

## Ultrabrzi procesi

Milena Petković

Ultrabrzim procesima nazivamo procese koji se odvijaju na vremenskoj skali od nekoliko atosekundi ( $10^{-18}$  s) do nekoliko nanosekundi ( $10^{-9}$  s): prenos elektrona se odvija na atosekundnoj skali, hemijske reakcije na femto- i pikosekundnoj skali, dok se procesi u biološkim sistemima koji uključuju makromolekule odvijaju na nanosekundnoj skali. Razumevanje ovih procesa je neophodno da bi se oni iskoristili na pravi način.

Naučnike je od davnina intresovao detaljan opis toka hemijske reakcije kako bi mogli da objasne reaktivnost različitih hemijskih vrsta. Analiza hemijskih reakcija je najpre vršena na najjednostavniji način – korišćem čula vida: naučnici su u laboratorijama vizuelno svedočili odvijanju hemijske reakcije i izvodili zaključke koji su im bili dostupni. Promena boje je, na primer, ukazivala na transformaciju reaktanata u proizvode.

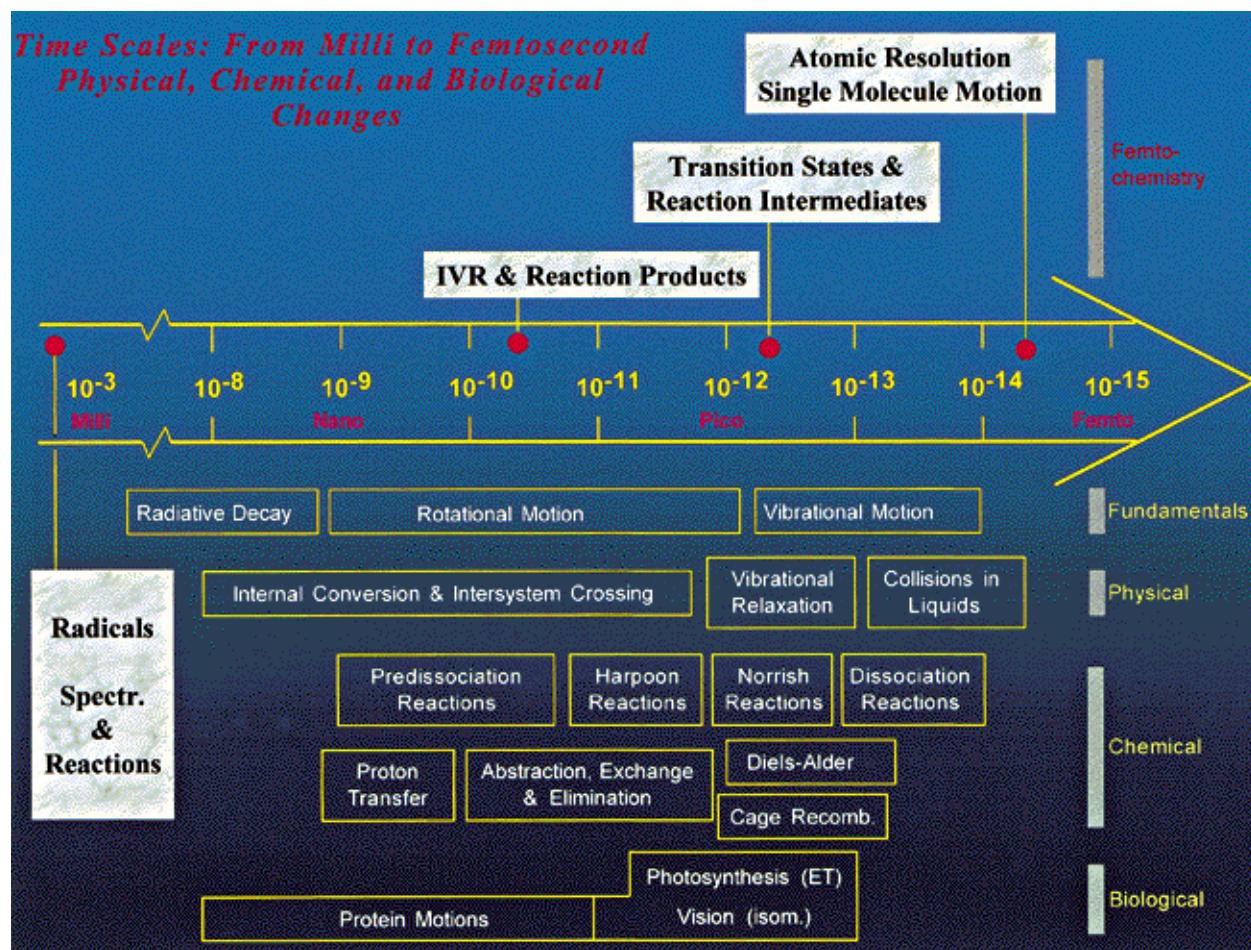
Vremenom se sticalo sve više informacija o mehanizmima hemijskih reakcija. Krajem XIX veka je švedski naučnik Svante Arendal uveo koncept energijske barijere koju reaktanti moraju da savladaju da bi se transformisali u proizvode reakcije. Doveo je u vezu visinu barijere sa konstantom brzine hemijske reakcije i objasnio uticaj temperature na brzinu odvijanja hemijskog procesa. Na ovaj način su analizirane spore reakcije koje traju nekoliko minuta, sati ili dana.

Sredinom prošlog veka, Manfred Ajgen, Ronald Noriš i Džordž Poter su za praćenje hemijskih reakcija uveli metodu fleš fotolize. Fleš fotoliza je prva varijanta pumpa-proba metode, kod koje se pomoću jednog svetlosnog zraka (pumpe) inicira hemijska reakcija, a pomoću drugog svetlosnog zraka (probe) se analizira tok reakcije. Vreme trajanja pumpa i proba pulsa je bio reda veličine milisekunde. Ovaj postupak je omogućio detekciju kratkoživećih intermedijera.

U drugoj polovini prošlog veka, Dadli Heršbah, Jan Li i Džon Polani su za analizu hemijskih reakcija uveli metodu molekulskih snopova. Oni su analizirali bimolekulske reakcije tako što su reaktante usmeravali jedne ka drugima u vidu molekulskih snopova. Molekulski snopovi su sadržali monoenergetske molekule reaktanata. Snopovi dva reaktanta su se ukrštali pod pravim uglom, što je omogućavalo sudsar reaktanata i odvijanje hemijske reakcije. Vremenom energije reaktanata praćena je promena energetskog stanja proizvoda. Time se došlo do važnih informacija o tome kako energetska stanja reaktanata utiču na energetska stanja i prostorni raspored molekula proizvoda. Molekulski snopovi su korišćeni i za analizu monomolekulske reakcije kod kojih su reaktanti aktivirani laserskim pulsem disosovali na proizvode. Iako je ovim eksperimentima učinjen veliki korak napred, sam tok hemijske reakcije još uvek nije mogao da se opiše. Sture Forsten je koristio sledeću analogiju da bi ukazao na nedostatke ovog pristupa: zamislite da ste otišli u pozorište sa željom da gledate Šekspirovu tragediju "Hamlet". Na početku predstave je podignuta zavesa i gledaoci su bili upoznati sa likovima (to bi bili reaktanti u hemijskoj reakciji). Nakon toga se spušta zavesa, a pri ponovnom podizanju zavese na sceni se vidi gomila mrtvih i nekoliko preživelih likova (to bi bili proizvodi hemijske reakcije). Ono što predstavlja glavni nedostatak metode

molekulske snopove je opisivanje transformacije reaktanata u proizvode, odnosno objašnjenje kako su neki likovi u tragediji izgubili život, a ostali preživeli.

Pumpa-proba metoda je vremenom usavršavana tako što je sve više skraćivano vreme trajanja pusleva, kako bi mogao da se opiše čitav tok hemijske reakcije od reaktanata do proizvoda. Ključan trenutak u odvijanju hemijske transformacije je obrazovanje prelaznog stanja. Njegova detekcija je bila izuzetno teška zbog veoma kratkog života prelaznog stanja koje u proseku iznosi od 10 fs do 100 fs.



