

## Nahe am Nullpunkt

Stefan Willitsch

*Die Untersuchung chemischer Vorgänge bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt ist ein Vorstoß in einen Bereich, in dem quantenmechanische Phänomene die chemische Reaktivität dominieren. Damit Hand in Hand geht die Entwicklung neuartiger Werkzeuge, um Reaktionen durch die präzise Wahl der Kollisionsenergie und des Quantenzustands der Reaktionspartner zu kontrollieren.*

◆ Seit den ersten erfolgreichen Experimenten zur Laserkühlung – der Abbremsung von Atomen durch kontrollierte Absorption von Laserlicht Ende der 1970er Jahre – hat sich die Untersuchung von ultrakalten Gasen zu einem überaus dynamischen Forschungsgebiet entwickelt.<sup>1)</sup> In jüngster Zeit wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um Techniken zur Kühlung von Molekülen auf Temperaturen von unter einem Kelvin in der Gasphase zu entwickeln.<sup>2,3)</sup> Solche kalten Moleküle werden zunehmend

auch für chemische Anwendungen interessant.<sup>4,5)</sup>

Nicht alle chemischen Reaktionen frieren bei tiefer Temperatur ein. Eine wichtige Klasse von Reaktionen, nämlich solche ohne Aktivierungsenergie, laufen dann sogar schneller ab. Hierzu zählen zahlreiche Reaktionen mit Ionen und freien Radikalen.<sup>6)</sup> Eine Untersuchung dieser Prozesse dient dem Verständnis von chemischen Umgebungen, in denen von Natur aus sehr tiefe Temperaturen herrschen, z. B. dem interstellaren Raum.

Bei Temperaturen von unter einem Kelvin gewinnen zudem spezifisch quantenmechanische Effekte für die chemische Reaktivität an Bedeutung, die bei höheren Temperaturen wegen thermischer Mittelung oft nur schwer zu beobachten sind.<sup>5,7)</sup> Hierzu gehören Tunnelbewegungen durch dynamische Energiebarrieren und das Auftreten reaktiver Resonanzen. Letztere können zu starken Schwankungen der Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb von kleinen Temperaturintervallen führen.

	Methode	Anwendungsbereich	Temperaturbereich
	<b>Neutrale Moleküle:</b>		
Indirekte Methoden	☉ Magnetische Assoziation	Alkali-Dimere	10-100 nK
	☉ Photoassoziation	Alkali-Dimere	10-100 µK
	☉ Stark-Entschleunigung	Polare Moleküle	10-100 mK
Direkte Methoden	☉ Rydberg-Entschleunigung	Rydberg-Moleküle	10-100 mK
	☉ Zeeman-Entschleunigung	Paramagnetische Moleküle	10-100 mK
	☉ Stoss-Kühlung	Beliebige Moleküle	100 mK - 1 K
	☉ Puffergas-Kühlung in magnetischen Fallen	Paramagnetische Moleküle	100 mK - 1 K
	☉ Geschwindigkeitsselektion	Polare Moleküle	1-5 K
	<b>Molekulare Ionen:</b>		
	☉ Sympathetische Kühlung	Beliebige molekulare Ionen	10-100 mK

Abb. 1. Auswahl an Methoden zur Herstellung von kalten Molekülen in der Gasphase, ihr Anwendungsbereich und typische translatorische Temperaturen (nach Lit.<sup>3)</sup>).

Darüber hinaus hängen nahe am absoluten Temperaturnullpunkt wichtige Reaktionseigenschaften wie der Reaktionsmechanismus, die Energieverteilung der Produkte und die Reaktionsgeschwindigkeit sehr empfindlich vom Quantenzustand der Reaktanden ab.

### Herstellung von kalten Molekülen

◆ Voraussetzung für die Untersuchung chemischer Prozesse bei tiefen Temperaturen ist die Erzeugung kalter molekularer Gase. Laserkühlung als wichtigste Technik zur Kühlung von Atomen lässt sich aufgrund der komplexeren Energieniveaustruktur nicht allgemein auf Moleküle anwenden. Deshalb sind alternative Methoden nötig.

