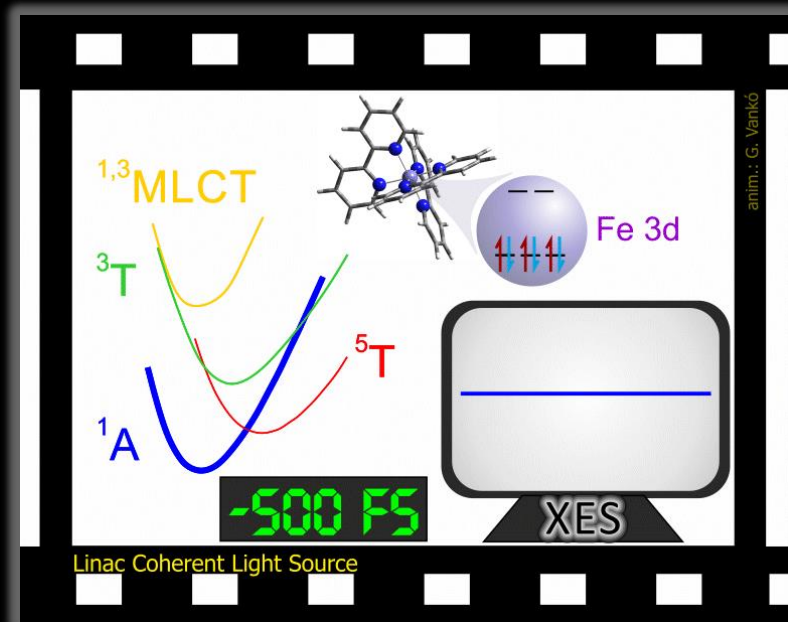




MTA Wigner FK „Lendület” Femtoszekundumos Spektroszkópai Kutatócsoport
Vankó György

Komplex molekulák gyorsfényképezése

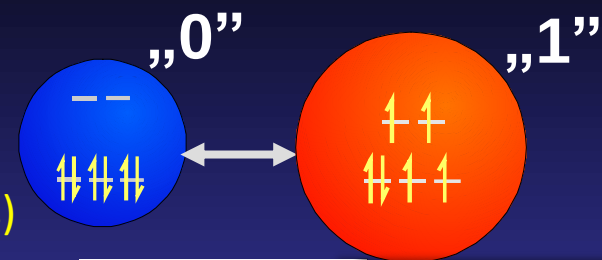
*Fénnyel gerjesztett
átmenetifém-komplexek vizsgálata
keményröntgen-sugárzással*



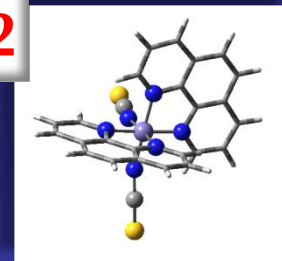
Funkcionális molekulák

- Spinállapot kapcsolása

- nagy potenciál az IT-ben
- kis molekulák (<1 nm), gyors változás (<1ps)
- cél: a mechanizmus felderítése, hatékonyabb molekulák tervezése

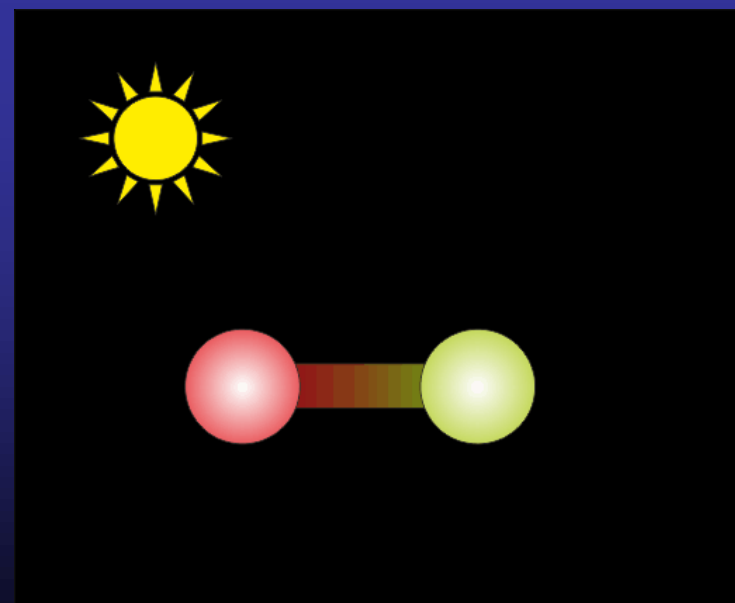
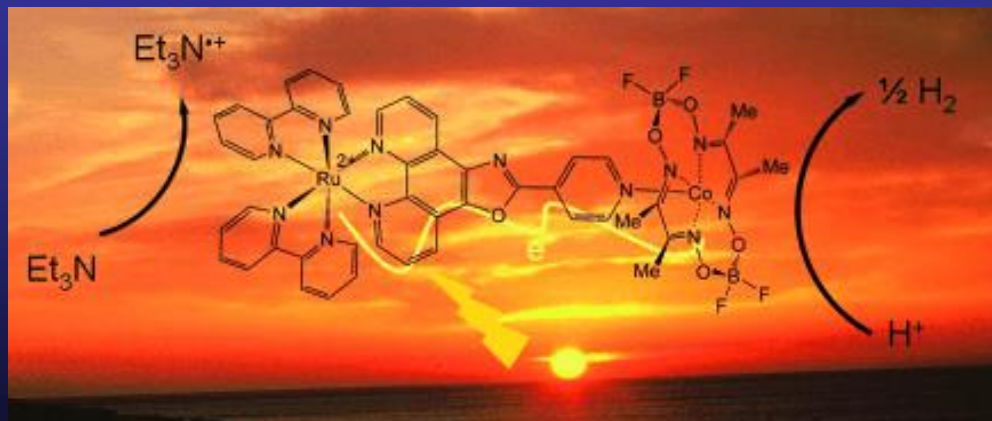


$$S = 0 \Leftrightarrow 2$$



- Fényhasznosító rendszerek

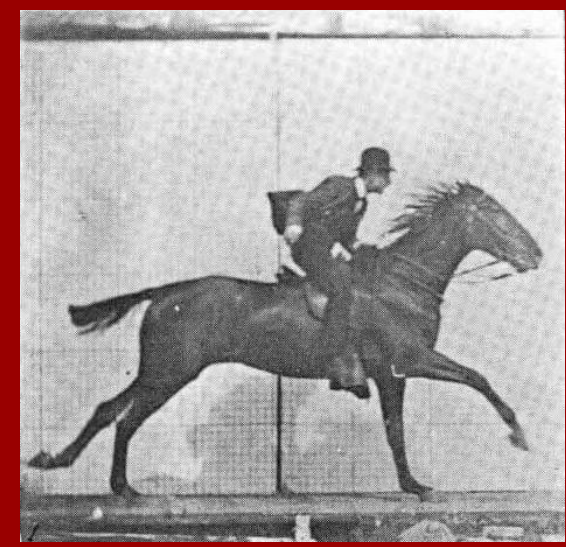
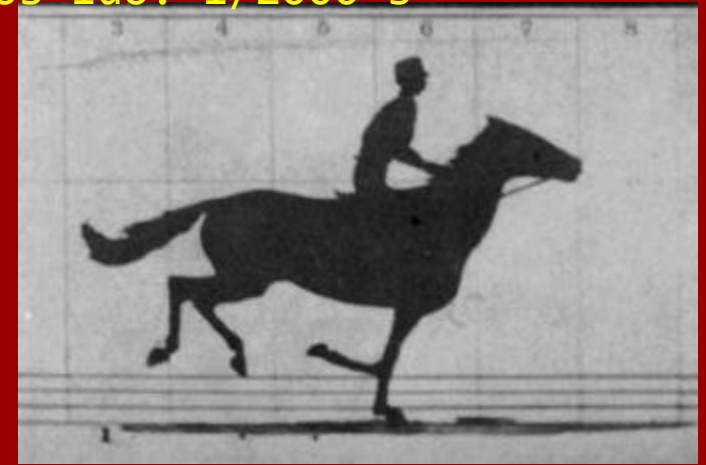
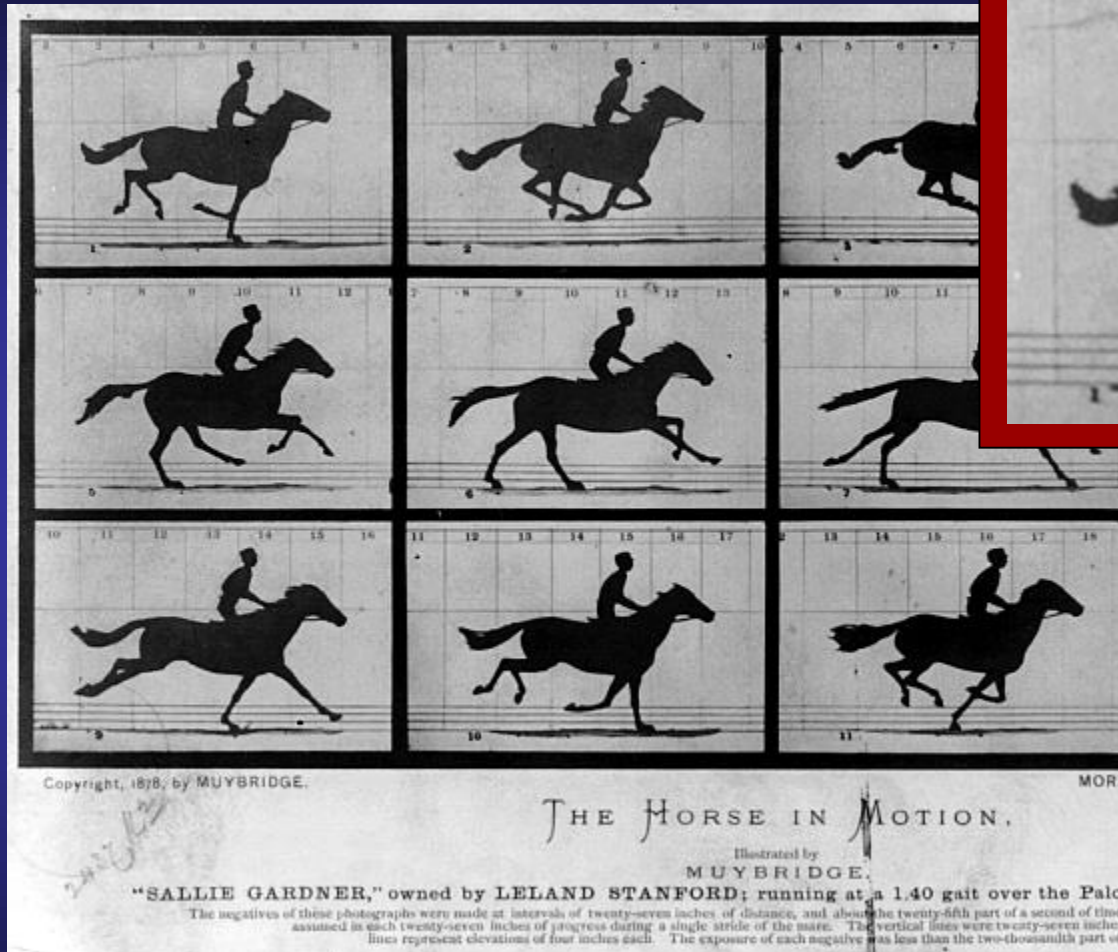
- hogyan működnek?
- olcsóbb megoldások keresése



