszikus dinamikai szimulációk alapján a legjobb eredményt 16 kcal/mol mélységű reaktánsoldali völgy (a $\text{Br} + \text{I}_2$ szinthez képest) és 3,3 kcal/mol termékoldali gát (a $\text{BrI} + \text{I}$ szinthez képest) adta. Ilyen paraméterezéssel 200 cm^{-1} körüli ütközési energiák kb. 50 ps exponenciális felfutást eredményeznek, míg az 1000 cm^{-1} körüliek kb. 8 ps-nyit. A 31. ábrán látható potenciálisenergia-felület tehát az átmeneti komplexnek megfelelő völgy és a termékképződés útjában álló gát segítségével a kis energiájú ütközések következtében létrejött átmeneti komplexet hosszú ideig képes csapdában tartani. Nagyobb energiájú ütközések esetén a termékoldali gát jelentősége egyre csökken, a komplexből szinte akadálytalanul képződhet a termék. Megjegyzendő, hogy ezek az eredmények az ütközési paraméter némileg önkényes feltételezésén alapulnak, mivel a $\text{HBr} \cdot \text{I}_2$ komplex szerkezete nem ismert, csak analógiák alapján valószínűsíthető.

Az itt bemutatott $\text{Br} + \text{I}_2$ bimolekulás reakció kiváló példa arra, hogy az időben felbontott ultragyors kinetikai mérések a reakcióknak olyan tulajdonságait tárják fel közvetlen módon, amit az addig elérhető módszerekkel közvetett módon, meglehetősen nagy bizonytalansággal lehetett csak meghatározni.

5. Kondenzált fázisban lejátszódó ultragyors reakciók kísérleti tanulmányozása

A 4. fejezetben kizárólag izolált molekulák ultragyors reakcióiról volt szó, amelyekben legfeljebb két ütköző molekula vett részt. Ilyen körülmények között összetett reakciókra – legalábbis pikoszekundum körüli időtartományban – nem nyílik lehetőség. Ahhoz, hogy ezen az időskálán egyetlen elemi reakción túlmenően más kinetikai esemény is lejátszódjon, kondenzált fázisra van szükség, ahol a molekuláris történet az adott molekula közvetlen kémiai környezetétől nincs elszigetelve, azaz a környező molekulák is részt vesznek a pikoszekundumos vagy annál rövidebb idő alatt lezajló reakciókban. A kondenzált fázisú ultragyors reakciók közül a szolvatáció az egyik, amelyik a 100 fs -10 ps közötti tartományban képes lejátszódni. A szolvatációs reakciók közül pedig a leggyorsabb – és kémiai szempontból is igen érdekes – reakció az elektron szolvatációja. Ebben a fejezetben ezért először általában szolvatációval, majd pedig elektronok szolvatációjával foglalkozunk.

5.1. A szolvatáció ultragyors dinamikája

Folyadékfázisban lejátszódó reakciókban a reaktánsok körüli szolvátburoknak jelentős szerepe van. Ez a szerep egyrészt az ún. *kalitka-effektusban* nyilvánul meg. Ez azt jelenti, hogy ha a folyadékban oldott reaktánsok egyszer találkoztak, akkor azok az általuk elfoglalt folyadéküregben hosszabb ideig „kényszerűen” együtt maradnak, miközben a környező oldószer-molekulákkal energiát is cserélhetnek. A kalitka-effektus következtében az ily módon együtt maradó reagensek általában jobb hatásfokkal alakulnak át termékekké, mintha gázfázisú ütközésben találkoztak volna. Ahhoz azonban, hogy a reaktánsok a kalitkában találkozzanak, pikoszekundumnál lényegesen hosszabb időre van szükség, hiszen diffundálnodniuk kell a folyadékban. Az említett okok miatt tehát folyadékokban csak unimolekulás reakciók játszódhatnak le detektálható mértékben a femtoszekundumos időtartományban.

Ebben az alfejezetben a szolvatáció dinamikájáról lesz szó, azaz az oldott anyag molekulája és az oldószer molekulái közötti kölcsönhatás időbeli alakulásáról. Ez a kölcsönhatás természetesen egyensúlyban lévő zavartalan folyadékban is állandóan változik a fluktuációk következtében, de ez a változás valós időben kísérletileg nem követhető nyomon. Hasonló módszerre van szükség, mint a gázfázisú elemi reakciók vizsgálatában, azaz femtoszekundumos időskálán iniciálni kell valamilyen változást az oldószer-oldott anyag kölcsönhatásban, majd a változás következményeit ugyanilyen időskálán nyomon követni. Az úttörő kísérletet ezen a területen Fleming és munkatársai végezték

[86, 87], amit számos további vizsgálat követett [88]. Ezekben a kísérletekben az első impulzus az oldott anyag molekuláit elektronikusan gerjeszti, ami az alapállapotú oldott molekulák és a körülöttük lévő szolvátburok közti egyensúlyt megszünteti. Az oldószermolekulák ebből gerjesztés előtti, de immár nem egyensúlyi helyzetből az oldott anyag gerjesztett állapotának megfelelő egyensúly irányába mozdulnak el. A kísérletekben az oldott anyagot és az oldószert úgy választják ki, hogy a gerjesztett állapotból az alapállapotba visszatérésnél sokkal gyorsabb legyen a szolvatáció. Az így előidézett „újraszolvatáció” nyomonkövetésére az oldott anyag fluoreszcencia-spektrumában bekövetkezett frekvenciaeltolódást mérik. A mért adatokból az

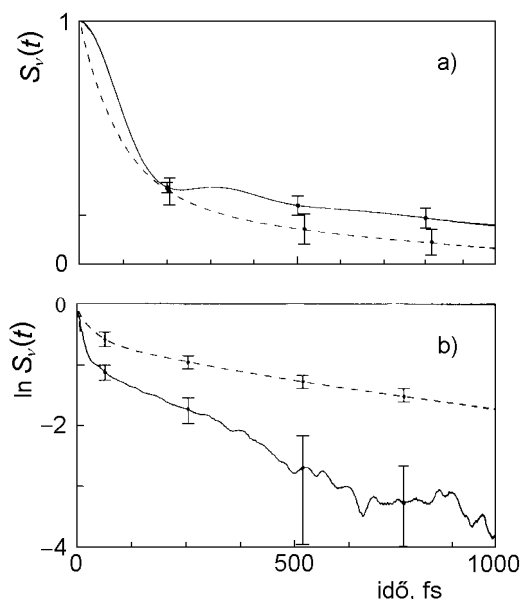
$$S_{\nu}(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad (5.1)$$

alakú normalizált válaszfüggvényt szokás kiszámítani, amelyben $\nu(t)$ a spektrum maximumának megfelelő frekvencia, $\nu(0)$ annak értéke a gerjesztést követő $t = 0$ időpillanatban, $\nu(\infty)$ pedig az újra beálló szolvatációs egyensúlynak megfelelő frekvencia.

A kísérletekben az egyik igen gyakran használt oldott anyag a kumarin 153 festék [87, 88, 89], amelynek jelentős abszorpciója és emissziója van gerjesztés hatására pedig az aromás szerkezet π -elektronjainak eloszlása olyan mértékben megváltozik, hogy a dipólusmomentum változása eközben 8 D. Ezen tulajdonsága miatt különösen alkalmas modellvegyület a szolvatáció nyomonkövetésére. A 32. ábrán a kumarin 153 festék 5.1 kifejezés szerinti szolvatációs válasz függvénye látható két különböző oldószerben [90].

Amint az ábrából látható, a szolvatációs folyamat jó része igen gyorsan, néhány száz femtoszekundumon belül lezajlik, lefutása pedig Gauss-görbe szerű. A szolvatáció ezt követő része jelentősen lassúbb, alakja pedig megfelel két vagy három exponenciálisan lecsengő függvény összegének. Nézzük, hogyan lehet ezt a szolvatációs válaszfüggvényt értelmezni. A legegyszerűbb és régóta használt értelmezés az ún. egyszerű kontinuum-modell, amely egy pontszerű töltés vagy dipólus megjelenése esetén az azt körülvevő folytonos közeg dielektromos relaxációjaként írja le a szolvatációt. Ennek értelmében a szolvatációs válaszfüggvény mindig exponenciális lecsengést mutat, a lecsengési idő pedig a Debye relaxáció karakterisztikus ideje. Ilyen karakterisztikus idő kétféle van. A τ_D -vel jelölt az ún. állandó tér melletti vagy transzverzális relaxációs idő, a τ_L -el jelölt pedig az állandó töltés melletti vagy longitudinális relaxációs idő, [93]. A szolvatáció leírásához természetesen az utóbbit kell alkalmazni, amely a tiszta folyadékokban kísérletileg könnyebben meghatározható τ_D -ből az ϵ_s sztatikus, és az ϵ_∞ nagyfrekvenciás permittivitás segítségével kiszámítható:

$$\tau_L = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \tau_D \quad (5.2)$$



32. ábra. a) Acetonitrilben, és b) metanolban oldott kumarin 153 festék $S_v(t)$ solvatációs válaszfüggvénye. A szaggatott vonalak a kísérleti görbék, a folytonos vonalak pedig a molekuladinamikai szimulációk eredményei. A néhány pontban feltüntetett hibák alapján látható, hogy acetonnitrilben a két görbe a hibahatáron belül egyezik, míg metanolban a szimulált görbe jelentősen eltér a kísérletitől.

A kísérletek tanúsága szerint azonban – amint az a 32. ábrán is látható – a kontinuum-modellből következő exponenciális lecsengés nem írja le jól a mért solvatációs válaszfüggvényeket. Ennek oka abban kereshető, hogy az oldott molekula közvetlen környezetében az egyedi molekulák kölcsönhatása nem felel meg a folytonos közeg közelítéssel számítható viselkedésnek. Egy egyszerű modellszámítással megbecsülhetjük az oldott anyag közvetlen közelében levő egyedi molekulák szerepét a solvatációban. Folytonos dielektromos közegben lévő dipólus körül a térfogategységre vonatkoztatott polarizáció τ^{-3} -nal, a dipólus és a polarizáció közötti kölcsönhatás energiája pedig τ^{-6} -nal arányos. A 0,39 nm sugarú kumarin 153 körül ennek megfelelően a teljes kölcsönhatási energia fele a kumarin 153 molekula középpontjától 0,5 nm távolságon belül lokalizálható. Metanol vagy acetonitril oldószerben ez legfeljebb négy molekulát jelent a kumarin körül, következésképpen a solvatációs válaszfüggvény feléért ez a legfeljebb négy molekula felelős. A solvatációs válaszfüggvény így nyilván nem követi a folytonos közelítésű leírás alapján várt függvényalakot.

Amíg azonban egy folytonos dielektromos közeg válasza független a molekuláris részletektől – csak azok makroszkopikus eredőjétől függ, amit a τ_D , ϵ_s és ϵ_∞ mennyiségekkel jellemezhetünk – addig a molekuláris kölcsönhatás okozta válaszfüggvény mind az oldott molekulák, mind az oldószer-molekulák tulajdonságaitól jelentős mértékben függhet. Ez az oka annak, hogy a 32. ábrán látható két válaszfüggvény egymástól nagy mértékben különbözik. A molekuláris viselkedés jellemzésére folyadékokban egyelőre nem áll rendelkezésünkre olyan szépen „áramvonalasított” analitikus leírásmód, mint a folytonos közegekére. A szokásos eljárás ezért numerikus szimulációk alkalmazása a folyadék molekuláris viselkedésének jellemzésére. A 32. ábrán látható szimulált válaszfüggvényeket a következő módszerrel kapták [90]. Egy kocka alakú dobozban elhelyeztek egyetlen oldott molekulát, valamint 255 oldószer-molekulát. A doboz méretét és a molekulák összenergiáját úgy választották meg, hogy a hőmérséklet kb. 298 K, a sűrűség pedig az adott oldószernek megfelelő legyen ezen a hőmérsékleten. A molekulák alegységei atomok vagy kváziatomok (pl. a CH_3 egy kváziatom) voltak, mindegyikben valamekkora parciális töltéssel (ami az elemi töltés tört részét jelenti), valamint mindegyikhez hozzárendelt Lennard-Jones paraméterekkel. A molekulák kölcsönhatásait az őket alkotó alapegység Coulomb-, illetve Lennard-Jones kölcsönhatása alapján számították. A kölcsönhatási energiáknak megfelelő mozgásegyenleteket numerikusan megoldották, majd azoknak megfelelően 3 fs ideig a molekulákat elmozdították. Ezután ismét a mozgásegyenletek megoldása, majd a mozgás következett. A mozgás során a molekulákat merev testként kezelték (azaz nem vették figyelembe a rezgéseket). A szimuláció elején összeállított részecskerendszert először 150 ps ideig mozogni engedték – amíg beállt az egyensúly –, majd az oldott molekula töltéseloszlását a gerjesztésnek megfelelően megváltoztatták, és az így kapott rendszerben 1 ns időn keresztül végezték a szimulációt és gyűjtötték a válaszfüggvényhez szükséges adatokat.

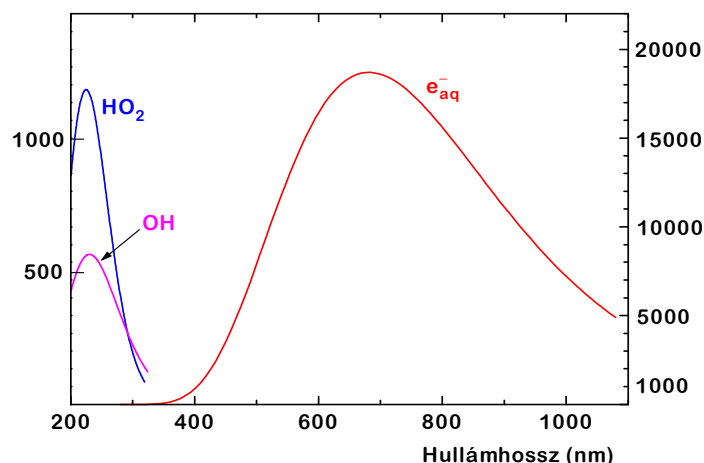
Amint a 32. ábrából látható, az acetonitril szimulált solvatációs válaszfüggvénye a hibahatáron belül megegyezik a kísérleti válaszfüggvénnyel, metanol esetében azonban az eltérés ennél jóval nagyobb. A kontinuum-modell által előírt exponenciális (vagy multiexponenciális) válaszfüggvénytől való eltérést azonban mindkét szimulált görbe kvalitatív módon jól visszaadja. Mindegyikben megjelenik a rövid idő alatt nagymértékű, Gauss-görbe szerű kezdeti lecsengés, ami azután átvált egy lassúbb multiexponenciális lecsengésbe. Az alkalmazott merev, Lennard-Jones és Coulomb-kölcsönhatásokat tartalmazó molekulamodell nyilvánvalóan jobban leírja a kisebb permittivitású hidrogénkötéseket nem tartalmazó acetonitril solvatációs válaszát, mint a nagyobb permittivitású, bonyolultabb folyadékszerkezetű metanolét. A [90] közlemény szerzői hosszasan elemzik a különbség lehetséges okait, és arra a következtetésre jutnak, hogy a szimulációs modell legnagyobb hiányossága, hogy a metanolmolekulák kollektív, összehangolt válaszát nem tükrözik

kellőképpen. A szolvatált elektron tárgyalása során még visszatérünk az itt leírtnál bonyolultabb szimulációkra.

