

I. Bevezetés, célkitűzések

A kondenzált fázisokban lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok molekuláris szintű megértése döntő fontosságú a tudomány változatos területein felmerülő alapvető kérdések megválaszolásában. A folyadékfázisú kémiai reakciók jelentőségét többek között az adja, hogy úgyszólván az összes fontos biológiai és biokémiai történés folyadékfázisban zajlik le. A gázfázisban lejátszódó molekuláris szintű történésekkel szemben a kémiai reakcióban részt vevő reaktánsok állandó kölcsönhatásban vannak a közeg, az oldószer részecskéivel. Az oldószer drámaian befolyásolhatja mind a lehetséges reakcióutak energetikai viszonyait, mind pedig a reagáló rendszerek dinamikáját. Ebben a kontextusban az oldószer és az oldott részecskék, legyenek azok a folyadékfázisban lejátszódó kémiai reakció kiindulási anyagai, vagy termékei, kapcsolatának, kölcsönhatásának, kölcsönös dinamikájának felderítése a folyadékfázisú reakciók mikroszkopikus részletei megértésének alappillére. A kémiai reakciók során az oldott részecskék fizikai tulajdonságai folyamatosan, vagy pillanatszerűen megváltozhatnak, s erre az oldószer megfelelő választ ad. A folyadékfázisú relaxáció és következményei (például a szolvatáció) a folyadékfázisban lejátszódó kémiai reakciók elválaszthatatlan részei. A folyadékfázisú kémiai reakciókban résztvevő, folyadékfázisba ágyazott reaktánsok, illetve termékek relaxációja ebben az értelmezésben a folyadékfázisú reakciók legegyszerűbb elemi történésének is tekinthető.

A folyadékfázisban lejátszódó relaxációs folyamatok kísérleti vizsgálati módszerei ugrásszerű fejlődésen mentek keresztül az utóbbi évtizedben. A 100 fs alatti felbontású ultrarövid lézérimpulzusok előállításával ugyanis lehetővé teszi már a leggyorsabb molekuláris szintű történések valós idejű követését is. A folyadékfázisú vizsgálatok középpontjában természetesen a víz áll. A relaxációs kísérletek prototípusa során vizes közegbe helyezett próbamolekulák ultragyors lézérimpulzussal történő gerjesztése, majd a gerjesztést követő relaxációs folyamatok vizsgálata történik újabb lézérimpulzus(ok) alkalmazásával. A próbamolekulák lehetnek biológiailag fontos molekulák, esetleg olyan egyszerűbb molekulák, melyek gerjesztése nagymértékű töltésátrendeződéssel jár, de lehetséges egyetlen elemi részecske, egyetlen elektron viselkedésének vizsgálata is. Ez a rendszer, melyben az oldószerbe „helyezett” próbarészecske szerepét az elektron tölti be, több szempontból is izgalmas. A

szolvatált elektron ugyanis egy sor jelenségben játszik fontos, vagy kevésbé fontos szerepet, kezdve a radiokémiában közismert alapjelenségektől, az elektrokémiáig és elektrofotokémiáig, az élő szervezetekben lejátszódó elektrontranszfer folyamatokig, vagy a mesterséges fotoszintézisig. Az itt említett problémák szinte mindegyikét érintette a hidratált elektron explicit szerepének elemzésével együtt egy nemrég megjelent áttekintő cikk (Garrett, C. és munkatársai, Chem. Rev. **105**, 355 (2005)) is, mely az elektron által inicializált folyamatok jelentőségét elemezte. Mivel azonban a vízben szolvatált elektron, a hidratált elektron, dinamikája rendkívül gyors, a kísérletek kivitelezése (és azok értelmezése) technikailag nehezekebb, mint más oldószerek esetén. Az oldószerek szisztematikus változtatásával, más poláros, esetleg apoláros oldószerek alkalmazásával a dinamika bizonyos részletei elnyomhatók, más hozzájárulások, momentumok kiragadhatók, és megvizsgálhatók. Ezért a hidratált elektron vizsgálata mellett más poláros oldószerekben szolvatált elektronok vizsgálata is jelentősen hozzájárulhat a relaxációs folyamatok mozzanatainak megértéséhez.

A szolvatált elektron, mivel atommagokhoz társuló szabadsági fokkal nem bír, a legegyszerűbb oldott részecskeként fogható fel. Ebből következően kísérleti manipulálása, például gerjesztése jól kontrollálható. A rendszer viselkedése, viszonylagos egyszerűsége miatt, számos bonyolultabb jelenség modelljéül is szolgálhat. Ugyanez a praktikus szempont, a rendszer egyszerűsége, teszi a szolvatált elektront az elméleti vizsgálatok egyik közkedvelt tárgyává.

Köztudomású, hogy a folyadékot, mint kontinuumot kezelő elméletek nem nyújthatnak kellő betekintést a rendszerben lezajló történések mikroszkopikus részleteibe. A kondenzált fázisokban lejátszódó elemi fizikai történések modellezésének ma ismert leghatékonyabb eszközei a különböző atomisztikus modelleken alapuló folyadékszimulációs technikák. A klasszikus módszereket meghaladó, úgynevezett kevert kvantum-klasszikus módszerek alkalmazása során a rendszer egy részét, általában az oldószer részecskéit, a klasszikus mechanika szabályai szerint kezeljük, a rendszer kémiai szempontból legfontosabb részletére, például az oldott részecskére, explicit módon megoldjuk a Schrödinger-egyenletet. A kevert kvantum-klasszikus molekuladinamikai módszerek tesztelésében alkalmazható legegyszerűbb modellnek egy klasszikus fürdőben a kvantummechanika elvei szerint kezelt szolvatált elektron tekinthető.