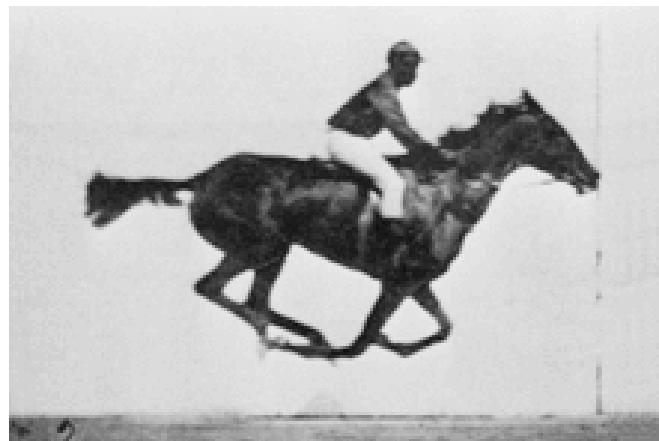
Slika 1. Vremenska skala odvijanja različitih procesa.

Na slici 1 je prikazana vremenska skala na kojoj se odvijaju različiti procesi. Hemijske reakcije se odvijaju u intervalu od nekoliko stotina femtosekundi, te je za detaljnu analizu transformacije reaktanata u proizvode pumpa-proba metodom bilo potrebno konstruisati femtosekundne laserske pulseve. Inspiracija za konstruisanje femtosekundnih pusleva kako bi se pratio tok hemijskih reakcija leži u čuvenom eksperimentu s kraja XIX veka. Američki industrijalac Leland Stenford je angažovao fotografa Edvarda Majbridža da ustavi konja u galopu u nekom trenutku u potpunosti nalazi u vazduhu tako da nijednom nogom ne dodiruje tlo. Ovi eksperimenti su izvedeni dvadesetak godina pre konstruisanja prve kamere kojom su mogli da se

snimaju pokreti, a ne samo fotografije. Da bi Majbridž izveo ovaj eksperiment, postavio je određeni broj niti duž putanje kojom se konj kretao. Na kraju tih niti se nalazila fotografска kamera. Pri prolasku konja, došlo bi do prekidanja niti, čime bi se pokrenuo okidač na kameri i dobila fotografija u određenom trenutku. Rezltati ovog eksperimenta prikazani su na slici 2. Na drugoj i trećoj slici u prvom redu se vidi da je konj sa sve četiri noge u vazduhu, kao što se vidi i na slici 3.

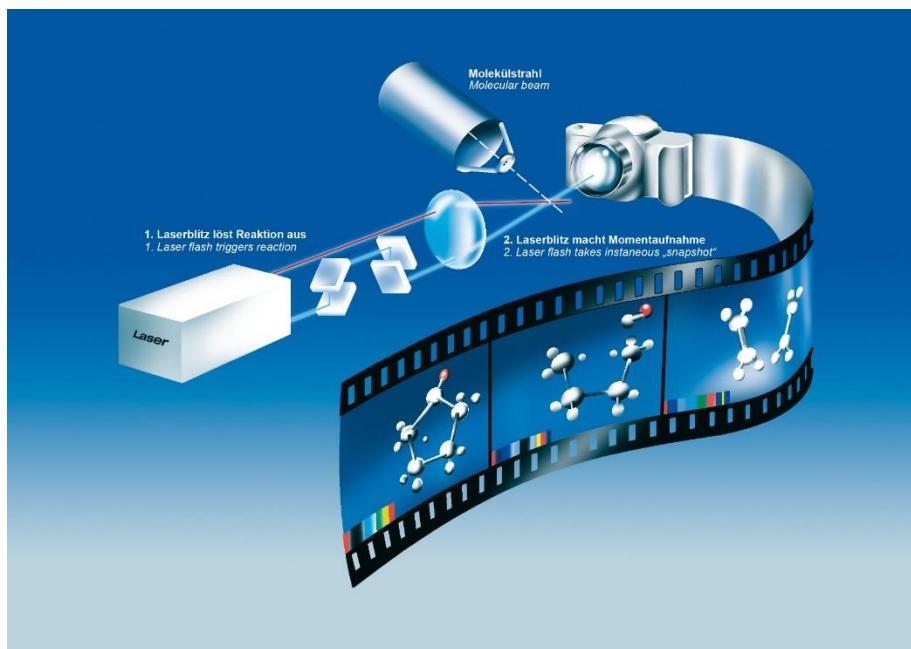


Slika 2. Majbridžove fotografije konja u galopu.



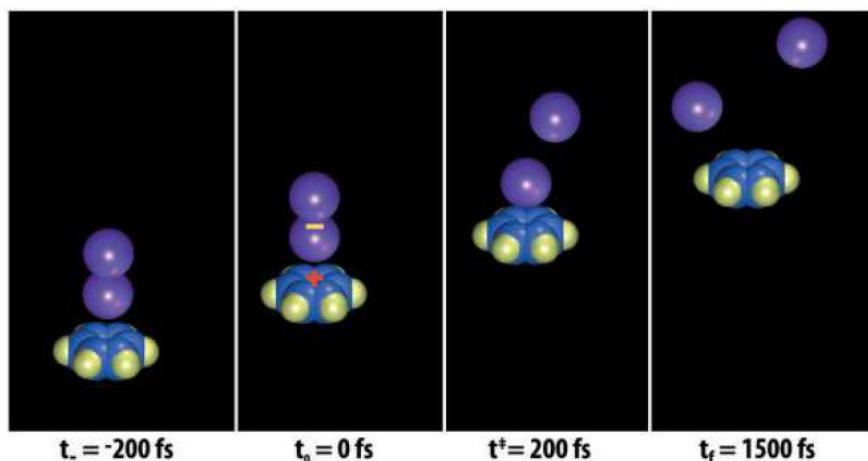
Slika 3. Fotografija konja u galopu u trenutku kada nijednom nogom ne dodiruje tlo.

Ovaj eksperiment pokazuje kako bi mogao da se prati tok hemijske reakcije: potrebno da je da se konstruišu dva dovoljno kratka laserska pulsa – prvi puls bi inicirao hemijsku reakciju, a drugi puls bi omogućio da se prati odgovor sistema u određenom trenutku koji bi zavisio od kašnjenja proba pulsa u odnosu na pumpa puls, kao što je slikovito prikazano na slici 4.



Slika 4. Slikoviti prikaz prikaz praćenja toka hemijske reakcije.

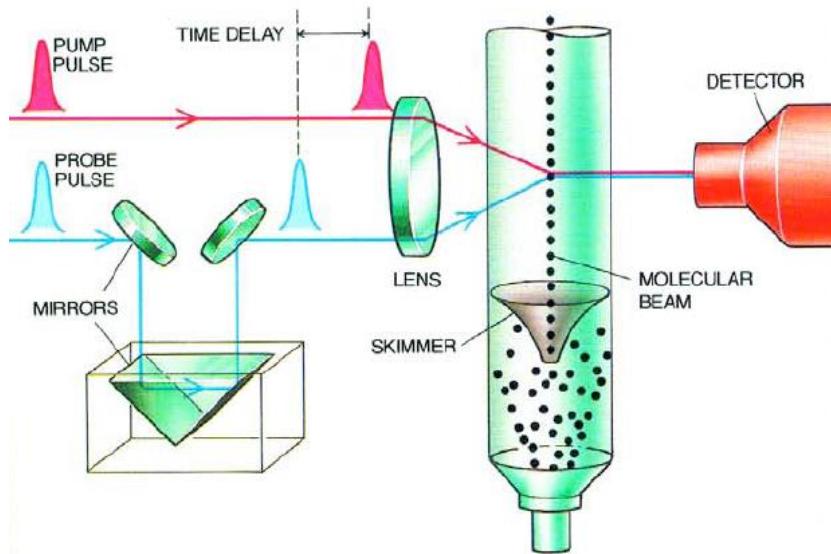
Primer kako bi izgledao ovakav prikaz dat je na slici 5. Na slici je prikazan prelaz elektrona sa molekula benzena na molekul joda, što dovodi do disocijacije molekula joda na atome. Obratite pažnju na to da je naveden i trenutak u kome se čestice nalaze u određenom položaju.