A mozgás megörökítése

27" (=69 cm), 1/25 s

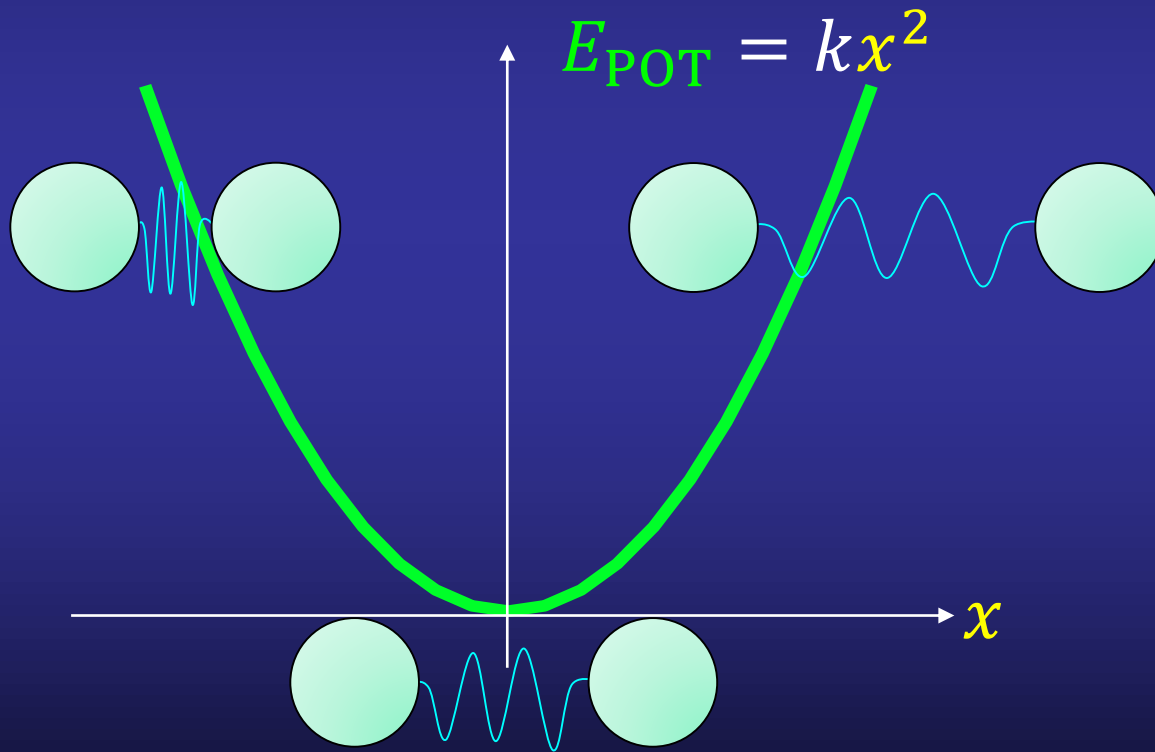
Expozíciós idő: 1/2000 s



E. Muybridge, 1878

Molekulák állapotai - potenciálgödrök

Harmonikus oszcillátor



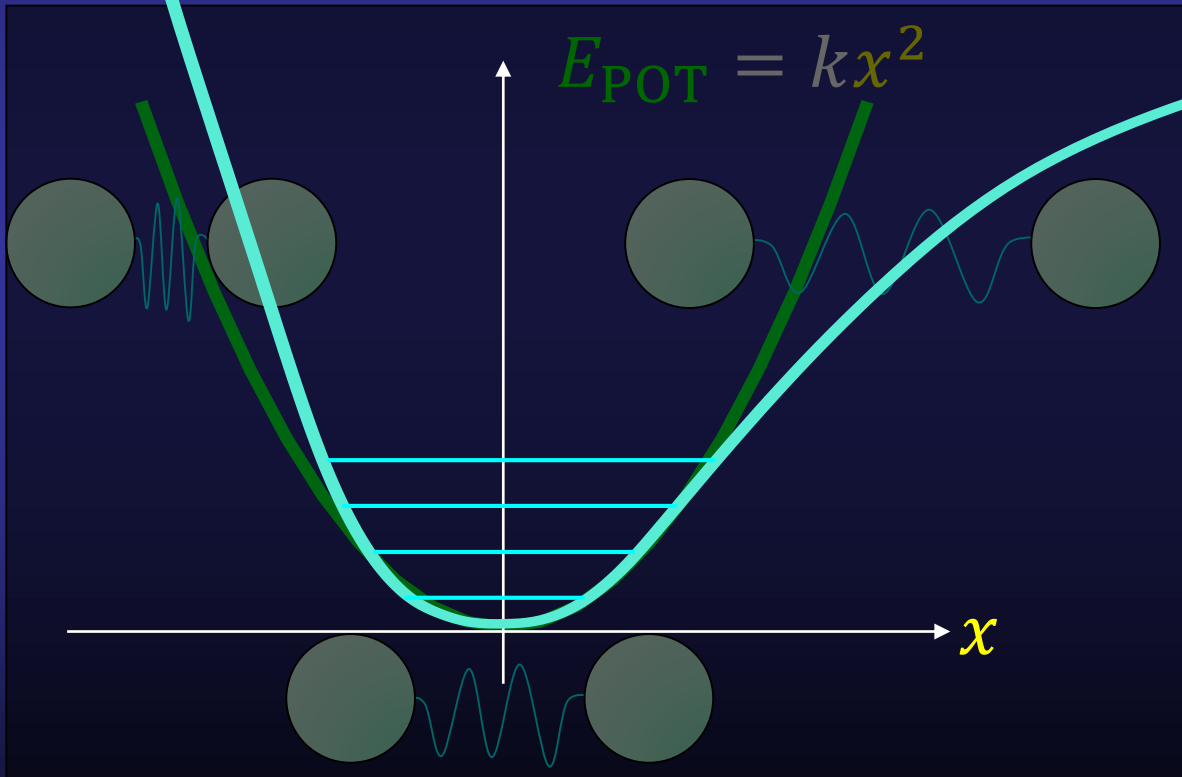
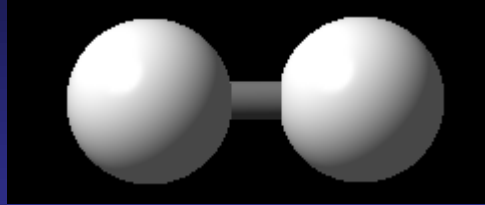
Rezgési frekvencia:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Molekulák állapotai - potenciálgödrök

Harmonikus oszcillátor

Kétatomos
molekulák



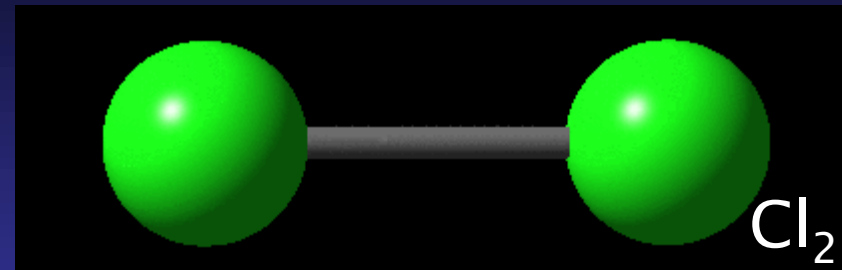
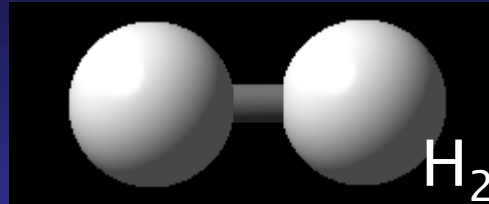
Rezgési frekvencia:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Molekulák állapotai - rezgések

Harmonikus oszcillátor

Kétatomos
molekulák

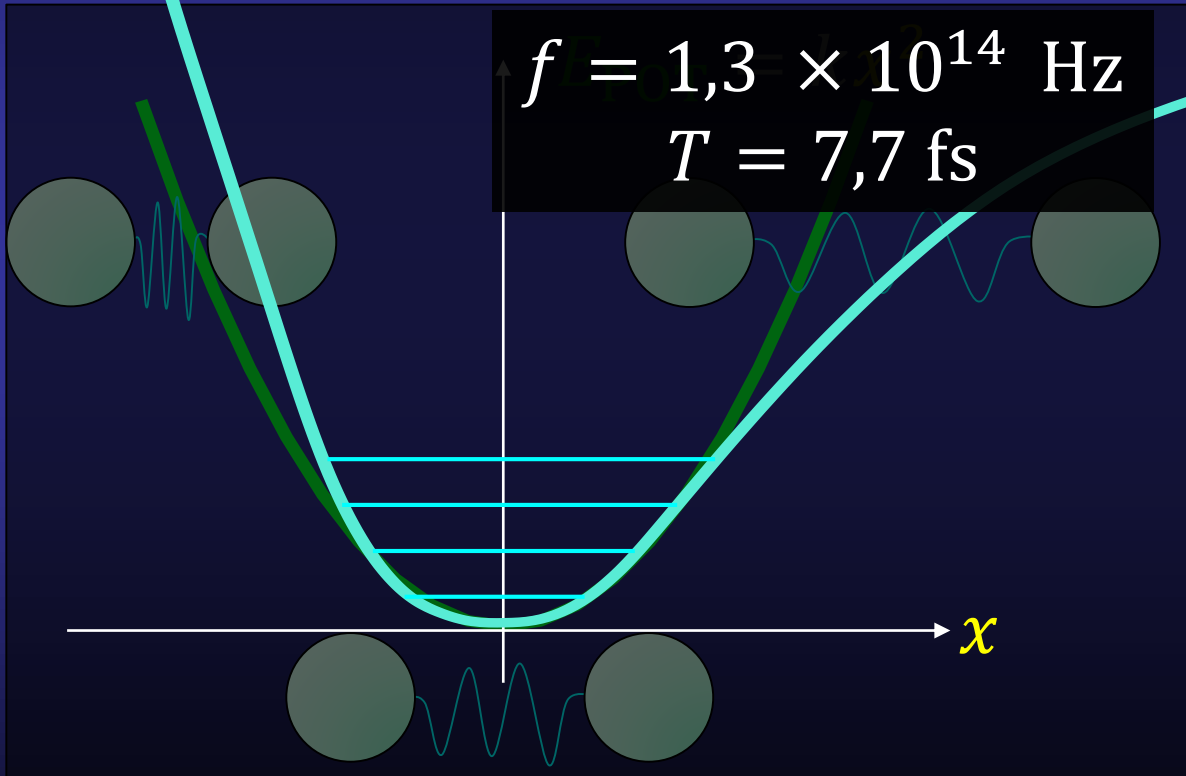


$$f = 1,3 \times 10^{14} \text{ Hz}$$
$$T = 7,7 \text{ fs}$$

$$f = 1,6 \times 10^{13} \text{ Hz}$$
$$T = 62 \text{ fs}$$

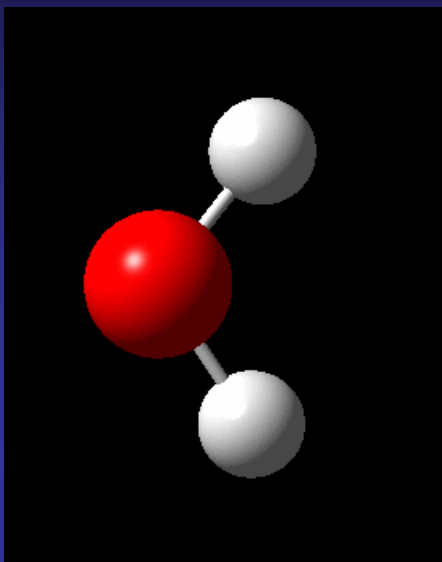
Rezgési frekvencia:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

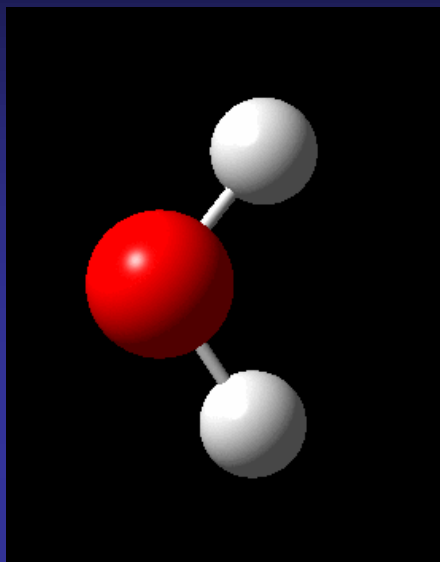


Többatomos molekulák potenciálgödrének vetületei

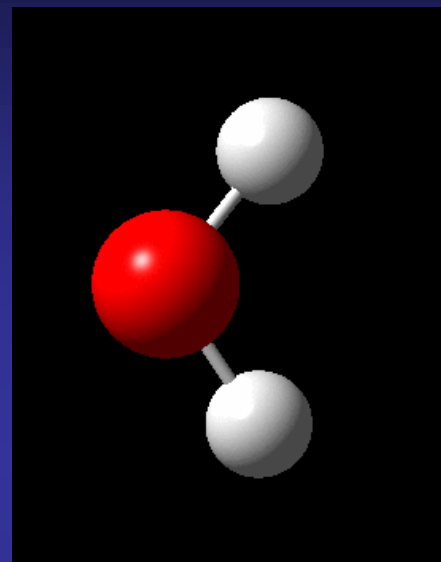
Nemlineáris N atomos molekula: $3N-6$ rezgési módus



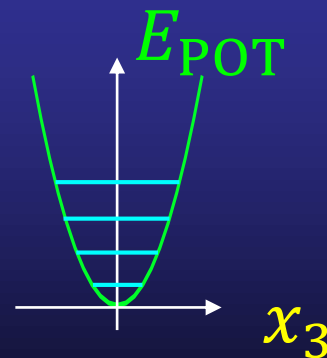
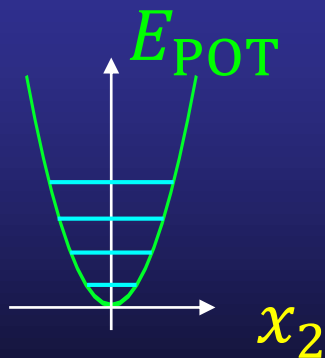
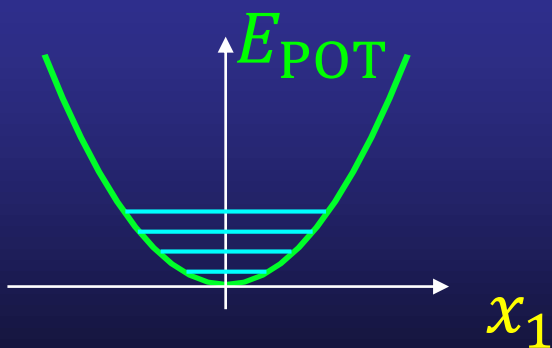
$4,8 \times 10^{13}$ Hz (21 fs)