5.2. Az elektronszolvatáció kísérleti tanulmányozása

Szolvatált elektron előállításáról először WEYL számolt be 1864-ben [94], jóval az elektron 1897-es felfedezése előtt. WEYL alkálifémeket oldott folyékony ammóniában, és az így kapott sötétkék színű oldatot az ammónia és az alkálifémek vegyületének tartotta. Azt, hogy az oldat kék színe nem a fémionoktól, hanem az ammóniában oldott elektronoktól származik, természetesen csak az elektron felfedezése után lehetett bizonyítani [95]. A szolvatált elektron kémiájának területén ezt követően hosszú ideig nem történt semmi, egészen addig, amíg az atomreaktorok és az atomfegyverek elterjedése a kémikusok érdeklődését az ionizációs sugárzások hatásának, a sugárhatáskémiának tanulmányozására irányították. STEIN javaslata nyomán [96] Platzman 1952-ben kidolgozta azt az elméletet, amely a víz hidrolízisének részleteit a hidratált elektron (e_{aq}^-) reakciói alapján értelmezte. SAMUEL és MAGEE 1953-ban – mivel számításaik alapján a hidratált elektron élettartama vízben legfeljebb néhány pikoszekundumnak adódott, mielőtt rekombinálna a szülőionjával – az e_{aq}^- részvétele nélkül, pusztán a H és OH gyökök reakcióival értelmezte a víz radiolízisét [94]. A vita végül csak kb. 10 év múltán dőlt el, bár a döntő érvként használt e_{aq}^- spektrumot a spektroszkópok elektronikájával foglalkozó KEENE már korábban felfedezte [98, 99]. KEENE megoldotta a tranziens spektrumok mikroszekundum felbontású detektálásának problémáját, ezért ő látta először az impulzus-radiolízis során keletkező hidratált elektron spektrumát. A spektrum azonosításához azonban kémikusok kellenek, akik meggyőzően tudták bizonyítani, hogy a 33. ábrán is látható széles, szerkezet nélküli spektrum valóban a hidratált elektrontól származik [100, 101, 102].

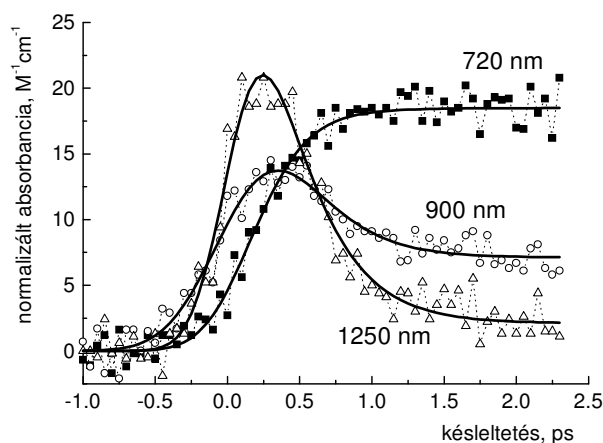
(Lehetséges, hogy a bizonyítékok elfogadásának nehézségeit is visszatükrözi az a tény, hogy a hidratált elektron felfedezésének 25. évfordulójáról megemlékező jubileumi szimpóziumot csak 1990-ben rendezték meg [103].) A felfedezést követő időszak egyik divatos és intenzíven kutatott témája lett a hidratált elektron. Meghatározták kémiai tulajdonságait, számos reakciójának egyensúlyi és kinetikai paramétereit, összefoglaló cikkek és monográfiák jelentek meg róla [104-108]. A hidratált elektron léte körüli viták ezzel elcsendesedtek, de újabb problémákat vetett fel keletkezésének kinetikája, amelyek jó része máig megoldatlan. Felfedezésének akadályai is az volt – több mint egy évtizeden át –, hogy élettartama mikroszekundum nagyságrendű, ezért volt szükség az abban az időben igen rövidnek számító, mikroszekundum időfelbontású tranziens spektrométerre ahhoz, hogy spektrumát detektálni lehessen.



33. ábra. A hidratált elektron (e_{aq}^-) széles, szerkezet nélküli abszorpciós spektruma. A függőleges tengelyen a moláris abszorpciós együttható szerepel $\text{dm}^3/(\text{cm}\cdot\text{mol})$ egységben. A jobb oldali skála az erősen abszorbeáló hidratált elektrorra, a bal oldali (15-szörös) összehasonlításképpen a sokkal kisebb mértékben és más hullámhosszaknál abszorbeáló HO_2 és OH gyökökre vonatkozik.

Amint a Bevezetésben olvasható, a hatvanas éveket követően a spektrumfelvételek időfelbontása igen gyorsan javult, az elektronhidratáció sebességének mérésére tett kísérletek azonban rendre csak azt állapították meg, hogy ez a sebesség nagyobb, mint a tranziens spektrumok felvételének elérhető sebessége. Az invenciózus kémikus ilyen esetben úgy segít magán, hogy kellő mértékben lelassítja a reakciót. Ehhez igen alacsony hőmérsékletre van szükség, ahol a víz legfeljebb amorf alakban megfagyasztható vizsgálható. Így adódott, hogy az elektronhidratáció sebességét először amorf jégben sikerült mérhetővé csökkenteni. Mivel az alkoholok hidrogénkötéses szerkezete hasonlít a víz szerkezetéhez, és azok jobban lehűthetők, mint a víz, ezért mélyhűtött folyékony alkoholokban és amorf („üveges”) alkoholokban is sok kísérletet végeztek az elektronszolvatáció kinetikájának felderítésére [109].

A megfelelő időfelbontást ezen a téren is a kétimpulzusos ultragyors lézerfotolízissel sikerült elérni, amely a hetvenes évek végétől egyre inkább kiváltotta a korábban alkalmazott impulzus-radiolízis módszert. A szubpikoszekundum felbontású kétimpulzusos módszer egyik első kémiai alkalmazása éppen elektronhidratáció kinetikai vizsgálata volt tiszta vízben [58]. Ennek a kísérletnek a legfőbb tanulsága azonban az volt, hogy a elektronhidratáció részletei az alkalmazott kb. 0,5 ps időfelbontással nem látszanak, ahhoz 0,3 ps, vagy annál is nagyobb időfelbontásra van szükség.

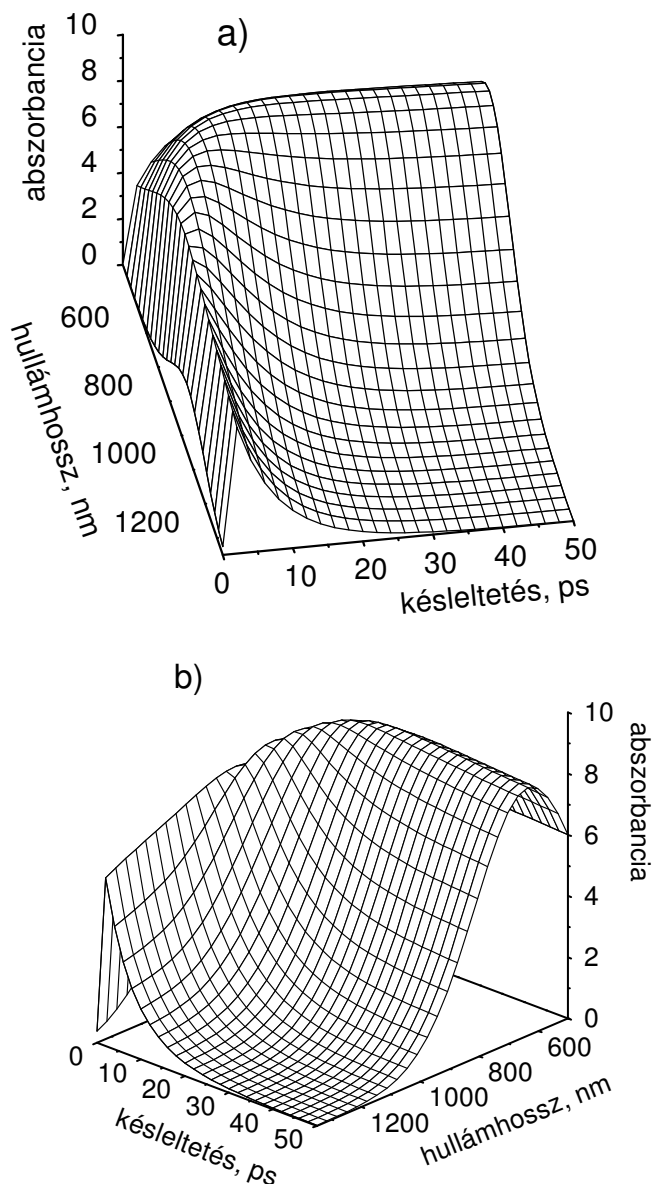


34. ábra. A GAUDUEL és munkatársai által kétimpulzusos módszerrel mért elektronhidratációs kinetikai görbék [110]. A kísérleti pontokat az áttekinthetőség kedvéért szaggatott vonalakkal kötöttük össze. A folytonos vonalak az adatokra illesztett kinetikai modellfüggvények.

A meghatározó fordulatot végül GAUDUEL és munkatársai 1985-ben kapott eredményei jelentették [34, 110]. Nekik sikerült először mérni olyan felbontású ultragyors kinetikai görbék, amelyeken az elektronhidratáció részletei látszottak szobahőmérsékletű tiszta vízben (34. ábra). A mért görbék kizárólag a nagyenergiájú gerjesztő impulzus hatására keletkezett elektron abszorbanciáját tartalmazzák, mivel a víz ionizációja során keletkezett egyéb termékek az adott hullámhossztartományban nem abszorbeálnak, míg a szolvatált elektron abszorpciója igen jelentős (ld. 33. ábra). Tiszta víz fotolíziséről kétimpulzusos módszerrel csak öt évvel később születtek hasonló felbontású kinetikai eredmények [111, 112], amelyek meglehetősen különböztek az öt évvel korábbiaktól. Az ellentmondás feloldására több javaslat is született [113-116], amelyekkel a következő alfejezetekben foglalkozunk. Az értelmezési problémákat jelentős részben az is okozta, hogy egy adott elektronhidratációs mechanizmus igazolásához a kb. 100 fs időfelbontás sem volt elegendő. Ez adta az ötletet PÉPIN és munkatársai részletes méréseihez, amit tiszta metanolban történő elektronszolvatáció nyomomonkövetésére végeztek [107]. Metanolban a szolvatáció kb. egy nagyságrenddel kisebb sebességgel megy végbe, így remélhető volt, hogy legalább ennek a folyamatnak a mechanisztikus részleti egyértelműen tisztázhatók. A 18 különböző hullámhosszon és megfelelően hosszú időn át felvett kinetikai adatok a 35. ábrán láthatók.

A PÉPIN és munkatársai által végzett elektronszolvatációs mérések érdekessége, hogy az alkalmazott intenzitásviszonyok között a detektált görbéken megjelent a Raman-szórás, illetve néhány hullámhosszon a stimulált Raman emisszió is. Mivel a Raman-effektus karakterisztikus ideje lényegesen kisebb a 100 fs körüli mérési felbontásnál, ezért annak segítségével jól meghatározható volt mind az effektív impulzus szélessége, mind pedig a gerjesztő és a mérő

impulzus maximális átfedését jelentő zérus időkésleltetés. Amint azonban a következő alfejezetekből kiderül, ebből a méréssorozatból sem sikerült egyértelműen igazolni az elektronszolvatáció mechanizmusát.



35. ábra. Szobahőmérsékletű tiszta metanolban kétimpulzusos módszerrel mért elektronszolvatációs görbék [117] háromdimenziós ábrázolása. Az itt látható felületet az eredeti mérési adatokból a Raman-csúcsok eltávolítása és a kísérleti hiba okozta ingadozások simítása után rajzoltuk. Az a) ábrán főleg az időfüggés (a kinetikai görbék), a b) ábrán főleg a hullámhosszfüggés (tranziens spektrumok) láthatók. Az abszorbancia 1 mol/dm^3 elektronkoncentrációra van normalizálva, $1000 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ egységekben. Figyeljük meg, hogy a késleltetési idő növekedésével a tranziens spektrumok a kék hullámhossztartomány felé tolódnak el.

A szolvatációs mechanizmus a tapasztalatok szerint az ionizáció körülményeitől is függ. Ennek elkerülésére végeztek olyan háromimpulzusos méréseket alkoholokban is [118] és tiszta vízben is [119-121], amelyek során a „kipreparált” szolvatált elektron gerjesztését és relaxációját vizsgálták. A szintézisimpulzussal előállított szolvatált elektron kb. 1 nanoszekundum múltán már csak elenyésző mértékben rekombinálódik a folyadékban jelenlévő szülőionnal, amelyből származik. A következő impulzussal ezért kb. 1 ns elteltével juttatják az addigra teljesen szolvatált elektront gerjesztett állapotába, majd az ehhez képest késleltetett mérőimpulzussal nyomon követik annak relaxációját. Ezek a mérések a direkt szolvatációs mérésekkel lényegében megegyező eredményeket adtak, de a szolvatáció kezdeti (víz esetében az első 100 fs-on belüli) hatásait jobban tükrözték. A témában megjelent legutóbbi közlemény 13 fs szélességű impulzusokkal elért olyan jó felbontástól számol be, amelynek segítségével jól kivehető egy 40 fs körül megjelenő éles csúcs a tranziens abszorbanciagörbéken [121].

5.3. Az elektronszolvatáció kvantumdinamikai szimulációja

A statisztikus fizika numerikus módszerei között előkelő helyet foglalnak el a napjainkban egyre elterjedtebb Monte Carlo és molekuladinamikai szimulációk. Egy ilyen szimulációban egy meghatározott alakú térrészben (általában kockában) elhelyeznek nagyszámú molekulát (egy-két száztól néhány ezerig terjedő számban), azok között definiálják a megfelelő kölcsönhatásokat, majd vagy véletlenszerűen (Monte Carlo módszer), vagy a ható erők mentén (molekuladinamika) kissé elmozdítanak egy vagy több részecskét, és ezt a mozgatóást sokszor ismételve nyomonkövetik a részecskerendszer időbeli alakulását. Egyensúlyi tulajdonságok szimulációja esetén nem számít, hogy a mozgatóás során mi történik, csak a sokaság konfigurációja és annak tulajdonságai számítanak. Dinamikai szimulációknál a részecskerendszer időbeli fejlődésének nyomonkövetése az érdekes.

