Wie Moleküle sich bewegen

Alexander Thobe

Institut für Physik
Humboldt Universität zu Berlin

Seminar: Moderne Optik, 2007

Gliederung

1. Das H_2^+-Molekülion
2. Coulomb Explosion Imaging
3. Ionisierung in starken Laserfeldern
4. Das kleinste kontrollierbare Pendel der Welt
5. Weitere Anwendungen von kurzen intensiven Laserimpulsen

Die Born-Oppenheimer Näherung

Der H_2^+ Hamilton Operator:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_r - \frac{\hbar^2}{2M_{K1}}\Delta_{R_1} - \frac{\hbar^2}{2M_{K2}}\Delta_{R_2} \\ &\quad -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|r-R_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|r-R_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|R_1-R_2|}\end{aligned}$$

Abschätzung:
Elektronen: Elektronenenergie: $\approx 13.6eV \Rightarrow T_{el} = \frac{\hbar}{E_{el}} \approx 0.1fs$
Kerne: Phononenenergie $\approx 0.1eV \Rightarrow T_{Kern} \approx 10fs$

Born-Oppenheimer Näherung:
Das Elektron folgt der Kernbewegung adiabatisch.
$\Rightarrow$ Vernachlässige Elektron-Phonon Wechselwirkung.

Die Born-Oppenheimer Näherung

Ohne Elektron-Phonon-WW $\Rightarrow$ Separiere e^-- und Kernbewegung

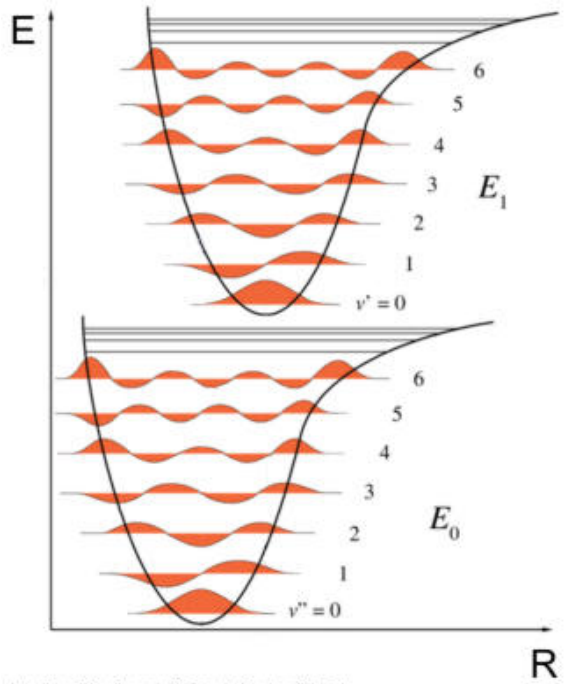
$$\boxed{\Psi = \varphi_{el}(r;R)\,\Phi_{Kern}(R)}$$

Schrödinger Gleichung:

$$\begin{aligned}
E\Psi &= \mathcal{H}\,\varphi_{el}(r;R)\,\Phi_{Kern}(R) \\
&= \varphi_{el}\mathcal{H}_{Kern}\Phi_{Kern} + \Phi_{Kern}\mathcal{H}_{el}\varphi_{el} \\
&= \varphi_{el}\left\{-\frac{\hbar^2}{2M_{K1}}\Delta_{R_1} - \frac{\hbar^2}{2M_{K2}}\Delta_{R_2} + \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0\,|R_1-R_2|}\right\}\Phi_{Kern} \\
&\quad + \Phi_{Kern}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_r - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0\,|r-R_1|} - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0\,|r-R_2|}\right\}\varphi_{el} \\
&= \left\{-\frac{\hbar^2}{2M_{K1}}\Delta_{R_1} - \frac{\hbar^2}{2M_{K2}}\Delta_{R_2} + \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0\,|R_1-R_2|} - V(R_1-R_2)\right\}\varphi_{el}\Phi_{Kern}
\end{aligned}$$

Die Born-Oppenheimer Näherung

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M_{K1}}\Delta_{R_1} - \frac{\hbar^2}{2M_{K2}}\Delta_{R_2} - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0|R_1-R_2|} + V(R_1 - R_2)\right\}\Phi_{Kern} = E\,\Phi_{Kern}$$



http://en.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon_Principle

Die Franck-Condon Näherung

Übergangsmatrixelement:

$$
\begin{aligned}
M_{if} &= \left\langle \varphi_{el}^{f}(r,R)\,\Phi_{Kern}^{f}(R)\,|H_{int}(r,R)|\,\varphi_{el}^{i}(r,R)\,\Phi_{Kern}^{i}(R)\right\rangle \\
&= \int\int \varphi_{el}^{*f}(r,R)\,\Phi_{Kern}^{*f}(R)\,H_{int}(r,R)\,\varphi_{el}^{i}(r,R)\,\Phi_{Kern}^{i}(R)\,d^3r\,d^3R \\
&= \int \Phi_{Kern}^{*f}(R)\left[\int \varphi_{el}^{*f}(r,R)\,H_{int}(r,R)\,\varphi_{el}^{i}(r,R)\,d^3r\right]\Phi_{Kern}^{i}(R)\,d^3R \\
&= \int \Phi_{Kern}^{*f}(R)\,M_{fi}^{el}(R)\,\Phi_{Kern}^{i}(R)\,d^3R
\end{aligned}
$$

Die Franck-Condon Näherung

Übergangsmatrixelement:

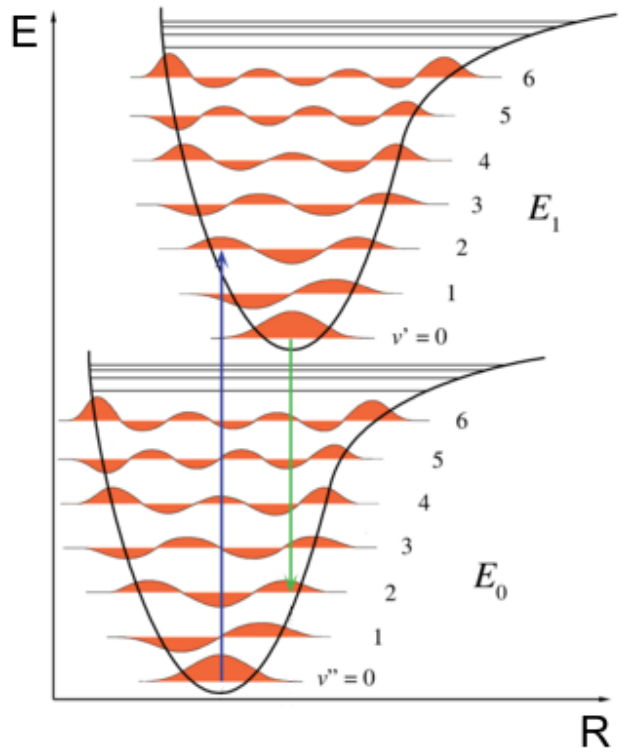
$$M_{if} = \int \Phi^{*i}_{Kern}(R)\, M^{el}_{fi}(R)\; \Phi^{f}_{Kern}(R)\, d^3R$$