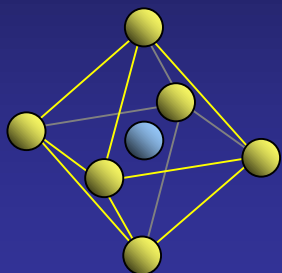
$1,1 \times 10^{14}$ Hz (9 fs)



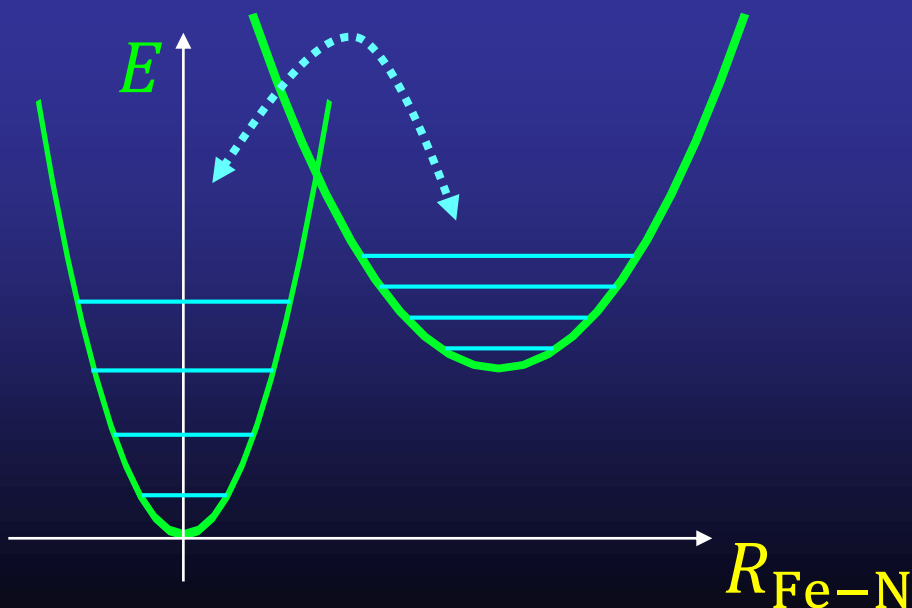
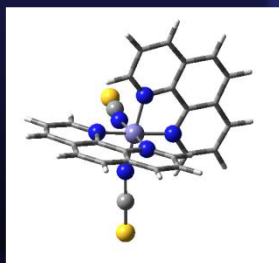
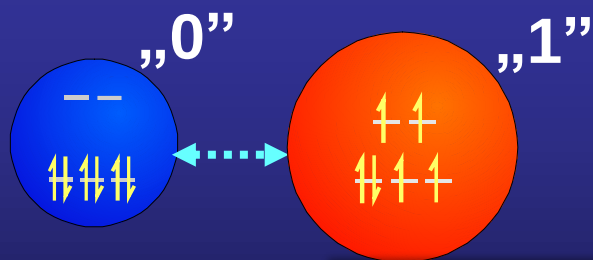
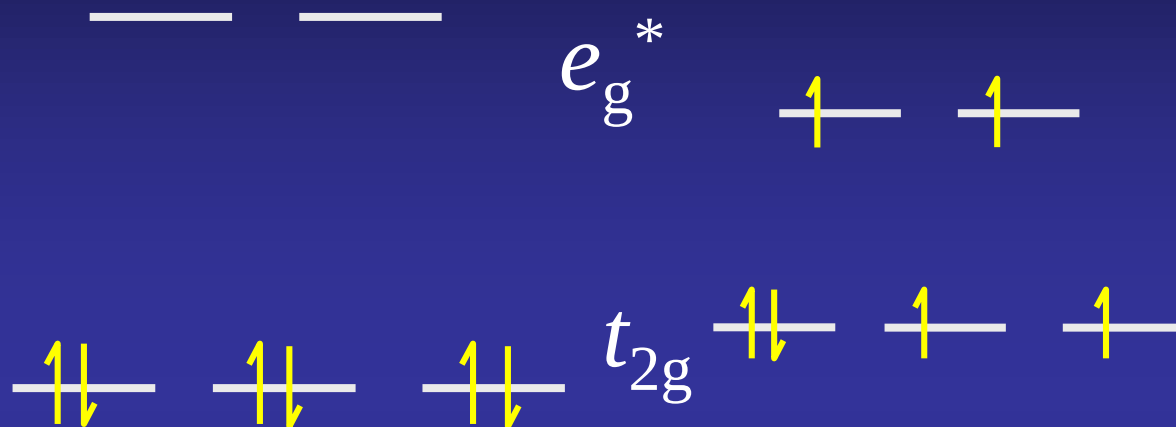
$1,2 \times 10^{14}$ Hz (8 fs)



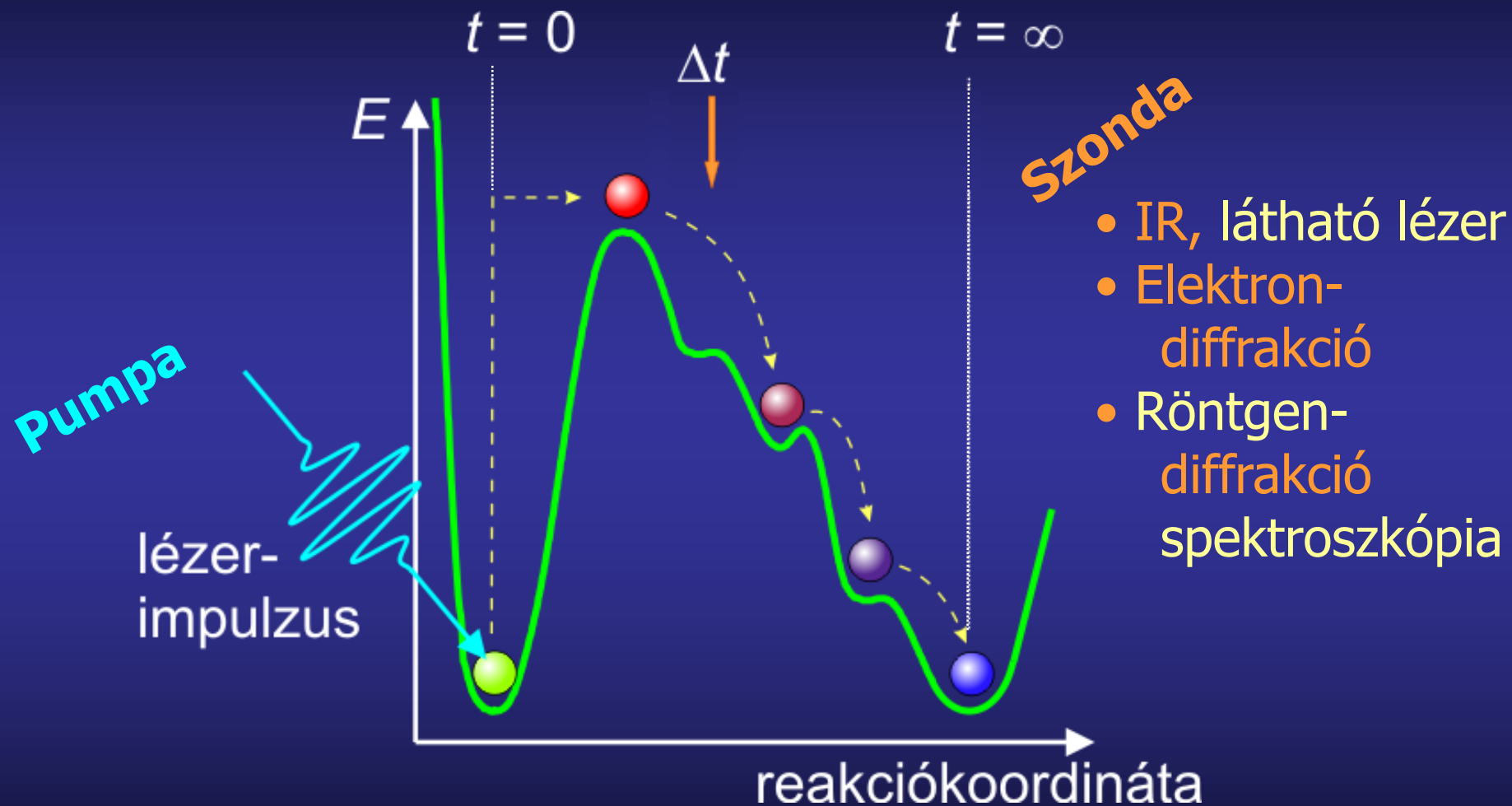
Elektronállapotok: $\text{Fe}^{2+} (3d^6)$



3d



Ultragyors folyamatok tanulmányozása időfeloldásos spektroszkópiával

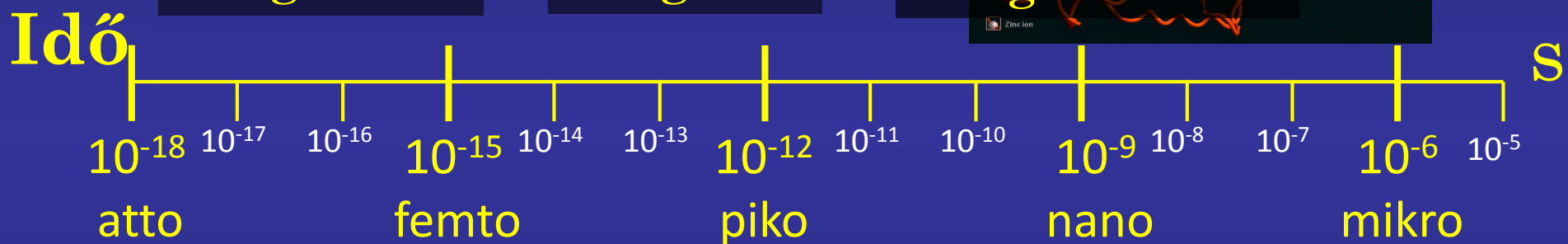
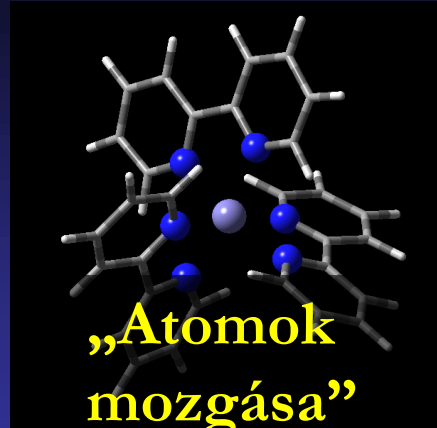


A mikrovilág jellegzetes időskálái

„Elektronok
mozgása”

„Atomok
mozgása”

„Atomcsoportok
mozgása”

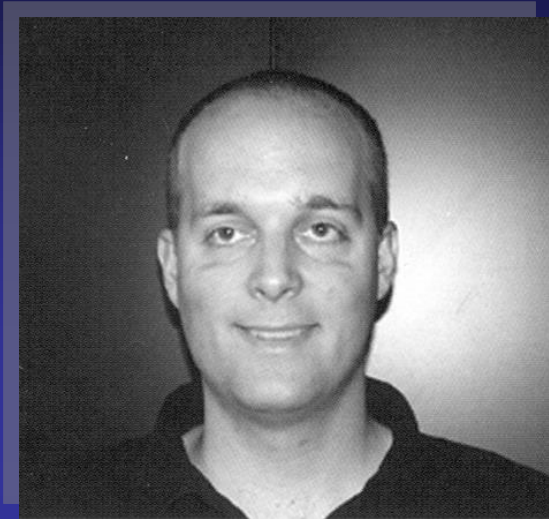


Lézerek

Szinkrotronsugárzás

Röntgenlézerek

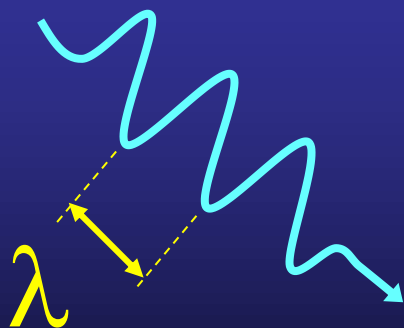
Milyen hullámhosszú fényt válasszunk?