Slika 5. Simulacija reakcije molekula joda i benzena.

Da bi bio moguć prikaz hemijske reakcija analogno slikovitom prikazu na slikama 4 i 5 bilo je neophodno da se konstruišu laseri sa dužinom trajanja pulsa od nekoliko desetina do nekoliko stotina femtosekundi. To je pošlo za rukom Ahmedu Zevailu, kome je za konstrukciju femtosekundnih lasera 1999. godine dodeljena Nobelova nagrada za hemiju. Zevail je na sledeći način govorio o svom dostignuću: "Za manje od trilionitog dela

sekunde, atomi mogu da se sudare, interaguju i stvore molekule. Sada je sa laserima i molekulskim snopovima moguće da se svedoči kretanju molekula pri transformaciji jedne supstancije u drugu.” Na slici 6 je prikazana šema femtosekundnog lasera. Iz izvora istovremeno kreću pumpa pils i proba puls. Pumpa puls se usmerava ka uzorku i inicira hemijsku reakciju. Proba puls kasni za pumpa pulsom, pri čemu se kašnjenje kontroliše dužinom puta koji treba da pređe proba puls do uzorka. U zavisnosti od kašnjenja probe u odnosu na pumpu zavisi u kojoj meri je odmakla hemijska reakcija u trenutku kada proba puls stigne do reakcionog sistema. Nakon interakcije proba pulsa sa uzorkom detektuje se signal, čije tumačenje omogućuje da se izvede zaključak o promenama u sistemu.

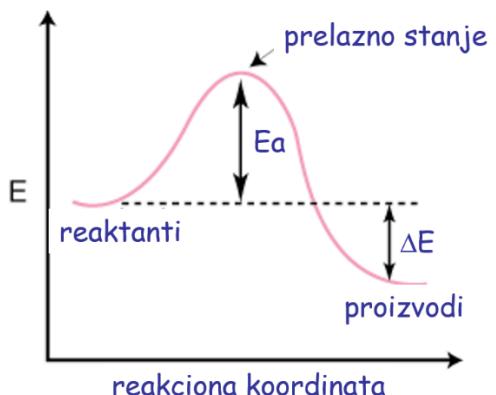


Slika 6. Šema aparature za pumpa-proba eksperiment.

Izvođenje ovih eksperimenata praćeno je teorijskim proračunima: kombinovanjem rezultata do kojih su došli teoretičari i eksperimentatori data je detaljna analiza reakcije koja je analizirana. Sada ćemo više pažnje posvetiti teorijskim proračunima.

Polaznu tačku svakog kvantno-mehaničkog proračuna predstavlja rešavanje Šredingerove jednačine. Najpre je potrebno konstruisati površ potencijalne energije duž relevantnih koordinata, odnosno rešiti vremenski nezavisnu Šredingerovu jednačinu u širokom opsegu vrednosti stepeni slobode od interesa. Za praćenje vremenski zavisnih fenomena, potrebno je rešavati vremenski zavisnu Šredingerovu jednačinu.

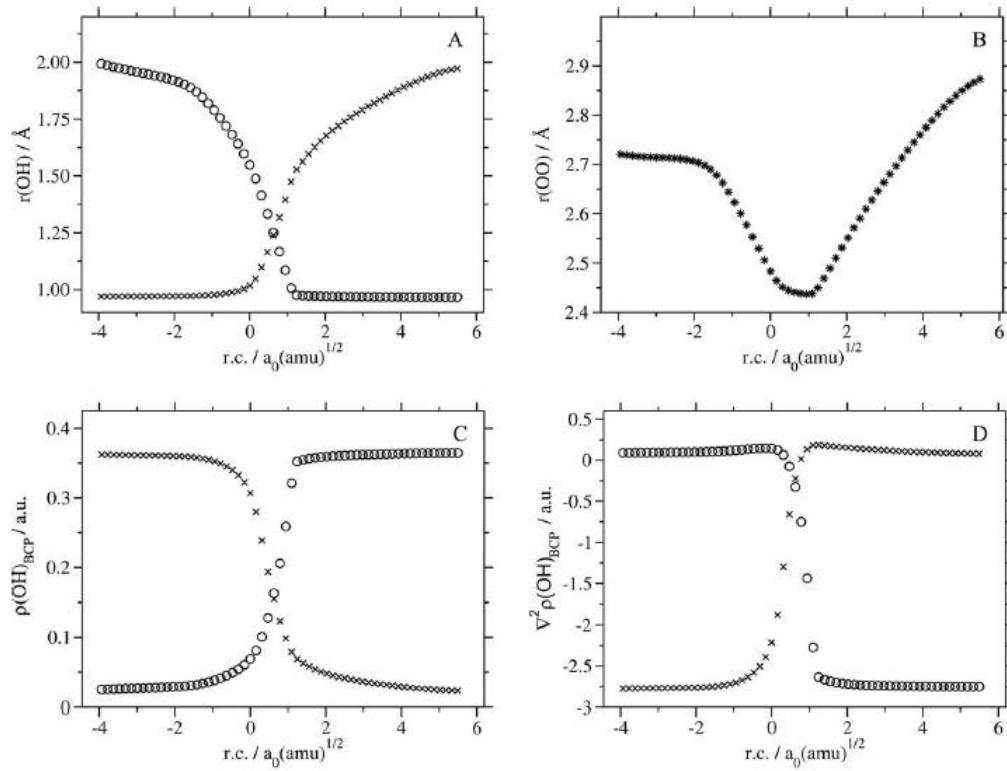
Šematski prikaz toka hemijske reakcije koji se često navodi u literaturi prikazan je na slici 7. Konstrukcija ovakvog grafika počinje optimizacijom strukture prelaznog stanja, nakon čega se prati najstrmiji silazak ka dolini reaktanata i dolini proizvoda, koji je poznat kao put minimalne energije. Na apscisnoj osi je reakcionala koordinata, koja ima negativne vrednosti za reaktante i pozitivne vrednosti za proizvode reakcije. Ovakav prikaz omogućuje procenu visine barijere, odnosno energiju aktivacije, kao i stabilizaciju proizvoda u odnosu na reaktante. Pored toga, moguće je praćenje promena odabranih parametara duž puta minimalne energije.



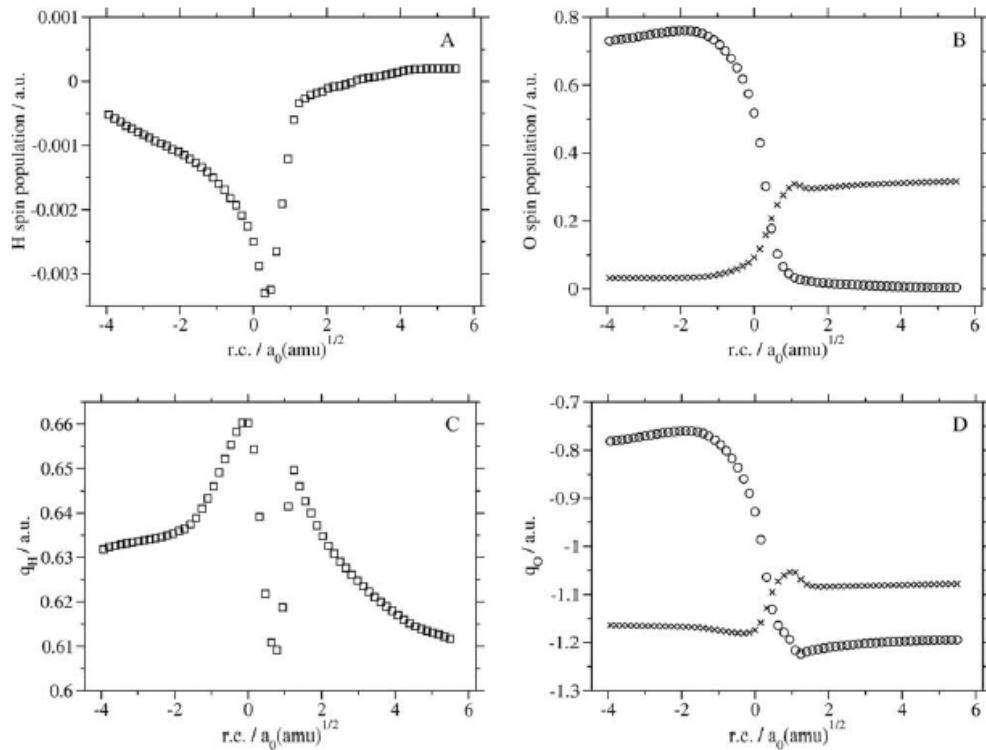
Slika 7. Prikaz transformacije reaktanata u proizvode duž puta minimalne energije.