A kvantummechanikai szimulációk leggyakoribb objektuma természetesen az elektron. Az első szimulációkat a Feynman által kidolgozott nyomvonal-integrálok alkalmazásával végezték. Eszerint egy elektron hullámfüggvényének kiszámítása ekvivalens egy úgynevezett „gyöngysor” adott konfigurációjához tartozó megfelelő integrálok kiszámításával [122]. Ilyen módszerrel szimulálták pl. elektron és makromolekulák kölcsönhatását, vagy szolvatált elektronok egyensúlyi szerkezetét és spektrumát [123-126]. Az utóbbi időben számos újabb módszert dolgoztak ki, amelyek a kvantummechanikai szimulációkra a Feynman módszernél alkalmasabbak [127-130]. Az elektronszolvatációval kapcsolatos szimulációkban csak az elektron a kvantumrészecske, amelyet dinamikai szimuláció során mindig Schrödinger egyenletének megoldásfüggvénye reprezentál. Ez az elektron viszont egy „klasszikus folyadékfürdőbe” merül, amit azt jelenti, hogy a

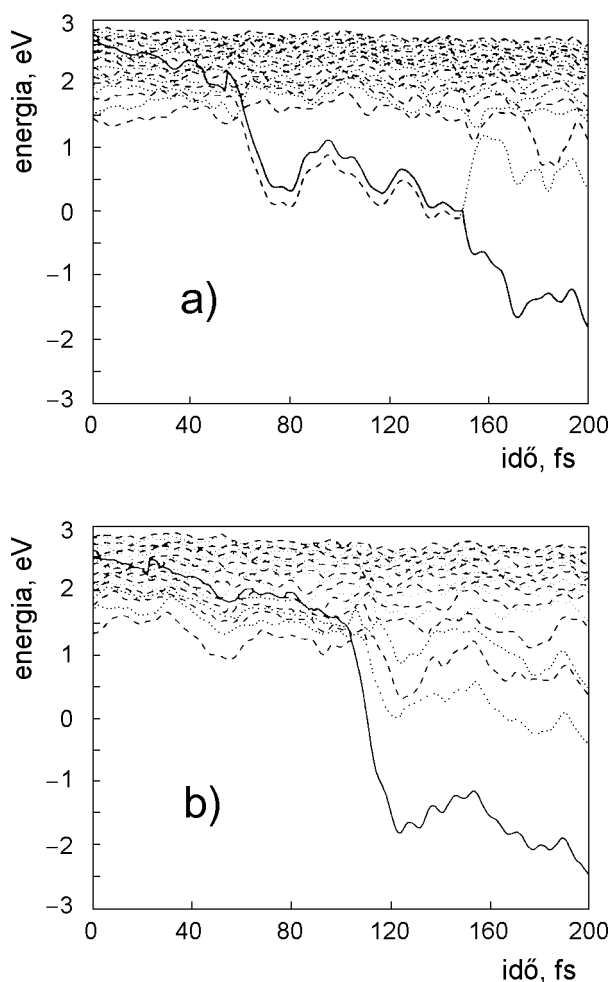
folyadékmolekulák közötti kölcsönhatás leírása klasszikus mechanikai módon történik. Minden szimulációs lépésben elmozdítják egy kicsit a folyadékfürdő konfigurációját a molekulák között ható klasszikus mechanikai erőknek megfelelően, miközben figyelembe veszik az elektron hatását is azokra. Az így módosult erőterben numerikusan megoldják az elektron Schrödinger-egyenletét, majd ismét a folyadékmolekulák mozgatása következik. Az elektron-folyadékmolekula kölcsönhatást egy ún. pszeudopotenciál alapján számítják. Ennek egyik fő jellegzetessége, hogy csak viszonylag szűk energiatartományban írja le az elektron kölcsönhatását az őt körülvevő molekulákkal; az adott energiatartománytól jelentősen eltérő energiáknál már más pszeudopotenciállal írható le ez a kölcsönhatás. A pszeudopotenciál megválasztása ezért a kvantumdinamikai szimulációknak elég kényes és érzékeny pontja.

A kvantumdinamikai szimulációkban az elektronátmenet az egyik állapotból a másikba kétféleképpen kezelhető. Ha az átmenet akkor is megengedett, ha az elektron kiindulási és végállapotának potenciálfelületei nem metszik egymást, akkor az átmenet *diabatikus* (a görög *διαβατικός* = átjárható szóból). Ha az átmenet általában nem megengedett, csak akkor, ha a kiindulási és a végállapot energiája megegyezik (azaz, ha a megfelelő potenciálfelületek metszik egymást), akkor az átmenet *adiabatikus* (*αδιαβατικός* = nem átjárható).

Az elektronszolvatáció kvantumdinamikai szimulációja a következőképpen történik. Az adott hőmérsékletnek megfelelő sűrűséghez igazított méretű kockában elhelyezik az adott számú részecskét valamilyen kiindulási konfigurációban. A részecskék között meghatározott módon kiosztják az adott hőmérsékletnek megfelelő átlagos kinetikus energiát. Ezt követően elindítanak egy klasszikus, egyensúlyi folyadékszimulációt, aminek során érvényesítik a szimulációkban szokásos periodikus határfeltételt is, azaz a kocka egyik oldalán kilépő részecske a szemközti oldalon visszajut a kockába pontosan úgy, ahogy a szomszédos kockába belépett. A szomszédos kockákban ugyanolyan a konfiguráció, mint a tulajdonképpeni szimulációt jelentős közepsőben, ami biztosítja, hogy a közepső kocka peremén lévő részecskék is kölcsönhathassanak további szomszédaikkal, és a közepső kockában lévő elektron is „érezze” azok pszeudopotenciálját. Ezt a szimulációt addig folytatják, amíg a folyadék megbízhatóan egyensúlyi konfigurációba jut. Ekkor véletlenszerűen elhelyezik a folyadékban egy adott energiájú szabad elektron hullámfüggvényét, majd kiszámítják az elektron összes állapotához tartozó sajátfüggvényeket. Az elektront ezután elhelyezik az egyik állapotban, majd – ettől fogva már az elektron jelenlétét is figyelembe véve – kissé elmozgatják az oldószermolekulákat. Az új konfigurációra ismét megoldják az elektron Schrödinger-egyenletét, ezzel új sajátfüggvények és a nekik megfelelő energiaszintek állnak elő. Valamilyen algoritmus alapján eldöntik, hogy az elektron megmarad-e abban az állapotban, amelyikben volt, vagy átkerül egy másikba. Az elektront ennek megfelelően elhelyezik aktuális

állapotába, és a folyadékszerkezetet ennek figyelembevételével mozgatják el. A szimuláció itt ismét a Schrödinger-egyenlet megoldásával folytatódik. A leírt lépéseket addig ismétlik, amíg végig nem érnek a szimuláció szempontjából érdekes időskálán. A folyadék és az elektron konfigurációját minden egyes szimulációs lépés után tárolják, így a dinamika ebből az idősorból olvasható ki.

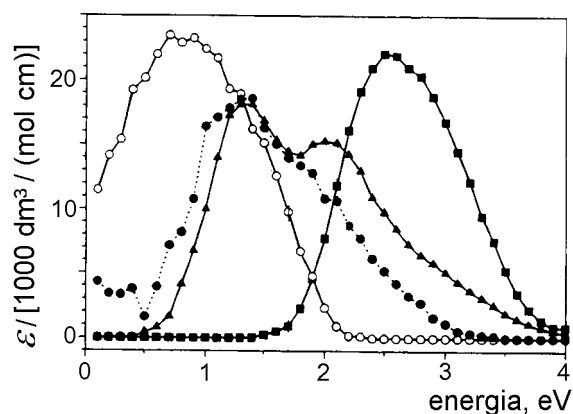
Elektronszolvatáció szimulálása esetén a szimuláció célszerűen akkor ér véget, amikor az elektron eljut legalacsonyabb energiájú állapotába, a folyadék szerkezete pedig úgy rendeződik körülötte, hogy a fluktuációktól eltekintve az elektron energiája ebben az állapotban már nem változik tovább. A szimuláció során tárolt konfigurációk jelentős információtömeget tartalmaznak, amelyeknek bizonyos részei grafikus formában is jól szemléltethetők. A solvatáció dinamikája szempontjából fontos információkat tartalmaz az elektronok trajektóriája a különböző energiaállapotok között. Ilyen diagramokat láthatunk a 36. ábrán.



36. ábra. Tiszta vízben hidratálódó elektronok diabatikus kvantumdinamikai szimulációjával az első 200 fs során kapott két jellegzetes trajektória. Az a) diagramon az elektron először egy gerjesztett állapotban lokalizálódik, majd 150 fs-nál jut az alapállapotba. A b) ábrán az elektron kb. 100 fs-nál közvetlenül az alapállapotban lokalizálódik.

Az ábrán látható eredmények a MURPHREY és ROSSKY által végzett szimulációkból származnak [129]. Ők 200 flexibilis (molekularezgésekre is képes) SPC („single point charge”, azaz ponttöltés-kölcsönhatású) vízmolekulát tartalmazó kockába helyezték el az elektront, amelyben a víz sűrűsége $0,997 \text{ g/cm}^3$ volt. A flexibilis vízmolekulák rezgési állandóit úgy választották meg, hogy a víz alap rezgési frekvenciát és az O–H kötés disszociációs energiáját jól reprodukálják. A molekulák közötti kölcsönhatást 6-12 Lennard-Jones potenciál és a rajtuk lévő ponttöltések között ható Coulomb-potenciál együttesen írja le. Az elektron-víz kölcsönhatás leírása elektrosztatikus polarizációs potenciálokkal és alkalmasan választott pszeudopotenciállal történik. A dinamika lehetővé teszi az elektron hullámfüggvényének diabtikus szóródását is, és az adiabatikus sajátfüggvények közötti átmenetet is. Az egyensúlyi vízkonfigurációkból véletlenül választották ki azokat, amelyekbe az elektront elhelyezték. A szimulált 40 trajektóriából 39 esetben az elektron 400 fs-nál hamarabb elérte az az egyensúlyi, teljesen hidratált alapállapotot. A 36. ábrán az egymást követő állapotok energiáját felváltva pontozott és szaggatott vonalak mutatják, a könnyebb átláthatóság miatt. A folytonos vonal azt az állapotot jelöli, amelyet az elektron éppen elfoglal, illetve összeköti az ezek közötti átugrást (ez az elektron szorosan vett trajektóriája). Az ábrán látható, hogy az elektron behelyezése a vízszerkezetet perturbálja, aminek következtében az elektronállapotok energiái is megváltoznak. Az első 50 fs alatt (a b) ábrán ez egészen 100 fs-ig tart) az elektron fokozatosan veszít a kezdeti 2,5 eV felesleg energiájából, egyre kisebb energiájú delokalizált állapotokba kerül, majd kb. 50, ill. 100 fs múltán lokalizálódik. Az a) ábrán a lokalizáció ez első gerjesztett állapotba történik, ahonnan az elektron kb. 100 fs múlva kerül át az alapállapotba. A b) ábrán a lokalizáció közvetlenül az alapállapotba történik. A kb. 2 eV kezdeti felesleg energiával indított 20 elektronból 8 előbb a gerjesztett lokalizált állapotba került, 12 közvetlenül az alapállapotba. A kb. 2,5 eV felesleg energiával indított 20 elektron esetén ez az arány 4:16 volt, azaz többen lokalizálódtak közvetlenül az alapállapotba.

A szimulációk során lokalizálódott elektron mindig a vízmolekulák közötti üregben helyezkedett el. Az üreg mérete megfelelt annak, mint amekkorát egy hidratált F^- ion foglal el. Az alapállapotú elektront tartalmazó folyadéküreg – a fluktuációktól eltekintve – gömbszerű, míg az első gerjesztett állapotú megnyúlt, közelítőleg hengersizmetrikus. Ennek alapján az alapállapotot szokás s-szerűnek (sőt újabban egyszerűen s-állapotnak), az első gerjesztett állapotot pedig p-szerűnek (illetve p-állapotnak) nevezni. A szimuláció során tárolt konfigurációkból kiszámítható a különböző állapotú elektronok abszorpciós spektruma is. Ezek a spektrumok láthatók a 37. ábrán.



37. ábra. Az elektronhidratáció szimulációja során előforduló különböző állapotok abszorpciós spektruma:

O az injektált felesleg-elektron spektruma az egyensúlyi konfigurációjú (perturbálatlan) folyadékban, ● az (5.5) mechanizmusban szereplő e_{szabad}^- spektruma, ▲ a lokalizált gerjesztett állapot, ■ pedig a lokalizált alapállapot spektruma.

Az itt leírt elektronhidratációs szimuláció [129] volt az első, amelynek eredményei összhangban vannak a kísérletekkel, kivéve bizonyos skálázási problémákat. Ezek egyrészt azt jelentik, hogy a szimulált elektronok gyorsabban hidratálódnak, mint a lézerfotolízis kísérletekben megfigyelték, másrészt pedig a szimulált spektrumok kb. 0,7 eV energiával eltolódnak az alacsonyabb energiák irányába. Ennek ellenére a hidratáció kinetikai részletei, valamint a spektrumok alakja és relatív elhelyezkedése megfelel a kísérleti tapasztalatoknak. A későbbi vizsgálatok szerint a szimuláció sikerét egyrészt a diabatikus dinamika figyelembevétele, másrészt a vízmolekulák rezgésre képes flexibilitása tették lehetővé. A fenti skálázási problémák okaiként részben a dipólusnál magasabb (kvadrupólus, oktopólus, stb...) kölcsönhatások elhanyagolását, részben a kis szimulációs cellaméretet szokták említeni.

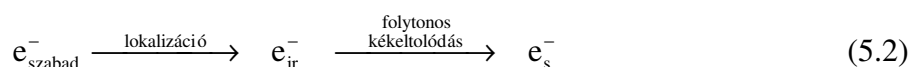
A legújabb szimulációkat is az itt leírt modell kis mértékben módosított változataival végzik [131-135]. Ezek során általában valamely konkrét kísérleti módszer – pl. a háromimpulzusos elektronszolvatációs kísérletek – eredményeit kísérlik meg szimulációval értelmezni.