Franck-Condon Näherung:

$$M^{el}_{fi}(R) \approx M^{el}_{fi}(R_0)$$

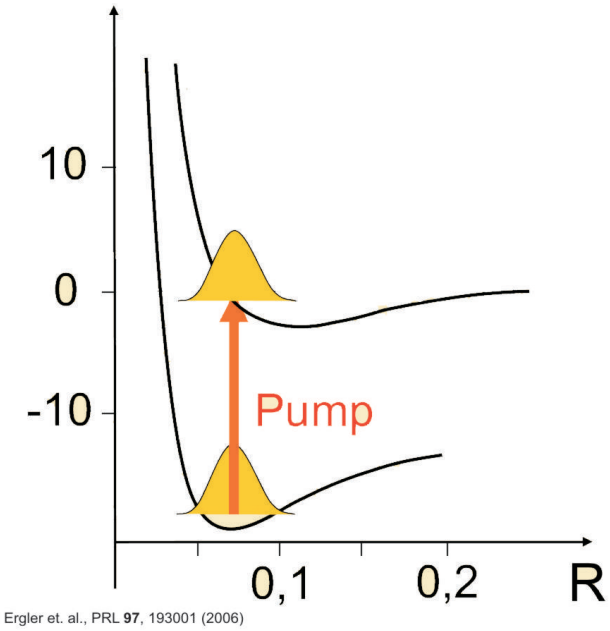
$$\Rightarrow M_{fi} = M^{el}_{fi}(R_0) \int \Phi^{*f}_{Kern}(R)\, \Phi^{i}_{Kern}(R)\, d^3R$$

Übergänge verlaufen im Potenzialdiagramm senkrecht!



http://en.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon_Principle

Vibrationswellenpakete



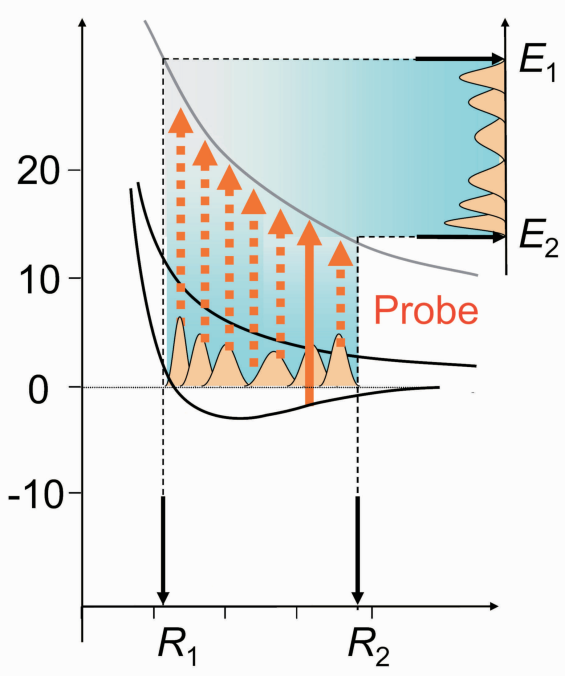
Ergler et. al., PRL **97**, 193001 (2006)

Hier befand sich in der Präsentation die Animation eines oszillierenden Wellenpakets

Schwingungsdauer: $T \approx 10fs$

Wie kann man eine so schnelle Schwingung messen?

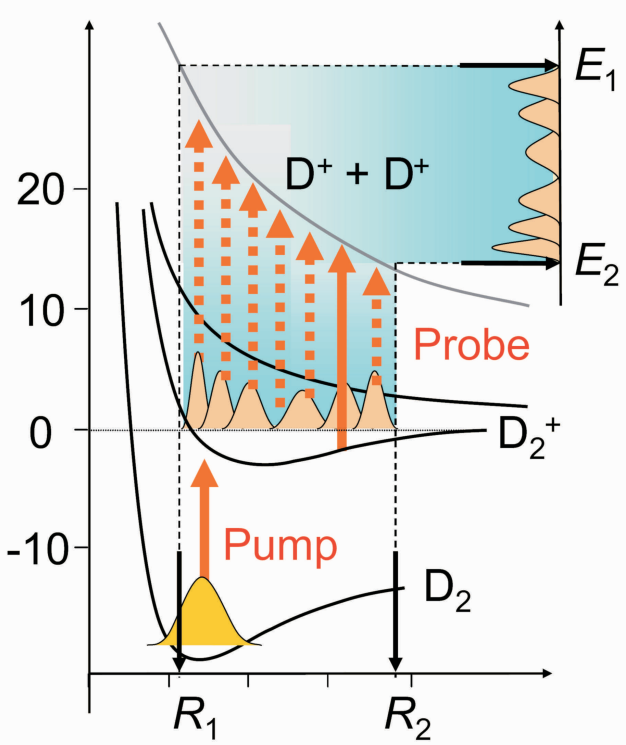
Coulomb Explosion Imaging (CEI)



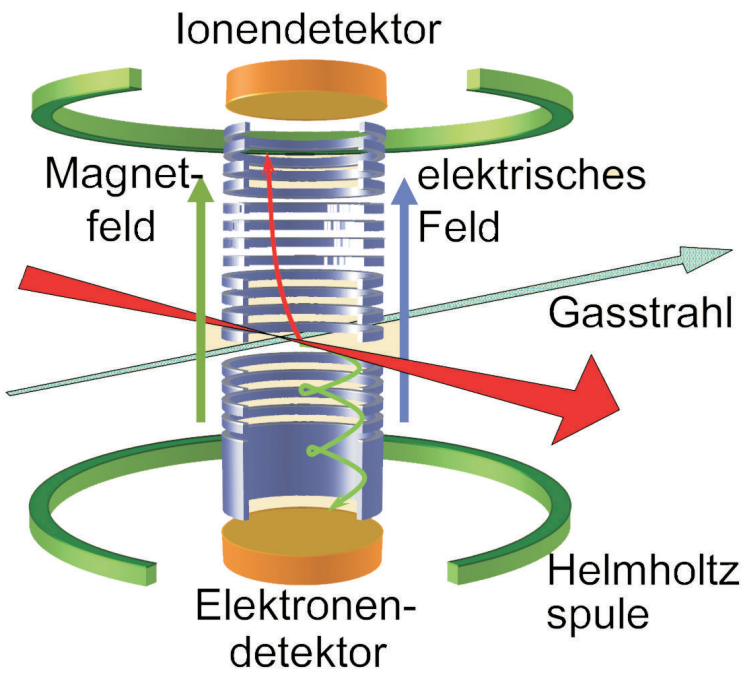
Ergler et. al., PHIUZ **38**, 230 (2007)

