

DISS. ETH Nr. 19828

Zum Aufbau eines spektroskopischen
Experimentes zur Bestimmung der
paritätsverletzenden Energiedifferenz
zwischen Enantiomeren chiraler
Moleküle:
Doppelresonanzexperimente zur
effizienten Population von
Paritätszuständen

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von
FATIH ÜNLÜ

Dipl.-Phys., Universität Stuttgart

geboren am 20. Dezember 1978

deutscher Staatsbürger

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. Martin Quack, Referent

Prof. Dr. Frédéric Merkt, Korreferent

2011

Zusammenfassung

Die schwache Wechselwirkung ist neben der Gravitation, der starken und der elektromagnetischen Wechselwirkung eine der fundamentalen Kräfte der Natur. Ihre kennzeichnende Eigenschaft ist die Brechung der Raumspiegelungssymmetrie physikalischer Prozesse: die Verletzung der Parität. Die Vereinigung der vier Kräfte zu einer fundamentalen Kraft ist eine der bedeutendsten Aufgaben in den Naturwissenschaften. Bei der Entwicklung des Standardmodells der Teilchenphysik wurde die schwache Wechselwirkung und die elektromagnetischen Wechselwirkung zur elektroschwachen Wechselwirkung vereinigt. So ist die Paritätsverletzung nicht nur bei der Reaktion bestimmter Elementarteilchen von Bedeutung, sondern auch bei Atomen und Molekülen. Diese theoretische Vorhersage wurde bei Atomen auch experimentell bestätigt, steht aber bei Molekülen noch aus. Optimale Kandidaten für den experimentellen Nachweis der molekularen Paritätsverletzung sind chirale Moleküle. Dominiert bei Enantiomeren eines chiralen Moleküls die paritätsverletzende Energiedifferenz $\Delta_{pv}E$, der Energieunterschied zwischen den einander entsprechenden Zuständen der Enantiomere, über die Tunnelaufspaltung ΔE_{\pm} , so ist die intramolekulare Dynamik der Enantiomerenumwandlung durch $\Delta_{pv}E$ charakterisiert. Die hier diskutierte Bestimmung dieser paritätsverletzenden Energiedifferenz beruht auf mehreren Schritten der Anregung und stimulierten Emission mit anschließender Evolution und dem Nachweis der Änderung der Parität als Funktion der Zeit. Die Grundidee ist es, Moleküle in einem wohldefinierten Paritätszustand zu präparieren, in welchem die paritätsverletzende Energiedifferenz dann zu einer nichttrivialen Zeitentwicklung auf einer Zeitskala von Mikrosekunden bis Sekunden führt.

In dieser Dissertation werden die ersten experimentellen Schritte des Experimentes an achiralen Molekülen wie C_2H_2 und NH_3 ausgetestet. Die laserspektroskopische Methode, welche bei den Experimenten angewandt wurde, ist die optisch/optische Doppelresonanz (OODR) und die Lamb-Dip-Spektroskopie. Beide Methoden beruhen auf der Sättigung eines molekularen Überganges. Die Sättigung ist eine effektive Methode, um die Population eines Zustandes weitgehend in einen anderen Zustand zu transferieren. Ein effektiver Populationstransfer ist vonnöten, da nach den vielen Schritten bis zur effektiven Detektion der Besetzungszahldynamik eines Paritätszustandes die Anzahl der beobachtbaren Moleküle stark abnimmt.

Für Acetylen ist hier die optisch/optische Doppelresonanz in unterschiedlichen Ausführungen angewandt worden. In stufenweiser Anregung wurde erst die ν_3 -Bande mit einem kommerziell verfügbaren optischen parametrischen Oszillator (OPO),

einem LINOS OS4000, als Pumplaser gesättigt und dann der Übergang zum höherliegenden $\nu_1 + 2\nu_3$ -Schwingungszustand mit einem Diodenlaser sondiert. Bei der optisch/optischen Doppelresonanz mit stimulierter Emission wurde die $\nu_1 + \nu_3$ -Bande mit einem LINOS OS4600 als Pumplaser gesättigt und dann mit dem OS4000-Laser der Übergang zum tieferliegenden ν_1 -Zustand über die stimulierte Emission in diesen Zustand sondiert.

Für das Acetylen wurden 8 Linien des Übergangs $\nu_1 + 2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ mit Linienbreiten von 9 - 17 MHz mit Hilfe der OODR mit stufenweiser Anregung aufgenommen und 5 Linien des Übergangs $\nu_1 \leftarrow \nu_1 + \nu_3$ mit Linienbreiten von 3 - 6 MHz mit stimulierter Emission. Die rovibronischen Konstanten der Banden ν_1 und $\nu_1 + \nu_3$ wurden neu bestimmt und zeigen eine befriedigende Übereinstimmungen mit früher bestimmten Konstanten.

Eine Besonderheit der OODR ist, dass die Linienbreiten, welche man beobachtet, nicht mehr durch die Dopplerbreite dominiert werden. So messen wir beim Acetylen Linienbreiten im ein- bis zweistelligem MHz-Bereich. Bei der OODR ist eine Frequenzstabilisierung des Pumplaser nötig. Diese wurde mit der Pound-Drever-Hall-Methode und einem frequenzstabilisierten HeNe-Laser als Referenz bewerkstelligt. Eine hohe Stabilität der Frequenz ist auch beim definitiven Experiment, der Messung der paritätsverletzende Energiedifferenz $\Delta_{pv}E$ erforderlich. So waren die OODR-Experimente und vor allem die Lamb-Dip-Spektroskopie am Ammoniakmolekül auch geeignet zum Testen und Optimieren unserer elektronischen Regelsysteme.

