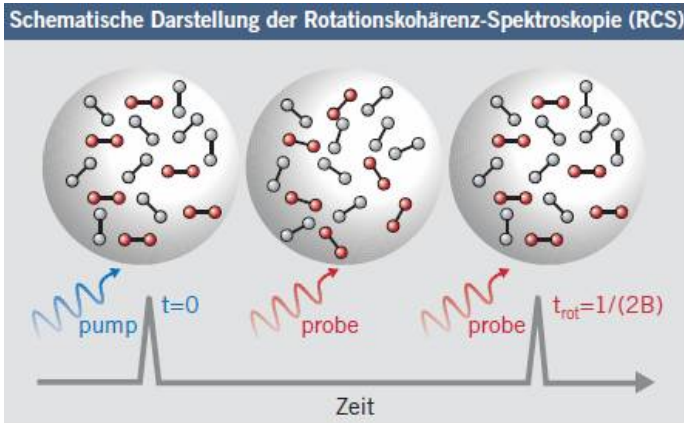


Ausrichtung und Orientierung von Molekülen

- Frage: Wie realisiert man Untersuchungen im molekularen Koordinatensystem und nicht im Laborsystem ?
- Antwort: Rotationskohärenz-Spektroskopie



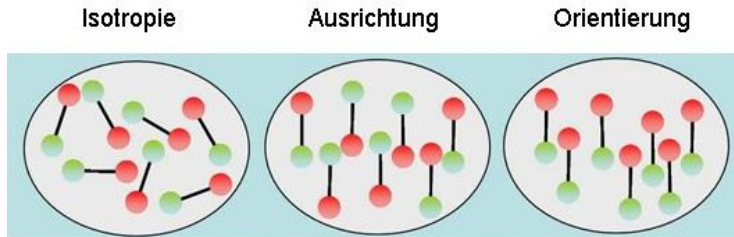
Ausrichtung und Orientierung von Molekülen

- Frage: Warum ist das interessant ?
- Antwort: Die Dynamik der meisten chemischen Reaktionen hängt von der relativen Orientierung der Reaktionspartner ab
Beispiel: Nukleophile Substitution 2. Ordnung:
 $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^-$
Beispiel: Ozon Abbau:
 $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$
- Erhöhung der Konvergenz bei der Phasenrekonstruktion in der kohärenten Röntgenbeugung am Einzelmolekül
(Ausnutzung von Symmetrieeigenschaften der Probe)

Ausrichtung und Orientierung von Molekülen

- Daher wurden in den letzten Jahren große Anstrengungen unternommen experimentelle Techniken zu entwickeln, um Moleküle im Raum auszurichten bzw. zu orientieren
Review of Modern Physics 75, 543 (2003)
 - 1 Stoßprozesse mit "Seed"-Gas während Überschall-expansion
→ Ausrichtung des Drehimpuls senkrecht zur Flugrichtung
 - 2 Statische elektrische Felder
→ Hexapol: Selektion einzelner Rotationszustände
→ "Brute force"-DC: Orientierung polare Moleküle
 - 3 Intensive optische Laserfelder
Vorteil: Feldfreie Ausrichtung und Orientierung von Molekülen ist möglich !
- In der Praxis wird dafür oft eine Kombination dieser Techniken angewandt

Heteronukleare Moleküle



- **Ausrichtung** der molekularen Geometrie entlang einer ortsfesten z-Achse. Die räumlicher Verteilung ist symmetrisch bezüglich der (x, y) -Ebene
- **Orientierung** der molekularen Geometrie entlang einer ortsfesten z-Achse. Die räumlicher Verteilung ist nicht symmetrisch bezüglich der (x, y) -Ebene → Definition einer Richtung

Charakterisierung des Ausrichtungsgrads

- Wir haben bereits gelernt, dass die winkelabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung der molekularen Achsen gegeben ist durch das Betragsquadrat der winkelabhängigen Kernwellenfunktionen (Kugelflächenfunktionen)



$$|Y_0^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_1^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_1^1(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^1(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^2(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^1(\theta, \phi)|^2$$