5.4. Az elektronszolvatációs kísérletek kinetikai interpretációja

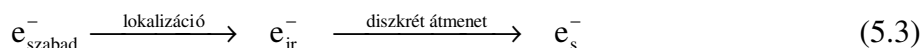
Amint az 5.2. alfejezetben említettük, alacsony hőmérsékletre hűtött alkoholokban, nanoszekundum időskálán már a hetvenes években is végeztek elektronszolvatációra vonatkozó kinetikai kísérleteket impulzus-radiolízis felhasználásával [136-143]. Az hamar kiderült ezekből a kísérletekből, hogy a folyadék ionizációjakor keletkező elektron abszorpciós spektrumának maximuma először a közeli infravörös tartományban van, majd a solvatáció előrehaladtával az

infravörös abszorpció fokozatosan eltűnik, közben pedig megjelenik a teljesen szolvatált elektron spektruma, aminek maximuma a látható tartományban van. Elegendően alacsony hőmérsékletre lehűtött amorf alkoholokban vagy vízben sikerült az infravörösben abszorbeáló, „preszolvatáltként” nevezett elektront „kifagyasztani”. Melegítés hatására azután ez a spektrum is átalakult a szolvatált elektron látható spektrumává [136].

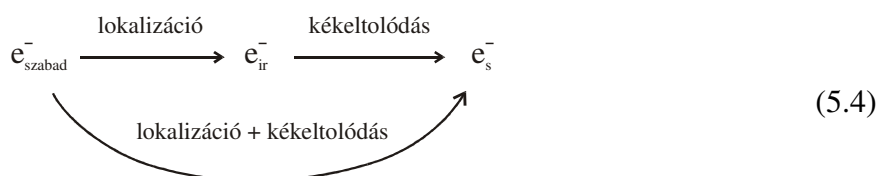
A jelenséget kezdetben mindenki az úgynevezett „kétállapotú” modellel írta le, de a modellben szereplő folyamatokról már megoszlottak a vélemények. Az első lépést mindkét változatban gyors lokalizációnak tartották, amelynek eredménye az infravörös abszorbancia megjelenése. A második lépést egyes szerzők a spektrum folytonos kékeltozódásaként értelmezték [137-139]:



Ezt a kékeltozódást úgy képzelték el, hogy a lokalizált elektron körül a folyadékszerkezet folyamatosan relaxál, miközben az abszorpciós spektrum folytonosan tolódik el a látható tartományba. A szerzők másik része a második lépést a preszolvatált állapotból a teljesen szolvatált állapotba történő diszkrét átmenetként értelmezte, a spektrális változást pedig úgy, hogy eközben eltűnik az infravörösben abszorbeáló elektron, és megjelenik a láthatóban abszorbeáló, a két spektrum pedig alapvetően változatlan marad [140-143]:



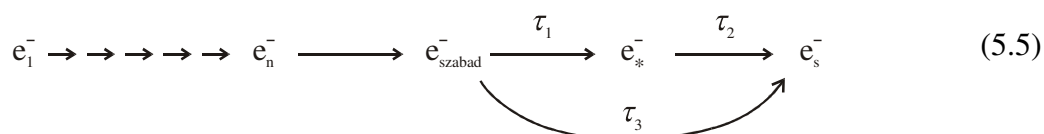
Érdemes idézni OGASAWARA és szerzőtársai véleményét erről a kétféle interpretációról [144]: „Az impulzus-radiolízis természeténél fogva az elektron spektrumok izoterm tranziens változásait idézi elő. Sajnos, ezt a változást csak egy szűk spektrális sávban, kevés hullámhosszon figyelték meg. Ezért annak ellenére, hogy az eredmények egymáshoz nagyon hasonlítanak, azok korlátozott információtartalma miatt különböző mérések alapján a lokalizált elektronok eltérő viselkedésére következtettek.” OGASAWARA egyúttal javasolja a kétlépéses szolvatáció kibővítését egy elágazással:



Amikor a 80-as években sikerült megmérni elektronok szolvatációjának kinetikai részleteit tiszta vízben [110-112], az első eredményeket a kétlépéses (5.3) mechanizmus alapján sikerült értelmezni. A kétimpulzusos és háromimpulzusos lézerkinetikai mérések időfelbontásának

növekedése és a zajszint csökkenése következményeként olyan mérési eredmények is keletkeztek, amelyek ellentmondásba kerültek a kétlépéses solvatációs modellel [145, 146]. Ennek hatására több, különböző bonyolultságú modellt is javasoltak, amelyek azonban meglehetősen heurisztikusak voltak.

Kézenfekvőnek tűnt ekkor megvizsgálni az akkortájt végzett kvantumdinamikai szimulációk eredményeit abból a szempontból, hogy azok alapján milyen elektronsolvatációs mechanizmust lehet valószínűsíteni. Az előző alfejezetben tárgyalt diabotikus szimulációk [129] elemzésével az elektronsolvatáció mechanizmusára az alábbi séma írható fel [147]:

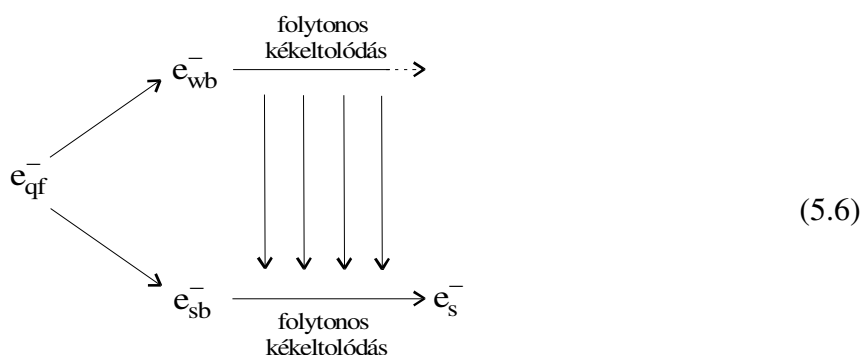


Ebben a sémában az $e_1^- \dots e_n^-$ állapotok fokozatosan csökkenő energiájú delokalizált elektron-állapotok, amelyek nagy energiájuk miatt nem képesek lokalizációra, e_{szabad}^- pedig a lokalizációra képes, elegendően kicsi energiájú delokalizált elektron. Az energialeadás folyamatát az $e_1^- \dots e_{\text{szabad}}^-$ átmenetek során szokás termalizációnak nevezni. Az e_*^- az elektron gerjesztett lokalizált állapotát, az e_s^- pedig lokalizált alapállapotát, azaz a teljesen solvatált elektront jelenti. A szimulációk tanúsága szerint az $e_{\text{szabad}}^- \rightarrow e_*^-$, illetve az $e_*^- \rightarrow e_s^-$ állapotok közötti átmenetet kíséri ugyan némi folyadékszerkezet-relaxáció is, de ez az e_*^- élettartamához képest igen rövid idő alatt játszódik le, ezért mindkét átmenet kezelhető folytonos spektrális változások nélküli egy lépéses, diszkrét átmenetként.

Érdekes kérdés, hogy mennyire viselkedik azonosan a szimulált és a valódi rendszer. A valódi rendszer (lézerimpulzussal ionizált folyékony víz a küvettában) esetén biztosak lehetünk benne, hogy vízről és elektrorról van szó, de nem tudjuk, mi történik a küvettában. A szimuláció esetén pontosan tudjuk, mi történik a szimulált molekulákkal és elektronnal (hiszen azt mindig ismert recept szerint számítjuk), de nem tudjuk, hogy ez mennyire hasonlít a küvettában lévő valódi rendszer viselkedéséhez. Az összehasonlításra az a lehetőség kívánczik, hogy megpróbáljuk értelmezni a mérési adatokat a szimulációra érvényes (5.5) mechanizmus alapján. A tapasztalat azt mutatta, hogy ez az értelmezés lehetséges [115], tehát az elektronsolvatáció a vizet tartalmazó küvettában is lejátszódhat az (5.5) egyenletnek megfelelő módon. GAUDUEL és szerzőtársai méréseinek [110] elemzésével az (5.5) mechanizmusban szereplő karakterisztikus időkre a következő eredmények adódnak: $T_{\text{th}} = 6$ fs, $T_1 = 100$ fs, $T_2 = 330$ fs, $T_3 = 350$ fs. Fontos azonban megjegyezni, hogy az (5.5) mechanizmus ugyan nagyon jól illeszkedik a mért eredményekre (ld. 34.

ábra), azonban nem az egyetlen lehetséges mechanizmus, azaz a 34. ábrán látható három hullámhosszon mért, adott felbontású görbék alapján nem lehet egyértelműen emellett a mechanizmus mellett dönteni, más, hasonló bonyolultságú mechanizmus is elképzelhető.

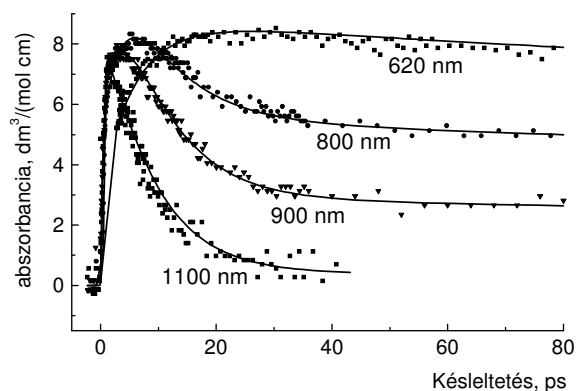
Az egyértelműségnek ez a hiánya motiválta PÉPIN-t és munkatársait arra, hogy igen részletes elektronszolvatációs méréseket végezzenek kétimpulzusos módszerrel metanolban. Ebben a folyadékban ugyanis az elektronszolvatáció kb. 20-szor lassúbb, mint tiszta vízben, ezért volt arra remény, hogy egyértelműen azonosítani lehessen a solvatáció mechanizmusát. Ennek érdekében igen nagy spektrális- és időintervallumban végeztek részletes kísérleteket, melyeknek eredményei a 35. ábrán láthatók. A tranziens spektrumoknak az ábrán is jól megfigyelhető kékeltolódása alapján az alábbi solvatációs mechanizmust javasolták:



Ez a mechanizmus tulajdonképpen az OGASAWARA által javasolt (5.4) séma egy változata, amelyben e_{qf}^- a delokalizált (angol *quasi-free* = kvázi-szabad) elektronokat jelöli, e_{wb}^- a „gyengén kötött” (angol „*weakly bound*”) gerjesztett állapotot, e_{sb}^- pedig az erősen kötött (angol „*strongly bound*”) alapállapotot jelenti. Mind az e_{wb}^- , mind az e_{sb}^- spektruma folytonosan eltolódik a kék hullámhosszak felé, miközben az e_{wb}^- állapotból diszkrét átmenettel e_{sb}^- állapot keletkezik. Eközben az e_{wb}^- állapot kiürül, az e_{sb}^- állapotból pedig a kékeltolódás végén a teljesen solvatált e_s^- keletkezik. Ezt a mechanizmust illesztették mérési eredményeikre, feltételezve, hogy az e_{qf}^- állapot egyáltalán nem abszorbeál, az e_{wb}^- és e_{sb}^- állapotok spektruma pedig exponenciális időfüggés szerint tolik el a kék hullámhosszak felé. A 38. ábra az ily módon illesztett görbéket és a kísérleti pontokat mutatja néhány kiválasztott hullámhosszon. Amint látható, az illeszkedés tökéletes, és ugyanez elmondható a többi hullámhosszon is.

Az (5.6) mechanizmus egyértelműségének kérdését KESZEI és munkatársai vizsgálták. Ebből a célból először megvizsgálták az (5.5) mechanizmus alkalmazhatóságát a kísérleti adatok értelmezésére, amely nem tartalmaz folytonos kékeltolódást, ellenben figyelembe veszi a nem

lokalizált elektron abszorbanciáját is. Azt találták, hogy az alternatív (5.5) mechanizmus ugyanolyan jól illeszkedik a kísérleti adatokra, mint az (5.6), tehát az utóbbi nem rendelhető egyértelműen a metanolban lejátszódó elektronszolvatációhoz. [148].



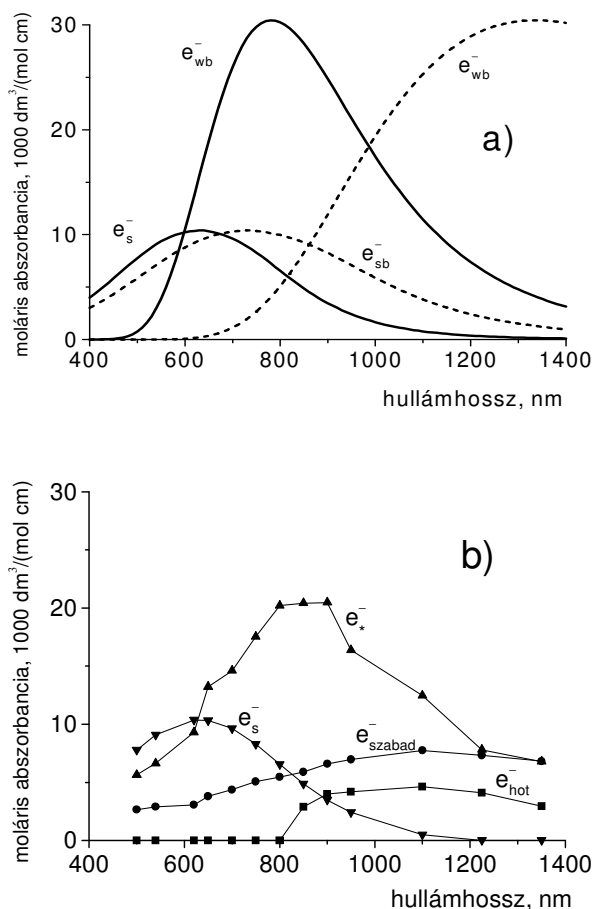
38. ábra. Metanolban lejátszódó elektronszolvatáció kinetikus görbéi szobahőmérsékleten. A négy görbét a 35. ábrán bemutatott mérésekből választottuk ki. A pontok a mért tranziens abszorbanciát jelölik. A görbék az (5.5) vagy az (5.6) mechanizmus illesztésével keletkeznek. Az illesztés mindkét mechanizmus esetén azonos eredményt ad, bár a mögöttük lévő fizikai kép különböző.

Érdemes megvizsgálni a 39. ábrán látható spektrumokat is, amelyek kifejezően megmutatják a két solvatációs modell nagymértékű különbözőségét. Az a) diagramban látható e_{wb}^- spektrum különlegessége, hogy az abszorbitivitás benne messze meghaladja a teljesen solvatált elektronét, míg a b) diagramban szereplő e_{szabad}^- spektrum különlegessége, hogy látható hullámhosszon is jelentős abszorbanciát mutat.