Abbildung von $|\Phi_{Kern}(R)|^2\, dR \rightarrow |S(E)|\, dE$

CEI: Vibration von D_2^+



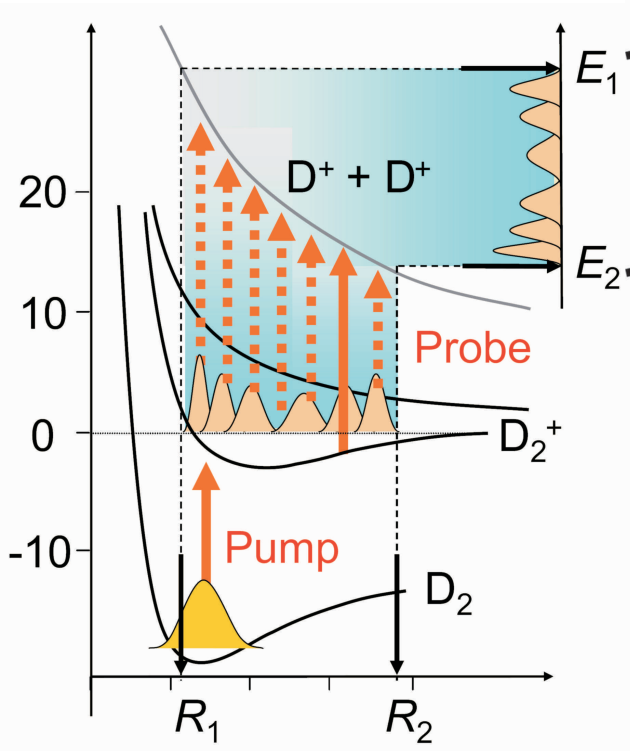
Ergler et. al., PHIUZ **38**, 230 (2007)



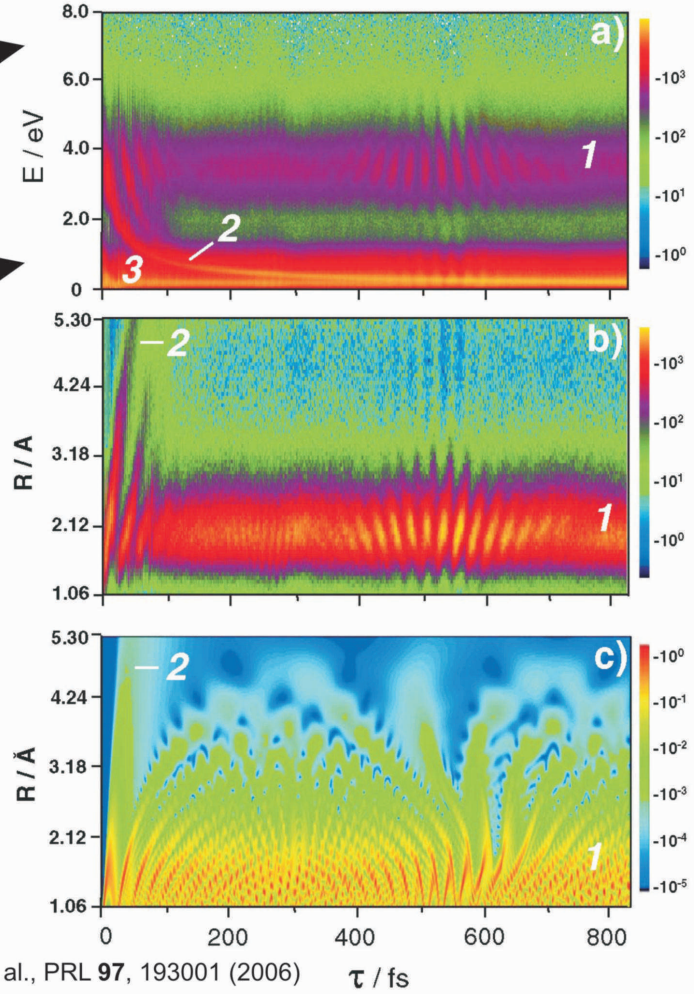
Ergler et. al., PHIUZ **38**, 230 (2007)

Ergler et. al., PRL **97**, 193001 (2006)

CEI: Vibration von D_2^+



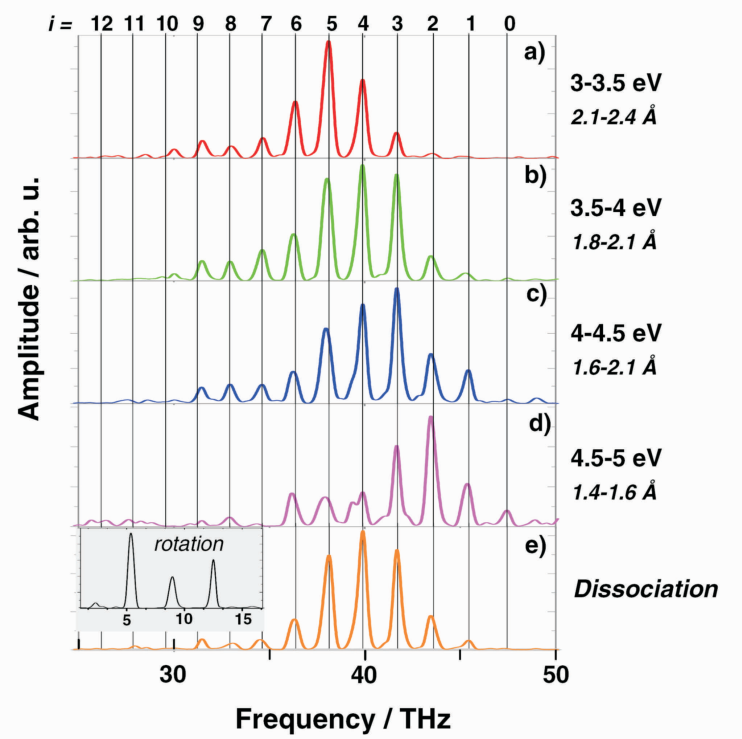
Ergler et. al., PHIUZ **38**, 230 (2007)



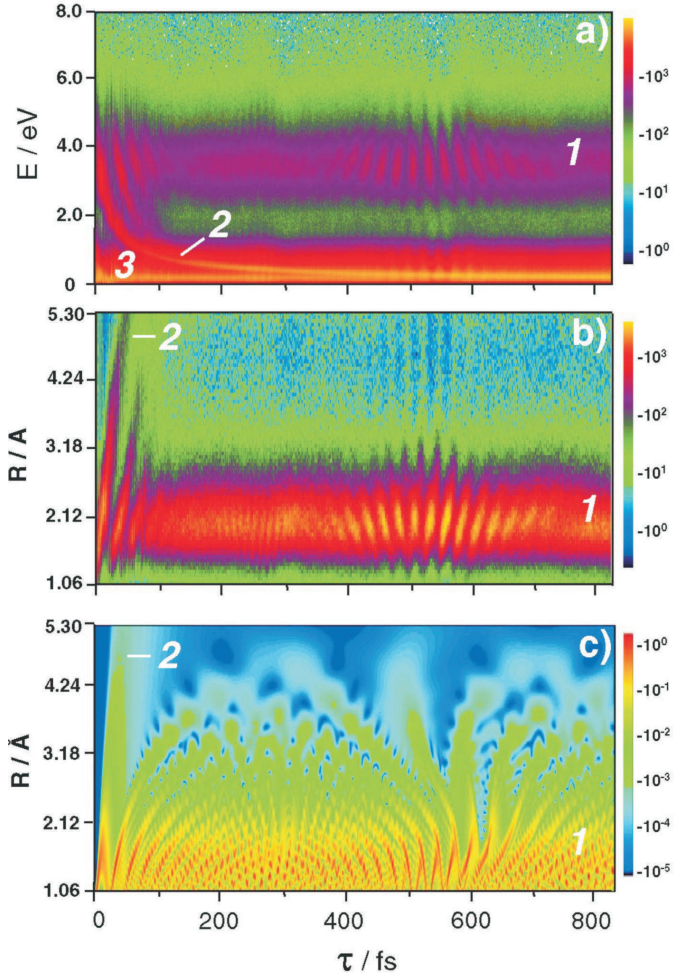
Ergler et. al., PRL **97**, 193001 (2006)

