

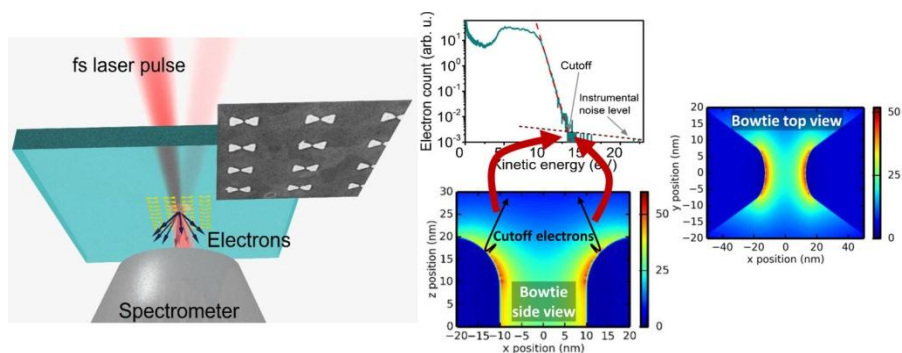
## Záró beszámoló a 109257 sz. projekthez

### Funkcionális molekulák és nanorendszerek időfeloldott vizsgálata

#### 1. Nanorendszerek vizsgálata femtoszekundumos lézerpulzusokkal

A projekt kezdetén, a kutatási tervvel összhangban továbbfejlesztettük a femtoszekundumos lézermalatóriumot. A kapillárisos impulzuskompresszor helyett egy sokkal előnyösebb lehetőség adódott 5 fs-os impulzusok létrehozására, hiszen más pályázati forrás segítségével beüzemeltünk egy olyan Ti:zafír lézerezscillátort, amely közvetlenül 5 fs-os impulzusokat biztosít. Szintén a kutatási tervnek megfelelően, Vankó György kutatócsoportjával együttműködésben felépítettük a pumpaszonda elrendezést a meglévő 1 kHz-es lézerezősítőre alapozva. Az ezzel a berendezéssel elért eredményeket a 2. fejezet tartalmazza. A femtoszekundumos lézermalatórium továbbfejlesztéséhez fontos volt továbbá fény-dielektrikum kölcsönhatások vizsgálata is különböző dielektrikumtükrök roncsolási tesztelésével, ez a munka olyan új publikációs lehetőségeket teremtett, amikkel a projekt elején nem számoltunk [1-3], a projekt során viszont fontos felfedezések születtek ebben a témakörben.

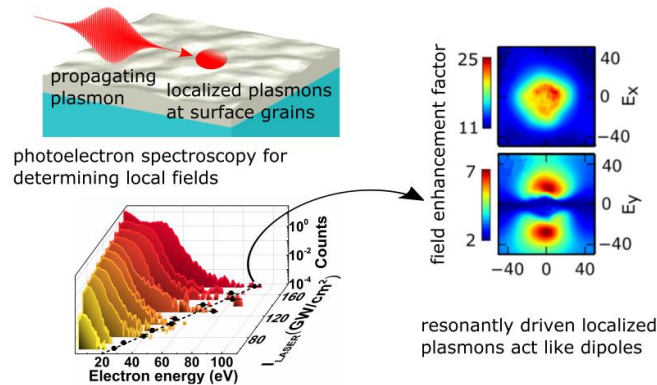
A közép-infravörös fényforráshoz történő hozzáféréshez egy új együttműködést alakítottunk ki a barcelonai Fotonikai Intézettel (ICFO, Prof. Biegert), ennek az eredményét már a projekt 2. évében publikáltuk [4] azáltal, hogy közép-infravörös femtoszekundumos fényforrás és nanoplazmonikus térerősítés segítségével minden korábbinál alacsonyabb lézerezőintenzitás ( $\sim 1 \text{ GW/cm}^2$ ) mellett tudtunk ún. erős-tér fotoemissziót demonstrálni. A kísérleti koncepció és az elért eredmény a nagy intenzitások mellett lejátszódó fény-anyag kölcsönhatási folyamatok megvalósításánál új paradigmát jelent.



