

## ■ Spektroskopie von fast nichts

Mithilfe der „Action Spectroscopy“ lässt sich wenigen Ionen in einer Falle hochaufgelöste spektrale Information entlocken, obwohl (fast) keine messbare Absorption erreicht wird.

Der Nachweis von Photonen in fast allen Spektralbereichen erlaubt uns, etwas über die Welt jenseits der unmittelbar erfahrbaren Biosphäre zu lernen. Deswegen sind spektroskopische Untersuchungen das vielleicht wichtigste experimentelle Handwerkszeug der Astrophysiker, -chemiker und -biologen. Dank Sternen und Galaxien als natürliche intensive Strahlungsquellen lässt sich mit der Absorptionsspektroskopie auch interstellare Materie charakterisieren, die sich z. B. in Form des spektakulären Pferdekopfnebels im Sternbild Orion im sichtbaren Licht manifestiert. Andere Spektralbereiche bieten weitere Untersuchungsmöglichkeiten. Insbesondere der Mikrowellenbereich und das Infrarote eignen sich für spektrale Charakterisierungen mit hoher Auflösung, die dadurch atom- und molekulspezifisch sind. Neben zahlreichen (> 180) bis zu zwölfatomaren, neutralen Molekülen gelang es so mittlerweile, auch 24 molekulare Kationen und 5 molekulare Anionen im interstellaren Medium und in zirkumstellaren Hüllen nachzuweisen [1], und das, obwohl sie nur in unvorstellbar extremer Verdünnung vorliegen.

Das  $\text{H}_3^+$ -Ion ist dabei von überragender Bedeutung, denn es ist nahezu allgegenwärtig, weil es

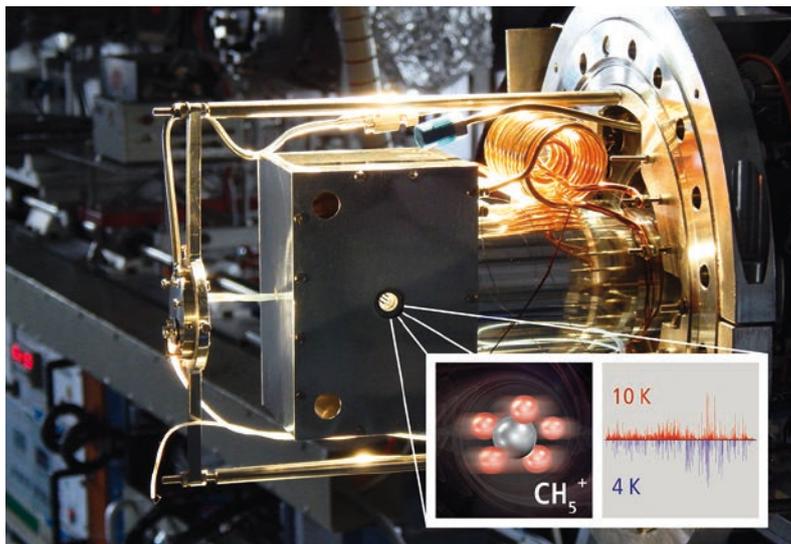


Abb. 1 Radiofrequenz-Ionenfallen mit Kaltkopf-Kühlung ermöglichen eine „Action Spectroscopy“ an gespeicherten Ionenwolken, ohne dass eine direkte Ab-

sorptionsspektroskopie erforderlich wäre. Stattdessen werden photoneninduzierte oder photoneninhibierte Sekundärreaktionen als indirekter Nachweis benutzt.

mit dem dominanten, aber schwer nachweisbaren  $\text{H}_2$  koexistiert. Der  $\text{H}_3^+$ -Nachweis beruht auf im Labor gemessenen Spektrallinien – was einfacher gesagt ist als getan. Denn auch bei isolierten Ionen im Labor geht es um eine Spektroskopie von „fast nichts“: Wie entlocke ich einer Wolke von einigen wenigen hundert Ionen hochaufgelöste spektrale Information? Dieter Gerlich aus Chemnitz (jetzt im „Ruhestand“) und Stefan Schlemmer mit Mitarbeitern in Köln haben es uns vorge-

macht: Man nehme eine kryogene

Ionenfalle und thermalisiere eine gespeicherte Molekülionenwolke durch Stöße mit kaltem Puffergas. Dies ist die erste (und vielleicht eigentliche) Herausforderung, an der zuvor Generationen von Physikern gescheitert sind (Abb. 1). Dann schaue man mit dem empfindlich nachweisenden Massenspektrometer nach Sekundäreffekten einer Photonenabsorption. Das kann eine laserinduzierte [2] oder auch laserinhibierte Reaktion [3, 4] mit dem zugegebenen Puffergas sein. So wird das „fast nichts“ an Absorption indirekt durch den Nachweis einzelner Produkt-Ionen sichtbar gemacht – ein Trick, der im Englischen als „action spectroscopy“ bezeichnet wird und im Deutschen etwas seltener auch als Konsequenz-Spektroskopie.