Ergler et. al., PRL **97**, 193001 (2006)

Vibration von D_2^+: Collapse and Revival



Ergler et. al., PRL **97**, 193001 (2006)



Ergler et. al., PRL **97**, 193001 (2006)

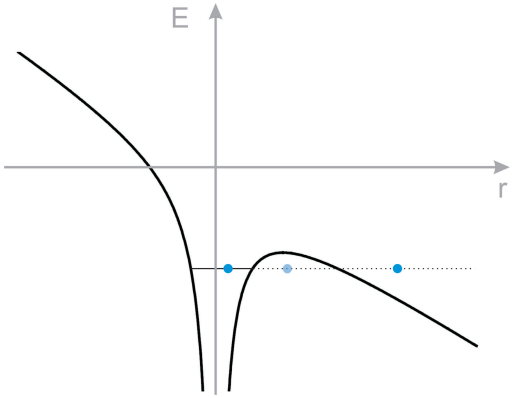
Revival falls Frequenzkomponenten kohärent.
⇒ Messung der Kohärenzzeit

CEI: Funktioniert das wirklich?

Warum funktioniert Coulomb Explosion Imaging?

- Wie schnell läuft der Ionisationsprozess ab? $\Rightarrow$ Ändert sich der Kernabstand während der Ionisierung?
- Ist die Ionisierung abstandsabhängig?
- Ändert das Laserfeld die Potenzialkurven?

Feldionisierung



Vergleiche Zeitskalen des Tunnelprozesses und des Laserfelds:

$$\textit{Tunnelrate} \propto \frac{1}{\textit{Dicke} \cdot \kappa} \propto \frac{\left|\vec{E}_{Laser}\right|}{\sqrt{2E_{ion}}}$$

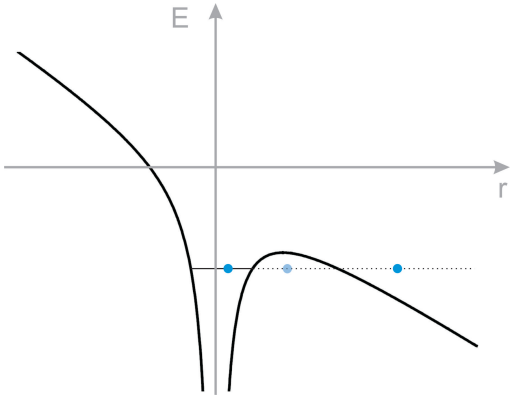
$$\boxed{\frac{\omega_{Laser}}{\textit{Tunnelrate}} = \frac{\omega_{Laser}\sqrt{2E_{ion}}}{\left|\vec{E}_{Laser}\right|} = \gamma}$$

Keldysh Parameter

$\gamma > 1 \Rightarrow$ Laserfrequenz größer als Tunnelrate.
Ionisierung durch absorbtion mehrerer Photonen: multiphoton-Regime

$\gamma < 1 \Rightarrow$ Tunnelrate ist größer als Laserfrequenz.
Feldionisation im quasi statischen Laserfeld: quasistatisches Regime

Feldionisierung



$$\boxed{\gamma = \frac{\omega_{Laser}\sqrt{2E_{ion}}}{\left|\vec{E}_{Laser}\right|}}$$

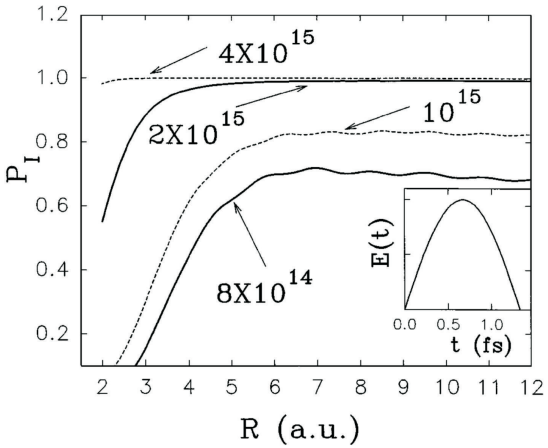
Keldysh Parameter

Im Heidelberger Experiment:

$I = 5 \cdot 10^{14}\, W\ cm^{-2}$, $\lambda = 760 nm \Rightarrow \gamma \approx 0.4$

$\Rightarrow$ quasistatisches Regime

quasistatisches Regime



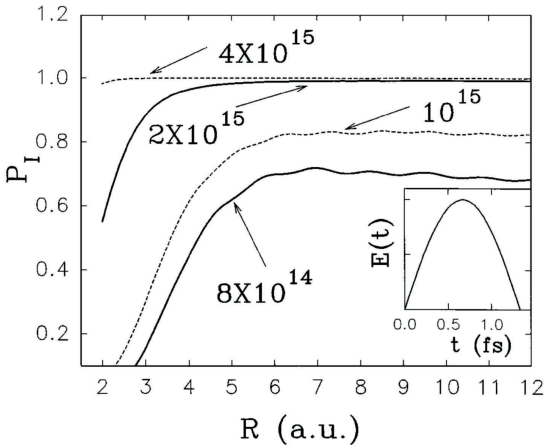
Chelkowski et. al., PRL **82**, 3416 (1999)

Ionisierungsrate aus Tunnelwahrscheinlichkeit:

$$\boxed{W \propto \exp\left(-\frac{\sqrt{32E_{ion}^3}}{3\left|\vec{E}_{Laser}\right|}\right)}$$

- Ist die Ionisierung abstandsabhängig?
  $\rightarrow$ Ja: $E_{ion} = E_{ion}(R) \Rightarrow W = W(R)$
- Wie schnell läuft der Ionisationsprozess ab? $\Rightarrow$ Ändert sich der Kernabstand während der Ionisierung?
  $\rightarrow$ Ja, bei Intensitäten $< 4 \cdot 10^{15} W\ cm^{-2}$

quasistatisches Regime



Chelkowski et. al., PRL **82**, 3416 (1999)

Ionisierungsrate aus Tunnelwahrscheinlichkeit:

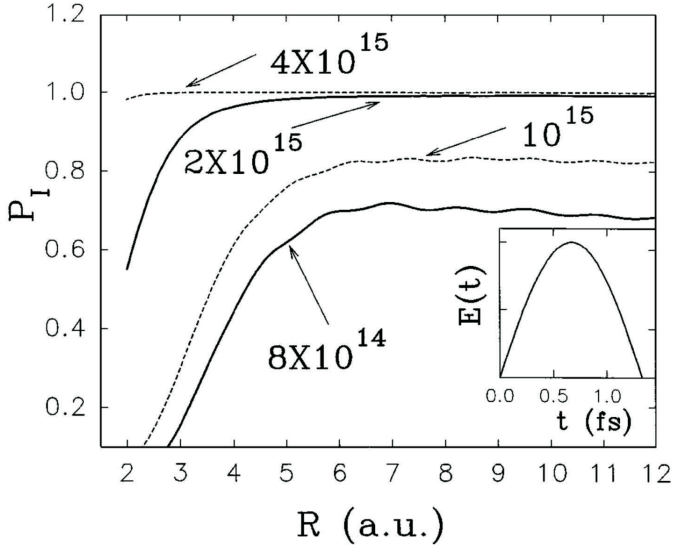
$$\boxed{W \propto \exp\left(-\frac{\sqrt{32E_{ion}^3}}{3\left|\vec{E}_{Laser}\right|}\right)}$$

