

Einfangen und Ausrichten von Molekülen mit Licht

Lothar Kador*

Die Untersuchung absorbierender Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle), die in unterschiedlichen Umgebungen eingefangen oder fixiert werden, hat wichtige Erkenntnisse über den grundlegenden Aufbau der Materie geliefert und ist ein faszinierendes Teilgebiet der Spektroskopie. In einer Vakuumkammer lassen sich am einfachsten ionisierte Atome aufgrund ihrer Ladung in miniaturisierten elektromagnetischen Hochfrequenzfallen (Paul-Fallen) einfangen. Mit dieser Anordnung war es z.B. möglich, an einzelnen Ionen quantenoptische Effekte wie Übergänge zwischen Quantenzuständen^[1] oder das Phänomen des „Photon Antibunching“^[2] zu beobachten, das darin besteht, daß von einem zwei-Niveau-System zwei Photonen nicht beliebig schnell hintereinander emittiert werden können. Neutrale Atome kann man mit Hilfe eines scharf fokussierten Laserstrahles einfangen und festhalten; denn das elektrische Lichtfeld bewirkt die Induktion eines Dipolmomentes, durch das das Atom nach klassischer Vorstellung in Richtung zur höchsten Feldstärke hin gezogen wird. Nach quantenmechanischen Rechnungen funktioniert dies jedoch nur dann, wenn die Lichtfrequenz unterhalb einer elektronischen Anregungsfrequenz liegt^[3, 4]. Typische Zahlen von Atomen, die in einer derartigen Lichtfalle gehalten werden können, liegen bei etwa 10^3 , so daß es beispielsweise möglich ist, Stöße zwischen niederenergetischen Atomen oder kollektive Bewegungen zu studieren. Die maximale Verweilzeit in der Falle (einige Sekunden) ist meist durch Stöße mit dem Restgas begrenzt.

Für das Einfangen von Molekülen sind die Voraussetzungen weniger günstig. Moleküle zu ionisieren ist meist problematisch, denn die Ionisation verringert häufig ihre Stabilität und begünstigt Dissoziationsreaktionen. Außerdem weisen Moleküle weit mehr innere Freiheitsgrade auf als Atome: zusätzlich zu den elektronischen Zuständen können Rotationen und Schwingungen sowie Kombinationen aus beiden angeregt werden. Dies macht es schwierig, Moleküle im Vakuum unterhalb 1 K abzukühlen, weil nicht nur die Translationsbewegung drastisch verringert werden muß, sondern daneben alle diese inneren Anregungen ausgefroren werden müssen.

Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, besteht darin, Moleküle nicht in einer Vakuumfalle einzufangen, sondern sie in einem Festkörper bei den Temperaturen des flüssigen Heliums zu studieren. In der Festkörperumgebung sind Rotationen normalerweise nicht möglich, und das Molekül wird auf einfache Weise räumlich fixiert. Die optische Spektroskopie einzelner großer organischer Farbstoffmoleküle in transparenten Kristallen oder Gläsern hat sich mittlerweile fast zu einer Standardmethode entwickelt, wie Übersichtsartikel^[5, 6] zeigen. In Kristallen spielen Phasenrelaxationsprozesse bei tiefen Temperaturen meist keine Rolle mehr, so daß die Übergangslinien sehr scharf werden und die natürliche Linienbreite erreichen können, die durch

die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt ist. Dennoch werden die spektroskopischen Merkmale der zu untersuchenden Moleküle in vielerlei Hinsicht durch Wechselwirkungen mit der umgebenden Festkörpermatrix beeinflußt. Ein einfaches Beispiel bietet die Absorptionsfrequenz, die von ihrem Vakuumwert infolge der „Lösungsmittelverschiebung“ („solvent shift“ oder „gas-to-crystal shift“) abweicht. Um diese Einflüsse zu vermeiden, ist es nach wie vor ein lohnendes Ziel, eine Vakuumfalle für Moleküle zu konstruieren.