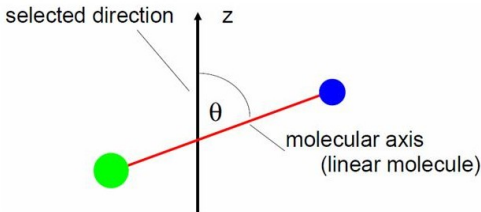


$$|Y_3^2(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^3(\theta, \phi)|^2$$

Charakterisierung des Ausrichtungsgrads



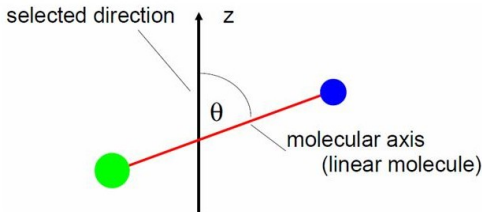
- Quantitative Bestimmung:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = 2\pi \int_0^\pi W(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (1)$$

mit $W(\theta)$: winkelabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung

- $W(\theta)$ und $W(\pi - \theta)$ tragen in gleicher Weise zu $\langle \cos^2 \theta \rangle$ bei
- isotrope Verteilung ($W(\theta) = \text{const.}$): $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$
- perfekte Ausrichtung entlang der z-Achse: $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$
- perfekte Ausrichtung senkrecht zur z-Achse: $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0$

Charakterisierung des Orientierungsgrads



- Quantitative Bestimmung:

$$\langle \cos \theta \rangle = 2\pi \int_0^\pi W(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (2)$$

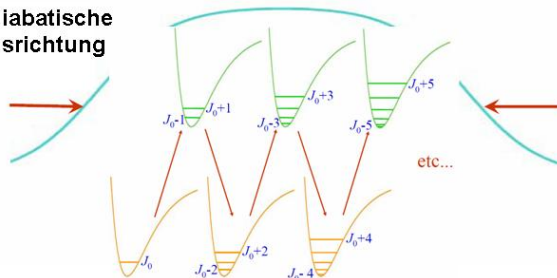
- $W(\theta)$ und $W(\pi - \theta)$ tragen **nicht** in gleicher Weise zu $\langle \cos \theta \rangle$ bei !
- keine Orientierung: $\langle \cos \theta \rangle = 0$
- perfekte Orientierung in Vorwärtsrichtung (+z): $\langle \cos \theta \rangle = 1$
- perfekte Orientierung in Rückwärtsrichtung (-z): $\langle \cos \theta \rangle = -1$
- für stationären Rotationseigenzustand (feldfrei) gilt: $\langle \cos \theta \rangle = 0$!

Ausrichtung von Molekülen im Laserfeld

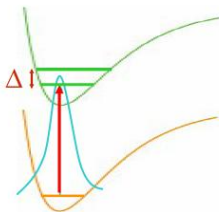
- Formung eines Rotationswellenpakets durch kohärente Kopplung stationärer Rotationszustände
- Grad der räumlichen und zeitlichen Lokalisierung hängt ab von der Phasenbeziehung zwischen den Fourierkomponenten
- Diese Phasenbeziehung hängt ab von der zeitlichen Pulsform des anregenden Lasers
- Man unterscheidet zwei Fälle
 - adiabatische Ausrichtung: Pulsdauer \gg Rotationsperiode
 - dynamische (impulsive) Ausrichtung: $\tau \ll \tau_{Rot}$

Ausrichtung von Molekülen im Laserfeld

Adiabatische
Ausrichtung



Dynamische
Ausrichtung



Adiabatische Ausrichtung

VOLUME 74, NUMBER 23

PHYSICAL REVIEW LETTERS

5 JUNE 1995

Alignment and Trapping of Molecules in Intense Laser Fields

Bretislav Friedrich and Dudley Herschbach

Department of Chemistry, Harvard University, 12 Oxford Street, Cambridge, Massachusetts 02138

(Received 12 December 1994)

The anisotropic interaction of the electric field vector of intense laser radiation with the dipole moment *induced* in a *polarizable* molecule by the laser field creates aligned pendular states. These are directional superpositions of field-free states, corresponding to oblate spheroidal wave functions, with eigenenergies that decrease with increasing field strength. We present calculations demonstrating the utility of these states for both laser alignment and spatial trapping of molecules.