Vielfach führen solche Kühlexperimente zu Ensembles von Molekülen, in denen kein thermisches Gleichgewicht vorliegt, das die Definition einer einheitlichen Temperatur zulassen würde. Die Bezeichnung kalt wird daher üblicherweise im Sinne einer tiefen translatorischen Temperatur verwendet; sie sagt jedoch nichts über die Energieverteilung in den internen molekularen Freiheitsgraden wie Rotation und Vibration aus. Konventions-

gemäß werden Moleküle mit translatorischer Temperatur  $T_{\text{trans}} < 1 \text{ K}$  als kalt, Moleküle mit  $T_{\text{trans}} < 1 \text{ mK}$  als ultrakalt bezeichnet.

Die heute verfügbaren Kühlmethoden für Moleküle zwingen zu einem Kompromiss zwischen chemischer Vielfalt einerseits und Temperatur andererseits (Abbildung 1). Die tiefsten Temperaturen (bis zu einigen zehn Nanokelvin) lassen sich derzeit mit Experimenten erzielen, die Moleküle aus ultrakalten Atomen synthetisieren.<sup>8)</sup> Da der methodische Ausgangspunkt zur Herstellung ultrakalter atomarer Gase stets die Laserkühlung ist, sind diese Methoden auf Dimere von laserkühlbaren Atomen beschränkt, z. B.  $\text{Cs}_2$ ,  $\text{Rb}_2$  und  $\text{KRb}$ .

Eine chemisch vielfältigere Palette von kalten Molekülen entsteht mit Techniken, die auf die direkte Kühlung eines Ensembles von warmen Molekülen abzielen. Diese Methoden erzielen derzeit translatorische Temperaturen im Bereich von Kelvin bis Millikelvin. Zu ihnen zählen die Abbremsung von Molekularstrahlen in elektrischen oder magnetischen Feldern (Stark- bzw. Zeeman-Entschleunigung),<sup>9,10)</sup> die Kühlung mit kryogenen Puffergasen<sup>11)</sup> oder die Erzeugung von langsamen Molekülen durch Stöße

mit wohldefinierter Energie.<sup>12)</sup> Als weitere Möglichkeit lassen sich die langsamsten Moleküle aus einem thermischen Ensemble abtrennen (Geschwindigkeitsselektion).<sup>13,14)</sup>

### Ultrakalte Chemie

◆ Einen Durchbruch für die Untersuchung chemischer Prozesse bei extrem tiefen Temperaturen bedeutete die erstmalige Herstellung von ultrakalten Alkali-Dimeren im roviatorischen Grundzustand.<sup>15)</sup> Dadurch wurde in den letzten beiden Jahren erstmals die Untersuchung quantenzustandsselektierter, reaktiver Stöße zwischen Molekülen im Sub-Mikrokelvin-Bereich möglich.

#### ◆ QUERGELESEN

- » Die Untersuchung chemischer Prozesse bei Temperaturen von unter einem Kelvin ist ein in den letzten Jahren neu entstandenes Forschungsgebiet.
- » In diesem Temperaturbereich wird unter anderem die Untersuchung chemischer Reaktionen anhand einzelner lokalisierter Moleküle möglich.
- » Neuartige experimentelle Techniken erlauben die präzise Wahl der kinetischen Energie und des Quantenzustands der Reaktionspartner. So lassen sich chemische Vorgänge umfassend steuern.

So ließ sich für die Reaktion  $\text{KRb} + \text{KRb} \rightarrow \text{K}_2 + \text{Rb}_2$  die wichtige Rolle von dynamischen Energiebarrieren (Zentrifugalbarrieren) belegen.<sup>16)</sup> Sie entstehen durch die Drehbewegung der Reaktanden im Verlauf eines reaktiven Stoßes.

Zudem wurde der Einfluss elektrischer Felder auf das Stoßverhalten der Moleküle charakterisiert.<sup>17)</sup> Bereits diese ersten Experimente mit Alkali-Dimeren weisen auf das beträchtliche Potenzial von Kalte-Molekül-Techniken zur Untersuchung chemischer Vorgänge hin.