In einem vor kurzem erschienenen theoretischen Artikel wurde gezeigt, daß dies tatsächlich möglich sein müßte. Die Voraussetzung dafür, freie Moleküle räumlich zu fixieren, besteht darin, in einem begrenzten Volumen ein attraktives Potential zu erzeugen, dessen Tiefe größer ist als die kinetische Molekülennergie. Dies läßt sich im Prinzip mit Hilfe eines sehr starken statischen elektrischen oder magnetischen Feldes erreichen, sofern die Moleküle entsprechende Dipolmomente aufweisen. Nach dem neuen Verfahren, das jüngst von Friedrich und Herschbach^[7] vorgeschlagen wurde, sollten sich auch die induzierten Dipolmomente nutzen lassen, die durch die hohe elektrische Feldstärke in einem intensiven Lichtfeld erzeugt werden. Diese Technik hätte eine viel breitere Anwendbarkeit, weil grundsätzlich alle Moleküle polarisierbar sind. Falls – wie in den meisten Fällen – der molekulare Polarisierbarkeitstensor anisotrop ist, führt die Wechselwirkung mit dem Laserfeld zusätzlich zu einer Ausrichtung der Moleküle. In zweiatomigen Molekülen beispielsweise ist die Polarisierbarkeit entlang der Molekülachse stets größer als senkrecht dazu. Friedrich und Herschbach führten ihre Rechnungen im Anschluß an eine experimentelle Arbeit^[8] durch, die bereits Hinweise darauf lieferte, daß sich CO-Moleküle im Feld eines starken Pulslasers mit einer Intensität von $I \approx 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ und Pulsdauern zwischen 1 und 30 ps ausrichten. Die Rechnung zeigt jedoch, daß auch ein scharf fokussierter, leistungsstarker Dauerstrichlaser mit einer Leistung von einigen kW (möglich im infraroten Spektralbereich) und Intensitäten um $10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ im Fokus dafür ausreichen sollte, sowohl ein hinreichend tiefes Potential zu erzeugen als auch eine Ausrichtung herbeizuführen. Ein etwa vorhandenes permanentes elektrisches Dipolmoment spielt keine Rolle, da das Lichtfeld zu schnell oszilliert, um das Molekül aufgrund des permanenten Dipolmomentes drehen zu können (Molekülrotationsfrequenzen liegen im Mikrowellenbereich). Das induzierte Dipolmoment zieht ein Molekül in Richtung anwachsender elektrischer Feldstärke, so daß im Bereich des Laserfokus ein attraktives, für einen Einfang geeignetes Potential vorliegt, wie dies auch für neutrale Atome gilt^[4]. Die vorgeschlagene Methode ist somit besonders einfach: für Ausrichten und Einfangen der Moleküle wird nur ein einziger fokussierter Laserstrahl benötigt.

Die Schrödinger-Gleichung für ein lineares Molekül in einem starken Laserfeld lautet^[7]:

$$[B\mathbf{J}^2 + V_a(\theta)] \Psi = E \Psi \quad (a)$$

wobei B die Rotationskonstante und \mathbf{J}^2 das Quadrat des Dreh-

[*] Dr. L. Kador

Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Experimentalphysik IV
und Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF)
D-95440 Bayreuth
Telefax: Int +921/55-3250
E-mail: lothar.kador@uni-bayreuth.de

impulsoperators bezeichnen. Das winkelabhängige Potential des Lichtfeldes ist durch Gleichung (b) gegeben; α_{\parallel} und α_{\perp} sind

$$V_a(\theta) = -\frac{1}{2}\epsilon^2(\alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta). \quad (b)$$

die Polarisierbarkeiten parallel und senkrecht zur Moleküllachse, und θ beschreibt den Winkel zwischen dieser Achse und der Polarisationsrichtung des Lasers. Das elektrische Lichtfeld oszilliert gemäß $\epsilon = \epsilon_0 \cos(2\pi v t)$. Seine Frequenz v darf nicht im Bereich einer Absorptionslinie liegen, damit weder Schwingungen noch elektronische Übergänge angeregt werden. Gleichung (a) kann nicht in geschlossener Form gelöst werden; genaue numerische Lösungen lassen sich jedoch ohne Schwierigkeiten berechnen, und für die Grenzfälle niedriger und hoher Feldstärken ist es außerdem möglich, analytische Näherungen anzugeben. Für $\epsilon = 0$ reduziert sich das Problem auf die Beschreibung eines freien Rotators, dessen Wellenfunktionen Ψ Kugelflächenfunktionen sind und dessen Energieniveaus durch $E = J(J+1)B$ mit der Rotationsquantenzahl $J = 0, 1, 2, \dots$ gegeben sind.