- Quantenphysik:

$$\left[BJ^2 + V_\mu(\theta) + V_\alpha(\theta) \right] \Psi_{Rot}(\theta) = E \Psi_{Rot}(\theta) \quad (3)$$

mit

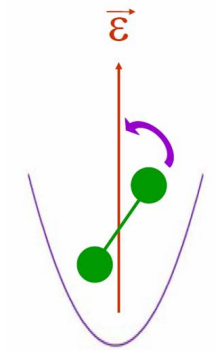
$$V_\mu(\theta) = -\mu \cdot \mathbf{e} \cos(\theta) \quad (4)$$

und

$$V_\alpha(\theta) = -\frac{1}{2} e^2 (\alpha_{\parallel} \cos^2(\theta) + \alpha_{\perp} \sin^2(\theta)) \quad (5)$$

Adiabatische Ausrichtung

- Formal kann man adiabatische Ausrichtung in einem langen linear polarisierten Laserpuls als Ausrichtung in einem cw-Feld konstanter Amplitude beschreiben
- → Äquivalent zur Ausrichtung eines unpolaren Moleküls im starken dc-Feld, da die hochfrequenten Drehmomentanteile auf permanente Dipole im ac-Feld weggemittelt werden.



- Das Problem reduziert sich also auf sogenannte Feld-induzierte "pendular states", bei denen die Rotation des Moleküls in eine Pendelbewegung bezüglich der Feldlinien übergeht, entsprechend dem klassischen Analogon einer Kompassnadel im Magnetfeld der Erde

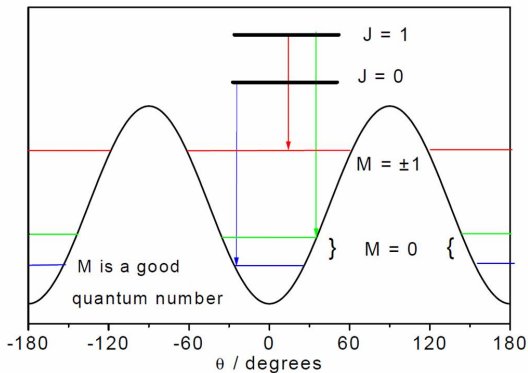
$$MR^2 \cdot \frac{d^2\theta}{dt^2} = -\frac{dV}{d\theta} \quad (6)$$

Adiabatische Ausrichtung

- Klassische Betrachtung:

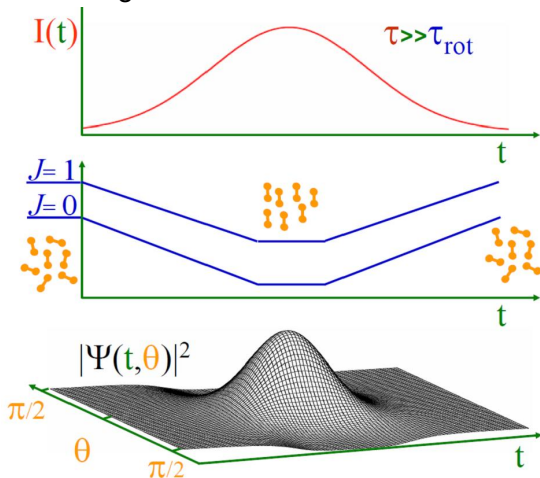
$$V_{Pot}(\theta) = -\frac{1}{2} \langle \vec{\mu}_{ind} \cdot \vec{e} \rangle = -\frac{1}{4} e^2 (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2(\theta) + \alpha_{\perp} \quad (7)$$

- Auch homonukleare Moleküle mit anisotroper Polarisierbarkeit ($\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \neq 0$ sind ausrichtbar !