### Kalte Ionen

◆ Eine besondere Form von kalter Materie sind kalte Ionen in Ionenfallen.<sup>4)</sup> Werden Ionen auf Temperaturen im Millikelvin-Bereich abgekühlt, z. B. durch Laserkühlung, sammeln sich diese in der Falle und bilden geordnete Strukturen, die als Coulomb-Kristalle bezeichnet werden. Es handelt sich hierbei nicht um Festkörper im kristallographischen Sinn, sondern um lokalisierte Kationen in der Gasphase. Unter

diesen Bedingungen lassen sich einzelne Ionen beobachten, ansteuern und manipulieren.

Die bei der Laserkühlung von den Ionen abgegebene Fluoreszenz kann orts aufgelöst abgebildet werden. Abbildung 2a zeigt ein Falschfarben-Fluoreszenzbild eines Coulomb-Kristalls, bei dem jeder einzelne Fluoreszenzpunkt ein lasergekühltes Calciumion darstellt. Den Abstand der Ionen zueinander bestimmt die Coulomb-Abstoßung zwischen den Ionen sowie das Fallenpotenzial. Üblicherweise beträgt dieser Abstand einige zehn Mikrometer.

Für die Herstellung molekularer Coulomb-Kristalle hat sich in den letzten Jahren die sympathetische Kühlung als breit anwendbare Methode etabliert.<sup>4)</sup> Dabei werden in einer Ionenfalle molekulare Ionen zusammen mit lasergekühlten atomaren Ionen eingeschlossen. Durch die Coulomb-Wechselwirkung tauschen die Ionen kinetische Energie aus. Diese Energie wird schließlich durch Laserkühlung von der atomaren Spezies abgeführt. Das Resultat ist ein Zweikomponenten-Coulomb-Kristall aus lokalisierten molekularen und atomaren Ionen. Da die molekularen Ionen nicht fluoreszieren, sind sie in den Fluoreszenzbildern nur indirekt sichtbar, beispielsweise (siehe Abbildung 2) als ein dunkler Kern von  $\text{N}_2^+$ -Ionen, den lasergekühlte  $\text{Ca}^+$ -Ionen umgeben.

### Kalte Ionen-Molekülchemie

◆ Coulomb-Kristalle sind aus einer Reihe von Gründen interessant: Sie bieten die Möglichkeit, Prozesse an einzelnen Ionen zu beobachten und eröffnen so neue Wege zur Untersuchung von chemischen Reaktionen auf der Ebene einzelner Moleküle.<sup>4,18,19)</sup> Höchstempfindliche massenspektrometrische Experimente mit einzelnen Ionen wurden ebenfalls bereits realisiert.<sup>20)</sup>

Da die Ionen mit elektrischen Feldern im Ultrahochvakuum gefangen und durch die Kühlung lokalisiert werden, lassen sich Wechselwirkungen mit der Umgebung ge-

nau kontrollieren. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für hochgenaue spektroskopische Messungen sowie für Anwendungen in der Quanteninformation.<sup>21,22)</sup>

Zur Untersuchung kalter chemischer Prozesse müssen Coulomb-Kristalle mit einer Quelle für kalte neutrale Moleküle kombiniert werden, z. B. mit Atomfallen oder mit einem Geschwindigkeitsselektor.<sup>18,23)</sup> Die ersten derartigen Experimente untersuchten, ob die gängigen Modelle der Ionenchemie bei tiefen Temperaturen anwendbar sind. Die Ergebnisse wiesen auf die Bedeutung flacher Energiebarrieren für Ionen-Molekülreaktionen hin.

### Quantenzustandspräparation

◆ Ein wesentliches Handicap der bisherigen Experimente bestand in der unzureichenden Präparation des internen (rotatorisch-vibratorischen) Quantenzustands der molekularen Ionen. Die Untersuchungen fanden deshalb mit translatorisch kalten, aber rotatorisch warmen Reaktionspartnern statt.