**1. ábra** Nanooptikai térnövekmény mérésére szolgáló kísérleti elrendezés és a legnagyobb energiájú elektronok meghatározásán alapuló mérés elvének illusztrálása

A fotoelektron-spektroszkópiai módszerünk továbbfejlesztése is a kutatási tervnek megfelelően valósult meg, hiszen a 3. projektévben új diagnosztikai módszert demonstráltunk és validáltunk nanooptikai közterekben megjelenő térnövekmény mérésére [5] femtoszekundumos lézerpulzusok által kiváltott fotoelektronok segítségével (1. ábra). Az új mérési módszert a nanotudomány legrangosabb folyóiratában (Nano Lett.) publikáltuk [5]. Vizsgáltuk továbbá a különböző érdességű fémfelületekről kilépő és azok közelében optikai úton gyorsított plazmonikus fotoelektronokat [6], valamint új sokparaméteres optimalizációs eljárásokat teszteltünk optikai terek formálására [7]. Nemzetközi együttműködés keretében plazmonikus hullámvezetők fázisviszonyainak vizsgálatára fehérfényű interferometriai módszert is demonstráltunk [8]. A módszertani fejlesztésünk

alkalmazásával pedig a lokalizált plazmonok és a plazmon haladóhullámok csatolásának törvényszerűségeit ismertük fel (2. ábra), ezt szintén nagyon nivós folyóiratban (Nanoscale) publikáltuk [9]. A vizsgált csatolási jelenség nagy szerepet fog játszani nanooptikai elvre épülő, ultragyors kapcsolást lehetővé tevő tranzisztorok fejlesztésénél is, ahol femtoszekundumos impulzusokat kell nanocsomópontokba fókuszálni felületi, plazmonikus architektúrák segítségével.



**2. ábra** Plazmon haladóhullámok és lokalizált plazmonok csatolása (felül) és az ebből származó térnövekmény vizsgálata fotoelektronokkal (alul). Jobb oldalt a felületi szemcséken lokalizálódó tér dipóljellege látható.

Az eredetileg tervezett kutatási tervből egyedül a két színrel történő gerjesztéssel kapcsolatos kísérleteink nem valósultak meg, azok kevésbé perspektivikus volta miatt, ehelyett viszont számos további olyan kísérleti és elméleti kérdést oldottunk meg, amelyek a femtoszekundumos plazmonika tudományterületén fontosnak bizonyultak. Az alábbiakban ezeket a további eredményeket mutatom be.

Numerikus módszerekkel vizsgáltuk és javaslatot tettünk továbbá plazmonikus nanorészecskéken létrehozható, minden korábbinál rövidebb időtartamú (ún. kevés ciklusú) plazmonoscillációk létrehozására valamint a fotoelektronok nanoplazmonikus térben történő irányítására [10]. Szintén úttörő eredmény az Oldenburgi Egyetemen együttműködésben megvalósított nanoemitter karakterizálása, amellyel fókuszált fényháló energiájának nagy részét egy nanotű hegyére tudtuk koncentrálni. Az ott létrejövő elektronemisszió olyan ultrarövid elektroncsomagot eredményez, amely ultragyors elektrondiffrakciós vagy elektronmikroszkópiai módszereknél lesz alkalmazható. A nanoemitter képzésére történő alkalmasságát szintén demonstráltuk [11]. Szisztematikusan megvizsgáltuk, hogy a nanooptikai közelterek mérésére szolgáló skálatörvények milyen körülmények között érvényesek intenzív, erősen lokalizált lézerterek esetén [12]. Elvégeztük H-atom fotoionizációjának numerikus vizsgálatát is, különös tekintettel az újabban kísérletileg is mérhető impulzuseloszlásokra, amelyeket a lézerimpulzusok vivő-burkoló fázisa is befolyásol [13,14]. Új kísérleti módszert demonstráltunk SiC nanokristályok femtoszekundumos lézerimpulzusok segítségével történő előállítására [15].