Dolgozatom egyik alapvető célja poláros oldószerekben végbemenő relaxációs folyamatok alapvető összefüggéseinek megértése különböző szolvatált elektron rendszerek fizikai tulajdonságainak kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációs vizsgálatával. Az eredmények bepillantást nyújtanak a poláros oldószerekben lezajló relaxációs folyamatok (ideértve a nem-adiabatikus, elektronátmenettel járó folyamatokat, valamint a szolvatációt is) alapvető molekuláris összefüggéseibe, mechanizmusába. A dolgozat középpontjában, a vizes közegek vizsgálata mellett, a víznél valamivel bonyolultabb szerkezetű, bár ahhoz számos tulajdonságában hasonló oldószerekben, metanolban lejátszódó elektronszolvatáció jelensége áll. A vizsgálatok során a dinamikai (relaxációs) kérdések, mint például az elektronátmenettel járó folyamatok dinamikája vagy a szolvatációs dinamika problémái mellett természetesen szerkezeti, energetikai és spektroszkópiai kérdések elemzésére is sor kerül. A metanolos vizsgálatok fontos célja a vizes közegbeli viselkedéssel történő közvetlen összehasonlítás, az azonosságok és különbségek kimutatása, valamint a különbségek eredetének megértése. Az elektron és az oldószermolekulák közötti kölcsönhatás fizikáját több határfeltétel mellett vizsgáljuk. A háromdimenziós, végtelen méretű rendszer (szolvatált elektron tömbfázisban) mellett a véges nagyságú, negatívan töltött molekulaklaszterek jelentik vizsgálataink másik határesetét. A hagyományos paradigma szerint a véges rendszerű klaszterek tulajdonságainak végtelen méretre történő extrapolálása a tömbfázis tulajdonságainak megértésében lehet segítségünkre. Ezt a feltételezést is részletesen megvizsgáljuk.

A szolvatált elektron fizikai tulajdonságainak szimulációs vizsgálata apropóján dolgozatom további célja a kevert kvantumos-klasszikus módszerek három fontos elméleti aspektusának részletes vizsgálata is. Először is, a kvantumos és a klasszikus rész kölcsönhatásának megfelelő pontosságú leírásához a pszeudopotenciál-elmélet alkalmazása szükséges. A potenciál kritikai választásával kapcsolatos megfontolásokat az elektron-víz-molekula pszeudopotenciál megalkotásának példáján illusztráljuk. Azonban még a potenciál megfelelő választása sem feltétlenül elégséges a kísérleti eredmények kielégítő elméleti reprodukciójához és magyarázatához. Az utóbbi néhány évben ugyanis nyilvánvalóvá vált, hogy a kevert kvantumos-klasszikus rendszerek klasszikusan kezelt része hullámfüggvényének elhanyagolása nemcsak egyszerűen kvantitatív, hanem kvalitatív hibákat is eredményezhet a nem-adiabatikus, elektronátmenettel járó folyamatok vizsgálatában. A problémák abból erednek, hogy a

dinamikai szimulációk során az azonos állapotból induló, különböző potenciálfelületeken mozgó, divergáló trajektóriák elektron-hullámfüggvényeinek fázisai közötti kvantum koherencia, bár a teljes kvantummechanikai kezelésben gyorsan lecseng, fontos dinamikai információkat tartalmaz. Ezen információ elvesztése, vagy figyelmen kívül hagyása, drámai hatással lehet a szimulált eredményekre. Ezt a problémát gerjesztett állapotú, metanolban szolvatált elektron elektronátmenete példáján keresztül vizsgáljuk meg részletesen. A harmadik tárgyalandó elméleti témakör is egy általánosabb probléma vizsgálatából indul ki, a rendszer klasszikusan kezelt részének fizikai tulajdonságaiból számítható időkorrelációs függvények kvantummechanikai korrekciójával (kvantálásával) kapcsolatos. Az elektronátmenet sebességét kifejező Fermi-aranyszabály időkorrelációs formába transzformálása után a kvantálási módszer alkalmazásával megbecsülhetjük a szolvatált elektron nem-adiabatikus elektronátmeneti sebességét. A korrelációs függvények kvantálásának hatását a dekoherencia probléma vizsgálatában is elemzett jelenség (gerjesztett állapotú szolvatált elektron alapállapotba történő elektronátmenete) analízisével illusztráljuk majd, mind vízben, mind metanolban.

II. Eredmények

Az értekezésben folyadékfázisú relaxációs folyamatok alapvető összefüggéseit tanulmányoztuk kétféle poláros oldószerekben, vízben és metanolban, szolvatált elektron viselkedésének kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációjának segítségével. A vizsgált fizikai rendszer egyszerűségénél fogva komplex relaxációs folyamatok vizsgálatának kitűnő modellje. Hasonlóképpen, a szolvatált elektron relatív egyszerűsége lehetőséget nyújt az alkalmazott kvantumos-klasszikus eljárás alkalmazhatóságának tesztelésére, a számítási technikák módszeres fejlesztésére.

1. Metanolban szolvatált elektron molekuladinamikai szimulációi

1.1 Egyensúlyi, alapállapotú, metanolban szolvatált elektron tulajdonságai

A szimulációk elvégzésének kronologikus sorrendjében először a metanolban szolvatált elektronra vonatkozó eredmények összefoglalását ismertetjük. A nem-vizes közegekben, és különösképpen a poláros oldószerekben szolvatált elektronra