- Ist die Ionisierung abstandsabhängig?
  $\rightarrow$ Ja: $E_{ion} = E_{ion}(R) \Rightarrow W = W(R)$
- Verlaufen Aufbau Ionisationsprozess ab? = Ändert sich der Kernabstand während der Ionisierung?
  $\rightarrow$ Ja, bei Intensitäten $< 4 \cdot 10^{15}\, W\, cm^{-2}$

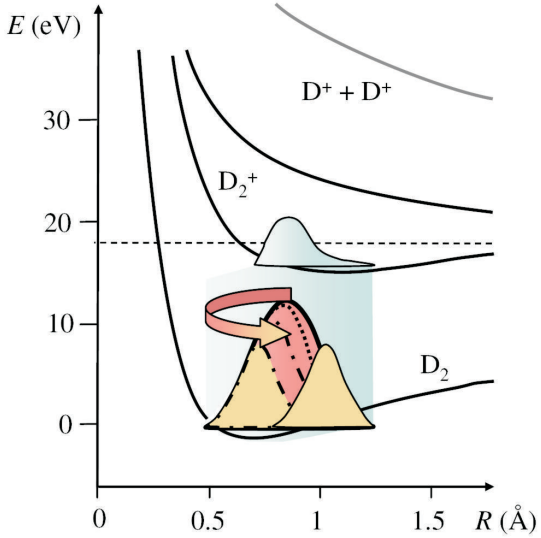
irrelevant ab $I > 4 \cdot 10^{15}\, W\, cm^{-2}$

Lochfraß

Die Ionisationsrate ist bei kleinen R stark von R abhängig.
$\Rightarrow$ Die Franck-Condon Näherung $M_{fi}^{el}(R) \approx M_{fi}^{el}(R_0)$ ist hier nicht gerechtfertigt.



Chelkowski et. al., PRL **82**, 3416 (1999)



Ergler et. al., PRL **97**, 193004 (2006)

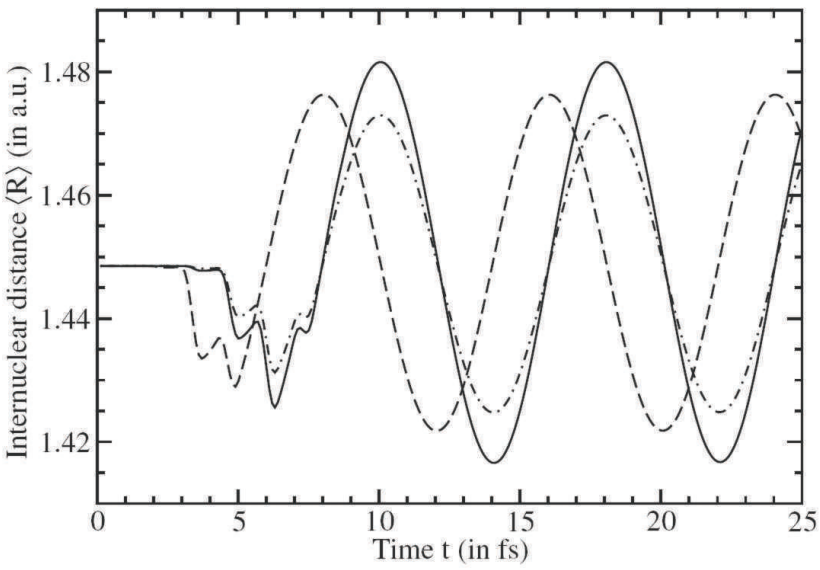
$\Rightarrow$ Kohärente Überlagerung

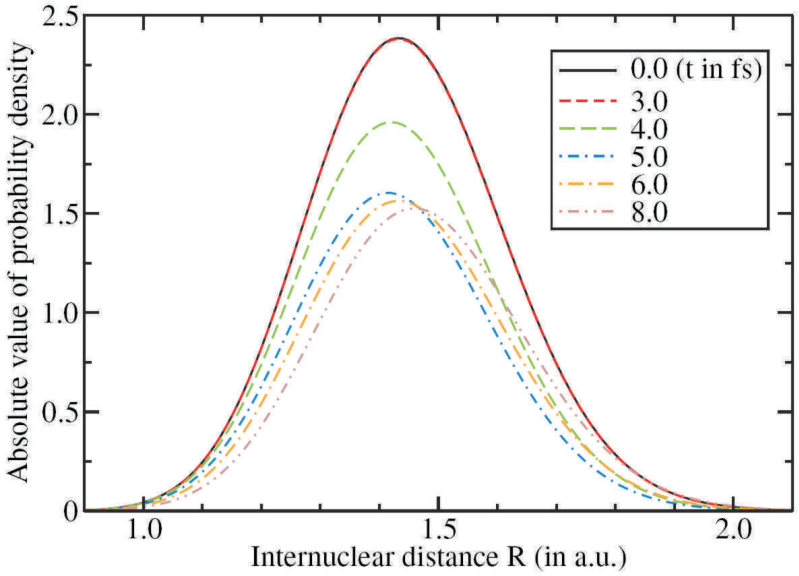
$$|\Psi\rangle = \alpha\,|D_2\rangle + \beta\,|D_2^+\rangle$$

Goll et. al., PRL **97**, 103003 (2006)

Lochfraß

Die abstandsabhängig Verminderung der Wellenfunktion führt zur Anregung von Vibrationswellenpaketen.





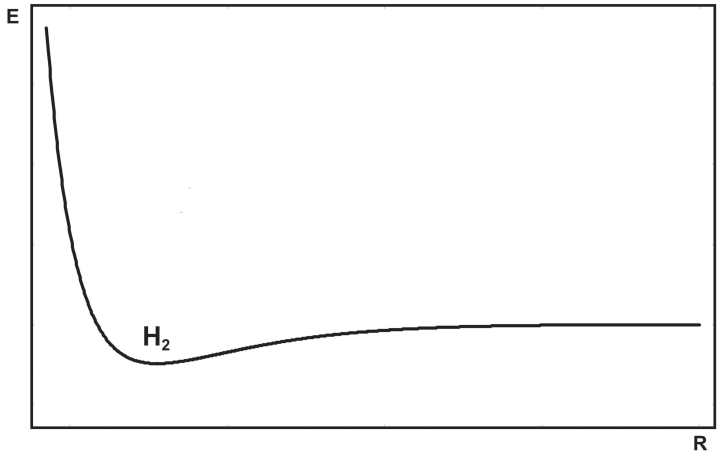
Goll et. al., PRL **97**, 103003 (2006)

Bond-Softening

- Ändert das Laserfeld die Potenzialkurven?