## 2. Funkcionális molekulák időbontott vizsgálata

A pályázatban vállaltuk egy femtoszekundumos időfeloldású tranziens optikai abszorpciós spektroszkópiai (TOAS) mérőhely kialakítását az MTA Wigner FK Helios lézertudományi laboratóriumában, amelynek feladata az ultragyors röntgenspektroszkópiai szondákat használó dinamikai vizsgálataink

kiegészítése. Ezt a vállalásunkat is maradéktalanul teljesítettük, még ha az építkezés az előre tervezettnél több időt is vett igénybe. Hasonló hazai berendezés tudomásunk szerint nem létezik, így a projekt kezdetén tapasztalatszerzés és konzultáció céljából számos nemzetközi vezető laboratóriumot látogattunk meg (Lundban Prof. Villy Sundström, Kielben Prof. Friedrich Temps, and Lausanneban Prof. Majed Chergui, a stanfordbéli PULSE-ban Kelly Gaffney laboratóriumait). A látogatások mellett Lundban és Kielben a berendezésünket építő doktoranda egy-egy hetes gyakorlati kurzuson is részt vett. A szerzett tapasztalatok alapján véglegesítettük a berendezés terveit, és megkezdtük az építést. 2016 végére sikerült befejeznünk a TOAS-mérőhely megépítését, beleértve a vezérlő- és adatgyűjtőrendszer kialakítását, tesztelését és beüzemelését; emellett beszereztünk és teszteltünk egy másfajta szonda, az időfeloldásos fluoreszcenciamérés megvalósításához szükséges eszközöket is. Az ezek közben felmerült számos problémát sikerült megoldanunk, megtanultunk együtt élni az erősített lézernyaláb és az oszcillátor instabilitásaival is, és 2017 októberében a Dolní Břežany-ban található ELI-Beamlines intézet egy sokkal stabilabb kialakítású, Coherent Astrella-típusú lézeren alapuló TOAS-berendezésén azonos mintákat mérve megállapítottuk, hogy itthoni berendezésünkön jobb jel/zaj viszonyt tudunk elérni. Az erősítő teljesítményének esése miatt sajnos a hullámhossz hangolására vásárolt optikai paraméteres erősítőt (TOPAS-t) nem tudjuk használni, ezért először a lézer alapfrekvenciáját kétszerezve állítottunk elő 400 nm-es nyalábot a gerjesztéshez, majd újabban megépítettünk egy NOPA-t zöld fény előállítására. A nehézségek ellenére igen sikeresen alkalmaztuk berendezésünket néhány átmenetifémkomplex-család vizsgálatára, ezekből 1 publikáció elbírálás alatt áll [16], három további pedig előkészületben. A működés első évében szinte csak a hosszabb élettartamokra tudtunk koncentrálni, a projekt végére azonban már teljes értékű TOAS-méréseket tudunk végezni. Az építkezés ideje alatt a vizsgált vegyületeken elméleti (kvantumkémiai, ill. –dinamikai) számításokat, valamint egyéb szondával végzett időfeloldásos vizsgálatokat is végeztünk, valamint Lundban részt vettünk két TOAS-kísérleten.

Vizsgálható rendszerként átmenetifém-komplexeit, elsősorban a vas polipiridil-komplexeit céloztuk meg, ezek között is a  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$  komplex (terpy = 2,2':6',2"-terpiridin), ill. annak származékai és analógjai gerjesztett állapotainak elméleti és kísérleti jellemzését tűztük ki fő feladatunknak. Az ilyen, ún. kisspinű vaskomplexekben a vas spinállapota a szingulett alapállapotból viszonylag hosszú élettartamú ( $\sim$ ns) kvintett állapotba gerjeszthető fénnel, ennek a mechanizmusát intenzíven kutatják, azonban számos részlet még nem ismert, ill. vitatott.