$\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$
(látható)

$8\text{--}9\text{ }\mu\text{m}$ (IR)

$3,3\text{ mm}$



Atomi távolságok:
 $\sim 100\text{ pm}$ (10^{-10} m , 1 Å)
 $\Rightarrow$ röntgensugárzás
($12,4\text{ keV}$)

$1\text{ keV} \sim 1,6 \times 10^{-16}\text{ J} \sim 96,5\text{ MJ/mol} \sim 8 \times 10^6\text{ cm}^{-1} \sim 11,6\text{ MK}$

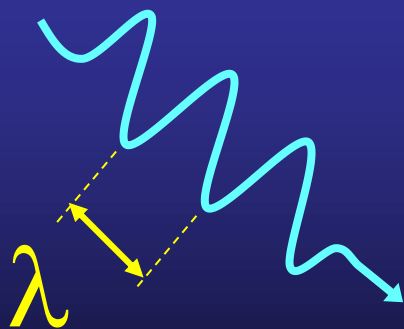
Milyen hullámhosszú fényt válasszunk?



$\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$
(látható)

$8\text{--}9\text{ }\mu\text{m}$ (IR)

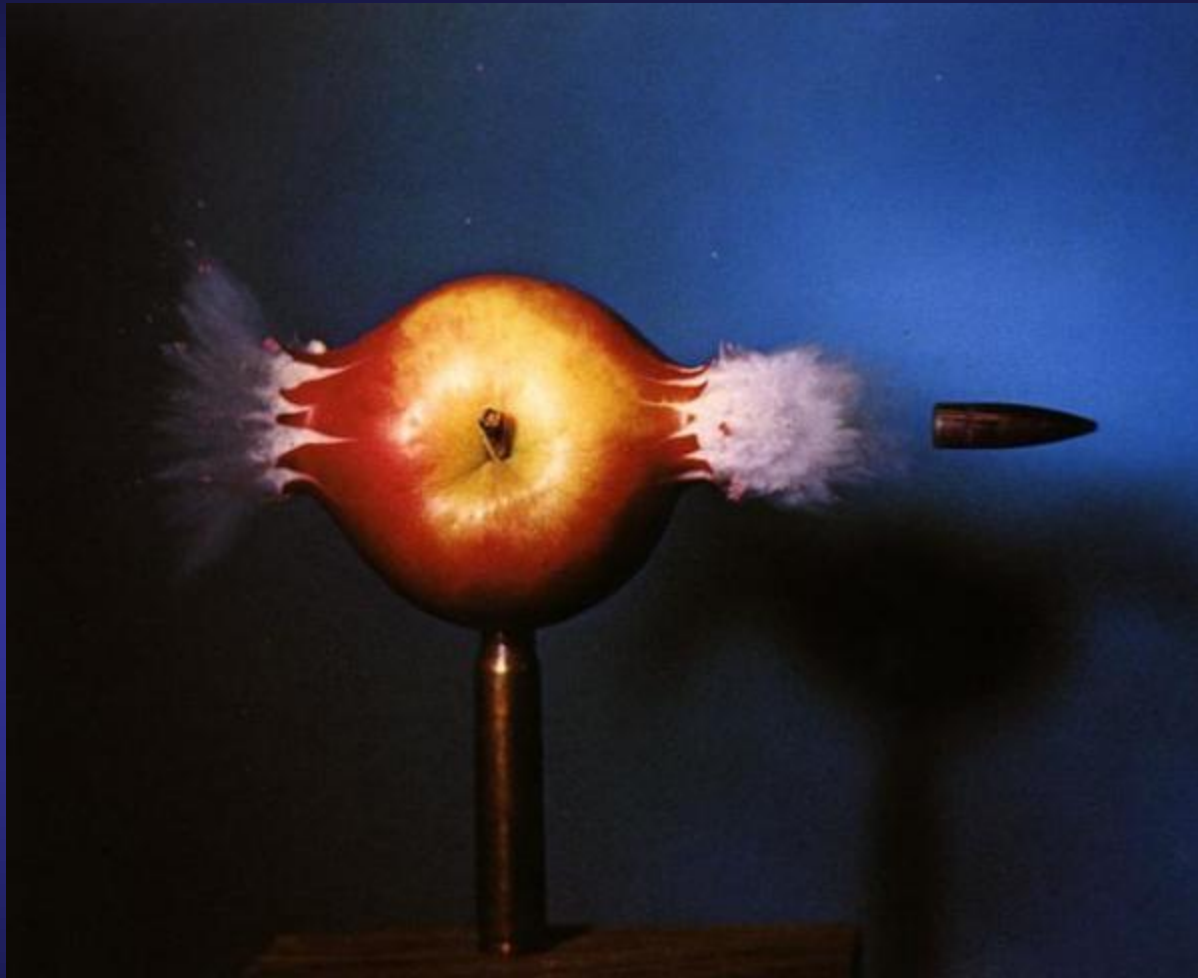
$3,3\text{ mm}$



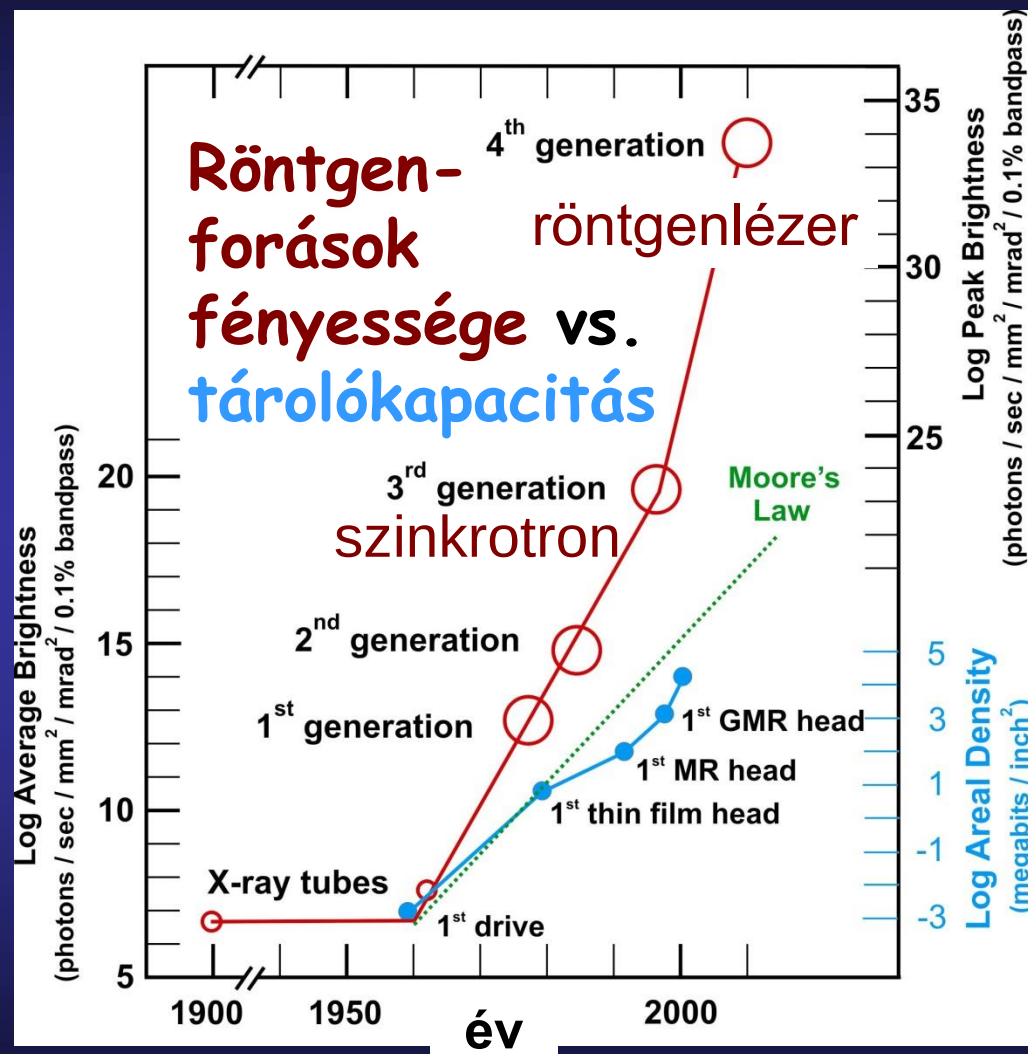
Atomi távolságok:
 $\sim 100\text{ pm}$ (10^{-10} m , 1 Å)
 $\Rightarrow$ röntgensugárzás
($12,4\text{ keV}$)

$1\text{ keV} \sim 1,6 \times 10^{-16}\text{ J} \sim 96,5\text{ MJ/mol} \sim 8 \times 10^6\text{ cm}^{-1} \sim 11,6\text{ MK}$

Mi kell még? ~~Gyors-kamera~~ Rövid, erős fényvillanások



A röntgenforrások fényessége



- Nagy intenzitás
- Választható energia
- Kisméretű nyaláb
- Kis divergencia
- Koherens
- Pulzált időszerkezet

Szinkrotron:

10^5 – 10^6 foton/impulzus
(felvillanás ideje: 50 ps)

Röntgenlézer:

10^{10} – 10^{12} foton/impulzus
(felvillanás ideje: 10 fs)

A röntgenforrások új generációja: szabadelektron-röntgenlézer

Linac Coherent Light Source, SLAC, Stanford, USA



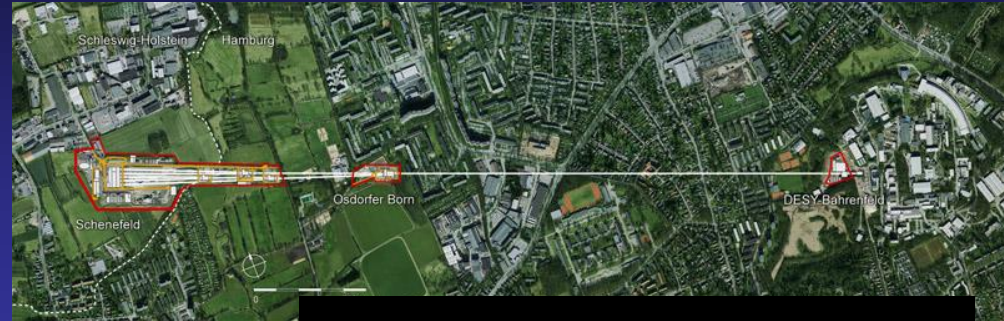
Elérhető 2010-től

SACLA, Hyogo, Japán



Elérhető 2012 márciusától

European XFEL, Hamburg (DESY)



Elkészülnek 2017-ben



SwissFEL, Viligen (PSI)