A. Saenz, PRA **66**, 063407 (2002); A. Saenz, PRA **61**, 051402(R) (2000)

Bond-Softening

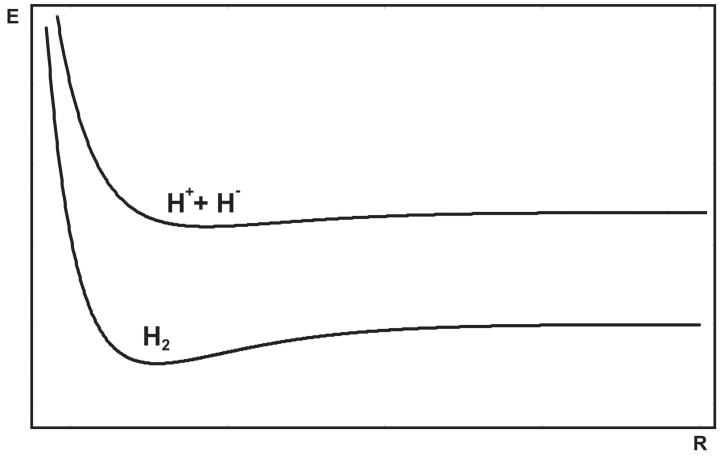


- Ändert das Laserfeld die Potenzialkurven?

H_2-Zustand wird von Feld kaum beeinflusst.

A. Saenz, PRA **66**, 063407 (2002); A. Saenz, PRA **61**, 051402(R) (2000)

Bond-Softening



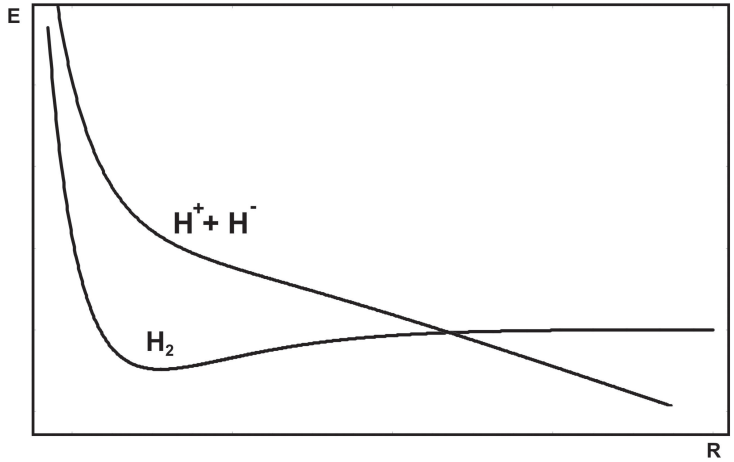
- Ändert das Laserfeld die Potenzialkurven?

H_2-Zustand wird von Feld kaum beeinflusst.

Dipolmoment von $H^+ + H^-$ führt zu linear fallendem Potenzial.

A. Saenz, PRA **66**, 063407 (2002); A. Saenz, PRA **61**, 051402(R) (2000)

Bond-Softening



- Ändert das Laserfeld die Potenzialkurven?

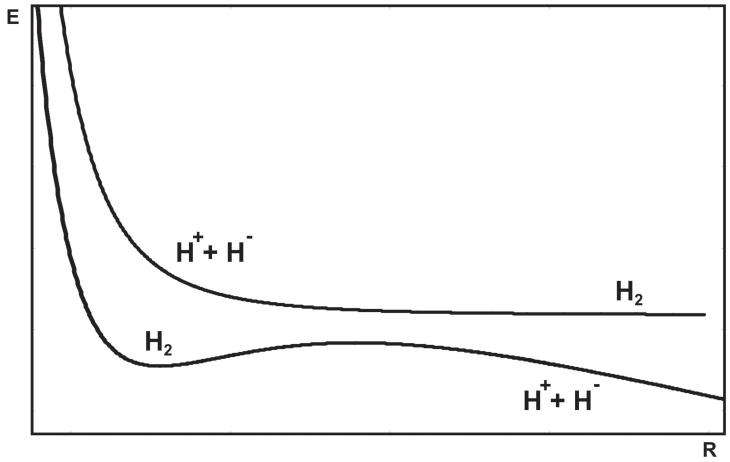
H_2-Zustand wird von Feld kaum beeinflusst.

Dipolmoment von $H^+ + H^-$ führt zu linear fallendem Potenzial.

$\Rightarrow$ Potenzialkurven kreuzen sich.

A. Saenz, PRA **66**, 063407 (2002); A. Saenz, PRA **61**, 051402(R) (2000)

Bond-Softening



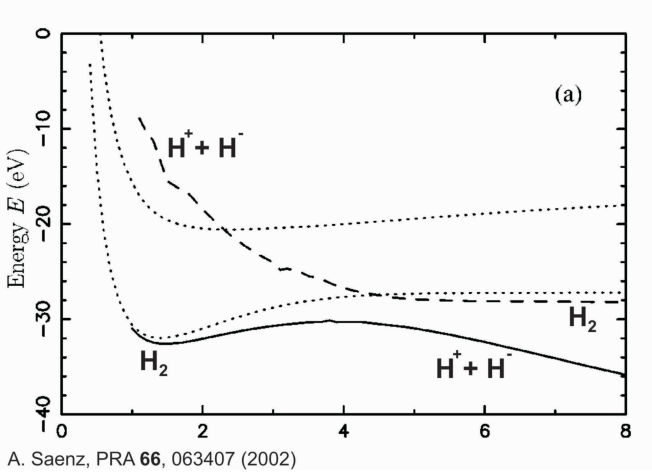
- Ändert das Laserfeld die Potenzialkurven?

Kopplung der beiden Zustände durch das Feld hebt die Entartung auf
$\Rightarrow$ *vermiedene Kreuzung*

An der vermiedenen Kreuzung ändert sich der Charakter der adiabtischen Zustände.

A. Saenz, PRA **66**, 063407 (2002); A. Saenz, PRA **61**, 051402(R) (2000)

Bond-Softening



A. Saenz, PRA **66**, 063407 (2002)

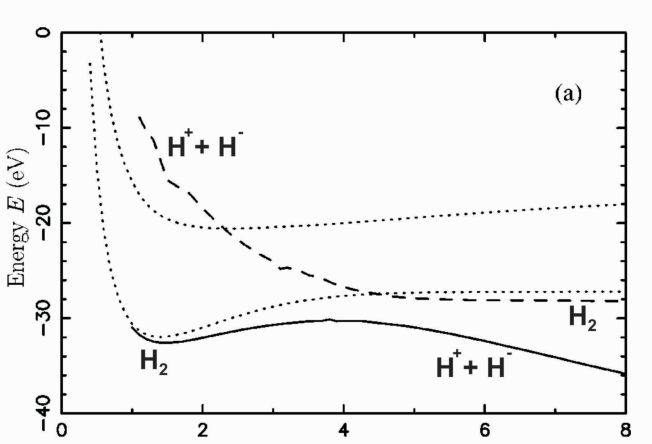
- Ändert das Laserfeld die Potenzialkurven? Ja!