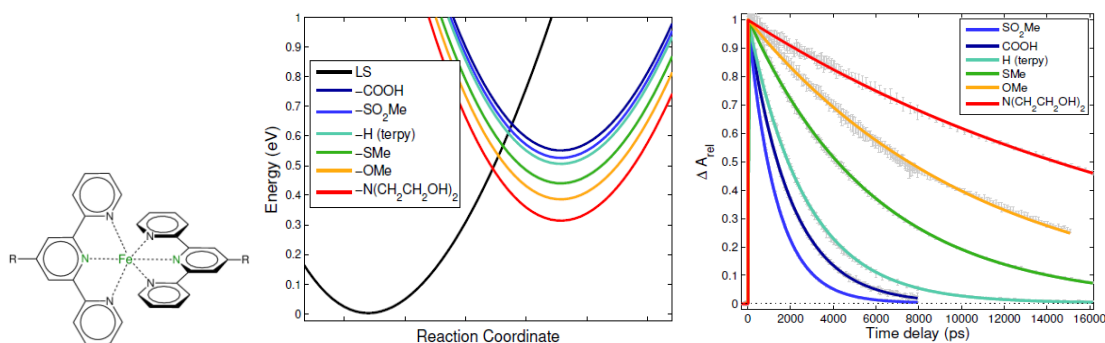
A  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$  komplexet először a Lundi Egyetemen, Tobias Harlang közreműködésével vizsgáltuk vizes oldatában tranziens optikai spektroszkópiával; emellett megvizsgáltunk egy, a dinamika változtatására a ligandum középső gyűrűjén egy-egy poliéteres láncsal ellátott származékából képzett komplexet is. (A lánc beépül a víz hidrogénhid-rendszerébe, így a középső gyűrűket erősen az oldószerhez "horgonyozza".) A még elemzés alatt álló vizsgálat legérdekesebb eredménye a gerjesztést utáni első néhány pikoszekundumban viszonylag széles hullámhossz-tartományban megfigyelt intenzitás-oszcilláció, amelynek háttérében a mag-hullámcsomag kvintett állapotban történő koherens dinamikája és annak relaxációja áll. Hasonló jelenséget találtunk egy másik spinállapot-változást mutató vegyületnél, a  $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$  rendszerben, amely a dublett alapállapotából a kvartett nagyspinű állapotába gerjeszthető fénnel. A jelenség jobb megértéséhez itt ultragyors röntgenes szondát is alkalmaztunk a szerkezeti változások közvetlen követésére. Ez a rendszer szinkrotronnál nem vizsgálható, ugyanis a kvartett állapot élettartama 9 ps, ami lényegesen rövidebb a szinkrotronok 50–100 ps-os impulzushosszájánál. A rendszert ezért pumpa-szonda kísérletben vizsgáltuk a Stanfordi Egyetemhez tartozó SLAC-béli LCLS (Linac Coherent Light Source) keményröntgen-szabadelektronlézer (XFEL) XPP berendezésén. A röntgenszórás által feltárt

szerkezeti dinamikában megjelenő oszcillációk elemzése egy érdekes szekvenciális koherens relaxációt tárt fel. Az oszcillációk frekvenciáját Fourier-transzformációval és illesztéssel is meghatároztuk, és kvantumkémiai számítással azonosítottuk a hozzájuk tartozó rezgési módusokat. Ez alapján a relaxációban először a (szimmetrikus) lélegző módus dominál, amit a gerjesztést követő kb. 1 ps-nál felvált egy aszimmetrikus kombinált Co–N nyújtási módus [17].