Die eindrucksvollen Möglichkeiten, die diese Spektroskopie eröffnet, haben Stephan Schlemmer und seine Mitarbeiter kürzlich mit der Vermessung des para- $\text{H}_2\text{D}^+$ -Isotopomers unter Beweis gestellt. Sie haben dafür ausgenutzt, dass die Absorption von schmalbandiger Mikrowellenstrahlung durch die verschiedenen koexistenten  $\text{H}_3^+$ -,  $\text{H}_2\text{D}^+$ - und  $\text{HD}_2^+$ -Isotopomere in

### KURZGEFASST

#### ■ Und sie sind doch konstant

In den letzten 12,4 Milliarden Jahren ist das Verhältnis aus Protonen- zu Elektronenmasse ( $\mu$ ) konstant geblieben. Zu diesem Ergebnis sind – mit einer Genauigkeit von  $10^{-6}$  – Astronomen gekommen, die das Spektrum eines extrem weit entfernten Quasars mit dem Very Large Telescope beobachtet haben. Da das Licht des Quasars eine Galaxie im Vordergrund passieren muss, wird es teilweise vom molekularen Wasserstoff absorbiert. Aus den gemessenen Frequenzen der entsprechenden Spektrallinien ergibt sich das Verhältnis  $\mu$ .

J. Bagdonaitė et al., Phys. Rev. Lett. **114**, 071301 (2015)

#### ■ Neutrinos testen Lorentz-Invarianz

Einige Gravitationstheorien sagen eine Verletzung der Lorentz-Invarianz voraus. Bislang ließ sie sich jedoch nicht nachweisen. Das bestätigen Ergebnisse der Super-Kamiokande-Kollaboration, die in Messungen atmosphärischer Neutrinos nach zusätzlichen Oszillationen zwischen den Neutrinoarten infolge verletzter Lorentz-Invarianz gesucht haben. In den Daten für über 4400 Messtage und über weite Bereiche von Energien und Weglängen ließen sich solche Oszillationen nicht beobachten.

K. Abe et al. (Super-Kamiokande Coll.), Phys. Rev. D **91**, 052003 (2015)

der gespeicherten Ionenwolke zu leichten Verschiebungen im Gleichgewicht mit dem H<sub>2</sub>-Hintergrundgas führen. Ein im Labor gemessener Übergang bei 1,370085 THz [5] diente dem SOFIA/GREAT-Experiment als Referenzlinie für eine astronomische Beobachtung. Aufgrund von Spinerhaltung selbst bei Temperaturen unter 20 K gelang es damit, eine dopplerverschobene Absorption genau dieses para-H<sub>2</sub>D<sup>+</sup>-Isotopomers in der Dunkelwolke um das Sternentstehungsgebiet IRAS 16293-2422 A/B nachzuweisen – und das bei H<sub>2</sub>-Teilchendichten von unter 10<sup>6</sup> cm<sup>-2</sup>, also von „fast nichts“ [6].

Zusammen mit einer weiteren Radiofrequenz-Referenzlinie für das ortho-H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> konnte das APEX/FLASH-Experiment diesen Trick wiederholen. Nur so wurde es möglich, aus den beobachteten Intensitäten beider Messungen ein Verhältnis von ortho- zu para-H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> von 0,07 in der Dunkelwolke zu bestimmen. Das kann sich unter den dort herrschenden Bedingungen jedoch erst nach mindestens einer Million Jahren einstellen, wie die begleitende Modellierung verifiziert hat. Das ortho/para-Verhältnis dient somit als astronomische Uhr [6].

Tiefkalte Ionenfallen stehen nicht nur im Dienst der Astrophysik, sondern erlauben auch Grundlagenuntersuchungen an weiteren Molekülonen. Aufregende Ergebnisse aus dem Labor lieferte kürzlich das CH<sub>5</sub><sup>+</sup>-Molekül, das aufgrund seiner ungewöhnlichen Isomerisierungsdynamik von fundamentaler Bedeutung ist. Es ist der Archetypus eines hypervalenten Carbokations [7] und lässt sich formal als CH<sub>5</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub> auffassen, und zwar mit einer Zwei-Elektronen-Drei-Zentrenbindung einer H<sub>2</sub>-Einheit am Kohlenstoffatom des CH<sub>3</sub><sup>+</sup> – aber in Form von 120 äquivalenten Grundzustandsisomeren mit niedrigen Isomerisierungsbarrieren, die allesamt unterhalb des Nullpunkt-Schwingungsniveaus liegen. Die fünf äquivalenten Protonen permutieren und migrieren also permanent [7]. Die bisher in Gasentladung gemessenen 770 Linien (2886 – 3116 cm<sup>-1</sup>) reduzieren sich in den neuen Messungen von Schlemmer und Mitarbeitern in Köln auf 215 beobachtbare Linien bei 10 K und auf nur noch 14 Linien bei 4 K (Abb. 2) [8]. Hierbei zeigte sich die „fast nichts“-Absorption an der Ionenwolke durch einen laserinduzierten Protonentransfer vom