vonatkozó szimulációs tanulmányok korlátozott száma miatt, ugyanis erre a rendszerre sokkal szélesebb körű és részletesebb szimulációs vizsgálatokat folytattunk, mint a hidratált elektron esetén. A metanolos szolvatáció fő motivációjául az oldószer változtatásának az elektronszolvatáció jellegére gyakorolt hatása részleteinek mikroszkopikus szintű feltárása szolgált. A korábbi egyetlen szimulációs tanulmányban kidolgozott pszeudopotenciált (kisebb módosítások után) adiabatikus, kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációkban alkalmaztuk. A metanolban szolvatált elektron példájával a hidratált elektronhoz sok tulajdonságában hasonló rendszert derítettünk fel. Az elektron egy közelítőleg gömbszimmetriájú s -típusú alapállapotot tölt be, mely az oldószer molekulái által körülvevő üregben lokalizálódik. Az alapállapot kötési energiája 1,5-1,6 eV körül található, míg az elektron inerciasugara 2,5 Å nagyságú. Az alapállapotot három, közel degenerált p -állapot követi, melyek energia szerinti felhasadásáért az oldószerüreg pillanatnyi aszimmetriája felelős. A magasabban fekvő állapotok gyakorlatilag delokalizáltak. Az alapállapotú elektront hat vagy hét metanolmolekula veszi körül az első szolvatációs héjban az OH csoport hidrogénjével az elektron irányába fordulva.

A metanolban szolvatált elektron kísérletileg meghatározott abszorpciós spektrumát a számított spektrum megfelelően reprodukálja. A spektrumban három s - p átmenet dominál. Az oldószer fluktuációi határozzák meg a spektrum általános alakját és szélességét, a radiális oldószer-fluktuációk az s - p energiakülönbséget modulálják, az oldószerüreg alakjának aszimmetrikus torzulásai a p -állapotok energiaszintjének felhasadását okozzák. Az optikai sáv maximuma 0,2 eV értékkel kis energiák felé tolódik el (1,70 eV számított maximum), míg a félértékszélesség 0,3 eV-tal kisebb a kísérleti adatnál. A metanolban lezajló szolvatáció jellegzetes tulajdonsága a hosszabb (20 ps) időskálán jelentkező fluktuációk fellépése, mely az elektron energiájának és sugarának jelentős mértékű ingadozásához vezet. A hosszú időskálán lezajló fluktuációk így effektív módon hozzájárulnak a spektrum alakjának kiszélesítéséhez is.

1.2. Egyensúlyi, alapállapotú, metanolban szolvatált elektron fluktuációinak analízise

Az alapállapotú elektron trajektóriája mentén észlelhető energiafluktuációkat a fluktuációk autokorrelációs függvénye Fourier-transzformációja segítségével analizáltuk. Az analízis segítségével illusztráltuk az oldószer mozgási módusai és az

elektron energiaszintjei csatolását. Megmutattuk, hogy a különböző időskálájú mozgási módusok hogyan járulnak hozzá az individuális energiaszintek fluktuációihoz, valamint az alapállapot és az első gerjesztett állapot közötti energiakülönbség fluktuációjához. Az individuális energiaszintek fluktuációi modulálásában gyakorlatilag minden mozgási módus részt vesz, legerősebben a transláció és a libráció, gyengébben a hajlító rezgés és az OH nyújtás. Mivel a különböző energiaszinteket szinte azonos módon befolyásolják a magmozgási módusok, ezért a csatolások zöme kiesik az energiakülönbség fluktuációiból. Ennek megfelelően azt találtuk, hogy az energiakülönbség fluktuációinak spektrumához dominánsan csak az alacsony frekvenciájú translációs mozgások járulnak hozzá, így ezek a módusok tehetők felelőssé az oldószerüreg méretének deformációjáért.

1.3. Szolvatált elektron adiabatikus, alapállapotú, nem-egyensúlyi relaxációja metanolban

A szolvatációs dinamika egyszerűbb részleteinek feltárására tiszta oldószerbe helyezett alapállapotú elektron dinamikáját tanulmányoztuk nem-egyensúlyi szimulációk segítségével. Modelljeinkben az elektron oldószerbe való helyezése (esetleg eltávolítása) által az oldószerre gyakorolt perturbációt követő oldószer-relaxációt vizsgáltuk meg, betekintést nyerve a metanol karakterisztikus relaxációs időskáláiba, s az időskálákhoz kapcsolódó fizikai történésekbe. A szolvatáció nem-egyensúlyi szimulációk segítségével megkonstruált válaszfüggvénye a lineáris válaszmélet értelmében összehasonlítható az egyensúlyi, alapállapotú energiafluktuációk időkorrelációs függvényével. Az egyensúly jellemzésére a tiszta oldószer egyensúlyi válaszfüggvényét is előállítottuk, klasszikus szimulációból nyert oldószer-konfigurációk és egy extra elektron kölcsönhatási energiája alapján. A két egyensúlyi válaszfüggvény jelentős mértékben eltér egymástól és a nem-egyensúlyi válaszfüggvénytől is. Ez a viselkedés a lineáris válaszmélet korlátait illusztrálja az elektron tiszta metanolban történő szolvatációjára. Valószínűleg a töltés megjelenésével reprezentált perturbáció túl nagy a lineáris válaszméletben megkövetelt perturbáció mértékéhez képest. Mindazonáltal, az összes (egyensúlyi és nem-egyensúlyi) válaszfüggvény azonos szolvatációs időskálák megjelenését jósolja. A különböző időskálákhoz jól megkülönböztethető molekuláris jelenségek társulnak. Az elektron lokalizációja az ultragyors rezsimben (10 fs) játszódik, melyet a

metanolmolekulák oxigén-metil tengely körüli rotációs (librációs) mozgása kísér. Ez a szakasz azonban csak csekély mértékben járul hozzá az energia relaxációjához, melyet döntően a translációs mozgások befolyásolnak a pikoszekundumos időskálán. Ebben az időtartományban a koordinációs szféra átrendeződése, és az oldószermolekulák között kialakult hidrogénkötések felszakadása dominál. Valószínűnek találtuk, hogy ezek a folyamatok is hozzájárulnak ahhoz, hogy a lineáris válaszmélet nem alkalmazható az elektron tiszta metanolba helyezését követő relaxáció leírásában.