A  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$  modellkomplex vizsgálata arra is jó alkalmat adott, hogy teszteljük vele a röntgenszondák teljesítőképességét. Röntgenspektroszkópai és -szórási technikákat szondaként alkalmazva határoztuk meg a komplex tranzien kvintett állapotának szerkezeti és elektronszerkezeti tulajdonságait a gerjesztés után 100 ps-mal. Az alkalmazott módszerek átfogták a betöltött elektronállapotokat tesztelő röntgenemissziós (XES), a betöltetlen állapotokat feltérképező röntgenabszorpciós (XANES), ill. a mindkettőre érzékeny rezonáns rugalmatlan röntgenszórás (RIXS) spektroszkópai módszereit, valamint az abszorbeáló atom körüli atomi szerkezetre érzékeny kiterjesztett röntgenabszorpciót (EXAFS), ill. a molekul szerkezetet és az oldószerburkot jellemezni tudó diffúz röntgenszórás. Emellett kvantumkémiai (DFT és TD-DFT) számításokkal is sikerült jobban megértenünk a kvintett, ill. a fényrel gerjesztett relaxációban szerepet játszó további állapotokat; ezeket az eredményeket együtt publikáltuk [18]. Végezetül e molekulán valósítottuk meg először az időfeloldásos vegyértékemissziós-spektroszkópiát (vtc-XES), amelynek végállapota a fotoelektron-spektroszkópai végállapottal egyezik, ezért a legértékesebb spektroszkópai információkat szolgáltatja a röntgenes technikák között [19].

Önálló elméleti munkáinkból kiemelkednek az átmenetifém-komplexek dinamikájának a statikus kvantumkémiai képet meghaladó leírására végzett erőfeszítéseink [20]. Ezeknek egyik mérföldköveként kvantumdinamikai számításokkal föltártuk egy anomáisan viselkedő Fe(II)-tartalmú molekula szerkezeti dinamikáját, amelynek szingulett alapállapotát fényrel gerjesztve a rendszer nem jut el a kvintett állapotba az analóg Fe(II)-komplexeknél megszokott módon, hanem a gerjesztett elektron a ligandumokon lokalizálódik viszonylag hosszú ideig, ezért e komplex hatékony kromofórként használható fényhasznosító rendszerekben. A szimulációkból származtatott populációk és élettartamok jól egyeznek a kísérletileg meghatározott értékekkel [20].

A Wigner FK laboratóriumában létrehozott TOAS-berendezésen is a  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$  modellkomplex származékait vizsgáltuk először. Elméleti úton tanulmányoztuk a ligandum középső gyűrűjének 4' pozíciójában különböző elektronküldő és elektronszívó hatású csoportokkal való helyettesítésének hatását a kvintett állapot energiájára, és élettartamára. A számítások azt mutatták, hogy ilyen módon nagymértékben változtatható a kvintett-szingulett relaxáció potenciálgátja, azaz a kvintett állapot élettartama. A megfelelő komplexeket elkészítettük, és a TOAS-vizsgálatok igazolták, hogy az élettartamokat egy 20-as faktoron belül tudjuk ily módon változtatni (3. ábra), ami előrevetíti hatékony funkcionális molekulák számítógépes szimulációval történő tervezésének lehetőségét [16]. Számos hasonló komplex elektrongerjesztést követő ultragyors dinamikáját tanulmányoztuk továbbá különböző oldószerekben, szoros együttműködésben az elmélettel, ezek kiértékelése még folyik. A kémiai szubsztitúció mellett az oldószerfüggéssel is hatékonyan lehet módosítani a potenciálisenergia-felületet, amint azt körüljártuk a  $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipiridin})(\text{CN})_4]^{2-}$  komplexen [21].



**3. ábra.** (balra) A  $[\text{Fe}(4'\text{-R-terpy})_2]^{2+}$  komplexek szerkezete. (középen) A 4'-helyzetben különböző csoportokkal helyettesített ligandumok szingulett (LS) alapállapotának, és kvintett gerjesztett állapotának potenciálisenergia-görbéi. (jobbra) Az adott komplexek kvintett állapotának bomlásgörbéi.