Für die Lamb-Dip-Spektroskopie an Ammoniak in einem Verstärkungsresonator wurde ein Dioden-Laser (aus der New Focus 63XX-Modellreihe) im nahen Infrarot zur Sättigung der zu beobachtenden Zustände ($\nu_1 + \nu_3$) benutzt. Da die Laserintensität selbst nicht ausreichend zur Sättigung war, wurde sie mit Hilfe eines Resonator verstärkt. In dem für uns interessanten Spektralbereich um 6600 cm^{-1} befinden sich mehrere Banden, welche ein komplexes Spektrum erzeugen. Deshalb sind bei einer Auflösung, welche durch den Dopplereffekt begrenzt ist, viele Linien nicht mehr voneinander separat beobachtbar. Durch Lamb-Dip-Spektroskopie konnte diese Beeinträchtigung vermieden und somit die Position einzelner dieser Linien sehr gut bestimmt werden. Auch wurden mit dem Bruker IFS 125 HR Zürich Prototyp Spektrometer (ZP) 2001 zusätzlich ein FTIR-Spektrum bei Zimmertemperatur und 187 K in diesem Frequenzbereich aufgenommen und zum Vergleich mit den Linienposition der Lamb-Dips in der Analyse der Spektren herangezogen. Bei der resonatorverstärkten Lamb-Dip-Spektroskopie am Ammoniakmolekül wurden 33 Linien mit Breiten von 1.3 bis 4 MHz bestimmt.

Abstract

Together with gravitation, the strong interaction and the electromagnetic interaction, the weak interaction is one of the fundamental forces of nature. Its distinguishing characteristic is the breaking of spatial inversion symmetry of physical processes: the violation of parity. The unification of the four forces to one fundamental force is one of the greatest endeavours in natural sciences. During the development of the standard model of particle physics (SMPP) the weak interaction and the electromagnetic interaction were unified into the electroweak interaction. Following this theory parity violation is not only of importance for the reaction of certain elementary particles, but also for atoms and molecules. This theoretical prediction was experimentally confirmed for atoms, but successful experiments are still missing for molecules. Optimal candidates for the experimental demonstration of molecular parity violation are stable chiral molecules. Here, the parity violating energy difference $\Delta_{\text{pv}}E$, which is the difference of energy between the corresponding quantum states of the enantiomers due to the parity-violating molecular hamiltonian dominates over the tunneling splitting ΔE_{\pm} . Then the intramolecular dynamics of interconversion of the enantiomers is characterised by $\Delta_{\text{pv}}E$. The determination of the parity violating energy difference is based on several steps of excitation and stimulated emission. The basic idea is to prepare the chiral molecules in a state of well-defined parity, in which the parity violating energy difference then leads to a nontrivial time evolution on the μs to s timescale.

In this thesis the first experimental steps of the measurement process were tested for achiral molecules like C_2H_2 and NH_3 . The laser spectroscopic methods, which were used for the experiments, are optical/optical double resonance (OODR) and Lamb-dip spectroscopy. Both methods are based on the saturation of molecular transitions. Saturation is an efficient technique to transfer the population from one state to an other. A substantial transfer of population is needed because the number of observable molecules decreases with the number of transfer and evolution steps until the population dynamics of one parity state can be detected.

Optical/optical double resonance was applied to acetylene with different experimental setups. Using step-wise excitation the ν_3 -state is first saturated with a commercially available optical parametric oscillator, the LINOS OS4000, as a pump laser and then the transition to the higher lying $\nu_1 + 2\nu_3$ vibrational state is probed with a diode laser. In the optical/optical double resonance transition with stimulated emission, the $\nu_1 + \nu_3$ -state is saturated with a LINOS OS4600 as a pump laser and

then probed with the OS4000-laser, populating the lower lying ν_1 -state by stimulated emission.

A distinctive feature of OODR is that the line widths, which are observed, are not dominated by the Doppler width. Thus, we measure line widths for acetylene between 3 and 17 MHz. Furthermore, the frequency of the pump laser has to be stabilised. This was done with the Pound-Drever-Hall method and a frequency-stabilised HeNe-Laser as a reference. A high frequency stability is also required for the final experiment on the measurement of the parity violating energy difference $\Delta_{\text{pv}}E$. The OODR experiments and especially the Lamb-dip spectroscopy of ammonia were a setup for testing and optimising our electronic feedback loops.

For acetylene 8 lines of the transition $\nu_1 + 2\nu_3 \leftarrow \nu_3$ with line widths of 9 - 17 MHz were recorded using OODR with stepwise excitation and 5 lines of the transition $\nu_1 \leftarrow \nu_1 + \nu_3$ with line widths of 3 - 6 MHz were recorded using stimulated emission. Rovibronic constants for the bands ν_1 and $\nu_1 + \nu_3$ were determined and they showed a satisfactory agreement with previously determined constants.

A diode laser (from the New Focus 63XX-model series) with emission in the near infrared was used to saturate the $\nu_1 + \nu_3$ -state for the Lamb-dip spectroscopy of ammonia in an enhancement cavity. The laser intensity was not sufficient for saturation and so it was enhanced with the assistance of a cavity. There are many states in the spectral region around 6600 cm^{-1} , in which we are interested. This leads to a complex and congested spectrum. Thus, at a resolution, which is limited by the Doppler-effect, many lines are not observable separately. This limitation could be avoided using Lamb-dip spectroscopy and therefore, the position of some of these lines could be well determined in the present work. Furthermore, FTIR-spectra were recorded in this spectral region at room temperature and at 187 K with the Bruker IFS 125 HR Zürich prototype (ZP) 2001 spectrometer for comparison with the Lamb-dip spectrum. Using cavity-enhanced Lamb-Dip-spectroscopy, we recorded 33 lines with widths of 1.3 to 4 MHz.