Felmerült ezután a kérdés, hogy milyen tulajdonságú alternatív mechanizmusok illeszthetők eredményesen a 35. ábra mérési eredményeihez. Mivel mind az (5.5), mind az (5.6) mechanizmusokban az időfüggés exponenciális függvény lineárkombinációja, ezért MEGYES és KESZEI azt vizsgálták, hogy minimálisan hány exponenciális függvényre van szükség a kísérleti eredmények értelmezésére [149]. Eredményeik szerint 4 exponenciális függvény elegendő, ami érthetővé teszi, hogy az (5.5) és (5.6) mechanizmusok egyaránt jól leírják a kísérleti eredményeket, hiszen mindkettő négy exponenciális függvényt tartalmaz.

Annak eldöntése, hogy a két mechanizmus közül melyik az, amely a valóságban lejátszódik, további kísérletekre van szükség. Ugyanez elmondható a vízben lejátszódó elektronhidratációról is. A publikált legutolsó mérési eredmények időfelbontása ugyan kb. 10 fs [121], de tekintettel arra,

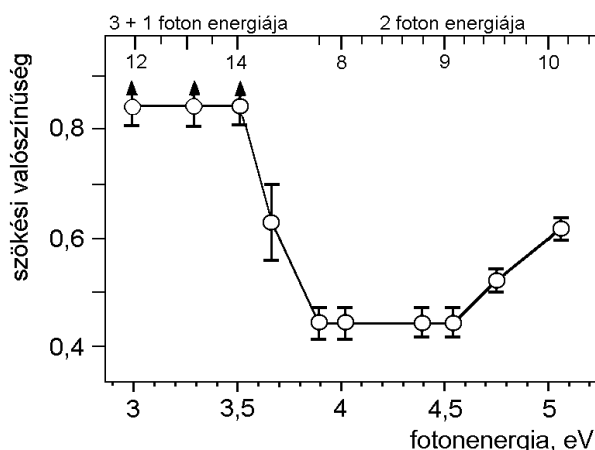
hogy vízben az elektronszolvatáció kb. 20-szor gyorsabb, ez a mérés sem enged betekinteni finomabb részletekbe, mint a kb. 100 fs felbontású előbb tárgyalt metanolos mérés.



39. ábra. a) Az (5.6) kékeltolódásos és b) az (5.5) kékeltolódást nem tartalmazó elektronszolvatációs mechanizmusokban szereplő elektronfélésekre a kísérleti adatok alapján számítható moláris abszorpciós együtthatók. Az a) ábrán a szaggatott vonal a folyamatosan kékeltolódást szenvedő spektrumokat a megfelelő elektronfélenség keletkezésének pillanatában mutatja, a folytonos vonal pedig a kékeltolódás (azaz a folyadék relaxációja) befejeződésekor. A b) ábrán az egyes hullámhosszakhoz számított (kékeltolódást nem mutató) abszorbanciák láthatók.

A fejezet végén még röviden áttekintjük az elektronszolvatációs kísérletek egy igen fontos problémáját, a folyadékmolekulák ionizációjának kérdéskörét. Amint már említettük, a 80-as évek végén kiderült, hogy a különböző laboratóriumokban, eltérő módon végzett kétimpulzusos elektronszolvatációs kísérletek egymástól jelentősen különböző mérési eredményekhez vezetnek. A magyarázatra vonatkozó első javaslatok [113-114] főleg elméleti megfontolásokra támaszkodva főként azt tartották, hogy lézergerjesztés hatására a víz nem csak szabad elektronok (azaz folyadékban a vezetési sávba kerülő elektronok) keletkezésével ionizálódik, hanem a gerjesztett

vízmolekula lokalizált excitonjából az elektron közvetlenül átkerülhet lokalizált, preszolvatált állapotba [113], illetve töltésátviteli komplexet képez a vízzel, és abból lokalizálódik az elektron [114]. A probléma szisztematikus kísérleti vizsgálatával BARTELS és munkatársa foglalkozott [116]. Egyrészt mérték 3.0-5.5 eV (413-225 nm) közötti energiájú gerjesztő impulzusokkal a keletkező hidratált elektronok rekombinációs kinetikáját, másrészt az eredményeket a folyékony víz abszorpciós spektrumának figyelembevételével értelmezték. Eredményeiket grafikusán a 40. ábra szemlélteti.



40. ábra. Hidratált elektronok szökési valószínűsége a szülőionnal történő rekombináció előtt a gerjesztő fotonenergia függvényében. A felső skálán a megfelelő folyamatokkal a vízmolekula ionizációjára fordított energia látható.

Megállapításaik szerint a 3,0-3,5 eV energiatartományban (3+1) fotonos REMPI (angol *Resonance Enhanced Multi-Photon Ionisation*) folyamat eredménye az ionizáció, amelynek során a 3 fotonnal gerjesztett állapotok jelentős látható/közeli UV tartományú abszorpciójára könnyíti a +1 foton abszorpcióját. A 3,9-5,0 eV energiatartományban a fotoionizáció kétfotonos abszorpció hatására következik be, de az elektron a szülőion közelében lokalizálódik, nem jut el a vezetési sávba, így nagymértékben rekombinálódhat. Ha egyetlen foton energiája eléri a kb. 7,9 eV-ot, akkor ugyanez az ionizációs folyamat lejátszódhat egyfoton-gerjesztés hatására is, illetve esetlegesen az $\tilde{A} (^1B_1)$ gerjesztett állapot közvetlenül is disszociálhat. 9,5 eV felett fokozatosan belépnek a magasabb, autoionizációra képes gerjesztett állapotok. A 12-14,5 eV tartományban már lehetőség nyílik olyan direkt ionizációra, melynek során keletkező elektron már a vezetési sávba kerülhet.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az elektronszolvatáció mechanizmusát poláros folyadékokban jelenleg nem tudjuk kielégítően értelmezni. Ehhez új kísérleti eredményekre van szükség, amelyeknél pontosan tisztázandó az ionizációhoz vezető fotongerjesztés pontos mechanizmusa is.

6. Reakcióutak kvantumszabályozása

A kémikusok régi törekvése, hogy a kémiai reakciókat egy kívánt céltermék hozamának növelése érdekében befolyásolják. A nehézség elsősorban többcsatornás reakcióknál jelentkezik, amelyeknél a termékek arányát a kinetikai és/vagy a termodinamikai kontroll határozza meg. A kinetikai kontroll ugyan nem a termodinamikai egyensúlyi állapot felé irányítja a reakcióelegyet, de magán viseli a reagáló molekulák energetikai sokféleségének hatását. Ennek következményeként az aktivált, reakcióképes molekulák tipikusan nagyszámú termékállapotba kerülhetnek. A nagyenergiájú lézerek segítségével eleinte úgy próbálták elérni a kívánt termékállapot kiválasztását, hogy jól meghatározott hullámhosszúságú lézerrel szelektíven gerjesztettek egyetlen reaktánsállapotot. A kívánt termékszelektivitás azonban általában elmaradt, mivel egyetlen, jól meghatározott reaktánsállapot szelektív gerjesztése esetén is számos termékállapot jelenik meg a reakció lejátszódása után.

A termékek szelektivitásához a reaktánsmolekula, illetve az átmeneti állapot különböző szabadsági fokai közötti összefüggéseket is figyelembe kell venni. Kvantummechanikai leírás esetén azt mondhatjuk, hogy a molekula különböző módusai közötti interferenciákat kell olyan módon befolyásolni, hogy konstruktív (erősítő) interferencia szelektív módon éppen a kívánatos reakcióutat megnyitó szabadsági fok hullámfüggvényében jelentkezzen. Mivel a hullámfüggvények pozitív vagy negatív előjelűek lehetnek, ezért konstruktív és destruktív (gyengítő) interferencia egyaránt előfordulhat a különböző szabadsági fokokat leíró hullámfüggvények között, így az eredő interferenciakép nagyon bonyolult lehet. A reakcióút szelektív szabályozása egyetlen állapot szelektív gerjesztésével éppen ezért nem lehetséges. Ez az állapot ugyanis többé-kevésbé csatolva van a többi lehetséges állapothoz, azokba a csatolási állandók által meghatározott módon átkerülhet energia, a keletkező terméket pedig az ily módon aktiválódó különböző állapotok interferenciája határozza meg. Ezt az interferenciát a reagáló rendszer dinamikai viselkedése alakítja ki. Ha tehát eredményesen akarjuk szabályozni egy reakcióút kimenetelét, akkor olyan gerjesztést kell alkalmazni, amely az említett interferenciák fellépésének következményeként szelektív konstruktív interferenciát eredményez pontosan abban az állapotban, amelyből a kívánt termék keletkezik.

Az eddig leírtakból is kitűnik, hogy a reakcióutak kvantumszabályozása nem egyszerű feladat. Pontosan ismerni kell hozzá, hogy adott gerjesztő lézerimpulzus hatására hogyan viselkedik a reagáló rendszer, azaz ismerni kell a gerjesztő impulzus és a reagáló rendszer közötti csatolásokat, valamint a reagáló rendszer különböző állapotai és módusai közti csatolásokat. A kvantummechanikai jellemzéshez fel kell írni a fényimpulzussal kölcsönható, eredetileg kötött

állapot Hamilton-operátorát, amely a fény elektromos tere által kiváltott dipólusmomentumot is tartalmazza. A kölcsönható rendszer időfüggő Schrödinger-egyenlete ennek az operátoroknak a segítségével írható fel. A keletkező reakciótermékek aránya ennek az egyenletnek a megoldásfüggvényeiből számítható ki, ha azokban az idő tart a végtelenhez. Ezek a termékarányok az ún. gyenge tér határesetre elsőrendű perturbációs módszert alkalmazva kiszámíthatók [150]. A számítás eredménye azt mutatja, hogy a termékarány kifejezése (a gyenge tér közelítésben) nem tartalmazza a fényimpulzus által keltett térerősséget. Ha az alábbiakban áttekintendő különböző esetekre felírjuk a termékarány kifejezését, abból az derül ki, hogy a különböző szabadsági fokokban megjelenő hullámfüggvény-változások fázis- és amplitúdó-különbségei határozzák meg azt, amik pedig a gerjesztő fényimpulzusok megfelelő fázis-, frekvencia-, illetve amplitúdó-viszonyaival befolyásolhatók. Összefoglalva tehát azt mondhatjuk, hogy a reagáló rendszerben a belső szabadsági fokok koherenciájának következményeként fellépő interferenciák az alkalmazott külső tér koherenciájának megfelelő szabályozásával befolyásolhatók. Innen ered, hogy a kvantumszabályozás bizonyos kísérleti megoldásainak megfelelő szabályozásával befolyásolhatók. Innen ered, hogy a kvantumszabályozás bizonyos kísérleti megoldásainak a *koherens szabályozás* (angolul: *coherent control*, rövidítve CC, vagy *coherent radiation control*, rövidítve CRC) elnevezést adják.

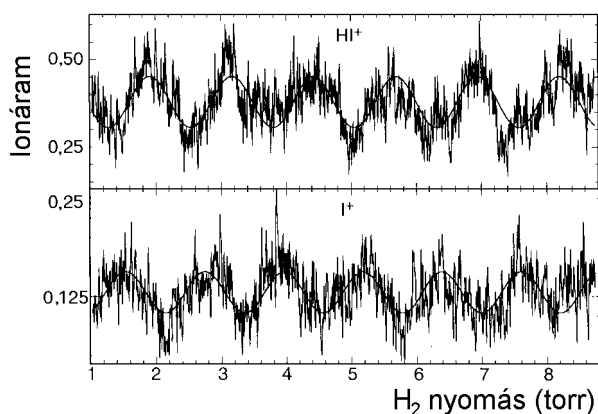
A szorosabban vett CC módszereket szokás frekvencia felbontott (angolul: *frequency resolved*) módszernek is nevezni [151]. Ezeket a módszereket először BRUMER és SHAPIRO javasolta [152, 153], és alkalmazásuk során az interferencia két optikailag gerjesztett reakcióút között lép fel. Ez történhet úgy, hogy a kiindulási állapot két olyan állapot szuperpozíciója, amelyek energiája csak kis mértékben tér el, és egyetlen, alkalmas spektrális sáv szélességű impulzus pl. mindkét állapotot disszociáltatja. Ebben az esetben a koherens szabályozás az impulzus szerkezetének változtatásával érhető el, ami azt jelenti, hogy az ω_1 és ω_2 gerjesztési frekvenciák relatív amplitúdója, valamint fázisszöge változik, ugyanazon az impulzuson belül, az impulzus spektrális sebességének és sáv szélességének változtatásával. (Ezek függetlenül nem változtathatók, ld. később.)

A másik lehetőség az, hogy egyetlen alapállapotú reagáló rendszerből indul a reakció, de két különböző optikai gerjesztéssel két különböző termékállapotba juttatható. Tipikus megvalósítási lehetősége ennek a sémának az ún. $m + n$ fotonos szabályozás. A két optikai útnak ugyanahhoz az energiához kell vezetni, ezért az alkalmazás feltétele: $m \omega_1 = n \omega_2$, ahol m és n egész számok, ω_1 és ω_2 pedig az alkalmazott fotonok frekvenciája. Leggyakrabban tanulmányozott változata a 3+1 fotonos szabályozás, amelyet példaként itt is idézünk.

GORDON és munkatársai HI fotodisszociációjának szabályozását vizsgálták 3 + 1 fotonos módszerrel [154]. A molekula megfelelő fotogerjesztés hatására kétféleképpen disszociálhat:



A kísérletek során szuperszonikus HI molekulasugarat kereszteztek két párhuzamos lézerimpulzussal. Az egyik impulzus a közepén 354,98 nm hullámhosszú, kb. 2 mJ energiájú volt, amit közvetlenül egy excimer lézerrel pumpált festéklézerből nyertek, 10 Hz ismétlési frekvenciával. A másik impulzus ennek a harmadik felharmonikusa volt (118,33 nm), amelyet az impulzus egy részének 2-3 torr nyomású xenont tartalmazó cellán keresztül történő átbocsátásával nyertek. A két impulzus közti fázisszöget úgy változtatták, hogy azokat H₂ gázt tartalmazó küvettán bocsátották át, amelyben változtatható volt a nyomás. A két különböző hullámhosszú fény törésmutatója közti különbség a nyomással arányosan változik, aminek következtében az azok közötti fáziskülönbség is a nyomással arányosan változik. A két fénysugár koherenciáját az biztosította, hogy a rövidebb hullámhosszúságú a hosszabb hullámhosszúságúból állították elő. A keletkező termékeket tömegspektrométerrel detektálták, amiben az I atom ionizálódott. Az észlelt ionáramok a H₂ nyomás függvényében a 41. ábrán láthatók.