### Hivatkozások

- [1] B. J. Nagy, L. Gallais, L. Vámos, D. Oszetzky, P. Rácz and P. Dombi "Direct comparison of kilohertz- and megahertz-repetition-rate femtosecond damage threshold," *Opt. Lett.* **40**, 2525-2528 (2015).
- [2] V. Csajbók, L. Szikszai, B. Nagy, P. Dombi "Femtosecond damage resistance of femtosecond multilayer and hybrid mirrors", *Opt. Lett.* **41**, 3527-3530 (2016).
- [3] V. Csajbók, Z. Bedőházi, B. J. Nagy, P. Dombi, "Ultrafast multipulse damage threshold of femtosecond high reflectors," *Appl. Opt.* **57**, 340-343 (2018)
- [4] S. M. Teichmann, P. Rácz, M. F. Ciappina, J. A. Perez-Hernández, A. Thai, J. Fekete, A. Y. Elezzabi, L. Veisz, J. Biegert and P. Dombi, "Strong-field plasmonic photoemission in the mid-IR at  $<1 \text{ GW/cm}^2$  intensity," *Sci. Rep.* **5**, 7584 (2015).
- [5] P. Rácz, Z. Pápa, I. Márton, J. Budai, P. Wrobel, T. Stefaniuk, C. Prietl, J. R. Krenn and P. Dombi "Measurement of nanoplasmonic field enhancement with ultrafast photoemission," *Nano Lett.* **17**, 1181-1186 (2017).
- [6] I. Márton, V. Ayadi, P. Rácz, T. Stefaniuk, P. Wrobel, P. Földi, P. Dombi "Ultrafast Plasmonic Electron Emission from Ag Nanolayers with Different Roughness," *Plasmonics* **11**, 811-816 (2016).
- [7] B. Bódi, E. Balogh, V. Tosa, E. Goulielmakis, K. Varju, P. Dombi "Attosecond pulse generation with an optimization loop in a light-field-synthesizer," *Opt. Express* **24**, 21957-21962 (2016).
- [8] J.M. Yi, D. Hou, H. Kollmann, V. Smirnov, Z. Pápa, P. Dombi, M. Silies, C. Lienau, "Probing Coherent Surface Plasmon Polariton Propagation Using Ultrabroadband Spectral Interferometry," *ACS Photonics* **4**, 347-354 (2017).
- [9] J. Budai, Z. Pápa, I. Márton, P. Wrobel, T. Stefaniuk, Z. Márton, P. Rácz, P. Dombi, "Plasmon-plasmon coupling probed by ultrafast, strong-field photoemission with  $<7 \text{ Angström}$  sensitivity," *Nanoscale* **10**, 16261-16267 (2018).