Bisher wurden molekulare Coulomb-Kristalle aus Ensembles warmer molekularer Ionen hergestellt; ihre internen Freiheitsgrade standen aufgrund der langen Verweilzeiten in der Falle (typischerweise einige Minuten) im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Raumtemperatur-Schwarzkörperstrahlungsfeld. Sympathetische Kühlung beeinflusst dabei nur die translatorischen Freiheitsgrade, nicht jedoch die interne Energieverteilung der Ionen, da die Coulomb-Wechselwirkung nicht auf Rotation und Vibration der Moleküle wirkt.<sup>24)</sup>

Ein Lösungsansatz besteht darin, die breite Population von rotatorischen Zuständen in einem einzigen Rotationsniveau durch optisches Pumpen zu konzentrieren (Populationstransfer mit Laserstrahlung). Derartige Experimente wurden kürzlich an Coulomb-kristallisierten  $\text{MgH}^+$ - und  $\text{HD}^+$ -Ionen realisiert.<sup>25,26)</sup> Eine grundlegende Schwierigkeit dieser Methode ist je-

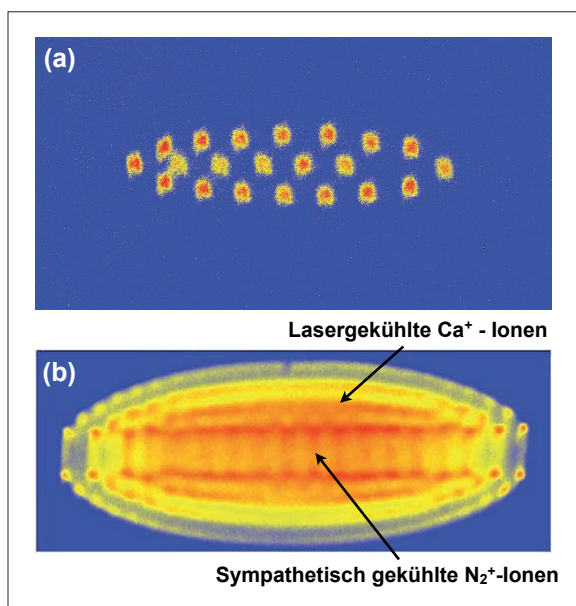


Abb. 2. Falschfarben-Fluoreszenzbilder von kalten Ionen in einer Ionenfalle.

a) Coulomb-Kristall aus 21 lasergekühlten  $\text{Ca}^+$ -Ionen,  
b) Zweikomponenten-Coulomb-Kristall aus etwa 930 lasergekühlten  $\text{Ca}^+$ -Ionen und 25  $\text{N}_2^+$ -Ionen. Die sympathetisch gekühlten molekularen Ionen sind indirekt als nicht-fluoreszierender Bereich in der Mitte des Kristalls sichtbar. Der Abstand zwischen den Ionen beträgt typischerweise 20–30  $\mu\text{m}$ .

Die Maßstäbe in a) und b) sind verschieden.

doch die rasch abnehmende Effizienz der Populationskonzentration mit zunehmender Komplexität des Moleküls. Eine alternative Technik stellt deshalb die betreffenden molekularen Ionen im gewünschten Quantenzustand spezifisch her, beispielsweise mit Photoionisation, gefolgt von sympathetischer Kühlung der translatorischen Freiheitsgrade.<sup>27)</sup>

Jüngste Untersuchungen mit rotatorisch selektiv hergestellten  $N_2^+$ -Ionen zeigen, dass der Quantenzustand im Verlauf der sympathetischen Kühlung nicht zerstört wird und über Minuten in der Ionenfalle erhalten bleibt. Diese Entwicklungen legen den Grundstein für vollständig quantenzustandsselektierte, kalte Ionen-Molekül-Chemie in naher Zukunft.

**Stefan Willitsch** studierte Interdisziplinäre Naturwissenschaften an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und promovierte dort in physikalischer Chemie im Jahr 2004. Nach Aufhalten an der Universität Oxford und dem University College London ist er seit 2008 Assistenzprofessor am Departement Chemie der Universität Basel. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Erzeugung kalter Moleküle und Ionen und deren chemische Anwendungen.