Analizirajmo nekoliko primera opisa tokova hemijskih reakcija kod kojih je korišćen ovaj pristup.

Primer: reakcija hidroquinona i OH radikala, kod koje dolazi do prenosa atoma vodonika sa hidroquinona na radikal, analizirana je u radu *Mechanistic insights on how hydroquinone disarms OH and OOH radicals*, Đ. Nakarada, M. Petković, *Int. J. Quantum. Chem.* 118 (2018) e25496. Na slikama 8 i 9 su prikazane promene relevantnih parametara duž reakcionih koordinata. U toku hemijske reakcije dolazi do kidanja OH veze u molekulu hidroquinona ( $\text{OH}^{\text{HQ}}$ ) i građenja OH veze ( $\text{OH}^{\text{rad}}$ ) odnosno nastanak molekula vode. Na putu od reaktanata do proizvoda povećava se dužina  $\text{OH}^{\text{HQ}}$  veze i smanjuje dužina  $\text{OH}^{\text{rad}}$  veze; smanjuje se vrednost elektronske gustine u kritičnoj tački  $\text{OH}^{\text{HQ}}$  veze i povećava elektronska gustina u kritičnoj tački  $\text{OH}^{\text{rad}}$  veze; rastojanje između atoma kiseonika se najpre smanjuje kako se reaktanti približavaju, a nakon prelaska atoma vodonika dolazi do udaljavanja reaktanata i povećanja O-O rastojanja. Takođe je prikazano na koji način se menjaju vrednosti naielktrisanja i spina relevantnih atoma. Na osnovu ovih podataka ustanoavljen je mehanizam po kome se odvija ova reakcija. Naime, prenos atoma vodonika može da se odvija na različite načine, a ukoliko je prisutan rastvarač njegovo prisustvo može da promeni mehanizam ovog procesa. U ovom radu je pokazano da u posmatranoj reakciji dolazi do spregnutog prenosa protona i elektrona, pri čemu se proton i elektron istovremeno prenose sa molekulom hidroquinona na OH radikal. Proračuni sa implicitnim i eksplicitnim molekulima rastvarača (vode) su pokazali da u pomenutoj reakciji rastvarač ne menja mehanizam prenosa vodonika sa molekulom hidroquinona na OH radikal.

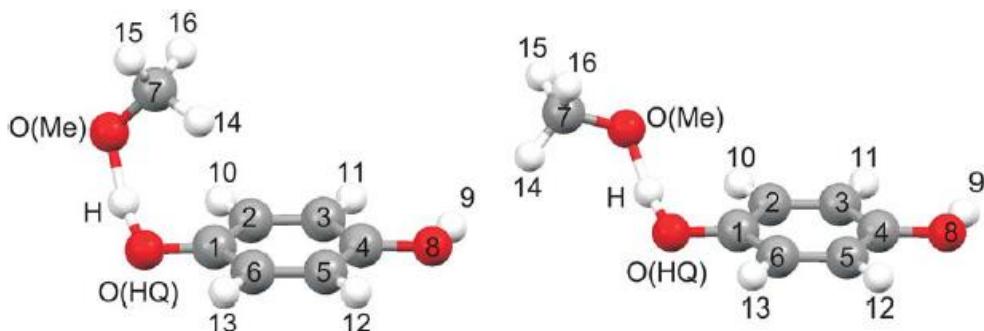


Slika 8. Promene dužina OH veza, dužine OO veze, elektronske gustine u kritičnim tačkama OH veza i njihovog Laplasijana duž reakcione koordinate.



Slika 9. Promene spina i nanelektrisanja atoma vodonika i kiseonika duž reakcione koordinate.

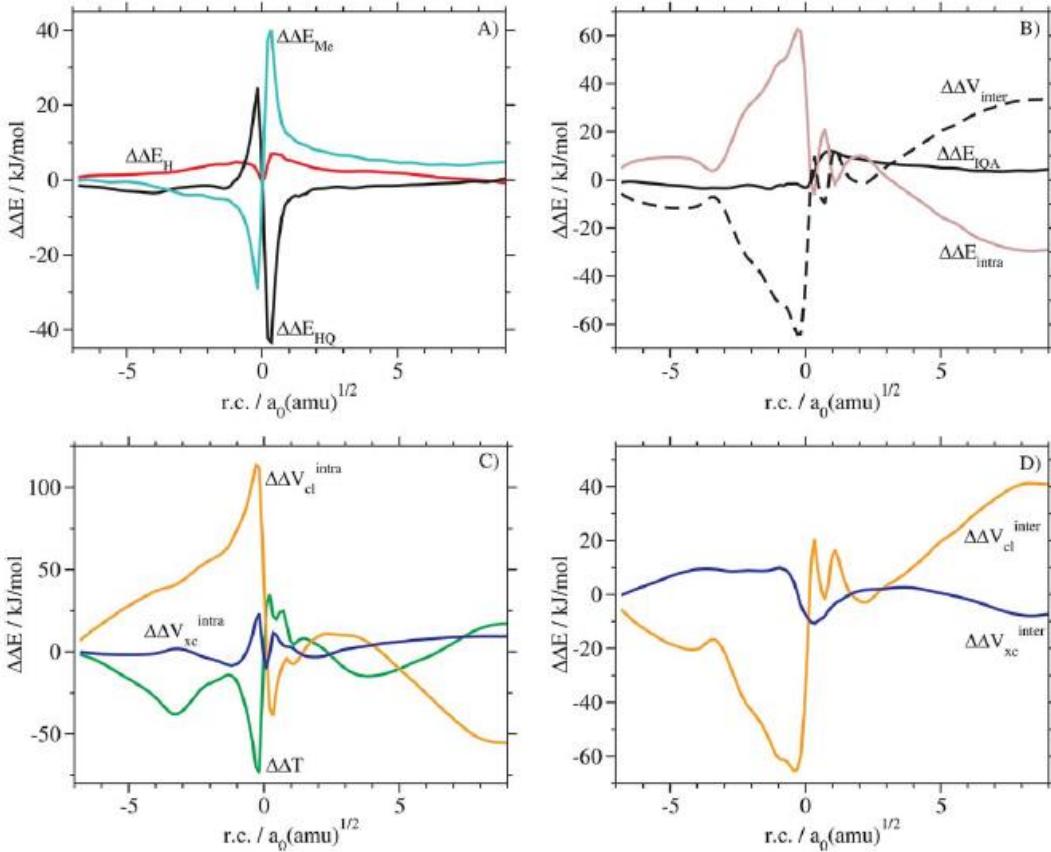
Primer: reakcija prenosa atoma vodonika sa hidrohinona na metoksi radikal ispitivana je u radu *When hydroquinone meets methoxy radical: Hydrogen abstraction reaction from the viewpoint of interacting quantum atoms*, M. Petković, Đ. Nakarada, M. Etinski, *J. Comp. Chem.* 39 (2018) 1868. Na slici 10 su prikazane optimizovane strukture prelaznih stanja za analiziranu reakciju. Da bismo razlikovali ova dva prelazna stanja, smatraćemo da se u strukturama sa leve i desne strane dva reaktanta nalaze redom u cis i strans položaju. Razlika u visinama barijera za dva predložena mehanizma iznosi samo 2 kJ/mol. Samo na osnovu ovog podatka mogao bi da se izvuče pogrešan zaključak da je zanemarljiva razlika između pomenutih mehanizama za reakciju prenosa atoma vodonika sa hidrohinona na metoksi radikal.