Eszközök molekulák változásának vizsgálatára

Elmélet

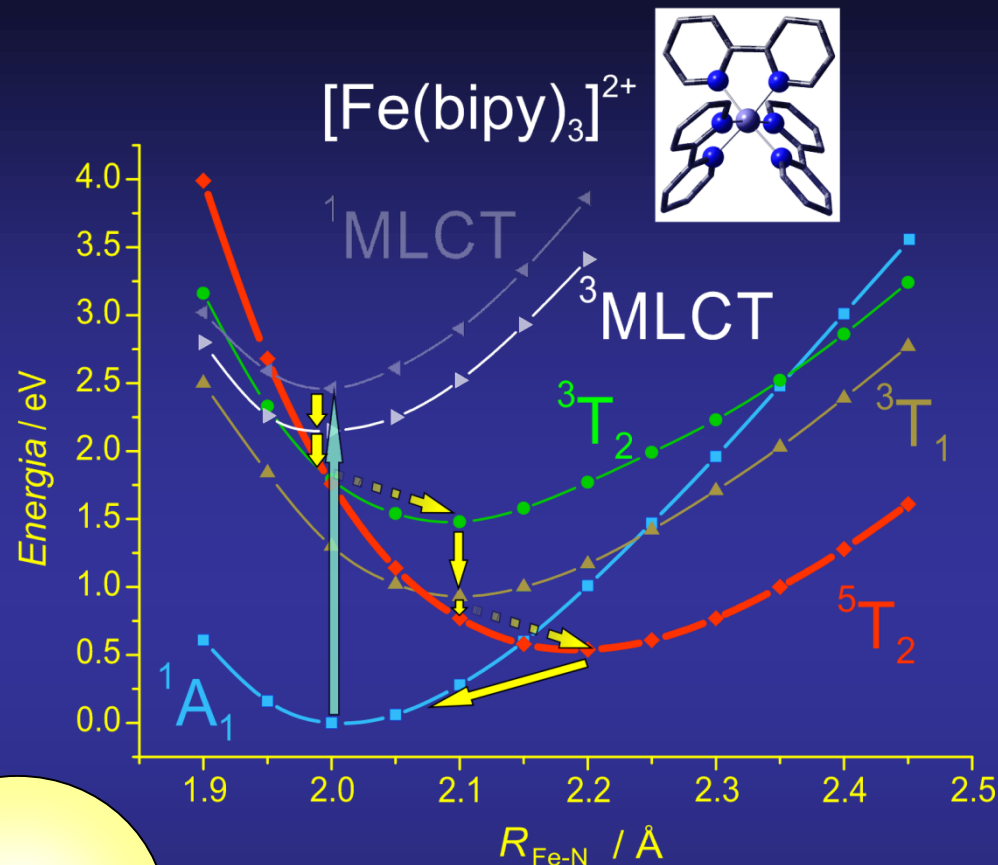
Kvantum-
kémia,
-dinamika

Kísérlet

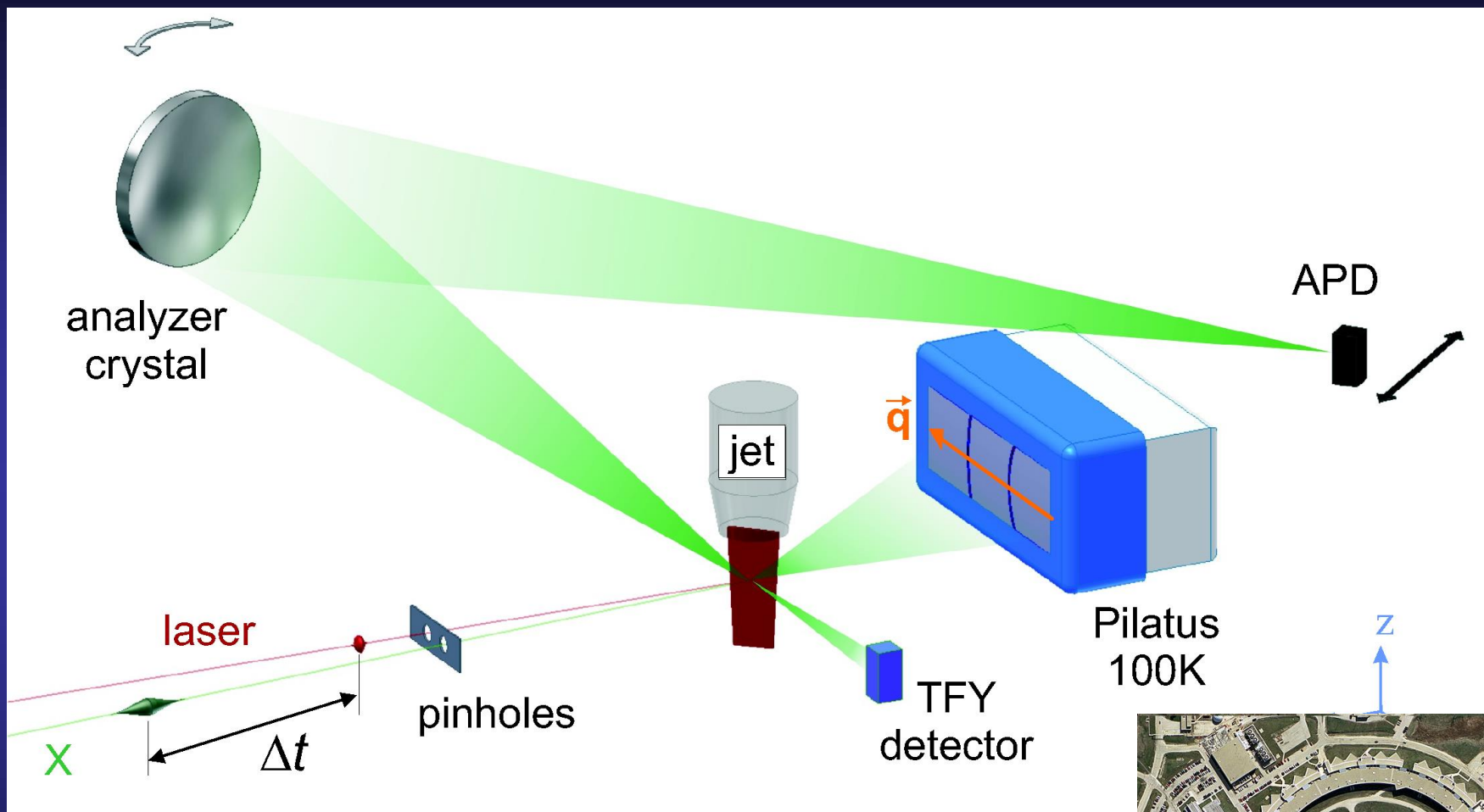
Röntgen

Optikai

(ultragyors spektroszkópiák)



Időfeloldásos röntgentechnikák



APS 7-ID

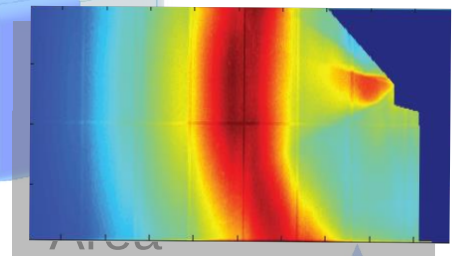
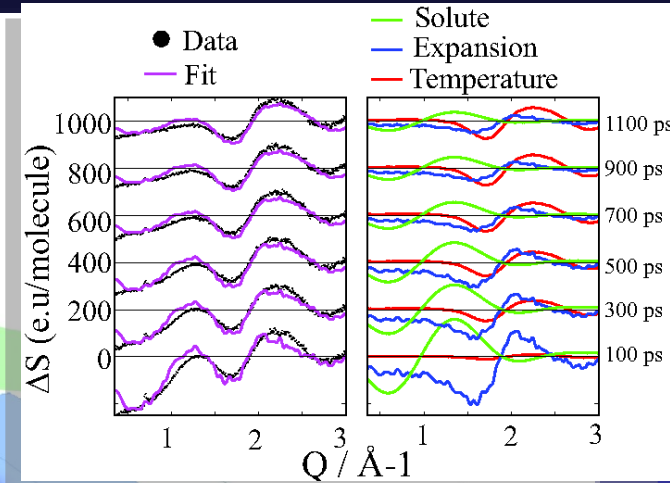
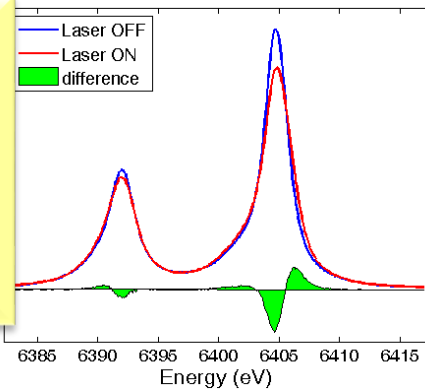
Minta: 0.012 M $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ vizes oldata

Lézer : 530 nm, 2 μJ / 10 ps pulzus,
ism. frekv.: 3,26 MHz



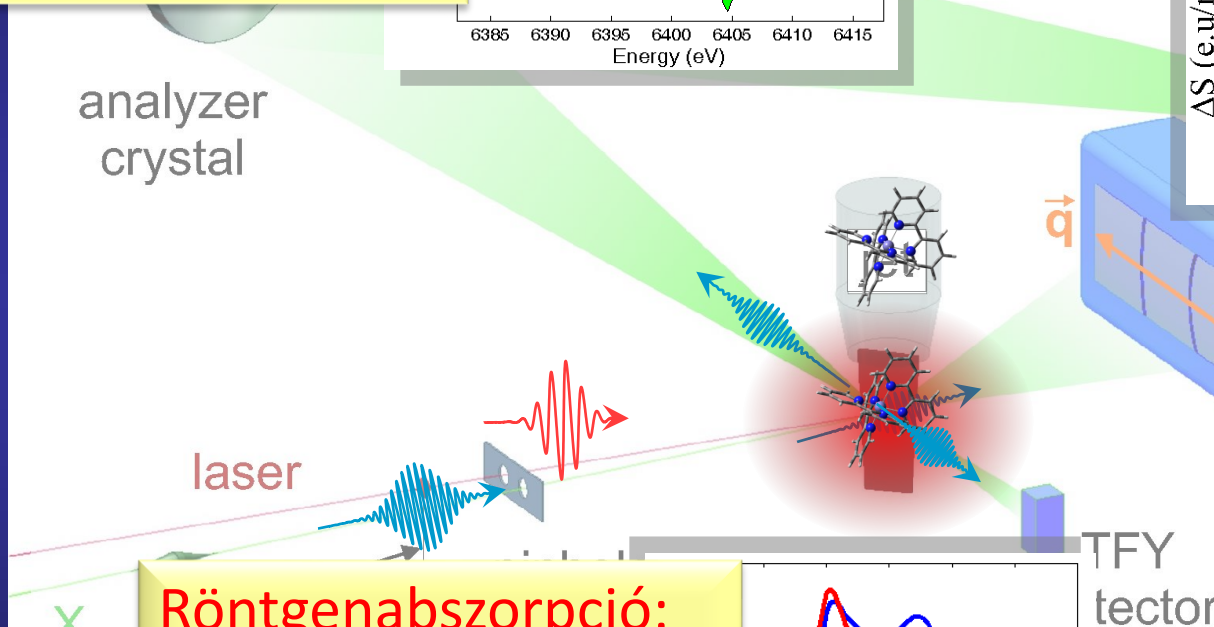
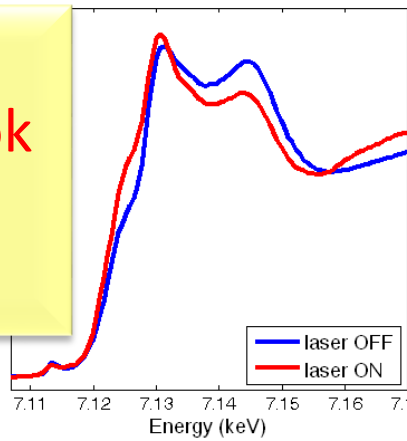
Időfeloldásos röntgentechnikák

Röntgenemisszió:
betöltött állapotok
(spinállapot, töltés,
pályaenergiák)



Diffúz szórás:
molekulaszerkezet,
oldószerburok

Röntgenabszorpció:
betöltetlen állapotok
(lokális szerkezet,
oxidációs állapot)



APS

M

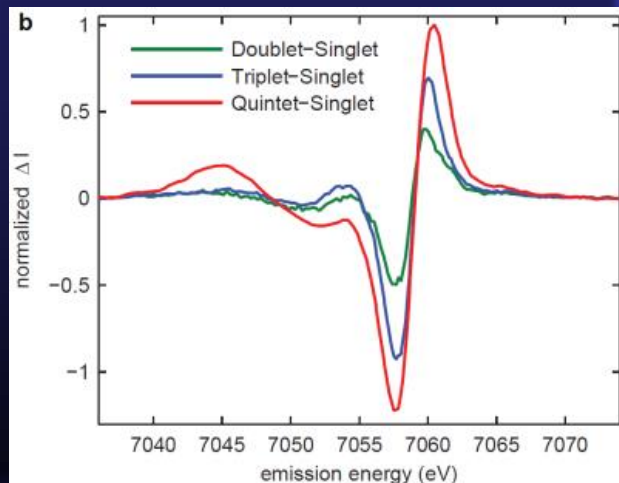
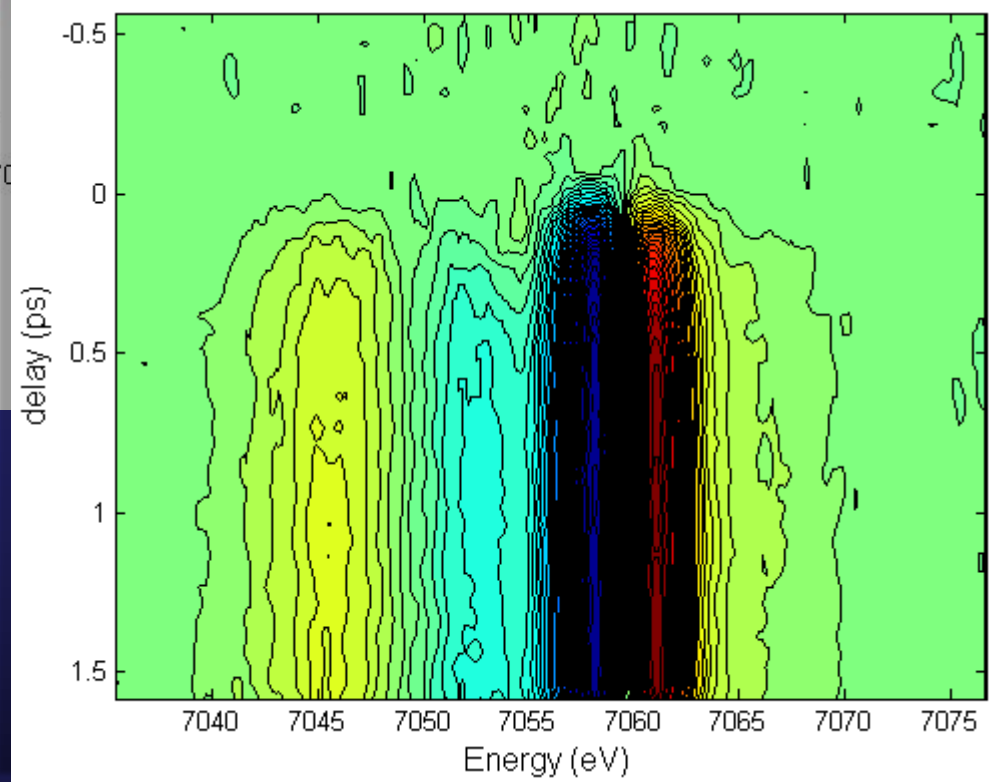
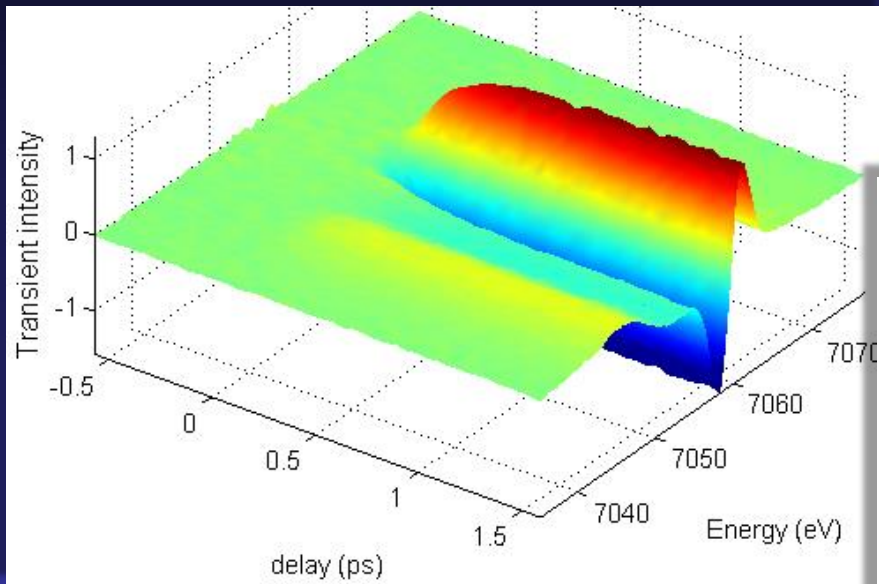
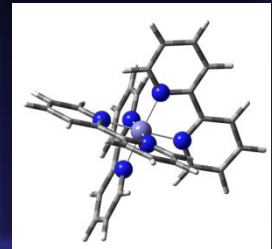
Lézer: 800 nm, 2 ps, 100 Hz