41. ábra. A HI disszociációjából keletkező HI⁺ és I⁺ ionáramok modulációja a H₂ nyomásának, azaz a két különböző hullámhosszú fotolizáló fényimpulzus fázisszögének függvényében. A sima görbék a kísérleti adatokra illesztett szinuszfüggvények, amelyek azonos frekvenciájúak, 150° fázisszög eltéréssel.

A kísérlet eredménye a következőképpen értelmezhető. A rövidebb hullámhosszú (ω_3 frekvenciájú) fény egyetlen fotonja, valamint a hosszabb hullámhosszú (ω_1 frekvenciájú) fény 3 fotonja az $^1\Sigma^+$ alapállapotú HI molekulát a kis energiakülönbségű $b^3\Pi_2$ és $b^3\Pi_1$ Rydberg állapotába

gerjeszti. A $b^3\Pi_1$ állapotból disszociációval keletkeznek a jódatomok, a $b^3\Pi_2$ pedig autoionizációhoz vezet. (A háromfotonos folyamat úgynevezett rezonáns $2 + 1$ fotonos ionizáció, amelyet az angol *resonance enhanced multiphoton ionisation* kifejezés rövidítéseként “REMPI” néven szokás emlegetni.) Az egyes reakcióutakon a termékkeletkezés valószínűsége az említett perturbációs számításokkal az alábbi alakban adható meg:

$$P_{\text{össz}} = P_1 + P_2 + P_{13} \cos \Delta\varphi \quad (6.3)$$

A reakcióút $P_{\text{össz}}$ valószínűsége tehát az egyfotonos út P_1 és a kétfotonos út P_2 valószínűsége mellett tartalmaz egy tagot, amely a két úton keletkező állapotok hullámfüggvényeinek $\Delta\varphi$ fázisszög-különbségével arányos. Ha a gerjesztés ω_1 és $\omega_3 = 3\omega_1$ frekvenciájú fotonokkal történt, akkor $\Delta\varphi$ felírható

$$\Delta\varphi = \varphi_3 - 3\varphi_1 + \delta_{13} \quad (6.4)$$

alakban, ahol φ_3 és φ_1 az ω_3 , illetve ω_1 frekvenciájú elektromágneses terek fázisszöge, δ_{13} pedig a gerjesztett állapot komplex sajátfüggvényéhez rendelhető úgynevezett „molekuláris fázis”, amely a kísérlet során állandó. A $\varphi_3 - 3\varphi_1$ „lézerfázis” viszont a törésmutató diszperziója következtében változtatható; amint a kísérlet leírásánál említettük, a H_2 -t tartalmazó küvetta nyomásának változtatásával. Amint az a 41. ábrából kitűnik, a nyomás 1 és 9 torr közötti változtatása kb. 6 teljes periódusnyi modulációt jelent a $\varphi_3 - 3\varphi_1$ szögben. A két termék ionáramának fázisszögéből a δ_{13} molekuláris fázisszög is kiszámítható, ami a kísérleti eredményekből $150 \pm 15^\circ$ -nak adódik.

A kísérletek nehézségét jól illusztrálja, hogy az ábrán látható görbék 20 méréssorozat összes eredményét tartalmazzák, amelyet több héten keresztül végeztek. Ezek a kísérletek viszont egyértelműen igazolják, hogy különböző termékekhez vezető kémiai reakciók termékaránya a (6.3) egyenlet szerint szabályozható.

A koherenciaszabályozás ún. időfelbontott (angolul: *time resolved*) változatát TANNOR és RICE [155, 156] javasolták. Angolul ezt a módszert „*pump and dump*”-nak is szokás nevezni, mivel kétimpulzusos módszer, amelynek alkalmazásakor az első impulzus két, kis energiakülönbségű állapot szuperpozíciójába gerjeszti a molekulát, amely állapotot a következő, időben késleltetett impulzus hirtelen kiürít. A gerjesztés hatására keletkezett két állapot a saját dinamikája szerint folytatja életútját, miközben hullámfüggvényeik között az idő előrehaladtával a fáziskülönbség is változik. Ez a fáziskülönbség szabályozható a két impulzus késleltetésének segítségével, és ezzel szabályozható az interferencia. Ennek a módszernek egyik szép példája a jó d $D(^1\Sigma_u^+)$ és f $F(^1\Sigma_u^+)$ állapotokba történő fotogerjesztésének szabályozása [157]. A koherens kvantumszabályozás nem korlátozódik okvetlenül a “gyenge tér” feltételek közé. Nagyenergiájú lézerimpulzusok esetén ezek

a feltételek nem mindig érvényesek, ami pl. azt jelenti, hogy a térerősség (tehát az impulzus-intenzitás) növelésének hatására nem ugyanaz a folyamat történik, csak nagyobb hozammal, hanem megjelenik valami olyan folyamat is, amely kisebb térerősségnél még nem jelentkezett. A nagy térerősségű lézerek kvantumszabályozásra történő alkalmazását CHELKOWSKI és munkatársai [158,159], illetve SZŐKE és munkatársai javasolták. SHAPIRO és BRUMER ezt a módszert inkohérens interferencia-szabályozásnak nevezi, arra utalva, hogy a szabályozáshoz a lézerimpulzusoknak nem kell koherensnek lenniük [150]. A szabályozás azon alapszik, hogy a nagyenergiájú lézerimpulzus hatására több fotongerjesztési csatorna is aktivizálódik. Egy adott termék hozama ezúttal is a különböző csatornákból keletkezett állapotok interferenciájától függ, de azt már nem lehet a lézerimpulzusok koherenciájával szabályozni. A szabályozás az impulzusok frekvenciájának és amplitúdójának változtatásával érhető el. SHAPIRO és BRUMER ezzel a módszerrel érte el a Na_2 molekula disszociációjából keletkező $3d$ és $3p$ gerjesztett állapotú atomok termékarányának kb. 30 %-os szabályozását [150].

A kvantumszabályozás egyetlen impulzus alkalmas kialakításával is lehetséges, ha kihasználjuk az impulzusalak időbeli és frekvenciabeli alakításának bonyolultabb lehetőségeit. Ehhez röviden tekintsük át, hogyan néz ki egy ultragyors lézerimpulzus szerkezete. Tekintsünk az egyszerűség kedvéért egy olyan impulzust, amelyben az intenzitás az idő függvényében egy Gauss-függvénnyel írható le. Ez a Gauss-függvény az elektromos térerősség-változás burkológörbéje, amely leírja a térerősség modulációját. Mivel a Gauss-függvény maximumától távolodva a térerősség jelentősen csillapodik, ezért, ha a lézerfény frekvenciájának megfelelő időbeli térerősség-változás összemérhető ennek a csillapításnak a változásával, akkor a csillapítás hatására a lézerimpulzus frekvenciája is szükségképpen változik. Az időbeli csillapítás és a frekvenciasáv kiszélesedése között fennálló összefüggést szokás Fourier-integrálok segítségével, az impulzusok Fourier-transzformáltjai közötti összefüggéssel kifejezni. Eszerint az impulzusfüggvény $(\Delta t)^2$ időbeli szórásnégyzete és $(\Delta \nu)^2$ frekvenciabeli szórásnégyzete között fennáll a

$$(\Delta t)^2 (\Delta \nu)^2 \geq \frac{1}{16(\pi c)^2} \quad (6.5)$$

egyenlőtlenség [161]. Az egyenlőtlenség azt fejezi ki, hogy a $\Delta t \Delta \nu$ szorzat értéke legfeljebb $1/4\pi c$ lehet, ennél kisebb nem. (A kvantummechanikai hullámcsomagok időbeli és frekvencia-szélessége között fennálló analóg egyenlőtlenség ekvivalens a Heisenberg-féle határozatlansági relációval [162].) Ha a $\Delta \nu \Delta t$ szorzat értéke éppen ekkora, akkor a megfelelő impulzust *transzformáció-korlátozott* impulzusnak nevezzük. Megjegyezzük még, hogy az egyenlőtlenségben szereplő konstans értéke kis mértékben függ az impulzus alakjától is, ha azt nem a szórások, hanem a

fél szélességek (a teljes szélesség az impulzus maximumának a felénél) függvényében adják meg. A Gauss-függvény azért egy kézenfekvő példa, mert annak Fourier-transzformáltja is Gauss-függvény, így a szórása mind az időtérben, mind a frekvenciatérben éppen annak fél szélessége, ezért a konstans a fél szélességgel kifejezve is ugyanakkora, mint a szórásokkal kifejezve. A gyakorlatban gyakran előforduló más alakú impulzusok esetén a fél szélesség és a szórásnégyzet idő- és frekvenciatérbeli eltérő viszonya miatt a számláló valamelyest eltér az egytől.

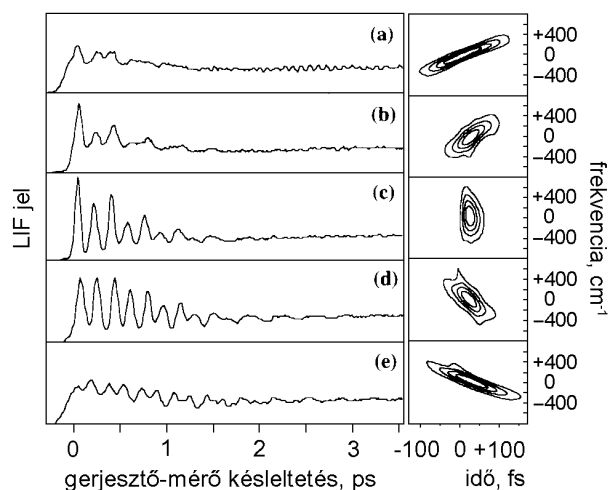
A (6.5) egyenlőtlenség azért fontos a lézerimpulzusok alakíthatósága szempontjából, mert határt szab az alakításnak. Ha pl. $\Delta t = 20$ fs fél szélességű Gauss-impulzust akarunk előállítani, akkor annak $\Delta \nu$ spektrális sáv szélessége legalább 735 cm^{-1} lesz. Ez azt jelenti, hogy egy 610 nm közepső hullámhosszú, 20 fs fél szélességű impulzus spektrális szélessége fél magasságban 584 nm-től 642 nm-ig terjed. Előállíthatunk azonban olyan impulzust, amely szélesebb, mint a transzformáció-korlátozott. Ezt az impulzust összeállíthatjuk úgy, mint különböző közepső frekvenciájú transzformáció-korlátozott (keskeny) impulzusok szuperpozícióját. Az így kapott impulzusban a különböző közepső frekvenciájú keskeny impulzusok időbeli egymásrakövetkezését ciripelésnek szokás nevezni. (Eredetije az angol *chirp* szó, amely rövid, magas hangú ciripelést vagy csicsergést jelent.) Pozitív ciripelésről akkor beszélünk, ha a nagyobb frekvenciájú alkotórészek időben megelőzik a kisebb frekvenciájúakat (ennek megfelelően térben az impulzusfront elején helyezkednek el), negatív ciripelésről pedig a fordított esetben.

Térjünk vissza a kvantumszabályozás céljából kialakítandó impulzusalakokra. Ezt a szabályozási módszer először RUHMAN és KOSLOFF javasolták molekulák vibrációjának erősen koherens gerjesztésére [163]. Később WILSON, MUKAMEL és munkatársaik [164] összekapcsolták az impulzusalakításnak ezt a módszerét RABITZ és munkatársainak korábbi javaslatával [165], amely szerint optimalizációs szabályozási módszereket kellene alkalmazni a lézerimpulzusok kialakítására kémiai reakciók termékarányának minél hatékonyabb befolyásolására. A 90-es években WILSON kutatócsoportja mind elméleti (kvantummechanikai leírás és optimalizáció), mind kísérleti téren (reakciók szabályozása szabályozott ciripelésű lézerimpulzusokkal) jelentős erőfeszítéseket tett a módszer fejlesztésére. Részletesen vizsgálták az alapjelenséget, a vibrációs hullámcsomag koherenciájának növelését is [165]. A vibrációs hullámcsomag nagyfokú lokalizálását a hullámcsomag fókuszálásaként értelmezve azt az optikai vagy elektronoptikai fókuszálásához hasonlították. Amíg azonban az optikai fókuszálást megfelelően megformált potenciálok segítségével lehet elvégezni, addig az adott molekulában ható potenciálok nem alakíthatók. Ehelyett meg kell keresni azt az optimális gerjesztő elektromágneses hullámcsomag-alakot (azaz ultragyors impulzusalakot), amelynek hatására a rezgési hullámcsomag egy adott

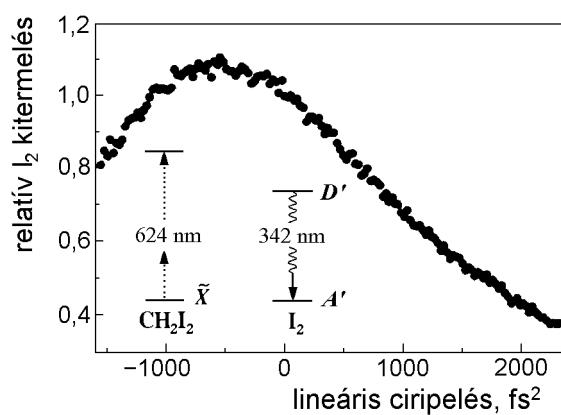
térrészben maximálisan koncentrálódik. Ez a hatás megfelelően negatív ciripelésű lézerimpulzussal érhető el. Képzeljük el, hogy gerjesztünk egy $v = 0$ rezgési állapotú, elektronikusan alapállapotú kétatomos molekulát egy kötött gerjesztett elektronállapotba úgy, hogy annak rezgése is gerjesztődik. A gerjesztett állapot anharmonikus potenciálfelületén a hullámcsomag a növekvő magtávolságok felé halad. A negatív ciripelésű impulzusban a nagyobb energiájú komponensek haladnak elől, és a hullámcsomag nagyobb energiájú komponenseit előbb gerjesztik, mint a később jövők a kisebb energiájúakat. A nagyobb energiájú komponensek messzebbre eljutnak az anharmonikus potenciálfelületen a növekvő magtávolságok irányába, mint a később jövő, kisebb energiájú komponensek. Itt viszont az anharmonikus visszatérítő erők kisebbek, mint a közelebbi részen, ahova a kisebb energiájú komponensek jutottak, ezért visszaverődés után a nagyobb energiájú komponensek elveszítik előnyüket, és a kisebb energiájúakkal együtt érnek abba a térrészbe, ahova fókuszálni szándékoztuk őket. A fókuszálásnak ez a módja emlékeztet az optikai tükrökre, amelyek hasonló elven “terelik” egy pontba az eredetileg nagyobb átmérőjű fénynyalábot.