- [10] P. Földi, I. Márton, N. Nemet, V. Ayadi, P. Dombi, "Few-cycle plasmon oscillations controlling photoemission from metal nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.* **106**, 013111 (2015).
- [11] J. Vogelsang, J. Robin, B. J. Nagy, P. Dombi, D. Rosenkranz, M. Schiek, P. Gross, C. Lienau "Ultrafast electron emission from a sharp metal nanotaper driven by adiabatic nanofocusing of surface plasmons," *Nano Lett.* **15**, 4685-4691 (2015).
- [12] P. Rácz, V. Ayadi, P. Dombi, "On the role of rescattering and mirror charge in ultrafast nanooptical field probing with electrons," *J. Opt.* **20**, 015501 (2018)
- [13] V. Ayadi, M. Benedict, P. Dombi, P. Földi "Atomic coherence effects in few-cycle pulse induced ionization," *Eur. Phys. J. D* **70**, 266 (2016).
- [14] V. Ayadi, P. Földi, P. Dombi, K. Tökési "Correlations between the final momenta of electrons and their initial phase-space distribution in the process of tunnel ionization," *J. Phys. B.* **50**, 085005 (2017).
- [15] S. Tóth, L. Himics, P. Németh, P. Rácz, P. Dombi, M. Koós, "Silicon carbide nanocrystals produced by femtosecond laser pulses," *Diamond and Rel. Mater.* **81**, 96-102 (2018).
- [16] D. Sárosiné Szemes, T. Keszthelyi, M. Papp, L. Varga, G. Vankó, "Controlling the Lifetime of a Potential Molecular Spin State Switch: Tuning the Energy Barrier by Ligand Substitution in Photoexcited  $[Fe(terpy)_2]^{2+}$ -based molecules", in review, manuscript on overleaf.com: <https://www.overleaf.com/read/kfhdfvxfbqmt>
- [17] E. Biasin, van Driel TB, Kjær KS, Dohn AO, Christensen M, Harlang T, Chabera P, Liu Y, Uhlig J, Pápai M, Németh Z, Hartsock R, Liang W, Zhang JX, Alonso-Mori R, Chollet M, Glowacki JM, Nelson S, Sokaras D, Assefa TA, Britz A, Galler A, Gawelda W, Bressler Ch, Gaffney KJ, Lemke HT, Møller KB, Nielsen MM, Sundström V, Vankó G, Wärnmark K, Canton SE, Haldrup K, "Femtosecond X-Ray Scattering Study of Ultrafast Photoinduced Structural Dynamics in Solvated  $Co(terpy)_2^{2+}$ " *Phys. Rev. Lett.* **117**, 013002 (2016).
- [18] G. Vankó, Bordage A, Pápai M, Haldrup K, Glatzel P, March A M, Doumy G, Britz A, Galler A, Assefa T A, Cabaret D, Juhin A, van Driel T B, Kjær K S, Dohn A O, Moller K B, Lemke H T, Gallo E, Rovezzi M, Németh Z, Rozsályi E, Rozgonyi T, Uhlig J, Sundstrom V, Nielsen M M, Young L, Southworth S H, Bressler C, Gawelda W, "Detailed Characterization of a Nanosecond-lived Excited State: X-Ray and Theoretical Investigation of the Quintet State in Photoexcited  $[Fe(terpy)_2]^{2+}$ " *J. Phys. Chem. C* **119**, 5888-5902 (2015).
- [19] A-M. March, Tadesse A. Assefa, Christina Boemer, Christian Bressler, Alexander Britz, Michael Diez, Gilles Doumy, Andreas Galler, Manuel Harder, Dmitry Khakhulin, Zoltán Németh, Mátyás Pápai, Sebastian Schulz, Stephen H. Southworth, Hasan Yavaş, Linda Young, Wojciech Gawelda, and György Vankó, "Probing Transient Valence Orbital Changes with Picosecond Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C* **121** 2620–2626 (2017).
- [20] M. Pápai, Vankó G, Rozgonyi T, Penfold TJ, "High-Efficiency Iron Photosensitizer Explained with Quantum Wavepacket Dynamics," *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2009-2014 (2016).

[21] K. S. Kjær; Kunnus, K.; Harlang, T. C. B.; Van Driel, T. B.; Ledbetter, K.; Hartsock, R. W.; Reinhard, M. E.; Koroidov, S.; Li, L.; Laursen, M. G.; Biasin, E.; Hansen, F. B.; Vester, P.; Christensen, M.; Haldrup, K.; Nielsen, M. M.; Chabera, P.; Liu, Y.; Tatsuno, H.; Timm, C.; Uhlig, J.; Sundström, V.; Németh, Z.; Szemes, D. S.; Bajnóczi, É.; Vankó, G.; Alonso-Mori, R.; Glownia, J. M.; Nelson, S.; Sikorski, M.; Sokaras, D.; Lemke, H. T.; Canton, S. E.; Wärnmark, K.; Persson, P.; Cordones, A. A., Gaffney, K. J., "Solvent control of charge transfer excited state relaxation pathways in  $[Fe(2,2'\text{-bipyridine})(CN)_4]^{2-}$ ," Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 4238-4249 (2018).