Slika 10. Moguće orijentacije reaktanata u prelaznom stanju kod reakcije apstrakcije vodonika iz hidrohinona metoski radikalom.

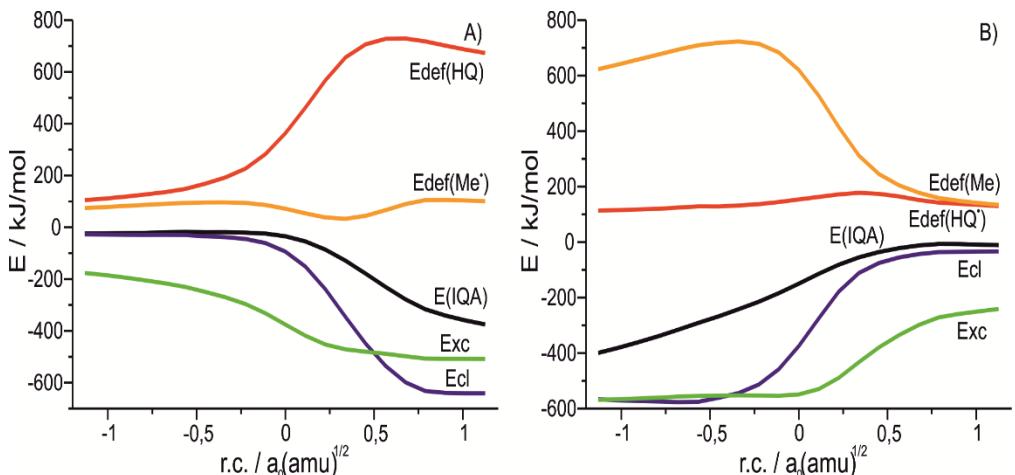
Detaljna analiza energetskih promena da kojih dolazi u pomenutim reakcijama duž reakcionog puta vršena je pomoću metode interagujućih kvantnih atoma (IQA). Ova metoda omogućuje da se za svaku konfiguraciju proceni vrednost različitih oblika energije interakcije između odabranih fragmenata. Najpre je IQA metoda primenjena samo na prelazna stanja i ustanovljena je znatna razlika u različitim oblicima energije. Pomenuta analiza je komplikovana i zainteresovani čitalac se upućuje na navedeni rad.

U sledećem koraku su praćene promene različitih oblika energije duž celog reakcionog puta. Na slici 11 su prikazane razlike u promenama energije između dva mehanizma. Razlike pojedinih oblika energije iznose čak 100 kJ/mol što ukazuje na činjenicu da nije dovoljno upoređivati energetske barijere za odvijanje određenih reakcija, već je za detaljan opis mehanizama reakcija potrebno proučavati promene različitih oblika energije. Drugim rečima, dva naizgled veoma slična mehanizma mogu uključivati drastične razlike u vrednostima energetskih komponenti tokom transformacije reaktanata u proizvode reakcije.



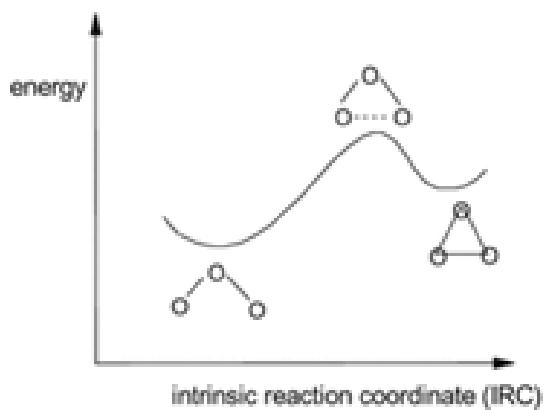
Slika 11. Promene različitih oblika energije u posmatranim sistemima duž reakcione koordinate za reakciju apstrakcije atoma vodonika iz hidrohinona metoksu radikalom.

Primer: treći primer koji ćemo analizirati detaljno je opisan u radu *Hydrogen transfer reaction: Bond formation and bond cleavage through the eyes of interacting quantum atoms*, B. Milovanović, M. Etinski, M. Petković, J. Serb. Chem. Soc. 84 (2019) 891. U ovom radu je takođe analizirana reakcija koja je opisana u primeru 2, pri čemu je ispitivanje vršeno samo na prelaznom stanju u cis obliku kome odgovara nešto niža energetska barijera. Pokazano je na koji način metoda interagujućih kvantnih atoma može da se koristi za praćenje toka nastanka i kidanja hemijskih veza. U tu svrhu je sistem podeljen na tri fragmenta: metoksi radikal, semihinonski radikal i atom vodonika. Budući da u toku reakcije dolazi do kidanja O-H veze u hidrohinonu, energetski članovi koji se odnose na interakciju semihinonskog radikala i atoma vodonika daju informacije o vezi koja se kida. Analogno, u toku reakcije dolazi do građenja O-H veze sa metoksi radikalom i obrazuje se methanol, tako da energetski članovi koji se odnose na interakciju metoksi radikala i atoma vodonika daju informacije o energetskim promenama veze koja nastaje. Rezultati su prikazani na slici 12.

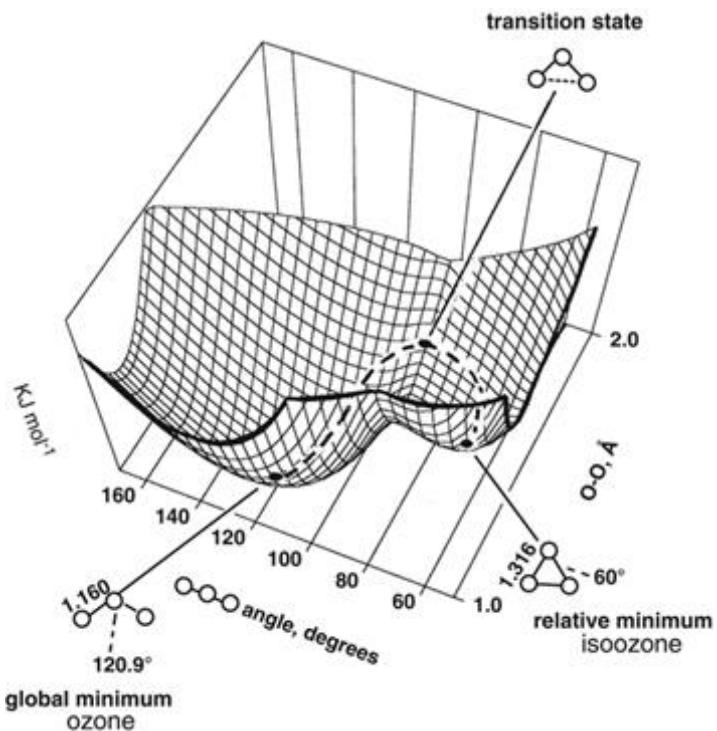


Slika 12. Energetske promene koje opisuju kidanje O-H veze u molekulu hidrochinona (levo) i nastanak O-H veze pri obrazovanju molekula metanola (desno).