2. Hidratált elektron molekuladinamikai szimulációi

2.1. Egy új elektron-víz molekula pszeudopotenciál megalkotása

A pszeudopotenciál kidolgozásának fő motivációját az adta, hogy a korábban használatos pszeudopotenciálok nem megfelelően írták le a hidratált elektron alapállapotának energiáját és abszorpciós spektrumát. A pszeudopotenciál kidolgozása során egy elektrontól és egy vízmolekulából álló modell leírását adtuk meg a pszeudopotenciál-elmélet szisztematikus alkalmazásával. A tárgyalás kiindulópontja a statikus-kicserélődési elmélet, mely konzisztens keretet biztosított vizsgálatainkhoz. Az N -elektron-probléma egyelektron-problémává egyszerűsítésének igénye vezetett, egy nem-lokális, tasztító potenciál bevezetésén keresztül, egy olyan sima pszeudo-hullámfüggvényhez, mely minimalizálja az extra elektron kinetikus energiáját, s ezáltal eltávolítja a hullámfüggvény nagy oszcillációit a molekuláris törzs környezetében. A pszeudo-hullámfüggvény megkonstruálása magában foglal egy önkényes lépést, a kinetikus energia minimalizálását a törzs környékén, a törzselektronok pályáinak az extra elektron hullámfüggvényéhez történő hozzákeverésével. A pszeudo-hullámfüggvény (vagy az elektronsűrűség) aszimptotikus viselkedése és sajátenergiája megegyezik az egzakt hullámfüggvény tulajdonságaival. A pszeudo-hullámfüggvénynek megfelelő pszeudo-Hamilton-operátor nem-lokális hozzájárulásainak lokális operátorokkal történő közelítése rávilágított, hogy az LR tasztítási operátor nagyon jól közelíti a nem-lokális tasztítás viselkedését. A nem-lokális kicserélődés esetén megvizsgált négy lokális közelítés közül egyedül a szemiklasszikus kicserélődési (SCE) modell nyújtott mérsékelt egyezést.

A pszeudopotenciál formális megalkotása során egy olyan függvényt illesztettünk globális módon a pszeudo-Hamilton-operátor nem-lokális potenciális energia operátorára, mely kitűnően reprodukálja az extra elektron alapállapotú sajátenergiáját, és a pszeudo-hullámfüggvény aszimptotikus viselkedését. Az így megillesztett, statikus-kicserélődési modellben megalkotott potenciálhoz utólagosan adtuk hozzá a polarizációért felelős hozzájárulást. A létrehozott pszeudopotenciál legfontosabb tulajdonsága, hogy véges méretű tasztítást ad a molekuláris törzs közelében. Ennek következménye, hogy az extra elektron elektronsűrűsége, kis mértékben ugyan, de megjelenik a törzs környékén. A teljes potenciálból extrahált individuális potenciális energia hozzájárulások alapján megállapítottuk, hogy az erős tasztítás mellett erős kicserélődés is megjelenik a törzs közelében. A két potenciál eredője adja a molekuláris törzs környezetében észlelt nagy, de véges tasztítást. A polarizáció, melyet a hidratált elektron szimulációkból származó tulajdonságainak a kísérleti eredményekhez történő illesztésével optimalizáltunk, a korábban jóslatknál gyengébb kölcsönhatással járul a teljes potenciálhoz.

2.2. Egyensúlyi, alapállapotú hidratált elektron szimulációja

Az újonnan megalkotott elektron-víz molekula pszeudopotenciált hidratált elektron adiabatikus kvantum-molekuladinamikai szimulációjában teszteltük. Az egyensúlyi, alapállapotú hidratált elektron vizsgálata korábbi munkákkal kapcsolatos fontos eltérésekre hívta fel a figyelmet. A szimuláció meglehetősen jól reprodukálta az alapállapotú hidratált elektron kísérletekből következtetett energiáját (-3,12 eV). Az elektron, a széles körben elfogadottá vált üregmodellel megegyezően, az OH kötéssel az elektron irányába orientált oldószermolekulák által körülvevett üregben lokalizálódik. Az üreg mérete valamivel kisebb, az elektron mérete viszont valamivel diffúzabb, mint azt korábbi szimulációk és kísérletek jóslták. Az elektron koordinációs száma a jelen modell szerint négy. A legfontosabb eltérés a korábbi munkákkal összehasonlítva azonban abban nyilvánul meg, hogy az új pszeudopotenciállal elvégzett szimulációk eredményeképp kiszámított abszorpciós spektrum jól reprodukálja a kísérleti spektrumot. Az egyensúlyi trajektóriákból származó dinamikai információk (a lineáris válaszmélet feltételezésével) valamivel gyorsabb relaxációt jósolnak a jelen modellben az elektron adiabatikus szolvatációját, vagy az első gerjesztett állapotba történő gerjesztését követően, mint korábbi munkák. Az ultragyors, 10 fs-on belül

lezajló inerciális komponens mindkét esetben 30-50 fs és 400-500 fs időskálán lecsengő biexponenciális relaxáció követi.

3. Nem-adiabatikus elektronátmeneti folyamatok vizsgálata

A szolvatált elektronra vonatkozó vizsgálatok második nagy csoportját az alapállapotú, vízben vagy metanolban szolvatált elektron első vagy második gerjesztett állapotba juttatása (fotogerjesztés) után lezajló komplex relaxációs folyamatok elemzése alkotta. Ezen relaxációs folyamatok az egyszerűbb adiabatikus szimulációkkal szemben, melyek csak az oldószer relaxációját modellezik, már az alapállapotba történő elektronátmenet és az azt követő oldószer-relaxáció szorosan csatolt folyamatait is magukba foglalják. A problémakörön belül három különböző vizsgálatsort hajtottunk végre három eltérő fizikai modell alkalmazásával.