CH<sub>5</sub><sup>+</sup> zum zugegebenen CO<sub>2</sub>-Gas. Eine detaillierte spektroskopische Analyse der Kombinationsdifferenzen der gemessenen Linien erlaubt es, die drei niedrigsten Rotationsniveaus des CH<sub>5</sub><sup>+</sup> vorläufig zuzuordnen – wobei die Analyse zeigt, dass trotz des permanenten Protonen-Platzwechsel-Tohuwabohus der C-H-Bindungsabstand konstant bleibt. Fünf Protonen wandern also auf einer starren C<sup>4+</sup>-Hülle und bilden wechselweise ein H<sub>2</sub>-Pärchen – Strukturbestimmung im intramolekularen Chaos, aber bitte „eiskalt“.

In den Ionenfallen können sich bei tiefsten Temperaturen sogar Edelgaskondensate bilden. Bisher unveröffentlichte Ergebnisse mit solch einem He-H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Komplex sind dabei besonders spektakulär [9]. Hier findet die „action spectroscopy“ dadurch statt, dass seine spontane Bildung durch schmalbandige Infrarotstrahlung teilweise unterdrückt wird. Es zeigen sich scharfe und weniger scharfe Absorptionslinien – ein klarer Hinweis auf verschieden lange Lebensdauern der angeregten Zustände. Deren Interpretation erfordert quantendynamische Simulationen, eine Herausforderung an die Theorie.

Diese drei Beispiele illustrieren sehr schön, dass die „Spektroskopie von fast nichts“ grundlegende Erkenntnisse ermöglicht, die sich auch praktisch anwenden lassen. Werden wir demnächst CH<sub>5</sub><sup>+</sup> oder sogar He-H<sub>3</sub><sup>+</sup> im Weltall finden?

Gereon Niedner-Schatteburg

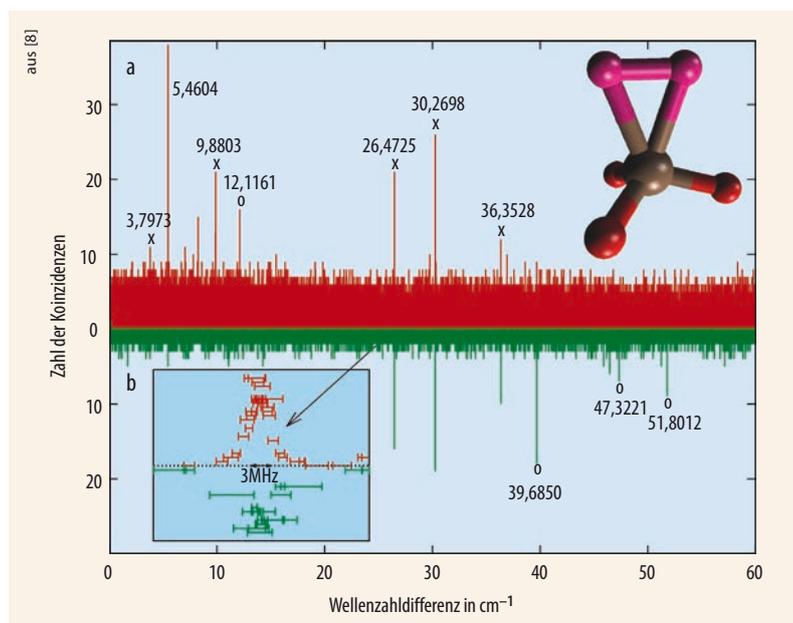


Abb. 2 Im Labor verraten sich Photonenabsorptionen durch Entvölkerungslinien des Ionensignals im Massenspektrometer, hier eine Auswertung der Abstände zwischen den Linien am Beispiel des CH<sub>5</sub><sup>+</sup> (a und b sind unterschiedlich große Da-

tensätze). Diese und ähnlich gewonnene Übergangsfrequenzen (z. B. des H<sub>3</sub><sup>+</sup> bzw. seiner Isotopomere) dienen Astrophysikern zur Suche nach den entsprechenden Ionen in interstellaren Medien.

- [1] The Cologne Database for Molecular Spectroscopy: Molecules in Space, [www.cdms.de](http://www.cdms.de)
- [2] O. Asvany et al., *Science* **309** (5738), 1219 (2005)
- [3] S. Chakrabarty et al., *Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 4051 (2013)
- [4] O. Asvany et al., *Applied Physics B-Lasers and Optics* **114**, 203 (2014)
- [5] O. Asvany et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 233004 (2008)
- [6] S. Brünken et al., *Nature* **516**, 219 (2014)
- [7] G. Niedner-Schatteburg, *Physik Journal*, Oktober 2005, S. 18
- [8] O. Asvany et al., *Science*, in Druck (2015)
- [9] I. Savic et al., eingereicht bei *Molecular Physics* (2015)