ism. frekv.: 3,26



A spinállapot-változás mechanizmusa

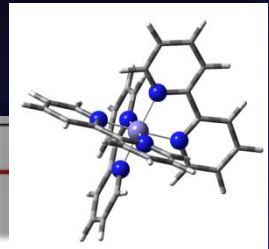
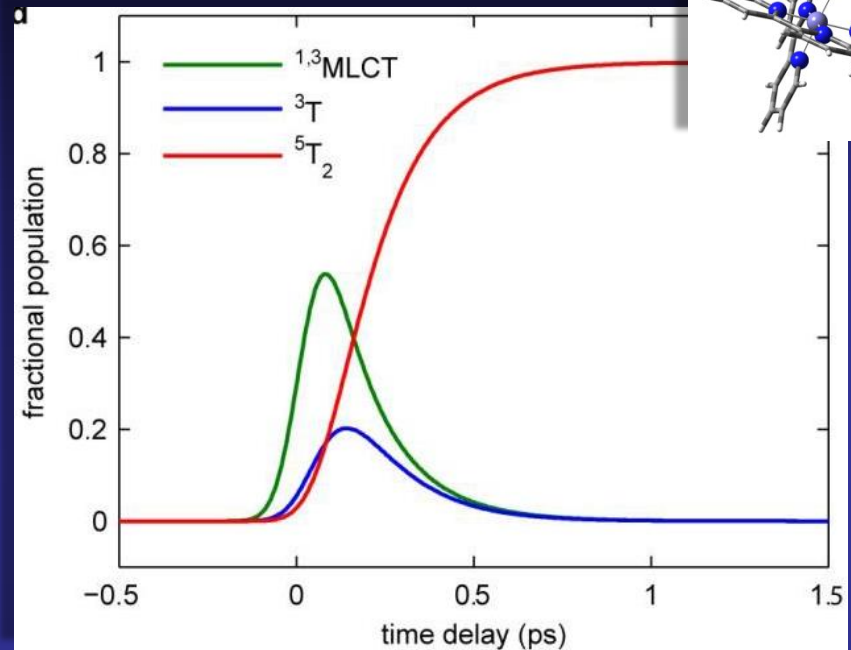
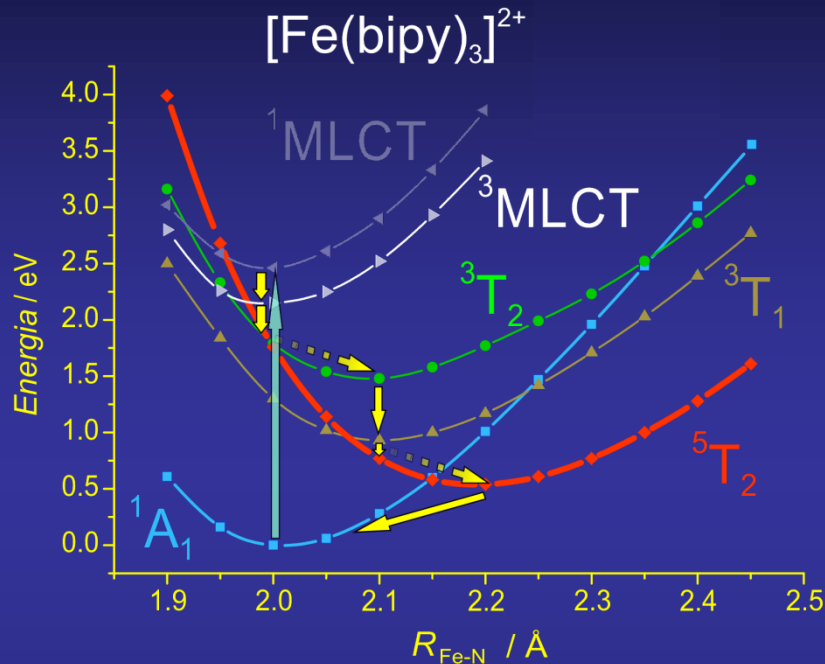
- fs-os tranziens XES (XPP@LCLS, SLAC)



W. Zhang, K. Gaffney, G. Vankó *et al.*,
Nature **509** (2014) 345

A spinállapot-változás mechanizmusa

- fs-os tranziens XES (XPP@LCLS, SLAC)



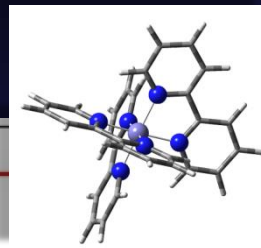
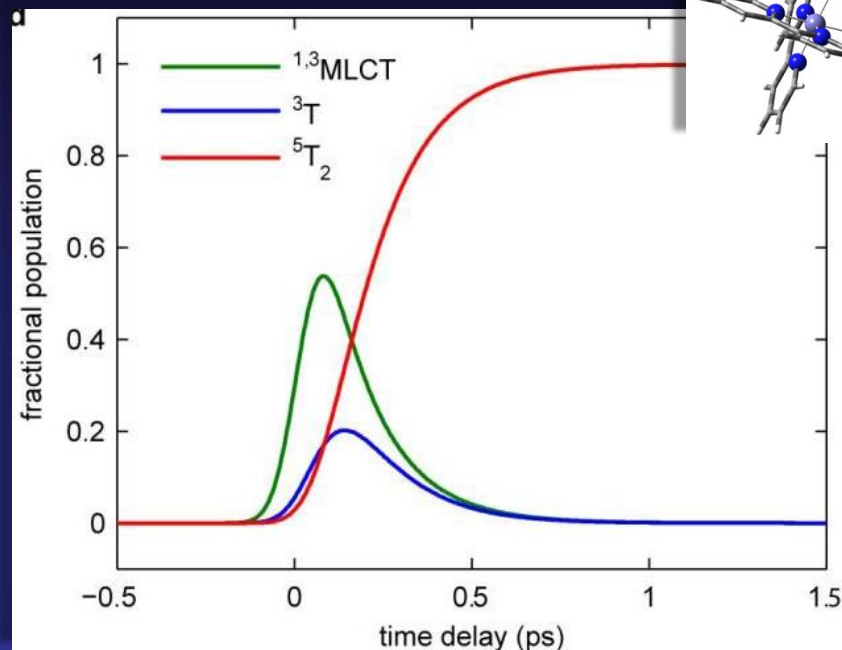
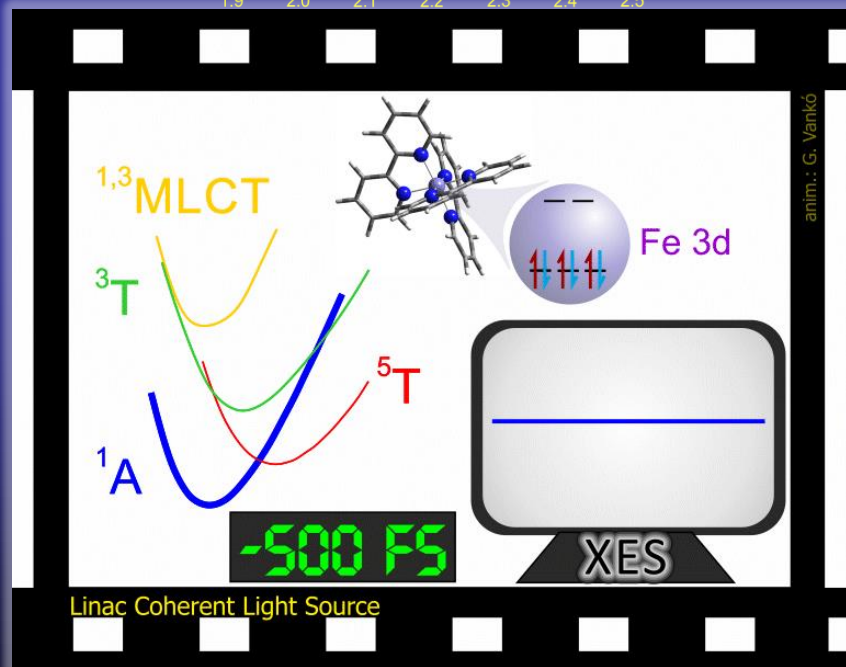
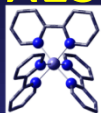
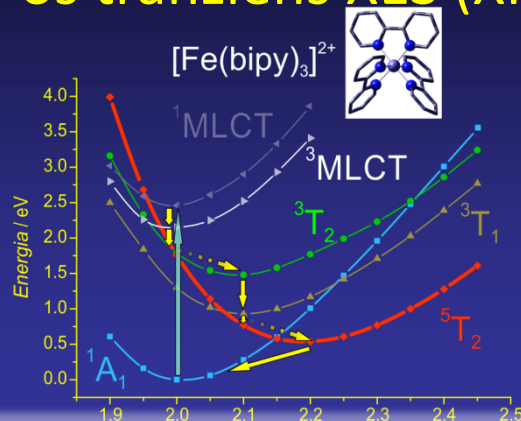
$$\tau(^{1,3}\text{MLCT}) = 150 \pm 50 \text{ fs}$$

$$\tau(^3\text{T}) = 70 \pm 30 \text{ fs}$$

W. Zhang, K. Gaffney, G. Vankó *et al.*,
Nature **509** (2014) 345

A spinállapot-változás mechanizmusa

- fs-os tranziens XES (XPP@LCLS, SLAC)