U primerima koji su do sada razmatrani praćeni su ultrabrzni procesi i detaljno opisane transformacije reaktanata u proizvode, s tim što vreme kao promenljiva nije uzimano u obzir. Kretanje duž reakcione koordinate kod realnih sistema uključuje istovremene promene više geometrijskih parametara, što na osnovu ovog jednodimenzionog prikaza, koji je u prethodnim primerima korišćen, nije očigledno. Da bismo objasnili razliku između prikaza potencijalne energije u funkciji reakcione koordinate i unutrašnjih stepeni slobode, posmatrajmo primer preuzet iz knjige *The concept of the potential energy surface in Computational Chemistry*, E. G. Lewars, Springer, Cham, 2016 u koje je prikazana reakcija transformacije ozona u izoozon. Na slici 13 je predstavljena zavisnost energije sistema od reakcione koordinate, gde su jasno prikazane stacionarne tačke: reaktant, prelazno stanje i proizvod. Ovo je upravo prikaz o kome je do sada bilo reči. Prikazana kriva je dobijena rešavanjem vremenski nezavisne Šredingerove jednačine i omogućuje detaljan opis promena u sistemu pri ovoj hemijskoj transformaciji. Ovaj pristup je odličan za razumevanje samog procesa hemijske transformacije, ali ne daje dovoljno informacija koje bi omogućile njenu kontrolu.



Slika 13. Put minimalne energije za reakciju transformacije ozona u izoozon.

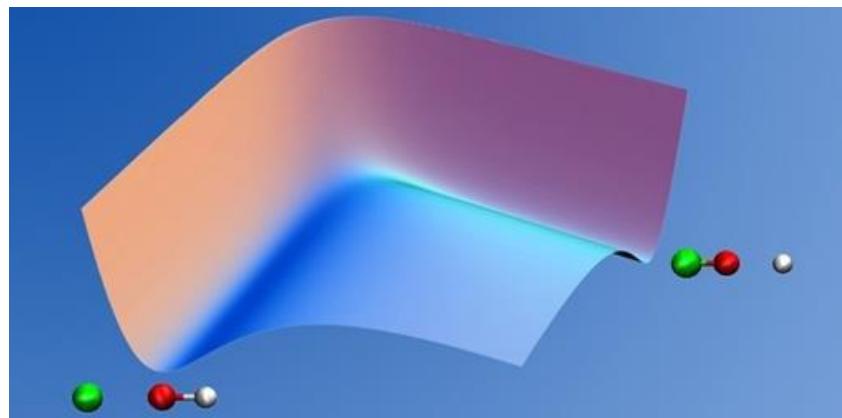


Slika 14. Površ potencijalne energije u funkciji dveju relevantnih koordinata za reakciju transformacije ozona u izoozon.

Ako bismo želeli da kontrolišemo tok hemijske reakcije pomoću ultrabrzih lasera, neophodno je da u simulacijama vreme bude promenljiva veličina. To se postiže tako što se najpre identifikuju relevantni stepeni slobode za odabranu hemijsku reakciju, zatim se konstruiše površ potencijalne energije u funkciji izabranih koordinata, a potom se rešavanjem vremenski zavisne Šredingerove jednačine simulira interakcija sistema sa ultrakratkim laserskim pulsom. Površ potencijalne energije za reakciju transformacije ozona u izoozon prikazana je na slici 14. Relevantne koordinate su rastojanje između perifernih atoma kiseonika i ugao koji tri atomi obrazuju. Isprekidanim linijama je prikazan put minimalne energije. Očigledno je da put minimalne energije uključuje istovremenu promenu obe koordinate.

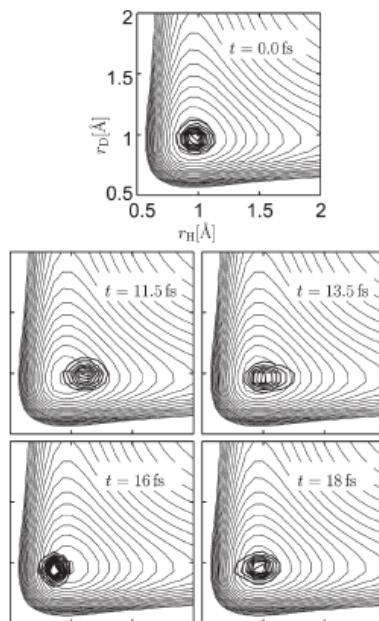
Vratimo se sada na kontrolu hemijske reakcije. Najjednostavniji primer za lasersku kontrolu hemijske reakcije bi predstavljao troatomski molekul ABC kod koga pažljivim izborom parametara laserskog pulsa dolazi do kontrolisanog kidanja A-B ili B-C veze. Površ potencijalne energije ovog sistema duž dveju veza prikazana je na slici 15. Ovaj prikaz predstavlja aproksimaciju, jer nelinearni troatomski molekul ima tri stepena slobode. To bi moglo da budu dužine dveju veza i ugao koji one zaklapaju, ili sva tri rastojanja A-B, B-C i A-C. Uzimanje u obzir trećeg stepena slobode znatno komplikuje analizu. U ovom primeru je prepostavljeno da u toku kidanja ova veza ne dolazi do znatne promene ugla koji obrazuju veze A-B i B-C. Obratite pažnju na to da na ovoj površi nema globalnog minimuma koji bi odgovarao strukturi stabilnog troatomskog molekula. Drugim

rečima, prikazana je samo površ koja se odnosi na pobuđeno elektronsko stanje, jer je pretpostavljeno da se upravo na ovoj površi odvija proces disocijacije.



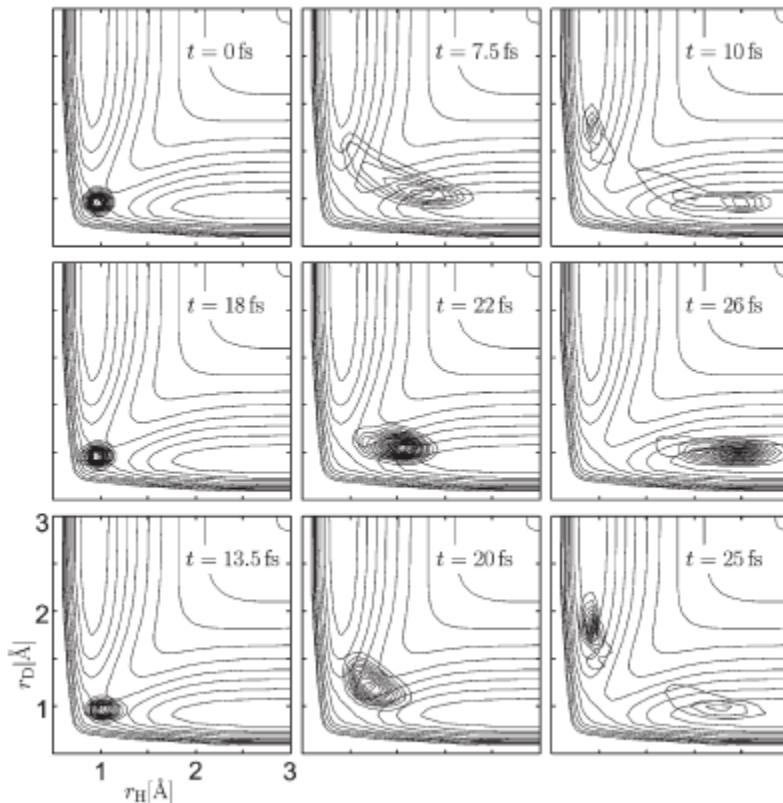
Slika 15. Površ potencijalne energije troatomskog molekula ABC duž A-B i B-C veza.

Konkretni primer kontrolisane disocijacije veze u troatomskom molekulu dat je u radu *IR + UV laser pulse control of momenta directed to specific products: Quantum model simulations for  $HOD^* \rightarrow H + OD$  versus  $HO + D$* , N. Elghobashi, P. Krause, J. Manz, M. Oppel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4806 u kome je opisana kontrolisana disocijacija OH ili OD veze u molekulu HOD. Kontrola raskidanja jedne od veza zasniva se na primeni dva ultrakratka laserska pulsa: prvi puls je iz infracrvene (IC) oblasti i njegov zadatak je da pobudi istežuću vibraciju veze koja treba da se raskine; drugi puls je iz ultraljubičaste (UL) oblasti i dovodi do elektronske ekscitacije, koja je praćena disocijacijom.



