Molekülrotation gefilmt: vom Quantenteppich zur Ausrichtung

Evangelos T. Karamatskos und Jochen Küpper

Center for Free-Electron Laser Science, Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY und Universität Hamburg

Email: jochen.kuepper@cfel.de, URL: www.controlled-molecule-imaging.org

27. September 2019

Die Kombination ultrakalter Molekülproben und präzise abgestimmter Laserpulse ermöglicht die Erzeugung und zeitlich hochaufgelöste Beobachtung eines molekularen Rotationswellenpakets. Der beobachtete Molekülfilm zeigt den Quantenteppich der Interferenzen über die gesamte Rotationsperiode und demonstriert die hohe Kontrolle über die Ausrichtung der Moleküle im Raum.

Abbildung 1: **Ausgewählte Schnappschüsse des Films der Entwicklung der Moleküldichteverteilung.** Diese experimentellen Daten der Impulsverteilungen von O^+ Ionen entsprechen direkt der Wahrscheinlichkeit des OCS-Moleküls zum jeweiligen Zeitpunkt in eine gewisse Richtung zu zeigen. Dabei entsprechen rote Bereiche hoher und blaue Bereiche niedriger Wahrscheinlichkeitsdichte.

Der ganze Film kann *online*, supplementary movie 1, angesehen werden.

Ein aktuelles Ziel der Molekülwissenschaften ist die Aufnahme so genannter Molekülfilme, die Beobachtung der Atombewegung während dynamischer Prozesse und chemischer Reaktionen. Dabei sind die kleinen Strukturen im Pikometerbereich und die schnellen Bewegungen im Femtosekundenbereich eine große Herausforderung.

Wir haben nun in einer ersten Arbeit einen Film der Winkelverteilung eines Moleküls im Raum gemessen und dabei die bisher höchste feldfreie Ausrichtung von Molekülen erreicht. Wichtig für diese Arbeiten war, dass wir zunächst aus einem Überschallmolekülstrahl mit dem elektrischen Deflektor eine intern 0 K kalte Probe von Karbonsulfidmolekülen (OCS) erzeugt haben [1]. Diese Moleküle wurden durch zwei kurze Laserpulse mit einer Dauer von jeweils 250 fs und einem zeitlichen Abstand von 38.1 ps angeregt. Hierdurch wurden die Moleküle zur Rotation angeregt.

Klassisch betrachtet würden die Moleküle nun mit fester Phase rotieren und zu jeder Zeit in eine wohldefinierte Richtung zeigen. Die Heisenberg'sche Unschärferelation verbietet jedoch die gleichzeitige Bestimmung des Drehimpulses der Moleküle und ihrer Orientierung mit beliebiger Genauigkeit. Stattdessen erhält man Winkelaufenthaltswahrscheinlichkeiten der Molekülrichtung. Quantenmechanisch betrachtet wurden die Moleküle in unserem Experiment in ein Wellenpaket über verschiedene interferierende Rotationsquantenzustände angeregt. Durch die Überlagerung dieser Zustände wächst die Unschärfe des Drehimpulses, was eine räumlich eingeschränkte Orientierung der Moleküle erlaubt.

In unserem Experiment haben wir die Wahrscheinlichkeitsdichten dieses quantenmechanischen Wellenpakets zu bestimmten Zeiten aufgenommen und aus vielen Bildern im Abstand von 193 fs zu einem Film zusammengesetzt. Einige dieser Schnappschüsse sind in Abbildung 1 gezeigt und der gesamte Film ist *online* verfügbar [2]. Viele der Schnappschüsse zeigen interessante Strukturen der Winkelverteilung der OCS Moleküle. In der Verteilung bei 2π zeigt jedes OCS Molekül gleichzeitig nach oben und nach unten. In anderen Verteilungen zeigen die OCS Moleküle gleichzeitig in viele Richtungen.

Die komplexe Struktur dieser Dynamik über die gesamte Rotationsperiode stellt einen Quantenteppich [3] dar. Die darin auftretenden Interferenzmuster basieren auf den unterschiedlichen Zeitentwicklungen der Rotationszustände im Wellenpaket, die von der jeweiligen Relativenergie der Zustände abhängt. Wenn die Phasen aller Zustände, die das Interferenzmuster bestimmen, gleich sind, dann sind alle Moleküle entlang der Polarisationsachse der Laserpulse ausgerichtet, wie in Abbildung 1 bei 0 bzw. 2π zu sehen ist. Diese Verteilung mit $\langle \cos^2\theta_{2D} \rangle \approx 0.95$ hat eine volle Breite von $\sim 13^\circ$ und stellt die höchste gemessene feldfreie Ausrichtung von Molekülen dar.