Adiabatische Ausrichtung

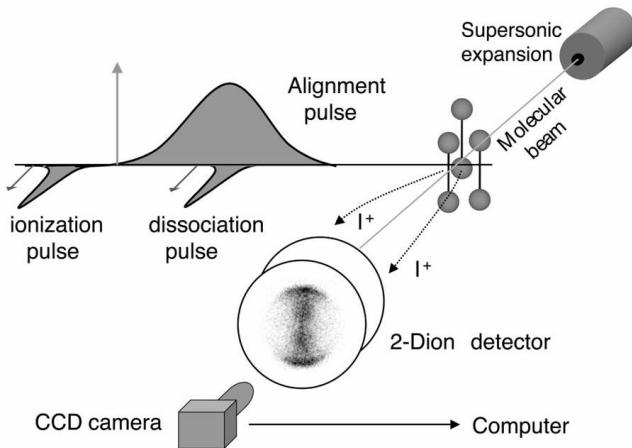
- Maximale Ausrichtung bei maximaler Intensität des Laserpulses



Quelle: T. Seidemann, Northwestern University, USA

Adiabatische Ausrichtung

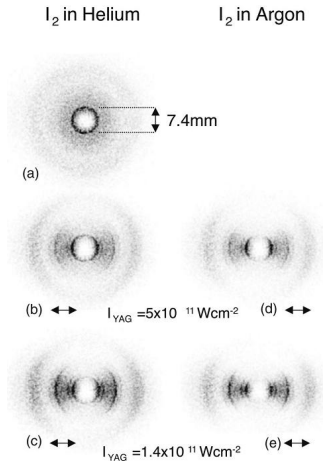
- Typischer experimenteller Aufbau am Beispiel I_2



Review of Modern Physics 75, 543 (2003)

Adiabatische Ausrichtung

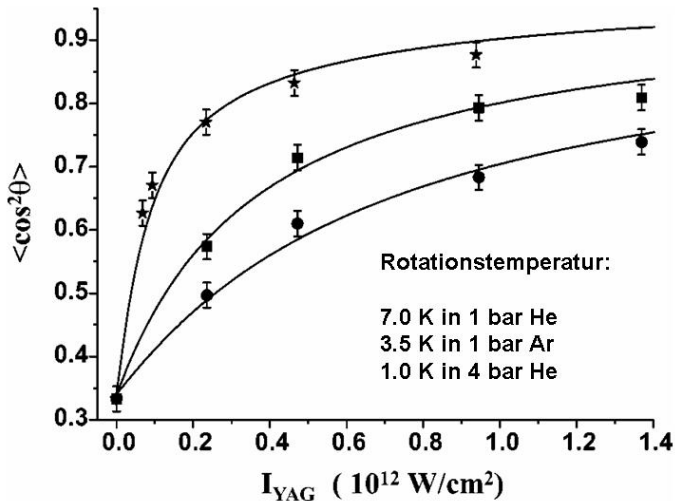
- Ortsaufgelöste Fragmentionen-Spektren (a) ohne YAG-Laser, (b-d) als Funktion des Träger ("Seed")-Gases bzw. der YAG-Intensität



Adiabatische Ausrichtung

- Zusammenfassung

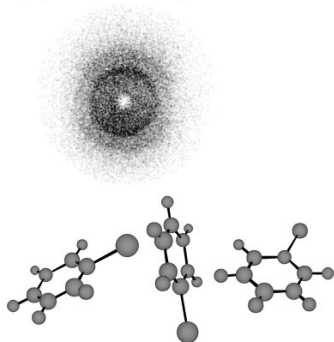
Maximale Ausrichtung für hohe Intensitäten und kalte Moleküle



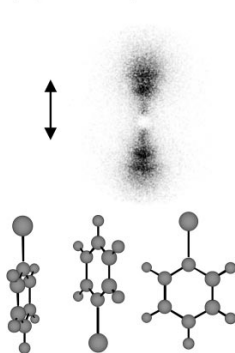
Adiabatische Ausrichtung

- Ausrichtung eines asymmetrischen Top-Moleküls ($I_A \neq I_B \neq I_C$)
Beispiel: C_6H_5I (Iodbenzol)