Kopplung der beiden Zustände durch das Feld hebt die Entartung auf
$\Rightarrow$ *vermiedene Kreuzung*

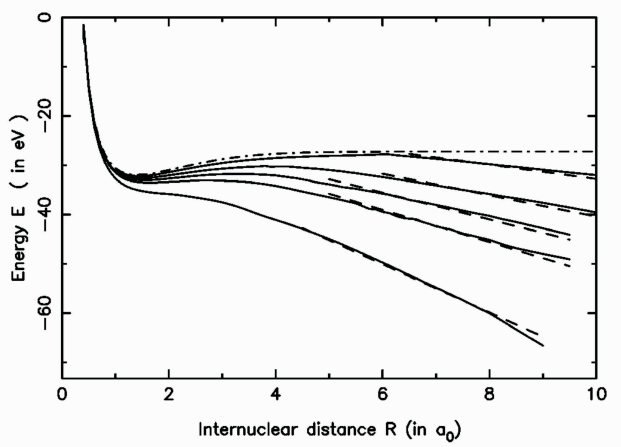
An der vermiedenen Kreuzung ändert sich der Charakter der adiabtischen Zustände.

A. Saenz, PRA **66**, 063407 (2002); A. Saenz, PRA **61**, 051402(R) (2000)

Bond-Softening



A. Saenz, PRA **66**, 063407 (2002)



A. Saenz, PRA **61**, 051402(R) (2000)

Kopplung der beiden Zustände durch das Feld hebt die Entartung auf $\Rightarrow$ *vermiedene Kreuzung*

Gleichgewichtsabstand wächst für große Laserfelder. $\Rightarrow$ Die Bindung zwischen den Kernen wird schwächer.

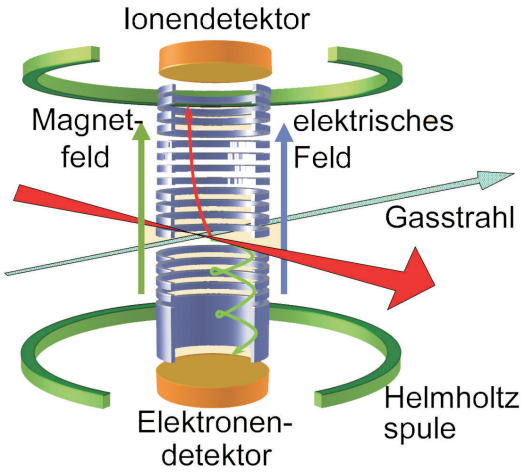
Kurzer Impuls: $\Rightarrow$ Anregung von Vibrationswellenpaketen

A. Saenz, PRA **66**, 063407 (2002); A. Saenz, PRA **61**, 051402(R) (2000)

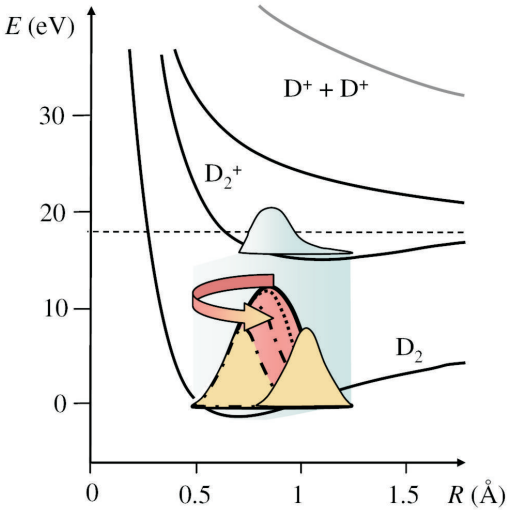
Das kleinste Pendel der Welt

Anregung von Vibrationswellenpaketen im D_2 durch (a) Bond-Softening und (b) Lochfraß

CEI nicht möglich. Rate für direkte Doppelionisierung ist zu gering. Abstandsabhängige Ionisierungsrate bietet Möglichkeit zur Messung.



Ergler et. al., PHIUZ **38**, 230 (2007)



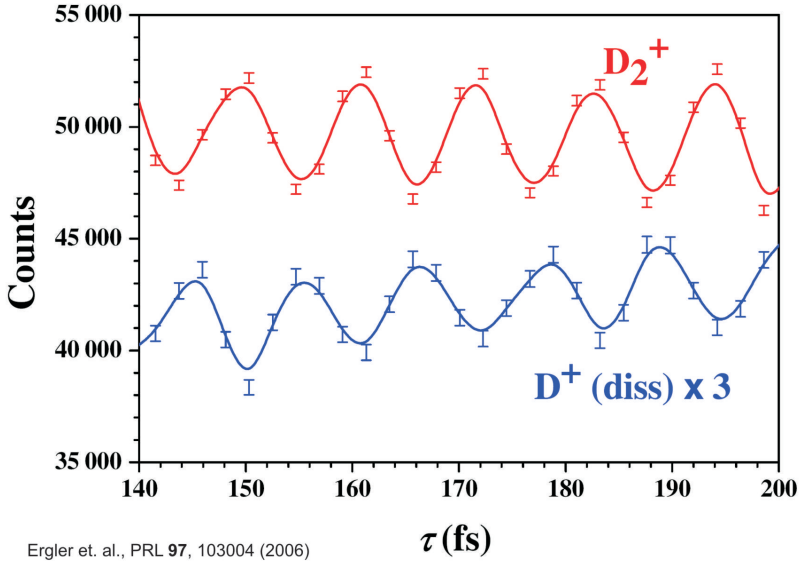
Ergler et. al., PRL **97**, 193004 (2006)

Ergler et. al., PRL **97**, 103004 (2006)

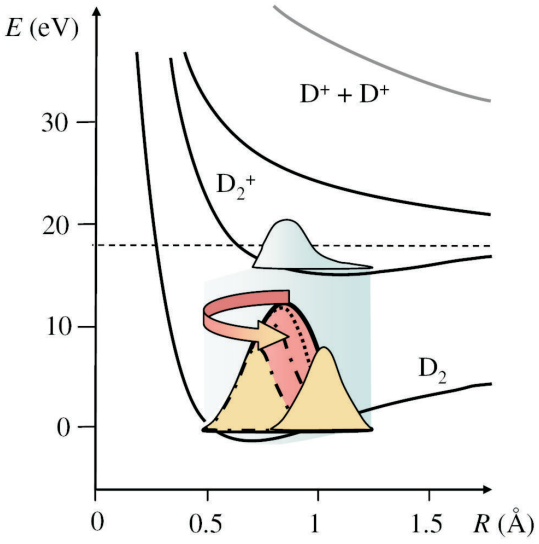
Das kleinste Pendel der Welt

Anregung von Vibrationswellenpaketen im D_2 durch (a) Bond-Softening und (b) Lochfraß

CEI nicht möglich. Rate für direkte Doppelionisierung ist zu gering. Abstandsabhängige Ionisierungsrate bietet Möglichkeit zur Messung.