#### Literatur

- 1) H. J. Metcalf, P. van der Straten, Laser Cooling and Trapping, Springer, New York, 1999.
- 2) L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, J. Ye, New J. Phys. 2009, 11, 055049.
- 3) M. Schnell, G. Meijer, Angew. Chem. 2009, 121, 6124.
- 4) S. Willitsch, M. T. Bell, A. Gingell, T. P. Softley, Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 7200.
- 5) R. V. Krems, Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 4079.
- 6) I. W. M. Smith, Angew. Chem. 2006, 118, 2908.
- 7) P. F. Weck, N. Balakrishnan, Int. Rev. Phys. Chem. 2006, 25, 283.
- 8) T. Köhler, K. Görál, P. S. Julienne, Rev. Mod. Phys. 2006, 78, 1311.
- 9) S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, G. Meijer, Nat. Phys. 2008, 4, 595.
- 10) S. D. Hogan, D. Sprecher, M. Andrist, N. Vanhaecke, F. Merkt, Phys. Rev. A 2007, 76, 023412.
- 11) J. D. Weinstein, R. de Carvalho, T. Guillet, B. Friedrich, J. M. Doyle, Nature 1998, 395, 148.
- 12) M. S. Elioff, J. J. Valentini, D. W. Chandler, Science 2003, 302, 1940.
- 13) S. A. Rangwala, T. Junglen, T. Rieger, P. W. H. Pinkse, G. Rempe, Phys. Rev. A 2003, 67, 043406.
- 14) M. Bell, A. Gingell, J. Oldham, T. P. Softley, S. Willitsch, Faraday Discuss. 2009, 142, 73.
- 15) S. Ospelkaus, K.-K. Ni, G. Quemener, B. Neyenhuis, D. Wang, M. H. G. de Miranda, J. L. Bohn, J. Ye, D. S. Jin, Phys. Rev. Lett. 2010, 104, 030402.
- 16) S. Ospelkaus, K.-K. Ni, D. Wang, M. H. G. de Miranda, B. Neyenhuis, G. Quemener, P. S. Julienne, J. L. Bohn, D. S. Jin, J. Ye, Science 2010, 327, 853.
- 17) K.-K. Ni, S. Ospelkaus, D. Wang, G. Quemener, B. Neyenhuis, M. H. G. de Miranda, J. L. Bohn, J. Ye, D. S. Jin, Nature 2010, 464, 1324.
- 18) S. Willitsch, M. Bell, A. Gingell, S. R. Procter, T. P. Softley, Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 043203.
- 19) P. F. Staunum, K. Højbjerg, R. Wester, M. Drewsen, Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 243003.
- 20) M. Drewsen, A. Mortensen, R. Martinussen, P. Staunum, J. L. Sorensen, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 243201.
- 21) T. Rosenband, D. B. Hume, P. O. Schmidt, C. W. Chou, A. Brusch, L. Lorini, W. H. Oskay, R. E. Drullinger, T. M. Fortier, J. E. Stalnaker, S. A. Diddams, W. C. Swann, N. R. Newbury, W. M. Itano, D. J. Wineland, J. C. Bergquist, Science 2008, 319, 1808.
- 22) H. Häffner, C. F. Roos, R. Blatt, Phys. Rep. 2008, 469, 155.
- 23) A. T. Grier, M. Cetina, F. Orucevic, V. Vuletic, Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 223201.
- 24) A. Bertelsen, S. Jorgensen, M. Drewsen, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2006, 39, L83.
- 25) P. F. Staunum, K. Højbjerg, P. S. Skyt, A. K. Hansen, M. Drewsen, Nat. Phys. 2010, 6, 271.
- 26) T. Schneider, B. Roth, H. Duncker, I. Ernsting, S. Schiller, Nat. Phys. 2010, 6, 275.
- 27) X. Tong, A. Winney, S. Willitsch, arXiv: 1006.5642v1.