(a) No YAG pulse



(b) YAG pulse on



Review of Modern Physics 75, 543 (2003)

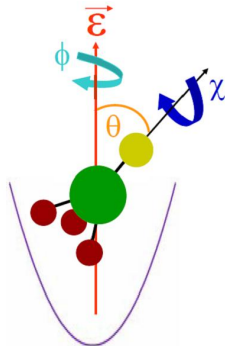
Adiabatische Ausrichtung

- Bisher: Ausrichtung in nur einer Dimension
 - lineare Moleküle können noch um eine Achse rotieren
 - nichtlineare Moleküle können noch um zwei Achsen rotieren

θ confined

χ free

ϕ free

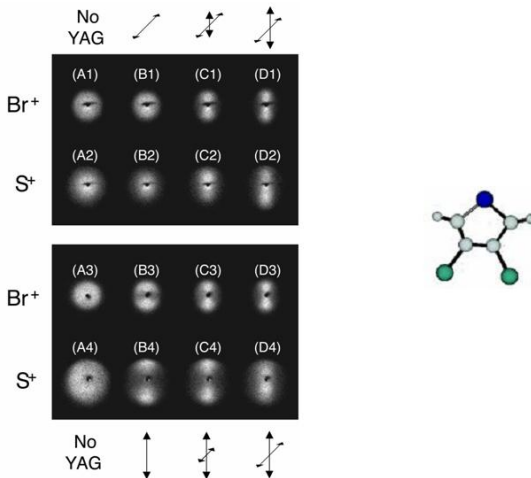


Quelle: T. Seidemann, Northwestern University, USA

- 3D-Ausrichtung mit elliptisch polarisierten Laserpulsen ($\frac{\lambda}{4}$ -Platte)

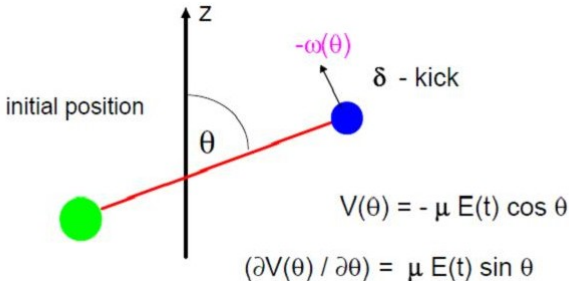
Adiabatische Ausrichtung in 3-D

- Beispiel: 3,4-Dibromothiophene (DBT, $C_4H_2Br_2S$)



Dynamische (impulsive) Ausrichtung

- $\tau \ll \tau_{Rot}$ Dies ist ein δ -Kick !
- Was erwarten wir klassisch:



- Starrer Rotator erhält Winkelgeschwindigkeit

$$\omega(\theta) \propto \mu \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) dt \sin \theta \quad (8)$$

- für θ sehr klein $\rightarrow \omega(\theta) \propto \theta$ d.h. nur alle Moleküle innerhalb θ erreichen zur gleichen Zeit $\theta = 0 \rightarrow$ keine perfekte Ausrichtung.

Dynamische (impulsive) Ausrichtung

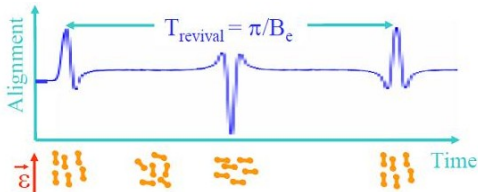
- Quantenphysik:
Lösung der zeitabhängigen Schroedingergleichung

$$[H_{Rot} + H_L] \Psi_{Rot}(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_{Rot}(t)}{\partial t} \quad (9)$$

- Lösung

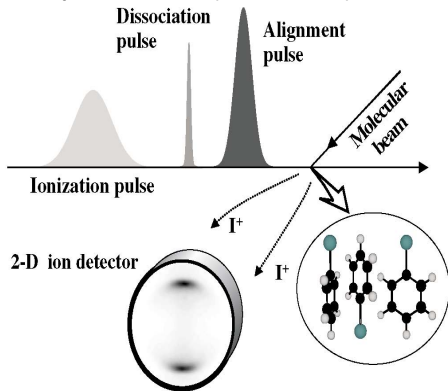
$$\Psi_{Rot}(t) = \sum_J c(t) |JM\rangle \quad (10)$$

- Formung eines Rotationswellenpakets
- Ausrichtung kann auftreten wenn der Laserpuls vorbei ist !