An Gleichung (b) läßt sich ersehen, daß das Lichtfeld ein rein atraktives Potential liefert, da die Polarisierbarkeiten α_{\parallel} und α_{\perp} stets positiv sind. Für $\alpha_{\parallel} \neq \alpha_{\perp}$ hat es die Form eines Doppelminimumpotentiales mit zwei Minima und zwei Maxima innerhalb eines Vollkreises von 360° . Folglich treten die gebundenen Zustände immer paarweise auf, und die Aufspaltungsenergie wird durch das zugehörige Tunnelmatrixelement bestimmt. Von der Tunnelaufspaltung abgesehen, ähnelt das Potential in den niedrigsten Zuständen stark demjenigen eines harmonischen Oszillators, so daß die Autoren von „pendelartigen Zuständen“ sprechen^[7]. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind im Bereich der Potentialminima konzentriert. Das bedeutet, daß sich die Moleküle weitgehend parallel zur Polarisationsrichtung ausrichten (jedoch ohne polare Ordnung) und näherungsweise harmonische zweidimensionale Librationsbewegungen um diese Richtung herum ausführen, deren Amplitude von ihrer Restenergie, d. h. der Temperatur abhängt. Die freien Rotatorzustände werden beim Einschalten des Lasers adiabatisch in diese gebundenen Librationszustände übergeführt, und bei hinreichend hohen Lichtintensitäten und tiefen Temperaturen sind nur die niedrigsten Zustände besetzt.

Friedrich und Herschbach berechnen die Bindungsenergie einer derartigen Molekülfalle im Fokus eines leistungsstarken Dauerstrichlasers und erhalten für kleine Moleküle (CO und CS_2) Werte, die thermischen Energien von etwa 1 K entsprechen. Für

größere Moleküle, z.B. C_{60} , lassen sich wesentlich tiefere Potentiale von 50 K und mehr erreichen. Damit Moleküle eingefangen werden können, muß man sie auf Temperaturen abkühlen, die niedriger als diese Werte liegen. Dies läßt sich durch Stöße mit einem kalten Puffergas erreichen; geeignet ist etwa das von flüssigem ${}^3\text{He}$ (240 mK) abdampfende Gas^[9]. Die Dichte der eingefangenen Moleküle kann Werte zwischen 10^8 und 10^{11} cm^{-3} erreichen, wobei der genaue Wert von den molekularen Polarisierbarkeiten, der Lichtintensität und der Temperatur des Puffergases abhängt. Diese Dichten sind vergleichbar mit den Werten, die sich in Lichtfallen für Atome erreichen lassen^[10]. Sie sind hoch genug, damit sich zwischen den Molekülen durch Stöße ein thermisches Gleichgewicht einstellen kann. Dadurch ergibt sich die faszinierende Möglichkeit, die Temperatur der festgehaltenen Moleküle durch „Verdampfungskühlung“ noch wesentlich weiter zu erniedrigen^[10]. Zu diesem Zweck wird die Fallentiefe durch Abschwächen des Laserstrahles vorübergehend verringert, so daß die Moleküle mit den höchsten Energien entweichen können. Wenn man anschließend das ${}^3\text{He}$ -Puffergas abpumpt und die Fallentiefe wieder auf den ursprünglichen Wert erhöht, stellt sich ein neues thermisches Gleichgewicht bei einer tieferen Temperatur ein. Durch wiederholte Anwendung dieser Kühlungstechnik auf Atome in einer Vakuumfalle ist es kürzlich gelungen, einen makroskopischen Quantenzustand durch Bose-Einstein-Kondensation zu erzeugen^[11] (siehe auch Lit. [12]). Mit Hilfe der vorgeschlagenen Laserfalle kann man es nun ins Auge fassen, derartige Zustände – ebenso wie zahlreiche weniger exotische Phänomene^[13] – auch für Moleküle zu realisieren.

Stichworte: Laser · Polarisierbarkeit · Vakuumfallen · Verdampfungskühlung

- [1] W. M. Itano, J. C. Bergquist, D. J. Wineland, *Science* **1987**, 237, 612, zit. Lit.
- [2] F. Diedrich, H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 203.
- [3] S. Chu, J. E. Bjorkholm, A. Ashkin, A. Cable, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 314.
- [4] J. D. Miller, R. A. Cline, D. J. Heinzen, *Phys. Rev. A* **1993**, 47, R4567.
- [5] W. E. Moerner, T. Basché, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 457.
- [6] L. Kador, *Phys. Status Solidi B* **1995**, 189, 11.
- [7] B. Friedrich, D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 4623.
- [8] D. Normand, L. A. Lompre, C. Cornaggia, *J. Phys. B* **1992**, 25, L 497.
- [9] J. M. Doyle, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1994**, 39, 1166.
- [10] J. M. Doyle, J. C. Sandberg, I. A. Yu, C. L. Cesar, D. Kleppner, T. J. Greytak, *Physica (Amsterdam)* **1994**, 194, 13.
- [11] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell, *Science* **1995**, 269, 198.
- [12] W. Petrich, *Phys. Bl.* **1995**, 51, 592.
- [13] J. Maddox, *Nature* **1995**, 375, 531.