3.1. Metanolban szolvatált elektron fotogerjesztési kísérletének modellezése

Első lépésben az alapállapotú, metanolban szolvatált elektron fotogerjesztési kísérletének direkt számítógépes szimulációját hajtottuk végre nem-adiabatikus molekuladinamikai algoritmus segítségével. Az egyensúlyi, alapállapotú trajektória generálása után, tizenöt kiválasztott konfigurációban az elektron gerjesztett állapotba helyezését követő perturbációt követő relaxáció dinamikáját, molekuláris mechanizmusát elemeztük. A nem-adiabatikus trajektóriák elemzése során azonosítottuk a relaxáció három szorosan összefüggő, egymásra visszaható részletét, a gerjesztést követő gerjesztett állapotú oldószer-relaxációt, az oldószer-relaxáció hathatós közreműködésével lezajló nem-adiabatikus elektronátmenetet és az alapállapotba jutott elektront körülvevő oldószer alapállapotú relaxációját. Bár a lineáris válaszméletnek csak korlátozott mértékű alkalmazhatóságát tapasztaltuk, az energiakülönbségből képzett válaszfüggvények ismét informatívnak bizonyultak. A válaszfüggvények egy Gauss-függvény típusú ultragyors kezdeti szakasszal jellemezhetők, melyet általában biexponenciális lecsengés követ 100 fs és 1 ps időskálán. A gerjesztett állapothoz tartozó oldószer-relaxáció esetén megállapítottuk, hogy a relaxáció nagy része 0,3-0,5 ps-on belül lezajlik, s ez az időskála jól egyezik a kísérletekből származó 0,5 ps időskálájú spektrális evolúcióval. Az egyezés alapján azt javasoljuk, hogy a kísérletileg észlelt 0,5 ps hosszúságú spektrális komponensnek a

szimulációkban talált relatíve gyors, gerjesztett állapotú, adiabatikus oldószerválasz feleljen meg. A válaszfüggvények azt is igazolták, hogy az elektronátmenet megtörténésekor a gerjesztett állapotú szolvatáció már teljesen lezajlott. A munka során definiált túlélési valószínűségfüggvény és egy nem-lineáris paraméterbecslési eljárás segítségével meghatározott átmeneti valószínűsűrsűrűség-függvény felhasználásával megbecsültük a gerjesztett állapot átlagos élettartamát (2050 fs), valamint a hipotetikus egyensúlyi, gerjesztett állapotú elektron élettartamát (660 fs). A relaxáció teljes időtartama (4-5 ps) jól egyezik a kísérletileg mért időskálával. Megállapítottuk továbbá, hogy a metanolban lejátszódó relaxációs folyamatok körülbelül egy nagyságrenddel lassabban zajlanak le, mint vízben.

3.2. A dekoherencia dinamikája nem-adiabatikus elektronátmeneti folyamatok során

Mivel a metanolban szolvatált elektron fotogerjesztési kísérlete szimulációjában alkalmazott módszer nem veszi figyelembe az elektron-hullámfüggvény koherenciája elvesztésének dinamikáját, az analízis következő lépésében kiszámítottuk a dekoherencia függvény egzakt alakját (a befagyasztott Gauss-függvény (FG) módszerrel), s elemeztük a dinamikára gyakorolt hatását. A munka kiindulópontja a nem-adiabatikus elektronátmenetek sebességének kiszámítására alkalmazható Fermi-aranyszabály. A dekoherencia függvény a klasszikus és a kvantumos sebességi összefüggés összevetése alapján definiálható, majd az atommagok hullámfüggvényeinek FG hullámcsomag-reprezentációjával molekuladinamikai szimulációkból közvetlenül számítható. A dekoherencia függvénnyel kapcsolatban kifejtettük, hogy szoros kapcsolatban áll a fizikában jól ismert dekoherencia fogalmával. A számítások során az atommag-hullámfüggvények reprezentálása Descartes-koordinátákban, és az újonnan bevezetett közelítő kvázi-normálmódusok felhasználásával történt. A kiszámított dekoherencia függvény ultragyors csökkenést mutat 10 fs időskálán. Ez a tény utólagosan igazolja az FG közelítés jogosságát. A 10 fs körüli időskála, mely a kvantumkoherencia gyors elvesztését mutatja, még így is jelentősen hosszabb, mint a metanolban szolvatált elektron fotogerjesztésének modellezésére használt nem-adiabatikus módszer klasszikus időlépése. Ezért a dekoherencia jelensége minden bizonnyal csökkenti az egyensúlyi, gerjesztett állapotú szolvatált elektron élettartamát. A dekoherencia függvény lefutása hasonló metanolban

és vízben. Különösen fontos, hogy a metanolra jellemző többszörös, hosszú, diffúzióra jellemző időskálák nem befolyásolják a dekoherencia lecsengését. A munka során illusztráltuk, hogy a koherencia elvesztéséért csaknem kizárólag az oxigén-metil csoport körül rotáló hidrogén a felelős. Ugyanez a mozgás kontrollálja a szolvatációs dinamika ultragyors komponensét is. A molekuláris módusok részletes analízise rávilágított arra, hogy a koherencia elvesztéséért a különböző potenciálfelületeken haladó normálmódusok koordinátájának és impulzusának divergenciája felelős. A dekoherencia mozgási módusok szerinti hozzájárulásai időfüggő mennyiségek. A legrövidebb idők tartományában az impulzus megváltozása dominál (< 5 fs), hosszabb időknél ($5 \text{ fs} < t < 25 \text{ fs}$) a koordinátáké. A diffúziós mozgások csak ezután jelentkeznek, ám eddigre a dekoherencia gyakorlatilag teljessé válik. Tárgyalásunk azt is világossá tette, hogy az úgynevezett rövid-idejű közelítés megfelelő keretet biztosíthat a dekoherencia tárgyalásában.