Höhere Ausrichtung und entsprechend engere Winkelverteilungen erfordern gemäß der Heisenberg'schen Unschärferelation eine noch breitere Drehimpulsverteilung, also die Kopplung möglichst vieler Eigenzustände unterschiedlicher Energien und Drehimpulse. Die unterliegt zwei Grenzen: Die benötigte hohe Laserpulsenergie wird durch einsetzende Ionisation der Moleküle limitiert. Zudem würde ein extrem hoch angeregtes Molekül oberhalb der Dissoziationsschwelle zerfallen. Ein weiterführender Ansatz könnten mehr oder besser angepasste Laserpulse sein, welche z.B. schon zur Erzeugung eines Quantenpendels [4] oder eines Inversionswellenpakets orientierter OCS-Moleküle [5] genutzt wurden.

Diese relativ genau vertikal im Raum stehenden Ensembles von Molekülen, wie z.B. zur Zeit 2π in Abbildung 1, sind ideale Proben für weitergehende Beugungsexperimente zur Messung der chemischen Dynamik im Molekülkoordinatensystem z.B. per kohärenter Röntgenbeugung [6], Elektronenbeugung [7] oder laserinduzierter Elektronenbeugung [8]. Diese Methoden werden derzeit auf komplexe Moleküle [9] übertragen.

Literatur

- [1] Y.-P. Chang, D. A. Horke, S. Trippel, and J. Küpper, Spatially-controlled complex molecules and their applications, *Int. Rev. Phys. Chem.* **34**, 557–590 (2015), arXiv:1505.05632 [physics].
- [2] E. T. Karamatskos, S. Raabe, T. Mullins, A. Trabattoni, P. Stammer, G. Goldsztejn, R. R. Johansen, K. Długołęcki, H. Stapelfeldt, M. J. J. Vrakking, S. Trippel, A. Rouzée, and J. Küpper, Molecular movie of ultrafast coherent rotational dynamics, *Nat. Commun.* **10**, 3364 (2019), arXiv:1807.01034 [physics].
- [3] M. Berry, I. Marzoli, and W. Schleich, Quantum carpets, carpets of light, *Phys. World* **14**, 39–46 (2001).
- [4] S. Trippel, T. Mullins, N. L. M. Müller, J. S. Kienitz, J. J. Omiste, H. Stapelfeldt, R. González-Férez, and J. Küpper, Strongly driven quantum pendulum of the carbonyl sulfide molecule, *Phys. Rev. A* **89**, 051401(R) (2014), arXiv:1401.6897 [quant-ph].
- [5] S. Trippel, T. Mullins, N. L. M. Müller, J. S. Kienitz, R. González-Férez, and J. Küpper, Two-state wave packet for strong field-free molecular orientation, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 103003 (2015), arXiv:1409.2836 [physics].
- [6] J. Küpper, S. Stern, L. Holmegaard, F. Filsinger, A. Rouzée, A. Rudenko, P. Johnsson, A. V. Martin, M. Adolph, A. Aquila, S. Bajt, A. Barty, C. Bostedt, J. Bozek, C. Caleman, R. Coffee, N. Coppola, T. Delmas, S. Epp, B. Erk, L. Foucar, T. Gorkhover, L. Gumprecht, A. Hartmann, R. Hartmann, G. Hauser, P. Holl, A. Hömke, N. Kimmel, F. Krasniqi, K.-U. Kühnel, J. Maurer, M. Messerschmidt, R. Moshhammer, C. Reich, B. Rudek, R. Santra, I. Schlichting, C. Schmidt, S. Schorb, J. Schulz, H. Soltau, J. C. H. Spence, D. Starodub, L. Strüder, J. Thøgersen, M. J. J. Vrakking, G. Weidenspointner, T. A. White, C. Wunderer, G. Meijer, J. Ullrich, H. Stapelfeldt, D. Rolles, and H. N. Chapman, X-ray diffraction from isolated and strongly aligned gas-phase molecules with a free-electron laser, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 083002 (2014), arXiv:1307.4577 [physics].
- [7] J. Yang, X. Zhu, T. J. A. Wolf, Z. Li, J. P. F. Nunes, R. Coffee, J. P. Cryan, M. Gühr, K. Hegazy, T. F. Heinz, K. Jobe, R. Li, X. Shen, T. Vezzoni, S. Weathersby, K. J. Wilkin, C. Yoneda, Q. Zheng, T. J. Martínez, M. Centurion, and X. Wang, Imaging CF₃I conical intersection and photodissociation dynamics with ultrafast electron diffraction, *Science* **361**, 64–67 (2018).
- [8] E. T. Karamatskos, G. Goldsztejn, S. Raabe, P. Stammer, T. Mullins, A. Trabattoni, R. R. Johansen, H. Stapelfeldt, S. Trippel, M. J. J. Vrakking, J. Küpper, and A. Rouzée, Atomic-resolution imaging of carbonyl sulfide by laser-induced electron diffraction, *J. Chem. Phys.* **150**, 244301 (2019), arXiv:1905.03541 [physics].
- [9] N. Teschmit, D. A. Horke, and J. Küpper, Spatially separating the conformers of a dipeptide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 13775–13779 (2018), arXiv:1805.12396 [physics].