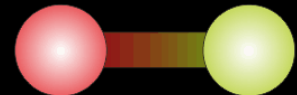
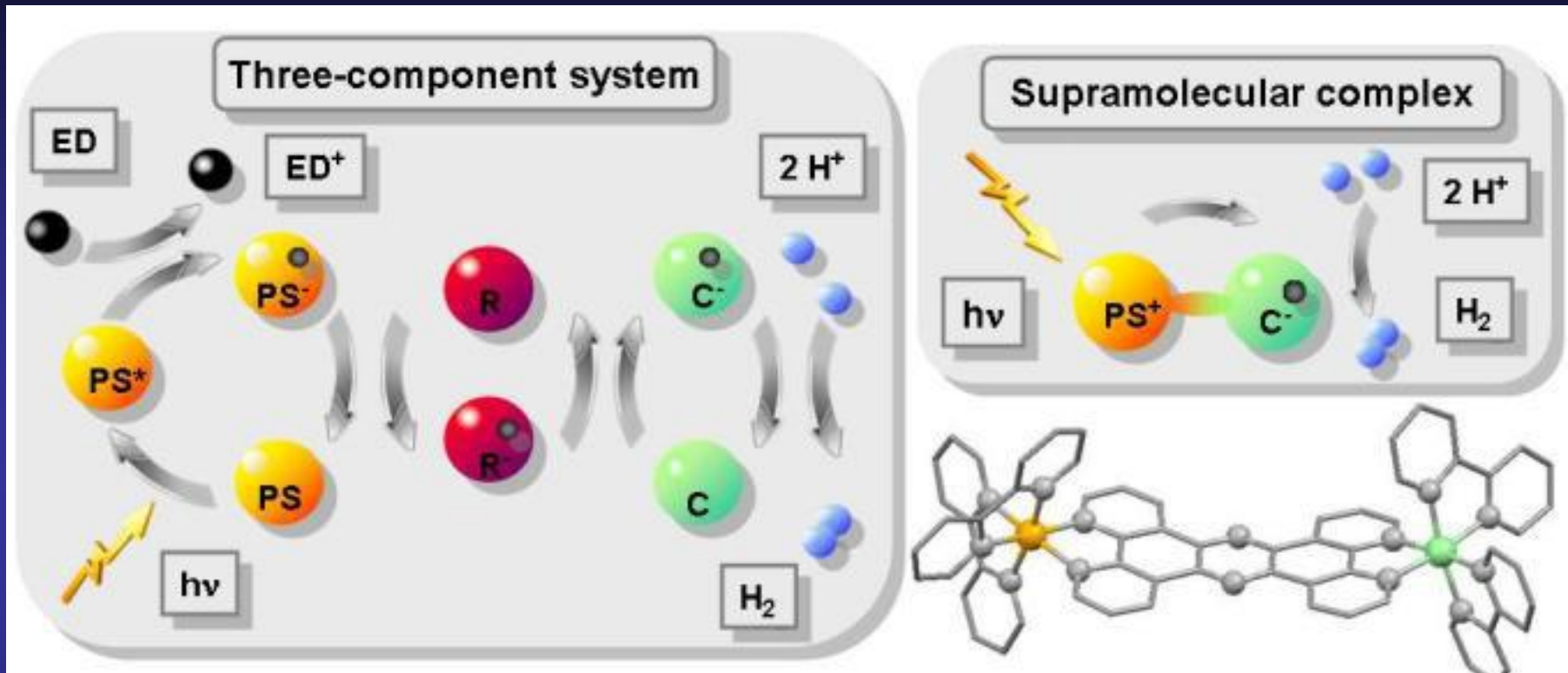


$$\tau(^1,^3MLCT) = 150 \pm 50 \text{ fs}$$

$$\tau(^3T_2) = 70 \pm 30 \text{ fs}$$

W. Zhang, K. Gaffney, G. Vankó *et al.*,
Nature **509** (2014) 345

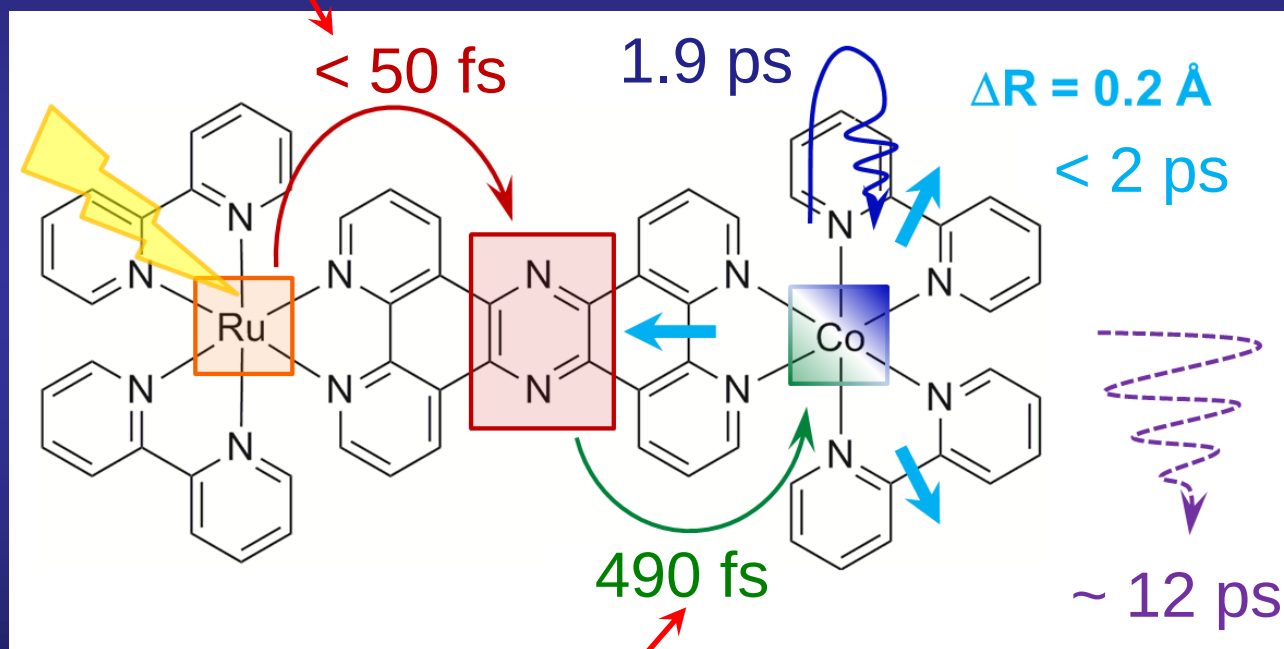
Egy fotokatalitikus modellrendszer vizsgálata



A RuCo rendszer gerjesztés utáni teljes dinamikája

Az elektron a Ru-centrumról a hídra lép. (TOAS)

Elektrontranszfer a Co-ra, majd spinállapotváltozás LS Co(III)→HS Co(II) (XES) és szerkezetváltozás (XDS)



Relaxáció és energiaátadás az oldószernek. (XDS)

Az elektron elhagyja a hídligandumot. (TOAS)

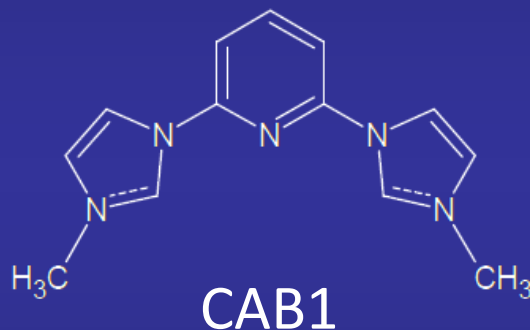
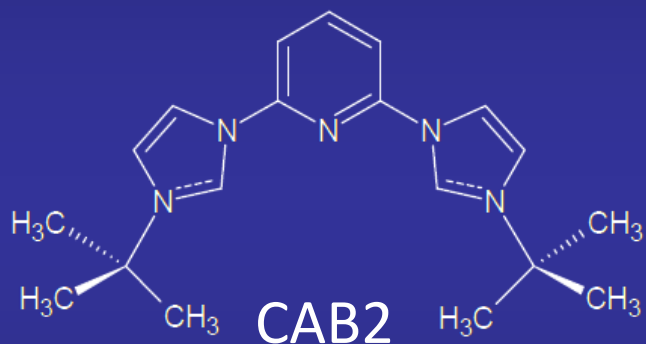
Szerkezet: XAS és XDS

Útban a ligandumtervezés felé

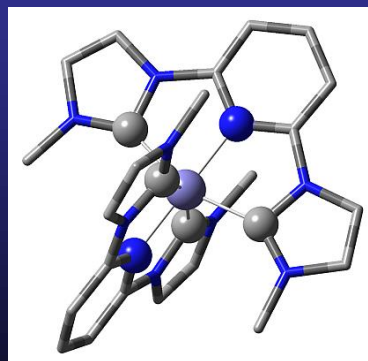
- Váltsuk ki vaskomplexekkel a Ru-kromofórt!

Ru: drága, nem környezetbarát

Kihívás: Fe MLCT-állapotai rövid életűek



manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933
technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91
rhений 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22



FeCAB1

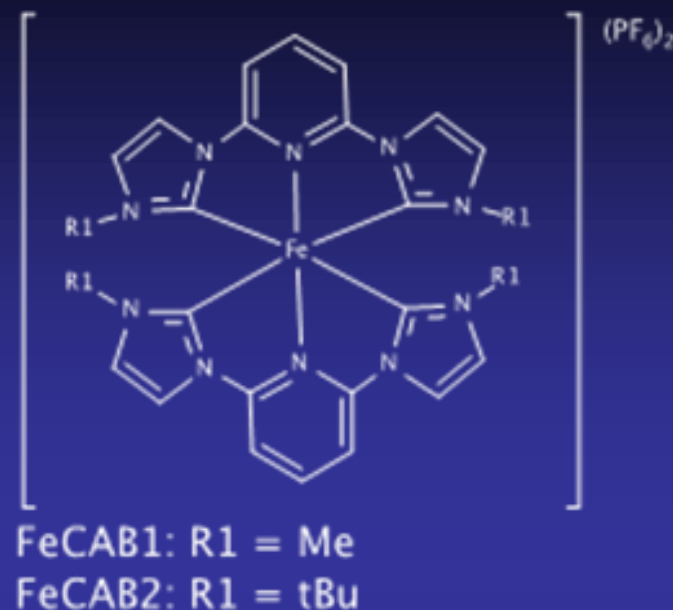
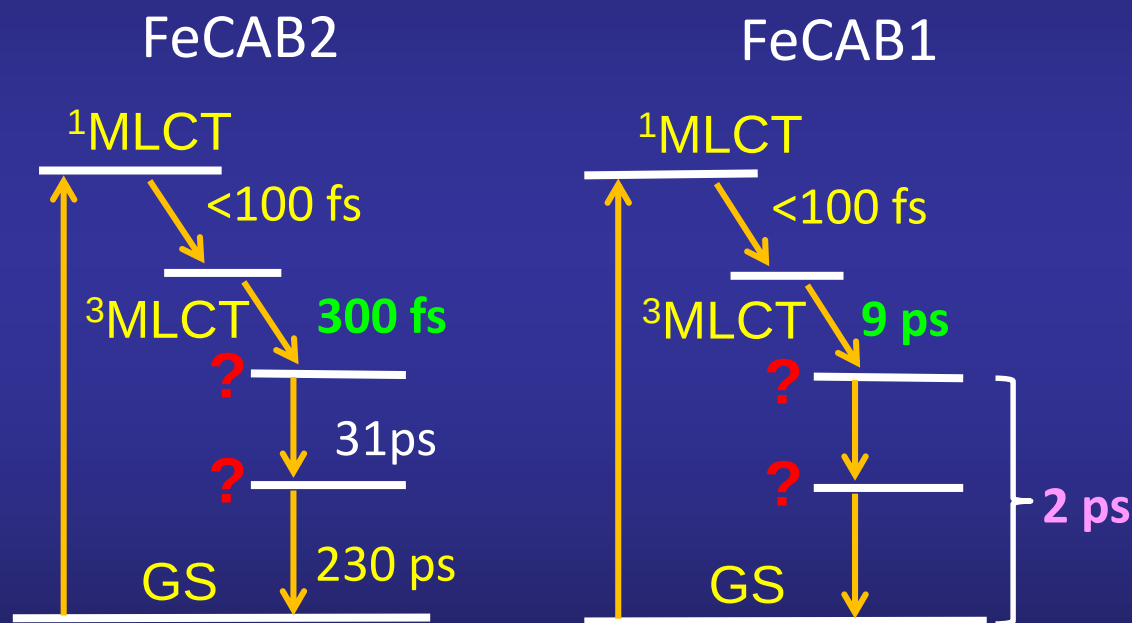
Y. Liu *et al.*,
Chem. Commun. 49 (2013) 6412

Vaskomplexek új ligandumokkal

- fs-feloldásos tranziens optikai abszorpció:

hosszú élettartamú $^3\text{MLCT}$ állapot

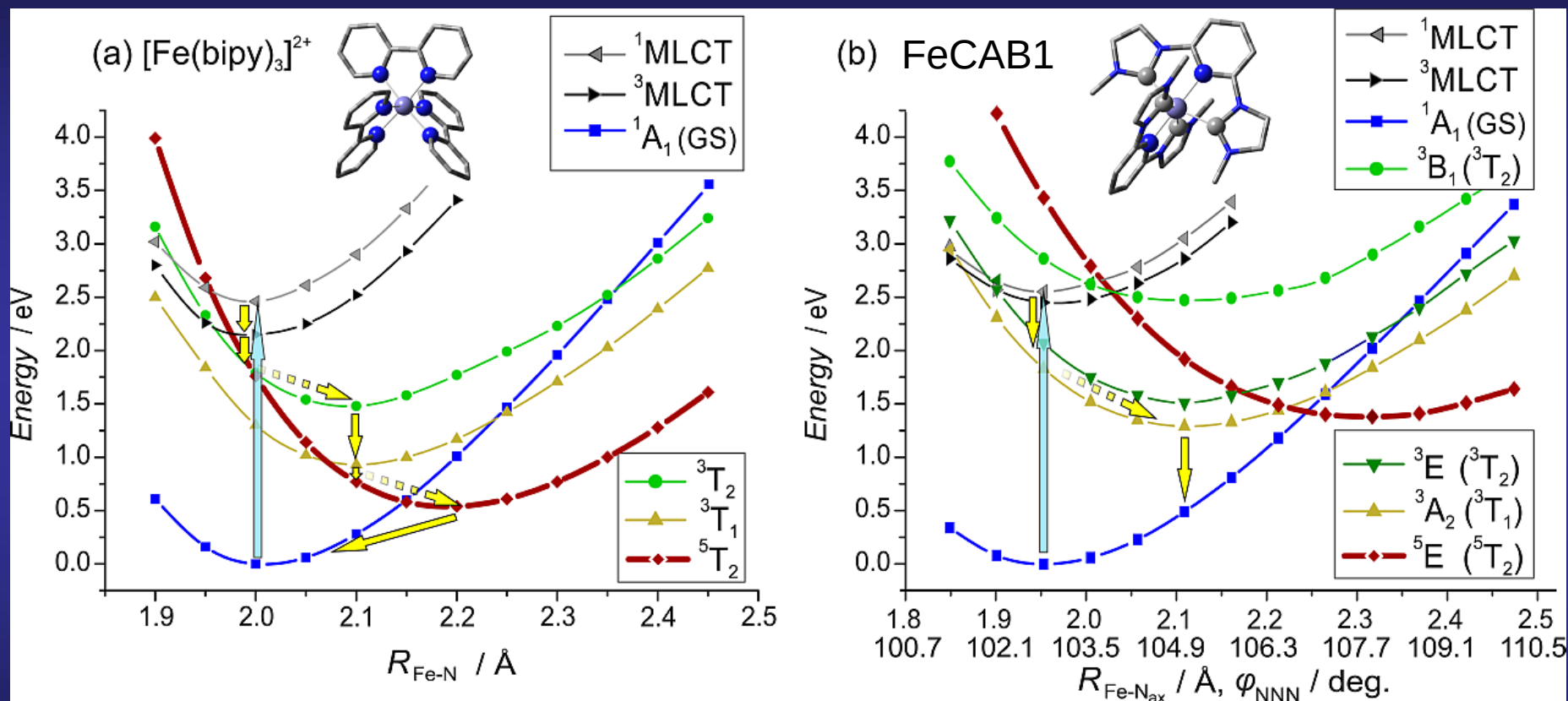
FeCAB1-ben!