3.3. Nem-adiabatikus elektronátmeneti sebességek számítására alkalmas formalizmus kidolgozása

A nem-adiabatikus elektronátmenetek sebességének számítására kidolgozott formalizmusunk levezetésében ismét a perturbációs elméleten alapuló Fermi-aranyszabályból indultunk ki. A tanulmány egyik legfontosabb eredményeként levezettük a Fermi-aranyszabály egy alternatív alakját, mely kvantum időkorrelációs függvények segítségével fejezi ki a nem-adiabatikus elektronátmenetek sebességét. A formalizmus alkalmazásával levezettük a sebesség kvantum-klasszikus határesetének megfelelő képletet, ami alkalmas a szimulációkból származó korrelációs függvények felhasználásával a klasszikus sebesség kiszámítására. A klasszikus sebességi képlet utólagos kvantum korrekcióját két kvantálási séma segítségével hajtottuk végre, megadva a megfelelő képleteket.

3.4. Kvantált elektronátmeneti sebességek számítása a Fermi-aranyszabályon alapuló kvantálási módszerrel

A 3.3. pontban összefoglalt formalizmus alkalmazásaként gerjesztett állapotú, adiabatikus trajektóriák generálásával egyensúlyi, gerjesztett állapotú, metanolban és vízben szolvatált elektron alapállapotba történő nem-adiabatikus átmenetének sebességét (a gerjesztett állapot élettartamát) számítottuk ki. Már a klasszikus

eredmények is gyorsabb átmenetet jeleznek (60 fs élettartam vízben, 160 fs metanolban), mint a megfelelő nem-adiabatikus szimulációkból extrahált adatok. A kvantálás hatására a sebességek drámai módon megnövekednek, a standard sémában egy kétszeres, a harmonikus kvantálási eljárásban egy tízszeres tényezővel. Meggyőződésünk szerint a harmonikus eljárás alkalmazása igazolható leginkább a vizsgált fizikai folyamatra, ugyanis kimutattuk, hogy a nem-adiabatikus átmenetek sebességét meghatározó nem-adiabatikus csatolást túlnyomórészt a vibrációs módusok modulálják. Munkánk során illusztráltuk az élettartamnak az alap- és gerjesztett állapot közötti energiakülönbségtől való függését is. A modell eredményei szerint az elektronátmenet a gerjesztett állapotú szolvatációs dinamika teljes lezajlása után pillanatszerűen zajlik le. A két különböző közelítés (a direkt nem-adiabatikus szimulációk és az adiabatikus, perturbációs kifejezésen alapuló formalizmus) hiányosságait kritikailag elemeztük. Az eljárások szoros kapcsolatára rávilágít azonban, hogy a dekoherencia függvényhez nagyon hasonló jelentésű és temporális viselkedésű függvény jelenlétét mutattuk ki a Fermi-aranyszabályon alapuló kvantálási módszerben.

4. Vízklaszter anionok dinamikája

4.1. Relaxált vízklaszter anionok dinamikája

Egyensúlyi vízklaszter anionokra elvégzett szimulációink tanulsága szerint egy extra elektron kétféle állapotban lokalizálódhat negatívan töltött vízklaszterekben, létrejöhetnek stabil felületi állapotú, illetve belső állapotú klaszterek is. A két eltérő lokalizációs módus megjelenése drámai különbségeket okozhat a klaszter fizikai tulajdonságaiban, az extra elektron eltávolításához szükséges vertikális energiában (VDE), valamint az abszorpciós spektrumok alakjában és pozíciójában. Az elektron lokalizációjának a módja a klaszterméret és a hőmérséklet függvénye. A kísérleti spektrumokból levezethető további fontos tulajdonságok, mint az extra elektron kinetikus energiája, illetve az elektroneloszlás inerciasugara, szintén hűen visszatükrözik a lokalizáció módját. Kevert kvantum-klasszikus molekuladinamikai szimulációk segítségével a felületi klaszterek esetén kiválóan reprodukálhatók a kísérleti tendenciák, beleértve a végtelen klaszterméretre történő extrapolációt is. Ezek a tendenciák világosan bizonyítják, hogy az eddigi kísérletekben észlelt klaszter

anionok, szemben a kísérleti interpretációval, felületi állapotban lokalizálják az extra elektront. Tapasztalataink szerint a hőmérséklet szintén döntő jelentőségű tényező a felületi és a belső állapotú klaszterek megkülönböztetésében. A jelenség legszebb példáját a belső állapotok optikai spektrumának hőmérsékletfüggésénél láttuk, míg a felületi állapotok relatíve érzéketlennek bizonyultak a hőmérséklet változtatására.

4.2. Semleges vízklaszterek elektron lokalizációs helyeinek analízise

A vízklaszter anionok problematikájának egy másik aspektusát világította meg a semleges, egyensúlyi vízklaszterek elektron lokalizációs helyeinek vizsgálata. A szimulációsorozat semleges klaszterek lassú elektronokkal történő kölcsönhatása során kialakuló hipotetikus állapotok fizikai tulajdonságait elemzi. A vizsgálatok világosan jelzik, hogy az elektronok kizárólag a semleges klaszter felületén lokalizálódnak kezdetben. A létrejött állapotok nagy kiterjedésű, diffúz elektronállapotok, melyek elektronsűrűsége túlnyomórészt a molekulán kívül található. Az elektron-semleges klaszter stabilizáció a klaszter pillanatnyi dipólusmomentuma és az elektron töltésseloszlása közötti elektrosztatikus kölcsönhatás következménye. A klaszterek belsejében lokalizálódó, hidratált elektronhoz hasonló állapotok kialakulására utaló jeleket nem fedeztünk fel. Bár az egyensúlyi semleges klaszterhez kapcsolódó elektronállapotok gyengén kötöttek, az analízis alapján valószínűnek tűnik, hogy a kísérletek körülményei között a semleges vízklaszterek és lassú elektronok ütközése során felületi állapotok alakulnak ki.