WILSON és munkatársai kísérletileg is kimutatták a reflexiós elven működő vibrációs fókuszálást mind gázfázisban, mind kondenzált fázisban [166]. Jódgőzt tartalmazó, 313 K hőmérsékletű küvettában 565 nm középső frekvenciájú, gerjesztő impulzusok az alapállapotú I_2 molekulákat a B gerjesztett állapotba pumpálták, majd a gerjesztett állapot rezgését 50 fs szélességű, 390 nm középső frekvenciájú transzformáció-korlátozott mérőimpulzussal figyelték. Ez az impulzus egy keskeny energiaablakot nyitott a gerjesztett B állapot rezgésére kb. 325 pm atomtávolságnál oly módon hogy a rezgési hullámfüggvénynek ezen távolság környezetében lévő komponensét az E állapotba gerjesztette, amelynek LIF jelét detektálták. A 42. ábrán látható mérési eredmények jól illusztrálják az alkalmasan kialakított gerjesztő impulzus hatékonyságát.

A kvantumszabályozásnak ezt a módszerét sikerült kísérletileg kémiai reakciók szelektivitásának befolyásolására is alkalmazni, Wilson és munkatársai gázfázisú NaI-ból keletkező Na^+ és Na^* termékarányát szabályozták [167], DANTUS és munkatársai pedig a CH_2I_2 fotodisszociációjakor kis hatásfokkal lejátszódó, I_2 keletkezésével járó elimináció kitermelését [151]. Ez utóbbi kísérlet eredményei láthatók a 43. ábrán. Mint az ábrából kitűnik, az alkalmazott ciripelés függvényében közel háromszoros termékarány-változást sikerült elérni.



42. ábra. A B gerjesztett állapotú I_2 molekula rezgési hullámcsomagjának lokalizációja a gerjesztő impulzus frekvenciaciripelésének függvényében. A jobboldali, szintvonalas diagramok a gerjesztő impulzus frekvencia-idő szerkezetét mutatják (a 0 frekvencia az impulzus közepének frekvenciáját jelöli), a baloldaliak pedig az adott impulzus hatására kialakuló rezgési hullámcsomag szerkezetét. Minél élesebbek a csúcsok, annál erősebben lokalizált a rezgési hullámcsomag a detektálás tartományában, 325 pm körüli atomtávolság környezetében. A d) ábra mutatja a közel optimális lokalizációt, amit negatív ciripelésű impulzussal lehet elérni. Az a) és b) ábrák az ellenkező, pozitív ciripelésű impulzus diszperziós hatását szemléltetik a hullámcsomagra. A c) ábra a transzformáció-korlátozott, az e) ábra pedig az optimálisnál nagyobb negatív ciripelésű impulzusalak hatását mutatják. Látható, hogy a rezgési hullámcsomag mindkét esetben kevésbé lokalizált, mint az optimális d) gerjesztésnél.



43. ábra. A CH_2I_2 -ből 624 nm középső frekvenciájú, különböző ciripelésű gerjesztő lézerpulzusok hatására többfotonos disszociáció során keletkező I_2 termék relatív kitermelésének változása a ciripelés függvényében. A függőleges skála a zérus ciripelésű (transzformáció-korlátozott) impulzussal kapott kitermelésre normált értékeket mutatja. Az ábrán szerepel a fotodisszociáció és a detektálás vázlatos energetikája is.

Amint az eddigiekből is kiderült, kémiai reakcióutak kvantumszabályozása még meglehetősen gyerekcipőben jár, de nagyon ígéretes kutatási terület. E dolgozat írásakor az elméleti háttér jobban kidolgozott, mint a viszonylag szerény kísérleti eredmények, amik azonban valóban alapot adnak arra, hogy a módszernek nagy jövőt jósoljanak az ezzel foglalkozó szerzők. Befejezésképpen a felvázolt perspektívákból kettőt szeretnénk megemlíteni. Az egyik az ún. *lézerekatalízis*, amely a kvantumszabályozás lehetőségeivel élve bimolekulás reakcióknak nemcsak a kitermelését, hanem az adott reakció sebességét is növeli [167]. A másik a szimmetriasértés megvalósítása kvantumszabályozással, amely lehetőséget biztosíthat sztereoszelektív kémiai reakciók lézerindukált lejátszódására [167]. Az említett, gyakorlati szempontból is érdekes területeken nagy lehetőséget nyithat az optimalizációs feladat elméleti nehézségeinek áthidalására az adaptív, tanuló algoritmusok alkalmazása. Ezek elvileg lehetővé teszik – a reakció hozamának ellenőrzése és az ettől függő visszacsatolás révén – a reakciót kiváltó fényimpulzusok paramétereinek optimális beállítását [168].

Köszönetnyilvánítás

Az ultragyors lézerfotolízist a Sherbrooke-i Egyetemen (Kanada) eltöltött második kétéves vendégkutatási időszakom alatt tanultam meg Jean-Paul Jay-Gerin megbízásából, mint az akkor újonnan létesített ultragyors lézerlaboratórium egyik kémikus munkatársa. További együttműködésünket a NATO LG 921374 linkage grant támogatta. Peter Rossky (Austin Texasi Egyetem) önzetlen együttműködési készsége segített abban, hogy alaposan megismerhettem a kvantumdinamikai szimulációkat. Kutatási eredményeimhez jelentősen hozzájárult Túri László adjunktus, valamint Holpár Péter és Megyes Tünde doktori iskolai hallgatók munkája. A kutatások anyagi háttérét elsősorban az OTKA T019396 és F019474 szerződések biztosították. Az OMFB alkalmi támogatásai segítettek abban, hogy több konferencián résztvehettem. Ennek a könyvnek az írását a T 019396 tematikus OTKA támogatás és az MKM Széchenyi professzori ösztöndíja is elősegítette.

Az ábrák hozzáértő és lelkiismeretes elkészítéséért, valamint hasznos technikai segítségéért Szabóné Tunyogi Helgát illeti köszönet. Köszönettel tartozom Horváth Attila professzornak a figyelmes lektori munkáért, hasznos kritikai megjegyzéseire és tanácsaiért. Köszönöm hallgatónak, Borbás Eszternek a kézirat átolvasását, érdekes megjegyzéseit, és több hiba felderítését.

Irodalmi hivatkozások és megjegyzések

1. DANTUS, M. – ROSKER M. J. – ZEWEIL, A. H.: *J. Chem. Phys.* **87**, 2395 (1987)
2. BERNSTEIN, R. B. – ZEWEIL, A. H.: *Chem. Eng. News* **1988** (Nov. 7) 24-43
3. ZEWEIL, A. H.: *Science* **242**, 1643-58 (1988)
4. ZEWEIL, A. H.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **85**, 1221 (1989)
5. A berlini konferencia anyagáról a J. Phys. Chem. tematikus különszámot jelentetett meg „Femtochemistry” címmel, amelyben 28 közlemény olvasható: *J. Phys. Chem.* **97**, pp. 12423-12644 (1993)
6. ATKINS, P. W.: *Fizikai kémia* (17. fejezet), Tankönykiadó, Budapest (1992)
7. CSILLAG LÁSZLÓ – KROÓ NORBERT: *A lézerek titkai* Kozmosz könyvek, Budapest (1987)
8. SHANK, C. V. – IPPEN, E. P.: *Appl. Phys. Lett.* **24**, 373 (1974)
9. FORK, R. L. – GREANL, B. I. – SHANK, C. V.: *Appl. Phys. Lett.* **38**, 671 (1981)
10. FORK, R. L. – BRITO CRUZ, C. H. – BECKER, P. C. – SHANK, C. V.: *Opt. Lett.* **12**, 483 (1986)
11. KAFKA, J. D. – ALFREY, A. J. – BAER, T.: in: *Ultrafast Phenomena VI*, ed. by T. YAJIMA, K. YOSHIHARA, C. B. HARRIS, S. SHINOYA, Springer, Berlin (1988)
12. BRADLEY, D. J. – SIBBETT, W.: *Appl. Phys. Lett.* **27**, 382 (1975)
13. WEBER, H. P.: *J. Appl. Phys.* **38**, 2231 (1967)
14. ARMSTRONG, J. A.: *Appl. Phys. Lett.* **10**, 16 (1967)
15. GIORDMAINE, J. A. – RENTZEPIS, P. M. – SHAPIRO, S. L. – WECHT, K. W.: *Appl. Phys. Lett.* **11**, 216 (1967)
16. BRADLEY, D. J. – NEW, G. H. C.: *Proc. IEEE* **62**, 313 (1974)
17. ZHOU, J. – TAFT, G. – HUANG, C.-P. – MURNANE, M. – KAPTEYN, H. C. – CHRISTOV, I. P.: *Optics Lett.* **19**, 1149 (1994)
18. STINGL, A. – LEMZNER, M. – SPIELMANN, CH. – KRAUSZ, F. – SZIPŐCS, R.: *Optics Lett.* **20**, 602 (1995)
19. PORTER, G. – TOPP, M. R.: *Nature* **220**, 1228 (1968)
20. PÉPIN, C. – HOUDE, D. – REMITA, H. – GOULET, T. – JAY-GERIN, J.-P.: *J. Chim. Phys.* **90**, 745 (1993), *idem*, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3389, (1992)
21. ALFANO, R. R. – SHAPIRO, S. L.: *Chem. Phys. Lett.* **8**, 631 (1971)
22. BUSH, G. B. – JONES, R. P. – RENTZEPIS, P. M.: *Chem. Phys. Lett.* **18**, 178 (1973)
23. TASHIRO H. – YOJIMA, T.: *Chem. Phys. Lett.* **25**, 582 (1974)
24. SALA, K. L. – KENNEY-WALLACE, G. A. – HALL, G. E.: *IEEE J. of Quantum Electron* **QE-16**, 990 (1980)
25. LEHOTKOV, V. S.: *Nonlinear Laser Chemistry*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1983)
26. BRONSTEJN, I. N. – SZEMENGYAJEV, K. A.: *Matematikai Zsebkönyv*, 6. átdolgozott kiadás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1987)
27. MEGYES T. – ROHONCZY J., – KESZEI E.: nem publikált eredmények

28. JANSSON, P. A. (Editor): Deconvolution with Applications in Spectroscopy, Academic Press, New York (1984)
29. MCKINNON, A. E. – SZABÓ, G. – MILLER, D. R.: *J. Phys. Chem.* **81**, 1564 (1977)
30. KESZEI, E. – MURPHREY, T. H. – ROSSKY, P. J.: *J. Phys. Chem.* **99**, 22 (1995)
31. GREEN, J. R. – MARGERISON, D.: Statistical Treatment of Experimental Data, Elsevier, Amsterdam (1978)
32. BEVINGTON, P. R.: Data Reduction and Error Analysis For the Physical Sciences, McGraw-Hill, New York (1969)
33. MEGYES, T. – HOLPÁR, P. – KESZEI E.: *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, nyomtatás alatt
34. MIGUS, A. – GAUDUEL, Y. – MARTIN, J. L. – ANTONETTI, A.: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1559 (1987)
35. THIERRY, F. – KESZEI, E.: nem közölt eredmények
36. KLINER, D. A. V. – ALFANO, J. C. – BARBARA, P. F.: *J. Chem. Phys.* **98**, 5375 (1993)
37. PHILLION, D. W. – KNIZENGA, D. J. – SIEGMAN, A. E.: *Appl. Phys. Lett.* **27**, 85 (1975)
38. PFAUNDLER, L.: *Ann. Phys. Chem.* **131**, 55 (1867)
39. MARCELIN, R.: *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **158**, 116 (1914)
40. MARCELIN, R.: *Ann. Phys.* **3**, 120 (1915)
41. GUGGENHEIM E. A. in: „The Transition State”, The Chemical Society, London, 1962
42. RICE, J.: *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.* **399**, (1919)
43. HERZEFELD, K. F.: *Ann. Phys.* **59**, 635 (1919)
44. HERZFELD, K. F. – SMALLWOOD, H. M.: in: „Physical Chemistry” by H. S. Taylor, Macmillan, 1931
45. EYRING, H. – POLÁNYI, M.: *Z. Phys. Chem. Abt. B* **12**, 279 (1931)
46. EVANS, M. G. – POLÁNYI, M.: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935)
47. EYRING, H.: *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935)
48. LORENTZ, H. A.: *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **18**, 154 (1915)
49. HELLER, E. J.: *Acc. Chem. Res.* **14**, 368 (1981)
50. HELLER, E. J. – SUNDBERG, R. – TANNOR, D.: *J. Phys. Chem.* **86**, 1822 (1982)
51. GUDZENKO, L. I. – YAKOVLENKO, S. I.: *Журнал химической физики* **35**, 877 (1972)
52. GREEN, W. R. – LUKASIK, J. – WILLISON, J. R. – WRIGHT, M. D. – YOUNG, J. F. – HARRIS, S. E.: *Phys. Rev. Lett.* **42**, 970 (1979)
53. HERING, P. – BROOKS, P. R. – CWL, R. F. JR., JUDSON, R. S. – LOWE, R. S.: *Phys. Rev. Lett.* **44**, 687 (1980)
54. ARROWSMITH, P. – TARTOSZEK, F. E. – BLY, S. H. P. CARRINGTON, JR., T. CHARTERS, P. E. POLANYI, J. C.: *J. Chem. Phys.* **75**, 5951 (1981)
55. FOTH, H.-J. – POLÁNYI, J. C. – TELLE, H. H.: *J. Phys. Chem.* **86**, 5027 (1982)
56. BROOKS, P. R.: *Chem. Rev.* **88**, 407 (1988)
57. Amint Ahmed Zewail a berlini konferencián elmondta [5], ez a cikk ([1]) „ultrarövid” bírálói vélemény után, és hozzátehetjük, hogy „ultragyorsan” jelent meg: érkezett 1987. június 3-án, elfogadták június 15-én, és megjelent az augusztus 15-i számban.
58. WIESENFELD, J. M. – IPPEN, E. P.: *Chem. Phys. Lett.* **73**, 47 (1980)