Slika 16. Površ potencijalne energije osnovnog elektronskog stanja molekula HOD i kretanje talasnog paketa nakon primene IC pulsa.

Dvodimenzionala površ potencijalne energije osnovnog elektronskog stanja duž O-H i O-D veza prikazana je na slici 16. Minimum odgovara stabilnoj strukturi molekula HOD. Talasni paket u početnom trenutku odgovorana osnovnom vibracionom nivou. Zatim je primenjen IC laserski puls u trajanju od 25 fs. Na slici su prikazani odabrani snimci koji odgovaraju izduživanju veze (11,5 fs i 13,5 fs od početka pulsa) i skraćivanju veze (16 fs od početka pulsa). 18 fs od početka pulsa talasni paket opet prolazi kroz minimum na površi potencijalne energije.

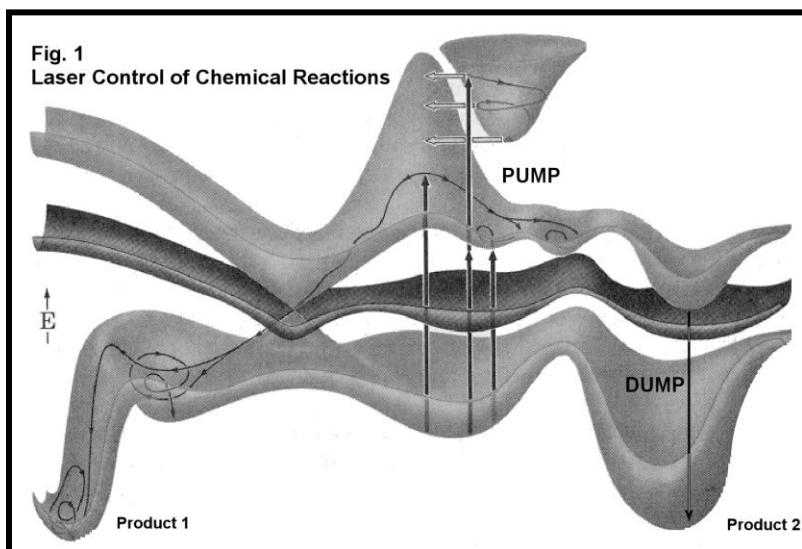


Slika 17. Površ potencijalne energije pobuđenog elektronskog stanja molekula HOD i kretanje talasnog paketa nakon primene UV pulsa.

U drugom koraku se primenjuje laserski puls iz ultraljubičaste oblasti. Na slici 17 je prikazana površ potencijalne energije pobuđenog elektronskog stanja duž istih koordinata. Na ovoj površi nema minimuma (pogledajte sliku 15). Koja će veza disosovati zavisi od trenutka u kome je primenjen ULj puls. U prvom redu je prikazana situacija kada je ULj puls primenjen bez prethodne primene IC pulsa. Dolazi do rasplinjavanja talasnog paketa i nema kontrole u pogledu disocijacije određene veze. U drugom redu je prikazana situacija kada je ULj puls primenjen 18 fs nakon što je primenjen IC puls. Na slici 16 se vidi da je to trenutak kada se talasni paket nalazi u minimumu površi potencijalne energije, ali je impuls usmeren ka istezanju O-H veze; ako se u ovom trenutku primeni ULj puls, talasni paket je usmeren ka kanalu na površi potencijalne energije pobuđenog stanja koji odgovara disocijaciji O-H veze, dok O-D veza ne podleže disocijaciji. Ovim je pokazano

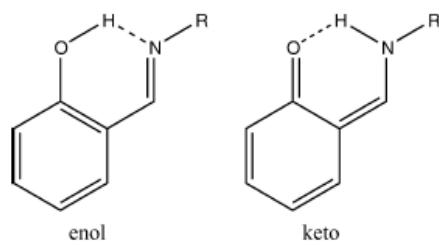
da je pažljivim izborom parametara pulsa i precizno definisanim kašnjenjem ULj pulsa u odnosu na IC puls moguće kontrolisati koja će od dveju veza disosovati.

Ukoliko pobuđena elektronska stanja nisu dovoljno udaljena, neophodno je uzeti u obzir više njih, kao što je šematski prikazano na slici 18 koja je preuzeta iz knjige *Electronic aspects of organic photochemistry*, V. J. Michl, V. Bonačić-Koutecky, John Wiley & Sons, New York, 1990. Sa slike je očigledno da je za kontrolu reakcije ključan izbor pravog trenutka primene pumpa pulsa i deponirajućeg pulsa. Drugi puls (deponovanje) služi da prebaci talasni paket u dolinu proizvoda.



Slika 18. Šematski prikaz pumpa-deponovanje eksperimenta.

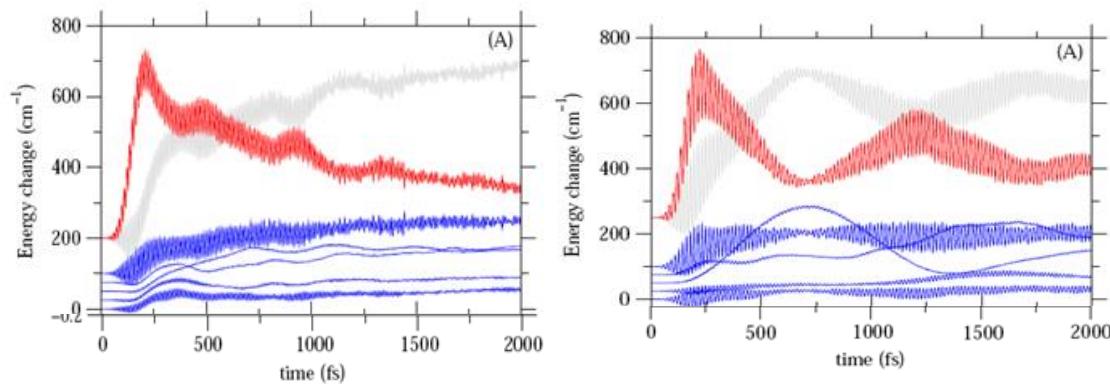
Kod pojedinih sistema, laserska kontrola hemijske reakcije nije izvodljiva zbog jake sprege između vibracionih stepeni slobode. Primer je prikazan u radu *Ultrafast wavepacket dynamics of an intramolecular hydrogen transfer system: From vibrational motion to reaction control*, M. Petković, O. Kühn, *Chem. Phys.* 301 (2004) 91. U ovom radu je analizirana kontrola reakcije prenosa vodonika u salicil aldiminu, koja bi dovela do transformacije enolnog oblika u keto oblik, kao što je prikazano na slici 19.



Slika 19. Enolni i keto oblik salicil aldimina.

Ovo je sistem sa intramolekulskom vodoničnom vezom, tako da se pošlo od pretpostavke da bi pumpa puls mogao da bude puls koji eksituje O-H istežuću vibraciju, nakon čega bi bio primenjen deponirajući puls koji bi locirao talasni paket u dolini proizvoda na površi