III. Az eredmények hasznosítása

Bár a dolgozatban vázolt kutatások alap kutatás jellege nyilvánvaló, számos eredmény esetén a vizsgált jelenségek megértése gyakorlati hasznosításhoz vezethet. Ebből a szempontból kiemelném az elektron-víz-molekula pszeudopotenciál megalkotását, mely reményeink szerint széles körben elterjedhet, különös tekintettel a biokémiai rendszerek szimulációjára, ahol a biomolekulák és az őket körülvevő vizes oldatok kölcsönhatásának leírása kulcskérdés. Innen kiindulva már a racionális gyógyszertervezésben való felhasználás sem elképzelhetetlen.

A másik metodikai újítás a Fermi-aranyszabály időkorrelációs függvények formájában történő felírása egy általános összefüggést ad meg különböző

kvantumállapotok (nemcsak elektronállapotok) közötti átmenetek sebességének számítására. Az egyenlet alkalmazhatóságának széles köre potenciálisan magában rejthet későbbi gyakorlati célú hasznosítást.

A vízklaszterekre elvégzett szimulációkkal összefüggésben már könnyebb gyakorlati implikációkat elképzelni. Mint említettük, az extra elektron még nagy méretű (nanoméretű) vízklaszter anionok esetén is lokalizálódhat felületi állapotban és belső állapotban is. A két eltérő állapot elvileg eltérő reaktivitást eredményezhet, s így kémiai reakciók sebességének változtatásában játszhat szerepet. A felületi és belső állapotok közötti átmenet az elektrontranszfer folyamatok modelljéül szolgálhat későbbi vizsgálatokban, melyet például a mesterséges fotoszintézist modellező kísérletekben lehet hasznosítani. A probléma további általánosítására is utaltunk a víz-levegő határfelületen lokalizálódó elektron problematikájával. Amennyiben hipotézisünk beigazolódik, akkor különböző hordozókra leválasztott vékony folyadékfilmek vastagsága, valamint a hőmérséklet változtatásával az extra elektron állapota manipulálhatóvá válik.

IV. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Turi, L.**; Mosyak, A.; Rossky, P. J.
Equilibrium Structure, Dynamics and Spectroscopy of a Solvated Electron in Methanol
J. Chem. Phys., **1997**, *107*, 1970-1980.
2. Mosyak, A.; Rossky, P. J.; **Turi, L.**
Dynamic Effects of Electron Solvation in Methanol
Chem. Phys. Lett.; **1998**, *282*, 239-244.
3. Mináry, P.; **Turi, L.**; Rossky, P. J.
Non-adiabatic Molecular Dynamics Simulations of the Photoexcitation Experiments of the Solvated Electron in Methanol
J. Chem. Phys.; **1999**, *110*, 10953-10962.
4. **Turi, L.**; Mináry, P.; Rossky, P. J.
Non-linear response and hydrogen bond dynamics for electron solvation in methanol
Chem. Phys. Lett. **2000**, *316*, 465-470.
5. **Turi, L.**; Gaigeot, M.-P.; Levy, N.; Borgis, D.
Analytical Investigations of an Electron-Water Molecule Pseudopotential. I. Exact Calculations on a Model System
J. Chem. Phys., **2001**, *114*, 7805-7815.
6. **Turi, L.**; Borgis, D.
Analytical Investigations of an Electron-Water Molecule Pseudopotential. II. Development of a New Pair Potential and Molecular Dynamics Simulations
J. Chem. Phys., **2002**, *117*, 6186-6195.
7. **Turi, L.**; Rossky, P. J.
Critical evaluation of approximate quantum decoherence rates for an electronic transition in methanol solution
J. Chem. Phys., **2004**, *120*, 3688-3698.
8. **Turi L.**; Sheu, W.-S., Rossky, P. J.
Characterization of Excess Electrons in Water Cluster Anions by Quantum Simulations
Science, **2005**, *309*, 914-917.
9. **Turi L.**; Sheu, W.-S., Rossky, P. J.
Response to Comment on "Characterization of Excess Electrons in Water Cluster Anions by Quantum Simulations"
Science, **2005**, *310*, 1769
(<http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/sci;310/5755/1769c>).

10. Borgis, D.; Rossky, P. J.; **Turi, L.**
Quantized Time Correlation Function Approach to Non-Adiabatic Decay Rates in Condensed Phases: Application to Solvated Electrons in Water and Methanol
publikációra elküldve

11. **Turi, L.**, Madarász, Á.; Rossky, P. J.
Excess Electronic Localization Sites in Neutral Water Clusters
publikációra elküldve

V. Az értekezés témájához kapcsolódó további közlemények

12. Mináry, P.; Jedlovsky, P.; Mezei, M.; **Turi, L.**
A Comprehensive Liquid Simulation Study of Neat Formic Acid
J. Phys. Chem. B, **2000**, *104*, 8287-8294.

13. **Turi, L.**
A Quantum Chemical Study of Negatively Charged Methanol Clusters
J. Chem. Phys., **1999**, *110*, 10364-10369.

14. **Turi, L.**; Holpár, P.; Keszei, E.
Solvation Dynamics of Laser Induced Electrons in Methanol
J. Phys. Chem. A, **1997**, *101*, 5469-5476.

15. Jedlovsky, P.; **Turi, L.**
The Role of C-H...O Hydrogen Bonds in the Liquid Phase: A Monte-Carlo Simulation Study of Liquid Formic Acid Employing a Newly Developed Pair Potential
J. Phys. Chem. B, **1997**, *101*, 5429-5436.