59. GAUDUEL, Y. – MIGUS, A. – MARTIN, J. L – LECARPENTIER, Y. – AUTONETTI, A.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 218 (1985)
60. A történet részletesen olvasható az [5] közleményben.
61. ROSKER, M. J. – DANTUS, M. – ZEWEIL, A. H.: *J. Chem. Phys.* **89**, 6113 (1988)
62. ROSKER, M. J. – DANTUS, M – ZEWEIL, A. H.: *Science* **241**, 1200 (1988), és *J. Chem. Phys.* **89**, 6128 (1988)
63. BERSOHN, R. – ZEWEIL, A. H.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 373 (1988)
64. BERNSTEIN, R. B. – ZEWEIL, A. H.: *J. Chem. Phys.* **90**, 829 (1990)
65. WILLIAMS, S. O. – IMRE, D. G.: *J. Phys. Chem.* **92**, 6648 (1988)
66. MORINELLI, W. J. – SIVAKUMAR, N. – HOUSTON, P. L.: *J. Phys. Chem.* **88**, 6685 (1984)
67. A Landau-Zener effektusról rövid áttekintés olvasható a [65] közleményben.
68. POLLARD, W. T. – LEE, S.-Y. – MATHIES, R. A.: *J. Chem. Phys.* **92**, 4012 (1990)
69. ROSE, T. S. – ROSKER, M. J. – ZEWEIL, A. H.: *J. Chem. Phys.* **91**, 7415 (1989)
70. RITTNER, E. S.: *J. Chem. Phys.* **19**, 1030 (1951)
71. FAIST, M. B. – LEVINE, R. D.: *J. Chem. Phys.* **64**, 2953 (1976)
72. ENGEL, V. – METIU, H.: *J. Chem. Phys.* **90**, 6116 (1989)
73. CHOI, S. E. – LIGHT, J. C.: *J. Chem. Phys.* **90**, 2593 (1989)
74. LIN, S. H. – FAIN, B.: *Chem. Phys. Lett.* **155**, 216 (1989)
75. MARCUS, R. A.: *Chem. Phys. Lett.* **152**, 8 (1988)
76. BAUMERT, T. – PEDERSEN, S. – ZEWEIL, A. H.: *J. Phys. Chem.* **97**, 12447 (1993)
77. PEDERSEN, S. – BAUMERT, T. – ZEWEIL, A. H.: *J. Phys. Chem.* **97**, 12460 (1993)
78. JOUVER, C. – SOEP, B.: *J. Chem. Phys.* **80**, 2229 (1984)
79. BUELOW, S. – RADHEKRISHNAN, G. – CATANZARITE, J. – WITTING, C.: *J. Chem. Phys.* **83**, 444 (1985)
80. SCHERER, N. F. – KHUNDKAR, L. R. – BERNSTEIN, R. B. – ZEWEIL, A. H.: *J. Chem. Phys.* **87**, 1451 (1987)
81. SCHERER, N. F. – SIPES, C. – BERNSTEIN, R. B. – ZEWEIL, A. H.: *J. Chem. Phys.* **92**, 5239 (1990)
82. Szuperszonikus molekulaszugarakról magyarul is olvashatunk: PILLING, M. J. – SEAKINS, P. W.: *Reakciókinetika*, pp. 141-142, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1997)
83. GRUEBELE, M. – SIMS, I. R. – POTTER, E. D. – ZEWEIL, A. H.: *J. Chem. Phys.* **95**, 7763 (1991)
84. SIMS, I. R. – GREUBELE, M. – POTTER, E. D. – ZEWEIL, A. H.: *J. Chem. Phys.* **97**, 4127 (1992)
85. LEE, Y. T. – McDONALD, J. D. – HERSCHBACH, D. R.: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **44**, 228 (1967)
86. COSTNER, JR., E. W. – BAGCHI, B. – MARONCELLI, M. – WEBB, S. P. – RUGGIERO, A. J. – FLEMING, G. R.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 363 (1987)
87. MARCONELLI, M. – FLEMING, G. R.: *J. Chem. Phys.* **86**, 6221 (1987)
88. Az ultragyors szolvatációs kísérletek összefoglalása olvasható a következő közleményben: MARONCELLI, M.: *J. Mol. Liq.* **57**, 1 (1993)
89. STRATT, R. M. – MARONCELLI, M.: *J. Phys. Chem.* **100**, 12981 (1996)
90. KUMAR, P. V. – MARONCELLI, M.: *J. Chem. Phys.* **103**, 3038 (1995)

91. BAKSHIEV, N. G.: *Opt. Spectrosc.* **16**, 446 (1964)
92. MASURENKO, YU. T.: *Opt. Spectrosc.* **36**, 283 (1974)
93. A dielektromos relaxációról és annak szolvatációra történő alkalmazásáról jól olvasható áttekintést találhatunk a következő könyvfejezetben: R. SCHILLER, Excess electron life history and dielectric relaxation, in: *Excess electrons in dielectric media*, FERRADINI, CH. – JAY -GERIN, J.-P. (ed.), CRC Press, Boca Raton (1990)
94. WEYL, W.: *Annal. Physik. Chemie.* **121**, 601 (1984)
95. KRAUS, C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1323 (1908)
96. STEIN, G.: *Discuss. Faraday Soc.* **12**, 227 (1952)
97. SAMUEL, A. H. – MAGEE, J. L.: *J. Chem. Phys.* **21**, 1080 (1953)
98. GILBERT, C. W. – KEENE, J. P. – BROWNE, P. F. – DAVY, T. J.: in: British Empire Cancer Campaign, 38th Annual Report, Part II., p. 498 (1960)
99. KEENE, J. P.: *Nature* **188**, 843 (1960), *ibid.* **197**, 47 (1963)
100. HART, E. J. – BOAG, J. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4090 (1962)
101. MATHESON, M. S.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **13**, 77 (1962)
102. BOAG, J. W. – HART, E. J.: *Nature* **197**, 45 (1963)
103. Solvated Electron 25 Years After, Symposium, Argonne National Laboratory, Chicago, Illinois (U.S.A.), 1990. július 16-18.
104. JORTNER, J. – NOYES, R. M.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 770 (1996)
105. WALKER, D. C.: *Advan. Chem. Ser.* **81**, 49 (1968)
106. HART, E. J.: *Accounts Chem. Res.* **2**, 161 (1969)
107. HART, E. J. – ANBAR M.: *The Hydrated Electron*, Wiley, New York (1970)
108. SCHILLER RÓBERT: A szolvatált elektron, A kémia újabb eredményei, szerk. Csákvári Béla, 4. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971, 121-168 oldal.
109. Amorf jégben és alkoholokban végzett kísérletek áttekintése olvasható a következő közleményekben: CHASE, W. J. – HUNT, J. W.: *J. Phys. Chem.* **79**, 2835 (1975), és TURI, L. – HOLPÁR, P. – KESZEI, E.: *J. Phys. Chem.* **A101**, 5469 (1997)
110. GAUDUEL, Y. – MIGUS A. – MARTIN, J. L. – LECARPENTIER, Y. – ANTONETTI, A.: *Ber. Bunsenges., Phys. Chem.* **89**, 218 (1985)
111. LONG, F. H. – LU, H. – EISENTHAL, K. B.: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1469 (1990)
112. LONG, F. H. – LU, H. – EISENTHAL, K. B.: *J. Opt. Soc. Am.* **B7**, 1511 (1990)
113. KESZEI, E. – JAY-GERIN, J.-P.: *Can. J. Chem.* **70**, 21 (1992)
114. SANDER, M. – BRUMMUND, U. – LUTHER, K. – TROE, J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1486 (1992)
115. KESZEI, E. – MURPHREY, T. H. – ROSSKY, P. J.: *J. Phys. Chem.* **99**, 22 (1995)
116. CROWELL, R. A. – BARTELS, D. M.: *J. Phys. Chem.* **100**, 17940 (1996)
117. PÉPIN, C. – GOULET, T. – HOUDE, D. – JAY-GERIN, J.-P.: *J. Phys. Chem.* **98**, 7009 (1994)
118. SILVA, C. – WALHOUT, P. K. – REID, P. J. – BARBARA, P. F.: *J. Phys. Chem.* **A102**, 570 (1998)
119. ASSEL, M. – LAENEN, R. – LAUBERAU, A.: *J. Phys. Chem.* **A102**, 2256 (1998)
120. SILVA, C. – WALHOUT, P. K. – KAZUSHIGA, Y. – BARBARA, P. F.: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1086 (1998)

121. KUMMROV, A. – EMDE, M. F. – BALTUŠKA, A. – PSENICHNIKOV, M. S. – WIERSMA, D. A.: *J. Phys. Chem.* **A102**, 4172 (1998)
122. SPRIK, M.: *J. Phys. Cond. Matter* **2**, SA 161 (1990)
123. WATANABE, K. – KLEIN, M.: *Chem. Phys.* **131**, 157 (1989)
124. SPRIK, M. – IMPEY, R. N. – KLEIN, M.: *J. Stat. Phys.* **86**, 6404 (1987)
125. SCHNITKER, J. – ROSSKY, P. J.: *J. Chem. Phys.* **86**, 3471 (1987)
126. ROMERO, C. – JONAH, C. D.: *J. Chem. Phys.* **90**, 1877 (1989)
127. WEBSTER, F. A. – ROSSKY, P. J. – FRIESNER, R. A.: *Comput. Phys. Commun.* **63**, 494 (1991)
128. COCKER, D. F.: in: *Computer Simulations in Chemical Physics*, Ed.: Allen, M. P. – Tildesley, D. J. Kluwer Academic, Dordrecht (1993)
129. MURPHREY, T. H. – ROSSKY, P. J.: *J. Chem. Phys.* **99**, 515 (1993)
130. WEBSTER, F. A. – WANG, E. T. – ROSSKY, P. J. – FRIESNER, R. A.: *J. Chem. Phys.* **100**, 4835 (1994)
131. SCHWARTZ, B. J. – BITTNER, E. R. – PREZHDO, O. V. – ROSSKY, P. J.: *J. Chem. Phys.* **104**, 5492 (1996)
132. SCHWARTZ, B. J. – ROSSKY, P. J.: *J. Chem. Phys.* **105**, 6997 (1996)
133. TURI, L. – MOSYAK, A. – ROSSKY, P. J.: *J. Chem. Phys.*, **107**, 1970 (1997)
134. STAIB, A. – BORGIS, D.: *J. Chem. Phys.* **103**, 2462 (1995)
135. BRATOS, S. – LEICKNAM, J.-CL. – STAIB, A. – BORGIS, D.: *Phys. Rev.* **E 55**, 7217 (1997)
136. HIGASHIMURA, T. – NODA, M. – WARASHINA, T. – YOSHIDA, H.: *J. Chem. Phys.* **53**, 1152 (1970)
137. KLASSEN, N. V. – GILLIS, H. A. – TEATHER, G. G. – KEVAN, L.: *J. Chem. Phys.* **62**, 2474 (1975)
138. GILLES, L. – BONO, M. R. – SCHMIDT, M.: *Can. J. Chem.* **55**, 2003 (1977)
139. OKAZAKI, K. – FREEMAN, G. R.: *Can. J. Chem.* **56**, 2305 (1978)
140. BAXENDALE, J. H. – WARDMAN, P.: *Nature* **230**, 450 (1971)
141. BAXENDALE, J. H. – WARDMAN, P.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **69**, 584 (1973)
142. BAXENDALE, J. H. – SHARPE, P. H. G.: *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8**, 621 (1976)
143. CHASE, W. J. – HUNT, J. W.: *J. Phys. Chem.* **79**, 2835 (1975)
144. OGASAWARA, M. – SHIMIZU, K. – YOSHIDA, H.: *Radiat. Phys. Chem.* **17**, 331 (1981)
145. POMMERET, S. – ANTONETTI, A. – GAUDUEL, Y.: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9105 (1991)
146. WALHOUT, P. K. – ALFANO, J. C. – KIMURA, Y. – SILVA, C. – REID, P. J. – BARBARA, P. F.: *Chem. Phys. Lett.* **232**, 135 (1995)
147. KESZEI, E. – NAGY, S. – MURPHREY, T. H. – ROSSKY, P. J.: *J. Chem. Phys.* **99**, 2004 (1993)
148. TURI, L. – HOLPÁR, P. – KESZEI, E.: *J. Phys. Chem.* **A101**, 5469 (1997)
149. MEGYES, T. – KESZEI, E.: *J. Chim. Phys.*, **96**, 13 (1999)
150. SHAPIRO, M. – BRUMER, P.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1263 (1997)
151. PASTRIK, I. – BROWN, E. J. – ZHANG, Q. – DANTUS, M.: *J. Chem. Phys.* **108**, 1263 (1997)
152. SHAPIRO, M. – BRUMER, P.: *J. Chem. Phys.* **84**, 4103 (1986)
153. SHAPIRO, M.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 257 (1992)

154. ZHU, L. – KLEINMAN, V. – LI, X. – LU, S. P. – TRENTIELMAN, K. – GORDON, R. J.: *Science* **270**, 4375 (1998)
155. TANNOR, D. J. – KOSLOFF, R. – RICE, S. A.: *J. Chem. Phys.* **85**, 5805 (1986)
156. TANNOR, D. J. – RICE, S. A.: *Adv. Chem. Phys.* **70**, 441 (1998)
157. BOWMAN, R. M. – DANTUS, M. – ZEWAHL, A. H.: *Chem. Phys. Lett.* **174**, 546 (1990)
158. CHELKOWSKI, S. – BANDRAUK, A. D. – CORKUM, P. B.: *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2355 (1990)
159. CHELKOWSKI, S. – BANDRAUK, A. D.: *Chem. Phys. Lett.* **186**, 284 (1991)
160. SZŐKE, A. – KULANDER, K. C. – BARDSKY, J. N.: *J. Phys. B*, **24**, 3165 (1991)
161. Az egyenlőtlenség bizonyítása megtalálható a következő könyvben: HAMMING, R. W.: *Digital Filters* (third edition), pp. 181-184, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1983)
162. SCHIFF L. I.: *Quantum Mechanics*, (third edition), McGraw-Hill, New York (1968)
163. RUHMAN, S. – KOSLOFF, R.: *J. Opt. Soc. Am.* **B7**, 1748 (1990)
164. YAU, Y. J. – GILLILAN, R. E. – WHITNELL, R. M. – WILSON, K. R. – MUKAMEL, S.: *J. Chem. Phys.* **97**, 2320 (1993)
165. SHI, S. – WOODY, A. – RABITZ, H.: *J. Chem. Phys.* **88**, 6870 (1988)
166. Ld. pl. KRAUSE, J. L. – WHITNELL, R. M. – WILSON, K. R. – YAN, Y.: in: *Femtosecond Chemistry*, szerkesztő: MANZ, J. – WÖSTE, L.: p. 743-777, VCH, Weinheim (1995)
167. BARDEEN, C. J. – CHE, J. – WILSON, K. R. – YAKOVLEV, V. V. – APKARIAN, V. A. – ZADOYAN, R. – KOHLER, B. – MESSINA, M.: *J. Chem. Phys.* **106**, 8486 (1997)
168. Ld. a 150. hivatkozást, és az abban felsorolt további hivatkozásokat.
169. WARREN, W. S. – RABITZ, H. – DAHLEH, M.: *Science* **259**, 1581 (1993)