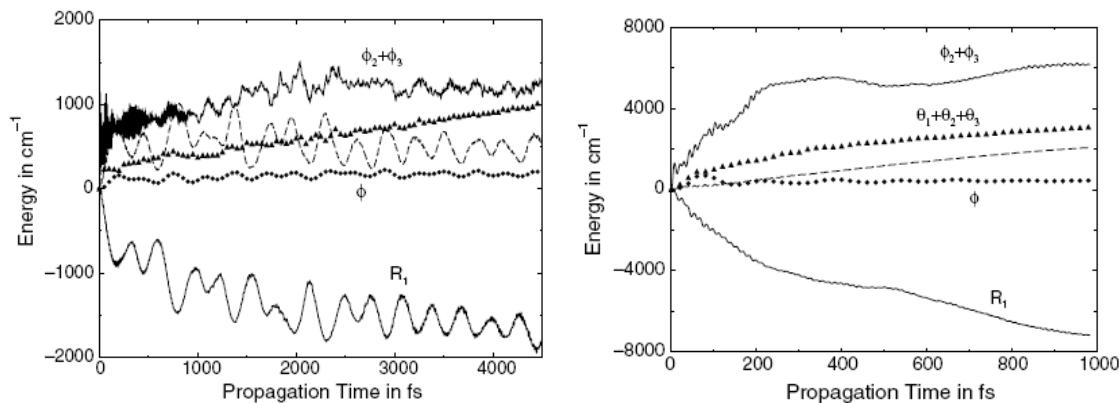
potencijalne energije. Najpre je bilo potrebno identifikovati normalne modove koji su spregnuti sa O-H istežućim vibracijama. Na osnovu kubnih i kvaternarnih anharmoničnih konsanti, identifikovano je pet normalnih modova. Budući da su i reaktant i proizvod planarni molekuli, pretpostavljeno je da se atom vodonika sve vreme kreće u xy ravni, tako da su za reakcione koordinate izabrane x i y koordinata atoma vodonika. Konstruisana je sedmodimenziona površ potencijalne energije. Kao noseća frekvencija pumpa pulsa izabrana je frekvencija koja se odnosi na fundamentalni prelaz O-H istežuće vibracije. Na slici 20 su prikazani rezultati simulacije za atom vodonika sa leve strane i za atom deuterijuma sa desne strane. Crvena boja predstavlja energiju atoma vodonika, plava boja energije pojedinačnih normalnih modova, a siva boja energiju svih pet normalnih modova. Vreme trajanja pulsa je oko 250 fs. Vidimo da se na početku procesa skoro sva energija predaje atomu vodonika. Neposredno pre prestanka pulsa, atom vodonika predaje energiju normalnim modovima. Ovaj prelaz energije je veoma brz i ireverzibilan, što znači da ne bi bilo moguće na pomenuti način kontrolisati reakciju prenosa vodonika u salicil aldiminu. Kod deuterisanog oblika je situacija drugačija: očigledna je razmena energije između deuterijuma i normalnih modova, te je ovaj sistem bolji kandidat za pomenutu kontrolu reakcije transformacije enolnog oblika u keto oblik.



Slika 20. Komponente energije nakon eksitovanja O-H (levo) o O-D (desno) istežuće vibracije u molekulu salicil aldimina.

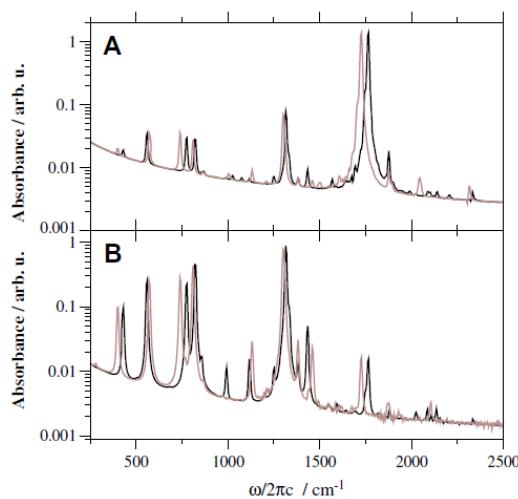
Prenos energije između različitih stepeni slobode unutar molekula u osnovnom elektronskom stanju odvija se između vibracionih stepeni slobode i poznat je pod nazivom intramolekulska preraspodela vibracione energije. Onda je detaljno analizirana u radu *Intramolecular vibrational energy redistribution in toluene: a nine-dimensional quantum mechanical study using the MCTDH algorithm*, F. Gatti, H.-D. Meyer, Chem. Phys. 304 (2004) 3. U ovom radu je konstruisan deveto-dimenzionalni model za analizu intramolekulske preraspodele vibracione energije u metil grupi toluena. Preraspodela energije unutar relevantnih stepeni slobode prikazana je na slici 21. Sa leve strane je prikazana situacija kada se ekscituje osnovni prelaz C-H istežuće vibracije, a sa desne strane je prikazana preraspodela vibracione energije nakon ekscitacije četvrtog overtona

C-H istežuće vibracije. Očigledna je jaka sprega između vibracionih stepeni slobode koja dovodi do brze preraspodele vibracione energije.



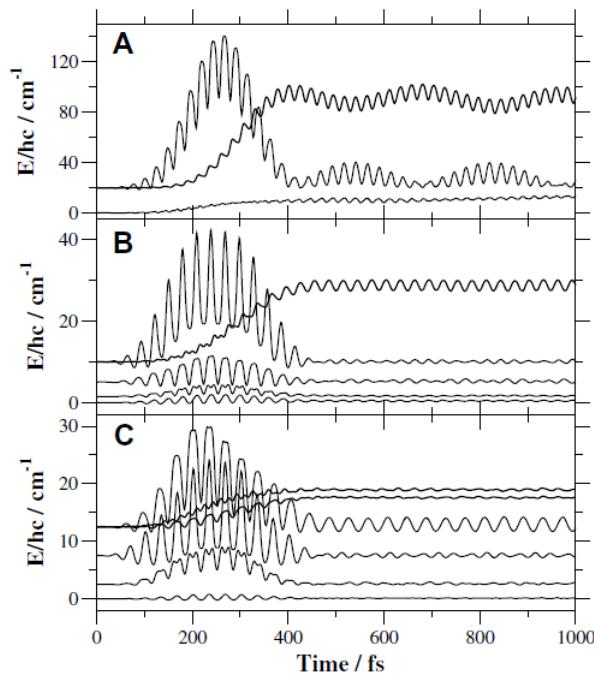
Slika 21. Preraspodele vibracione energije unutar metil grupe toluena kada se pobudi osnovni prelaz C-H istežuće vibracije (levo) odnosno četvrti overton C-H istežuće vibracije (desno).

Ultrabrzi laseri se ne moraju koristiti samo za kontrolu hemijskih reakcija. U radu *Infrared spectroscopy of ClONO<sub>2</sub> and BrONO<sub>2</sub> investigated by means of anharmonic force fields*, M. Petković, *Chem. Phys.* 331 (2007) 438 simulirani su infracrveni spektri hlor nitrata i brom nitrata na osnovu deveto-dimenzionih modela. Na slici 22 je prikazan spektar hlor nitrata simuliran na osnovu pomenutog modela. Trake koje odgovaraju osnovnim prelazima su lako identifikovane poređenjem sa harmonijskim vrednostima, kao i sa eksperimentalnim vrednostima. Međutim, tri trake srednjeg intenziteta su se dobro slagale sa položajem traka u eksperimentalnom spektru, ali njihova asignacija nije urađena od strane eksperimentatora.



Slika 22. Infracrveni spektar hlor nitrata simuliran na osnovu deveto-dimenzionog modela.

Da bi se uradila asignacija ovih traka, izvršene su simulacije sa ultrakratkim laserskim pulesvima, čije su noseće frekvencije odgovarale položajima traka u spektru. Praćena je energija različitih modova u toku trajanja pulsa i nakon njegovog prestanja. Rezultati su prikazani na slici 23.



Slika 23. Promene energije različitih normalnih modova sa vremenom u molekulu hlor nitratata. Primenjeni su ultrakratki pulsevi čije noseće frekvencije odgovaraju odabranim trakama u infracrvenom spektru.

Na osnovu ovih rezultata zaključeno je da dve trake odgovaraju overtonovima određenih modova, dok treća traka predstavlja kombinovani prelaz. Ovaj primer pokazuje na koji način se simulacije interakcije sistema sa ultrakratkim pulsevima mogu koristiti za asignaciju traka u infracrvenim spektrima.

Ultrakratki laserski pulsivi imaju veliku primenu u praksi. U nastavku se nalazi nekoliko linkova za zainteresovane studente:

<https://www.nature.com/articles/lsa2016133>

<https://www.laserfocusworld.com/lasers-sources/article/16551089/ultrashort-laser-pulses-tackle-precision-machining>

<https://www.iap.uni-jena.de/Ultrafast+Optics/Research/Medical+Applications+of+Ultrashort+Laser+Pulses.html>