16. Jedlovsky, P.; **Turi, L.**
A New Five-Site Pair Potential for Formic Acid in Liquid Simulations
J. Phys. Chem. A, **1997**, *101*, 2662-2665.

VI. Az értekezés témájához kapcsolódó, nemzetközi konferenciákon bemutatott előadások és poszterek

1. Megyes, T.; Holpár, P.; **Turi, L.**; Keszei, E.
Laser-Induced Electron Solvation in Polar Liquids
19th Miller Conference on Radiation Chemistry, Cervia, Italy, 1995.
(poszter)
2. **Turi, L.**; Mosyak, A.; Rossky, P. J.
Equilibrium Structure, Dynamics, and Spectroscopy of a Solvated Electron in Methanol
European Molecular Liquid Group Annual Meeting, Balatonfüred, Magyarország, 1996.
(előadás)
3. **Turi, L.**; Mosyak, A.; Rossky, P. J.
Computer Simulation of the Dynamics of the Solvated Electron in Methanol
20th Miller Conference on Radiation Chemistry, Bowness-on-Windermere, Great-Britain, 1997.
(poszter)
4. **Turi, L.**; Mosyak, A.; Rossky, P. J.
Nonreactive Dynamics in Solutions: Computer Simulation of the Dynamics of the Solvated Electron in Methanol
2nd European Conference on Computational Chemistry, Lisszabon, Portugália, 1997.
(előadás)
5. **Turi, L.**; Mináry, P.; Rossky, P. J.
Non-adiabatic Molecular Dynamics Simulations of the Photoexcitation Experiments of the Solvated Electron in Methanol
21st Miller Conference on Radiation Chemistry, Doorwerth, Hollandia, 1999.
(előadás)
6. **Turi, L.**; Mináry, P.; Rossky, P. J.
Quantum Molecular Dynamics Simulations of Ultrafast Processes: The Electron Solvation in Methanol
European Research Conference on Molecular Liquids, San Feliu de Guixols, Spanyolország, 1999.
(poszter)
7. **Turi, L.**
An Old Problem, New Challenges: the Solvated Electron
3rd European Conference on Computational Chemistry, Budapest, Magyarország, 2000.
(előadás)

8. **Turi, L.**
Models for an Excess Electron in Methanol: from Negatively Charged Small Clusters to the Solvated Electron
Xth International Congress of Quantum Chemistry, Menton, Franciaország, 2000.
(poszter)
9. **Turi, L.**; Gaigeot, M.-P.; Levy, N.; Borgis, D.
Analytical Investigations of an Electron-Water Molecule Pseudopotential. Exact Calculations on a Model System, Development of a New Pseudopotential and Quantum Molecular Dynamics Simulations
3rd Research Workshop and Graduate School on Physics and Chemistry of Quantum Systems, Debrecen, Magyarország, 2001.
(előadás)
10. **Turi, L.**; Gaigeot, M.-P.; Levy, N.; Borgis, D.
Development and application of a new electron-water pseudopotential in quantum molecular dynamics simulations of a hydrated electron
Gordon Research Conferences, Chemistry and Physics of Liquids, Plymouth, New Hampshire, USA, 2001.
(poszter)
11. **Turi, L.**; Sheu, W.-S.; Rossky, P. J.
Vízklaszter anionok kvantum molekuladinamikai szimulációja
IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, 2003. november 14-16, Kolozsvár, 2003.
(előadás)
12. **Turi, L.**; Borgis, D.
Application of a new water-electron pseudopotential: the hydrated electron
225th National Meeting of the American Chemical Society, 2003. március 23-27, New Orleans, USA, 2003.
(poszter)
13. **Turi, L.**; Sheu, W.-S.; Rossky, P. J.
Quantum Molecular Dynamics Simulations of Water Cluster Anions
Theory and Application of Computational Chemistry, 2004. február 15-20, Gyeongju, Korea, 2004.
(előadás)

VII. Az értekezés témájához kapcsolódó, hazai és külföldi intézetekben elhangzott előadások

1. **Turi, L.;** Keszei, E.

Az elektronszolvatáció mechanizmusa poláros folyadékokban
MTA Sugárkémiai Munkabizottsága előadói ülése, Magyar Tudományos Akadémia,
Budapest, 1995.

2. **Turi, L.**

Solvated Electrons: History, Experiment and Theory
Tanszéki szeminárium, Hunter College, Department of Chemistry, New York City,
1995.

3. **Turi, L.**

Kvantumdinamikai szimulációk felhasználása metanolban szolvált elektron
vizsgálatára.
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, Gyöngyöstarján, 1996.

4. **Turi, L.**

Ab initio DFT calculations on negatively charged methanol clusters and quantum MD
simulations of an excess electron in methanol
Tanszéki szeminárium, Université P. et M. Curie, Párizs, 1998.

5. **Turi, L.**

Az elektronszolvatáció kvantum molekuladinamikai szimulációja
Statisztikus Fizikai Nap, Budapest, 1999

6. **Turi, L.**

Egy nem túl egyszerű rendszer kvantum dinamikai szimulációja: a szolvált elektron
Tanszéki szeminárium, József Attila Tudományegyetem Fizikai Kémia Tanszék,
Szeged, 1999.

7. **Turi, L.**

Vízklaszter anionok kvantum molekuladinamikai szimulációja
MTA, Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése, Balatonalmádi, 2004.
április 29.

8. **Turi, L.**

Vízklaszter anionok kvantum molekuladinamikai szimulációja
Tanszéki szeminárium, ELTE, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, 2004. május
7.

9. **Turi, L.**

Vízklaszter anionok molekuladinamikai szimulációja
Intézeti szeminárium, MTA, Enzimológiai Intézet, 2006. február 2.