Ergler et. al., PRL **97**, 103004 (2006)

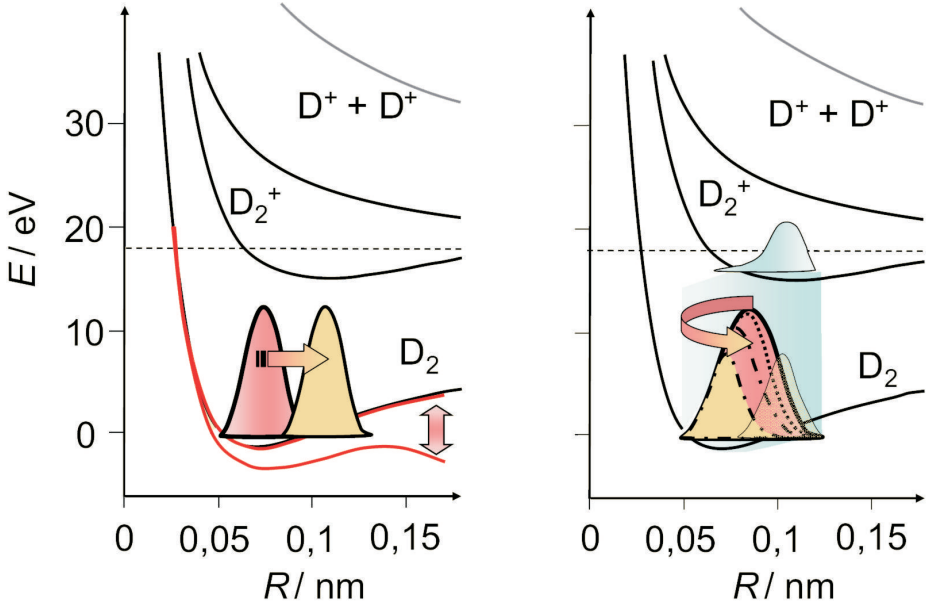


Ergler et. al., PRL **97**, 193004 (2006)

Ergler et. al., PRL **97**, 103004 (2006)

Das kleinste Pendel der Welt

Welcher Mechanismus regt die Schwingung an?



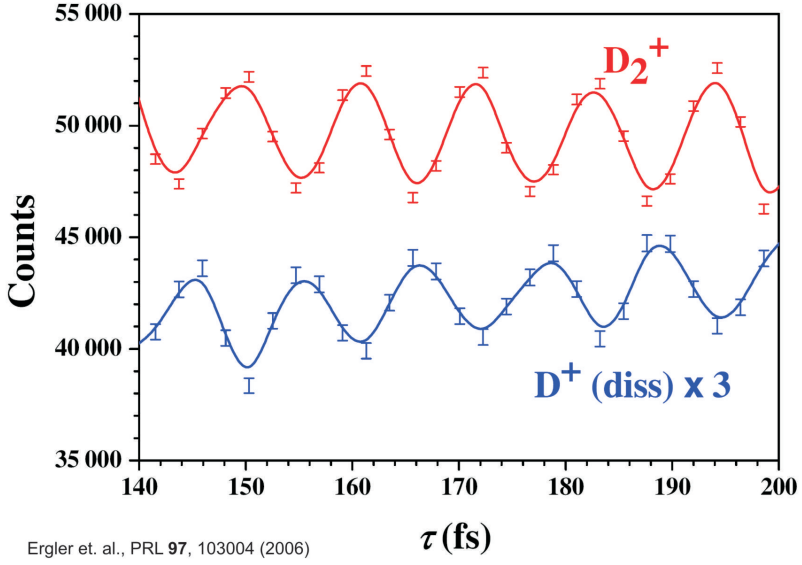
Ergler et. al., PHIUZ **38**, 230 (2007)

$\Rightarrow$ Anfangsphase der Schwingungen der beiden Mechanismen unterscheidet sich um π.

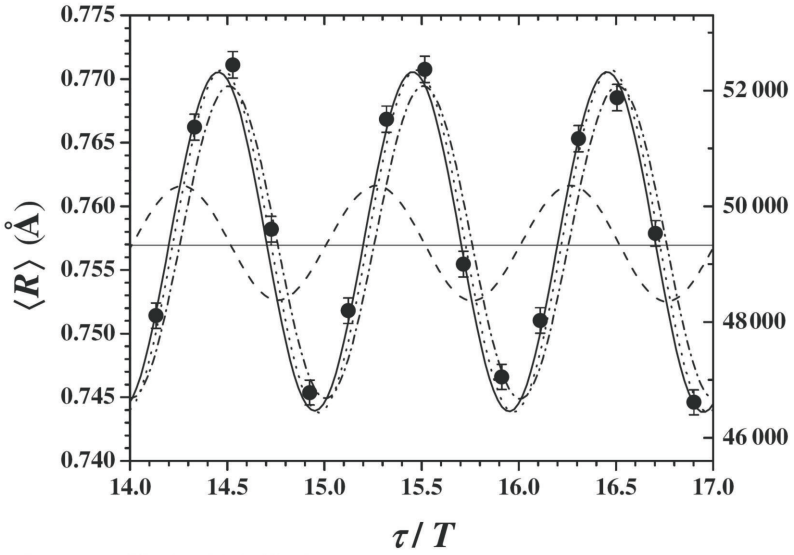
Ergler et. al., PRL **97**, 103004 (2006)

Das kleinste Pendel der Welt

Welcher Mechanismus regt die Schwingung an?



Ergler et. al., PRL **97**, 103004 (2006)



Ergler et. al., PRL **97**, 103004 (2006)

Gemessene Anfangsphase $\varphi_0 = 0.946\pi$ ($\approx \pi$ für Lochfraß)
$\Rightarrow$ Lochfrass ist der dominante Anregungsmechanismus.

Ergler et. al., PRL **97**, 103004 (2006)

Anwendungen

- Frequenzstandard. 10000 mal genauer als die Cs Uhr!
- Zeitreferenz bei der Vermessung anderer Molekularer Bewegungen.

Weitere Anwendungen von kurzen intensiven Laserimpulsen

- Kohärente Kontrolle chemischer Reaktionen.
- Erzeugung hoher harmonischer der Laserfrequenz (bis in den Röntgenbereich).
  $\Rightarrow$ Erzeugung von Attosekunden-Impulsen.

Zusammenfassung

- Durch Ionisierung mittels kurzer, intensiver Laserpulsen ist es möglich, Kernbewegungen von Molekülen zeitaufgelöst zu messen. (Coulomb Explosion Imaging)
- Bei der Ionisierung in starken Feldern lassen sich das multiphoton Regime und das quasistatische Regime unterscheiden.
- Die Ionisierungsrate ist abstandsabhängig. Die Franck-Condon Näherung ist nicht erfüllt!
- Lochfraß und Bond-Softening führen zur Anregung von Vibrationswellenpaketen im Grundzustand.

Literatur I

J. H. Posthumus
Molecules and Clusters in Intense Laser Fields
Cambridge University Press, 2001

J. H. Posthumus
The dynamics of small molecules in intense laser fields
Rep. Prog. Phys **97**, 623 (2004).

Ergler et. al.
Spatiotemporatl Imaging of Molecule Motion
Phys. Rev. Lett. **97**, 193001 (2006).

Ergler et. al.
Quantum-Phase Resolved Mapping of Ground-State Vibrational D_2 Wave Packets
Phys. Rev. Lett. **97**, 193004 (2006).

Literatur II

Ergler et. al.
Eine Filmkamera für Moleküle
Physik in unserer Zeit **38**, 230 (2007).

S. Chelkowski
Femtosecond Coulomb Explosion Imaging of Vibrational Wave Functions
Phys. Rev. Lett. **82**, 3416 (1999).

A. Saenz
Behavior of molecular hydrogen exposed to strong dc, ac, or low-frequency laser fields.
Phys. Rev. A **66**, 063407 (2002).

Literatur III

Goll et. al.
Formation of Ground-State Vibrational Wave Packets in Intense Ultrashort Laser Pulses
Phys. Rev. Lett. **97**, 193003 (2006).