Y. Liu, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6412

Vaskomplexek új ligandumokkal

- A viselkedés kvantumkémiai magyarázata (DFT/TD-DFT)

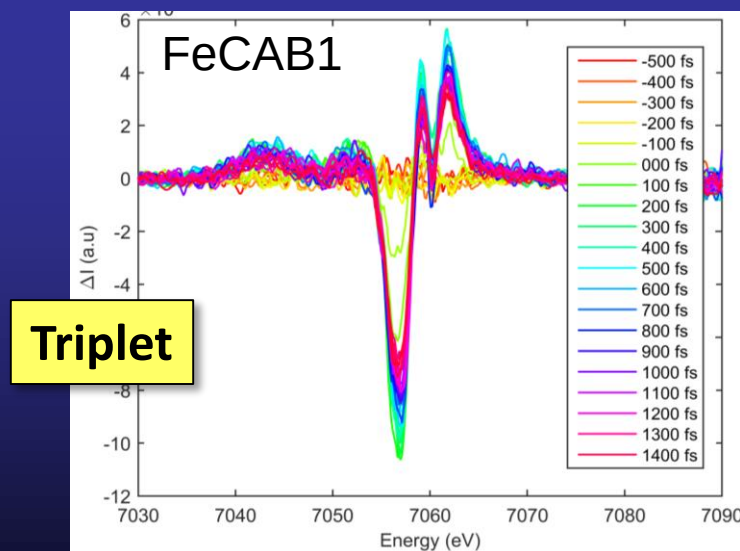
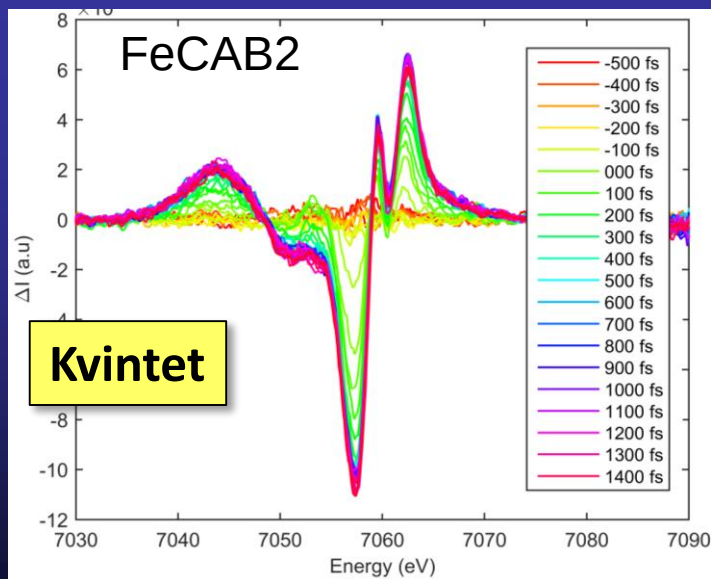
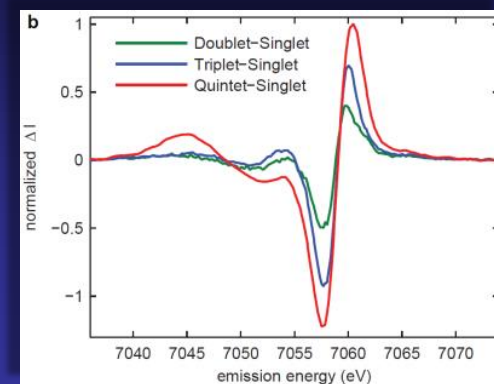
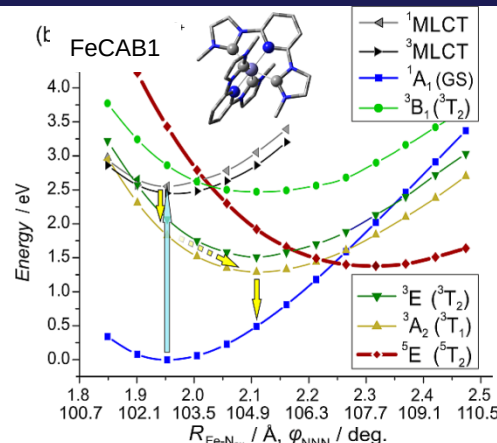
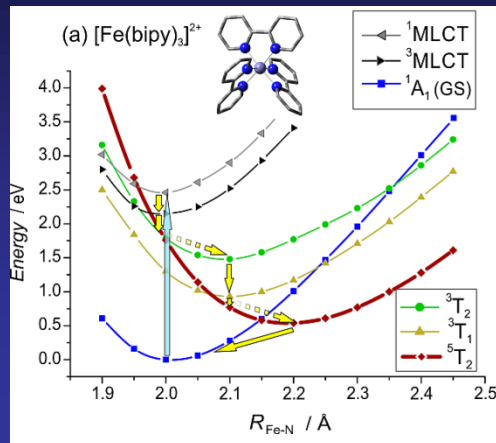


FeCAB2: hasonló a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -hez

L. Fredin, M. Pápai, G. Vankó *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2014) 2066.

Vaskomplexek új ligandumokkal

• fs-feloldásos tranziens K β XES

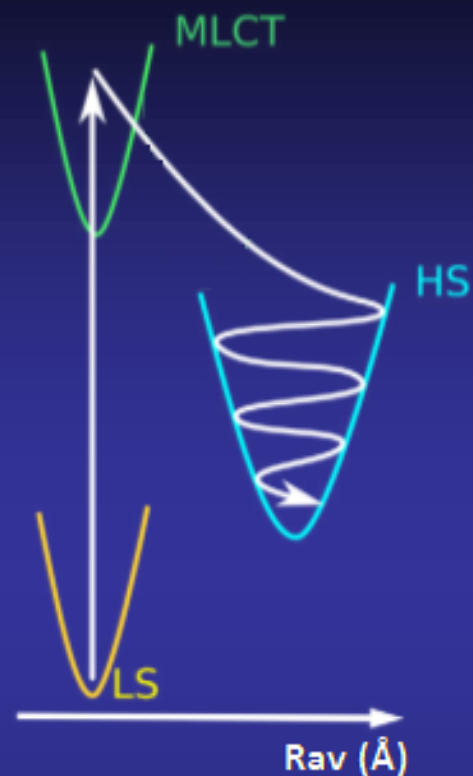
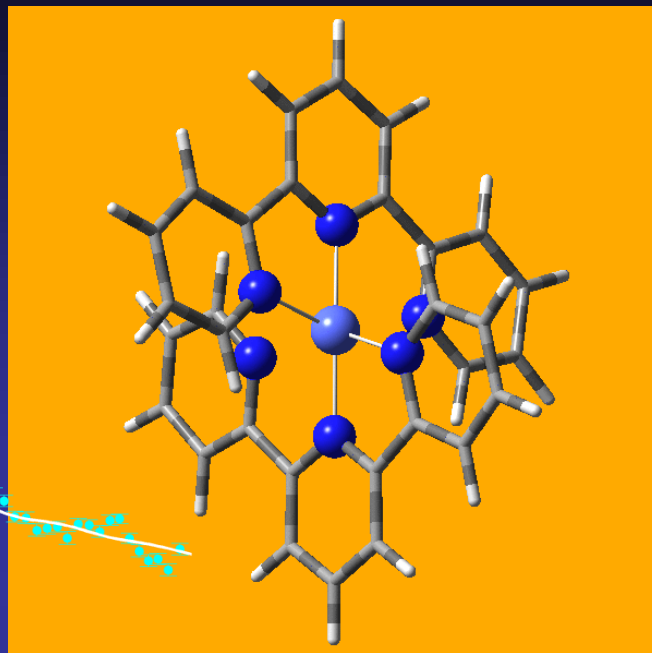
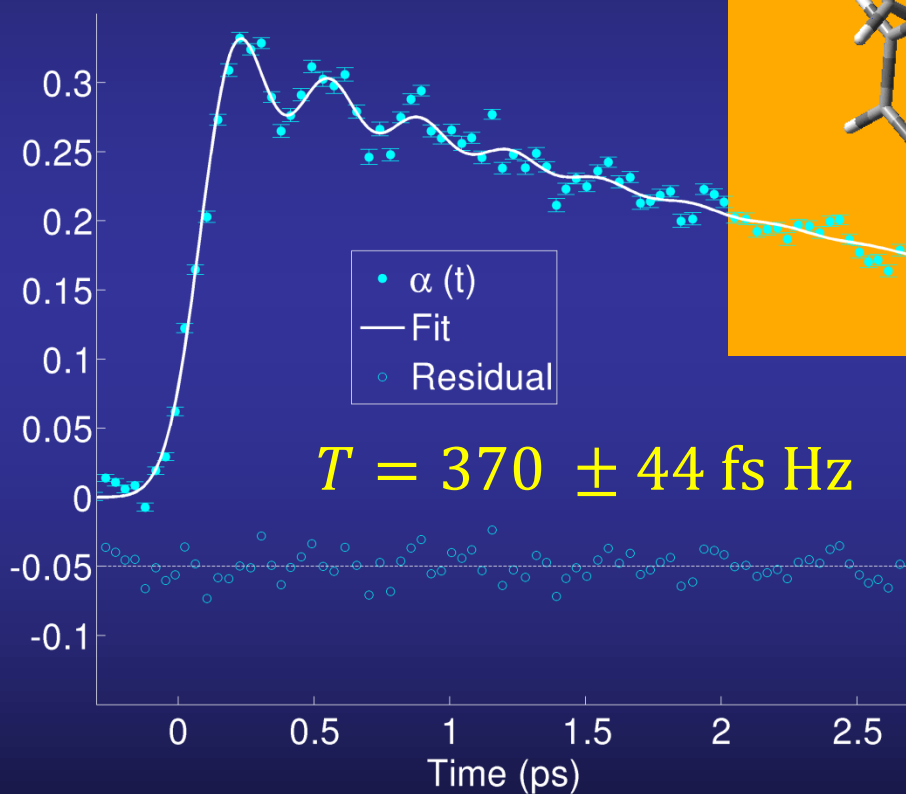


FeCAB2: hasonló a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -hez

LCLS XPP, Aug. 2015

Rezgési relaxáció a gerjesztett állapotban

Szerkezeti
oszcilláció
(röntgenszórás (XDS)):



Köszönetnyilvánítás



Németh Zoltán
Pápai Mátyás
Herczeg Viktória
Szemes Dorottya
Bajnóczi Éva
Bogdán Csilla
Rozsályi Emese



Christian Bressler
Wojciech Gawelda
Andreas Galler



København

Martin M. Nielsen, Kristoffer Haldrup,
Tim Brandt van Drier, Kasper S. Kjær
Morten Christensen, Asmus Dohn, Klaus Møller

Lund University, Sweden

Villy Sundström, Sophie Canton,
Jens Uhlig, Tobias Harlang

Támogatás



ERC StG 259709



Steve Southworth
Anne Marie March
Gilles Doumy

Pieter Glatzel
Simo Huotari
Giulio Monaco



David Fritz
Henrik Lemke
Marco Cammarata
Uwe Bergmann
Roberto Alonso Mori



Sun-ichi Adachi
Makina Yabashi



Steve Johnson
Daniel Grolimund
Chris Milne
Rafael Abela

Staff of SLS μ XAS & SuperXAS,
APS 7-ID, XPP @ LCLS,
ESRF ID16 & ID26



MTA Lendület Program