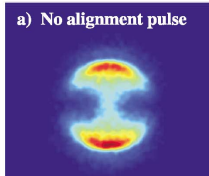


Dynamische (impulsive) Ausrichtung

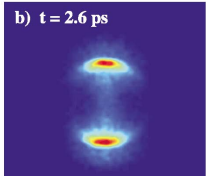
- Beispiel: C_6H_5I (Iodbenzol) PRL 91, 043003 (2003)



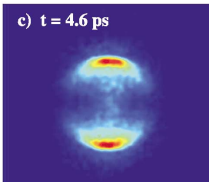
a) No alignment pulse



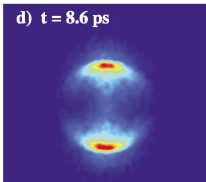
b) $t = 2.6$ ps



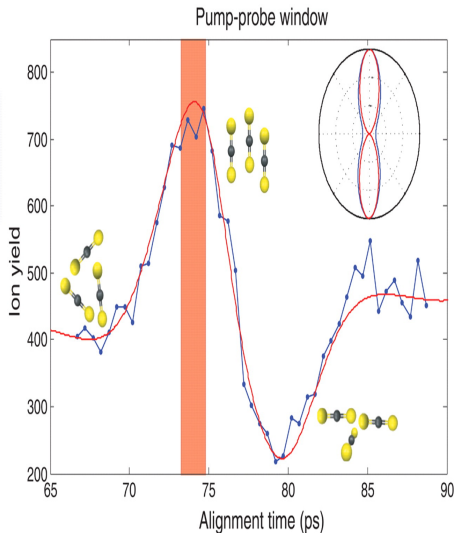
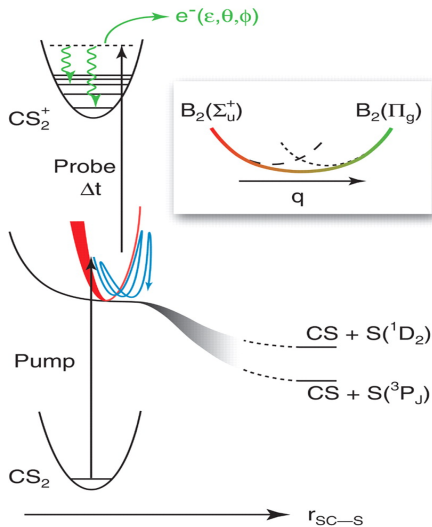
c) $t = 4.6$ ps



d) $t = 8.6$ ps

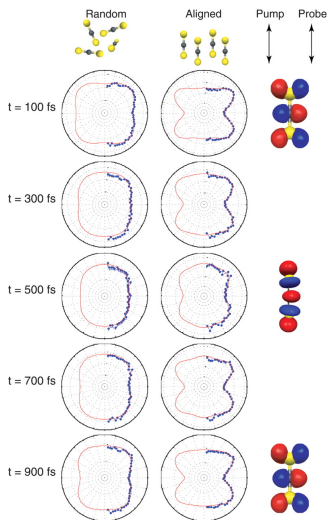


- Wofür können wir diese Technik benutzen ?

Zeitaufgelöste Dynamik in ortsfesten CS₂ Molekülen

Science 323, 1464 (2009)

Zeitaufgelöste Dynamik in ortsfesten CS₂ Molekülen



- Winkelverteilung der Photoelektronen ändert sich periodisch mit der Schwingungsfrequenz im angeregten Zustand bei Untersuchung ausgerichteter Moleküle
- Mischung verschiedener elektronischer Zustände im Bereich der konischen Durchschneidung aufgrund der Kernbewegung
- Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung !

Science 323, 1464 (2009)