

ROBERT-WICHARD-POHL-PREIS

Das ganze Bild aus Bruchstücken

COLTRIMS-Reaktionsmikroskope eröffnen neue Einblicke in Reaktionen der Atom- und Molekülphysik.

Robert Moshhammer und Reinhard Dörner

COLTRIMS-Reaktionsmikroskope sind universell einsetzbare und äußerst flexible Spektrometer, um dynamische Prozesse beim Aufbruch von einzelnen Atomen, Molekülen oder Clustern zu untersuchen. Basierend auf einer abbildenden Technologie zur Vermessung der Fragmente liefern sie ähnlich wie eine Blaskammer, welche die Impulse von MeV-Teilchen sichtbar macht, Impulsbilder der geladenen Bruchstücke von Atomen oder Molekülen mit einer extrem hohen Auflösung im Sub- μeV -Bereich.

Die COLTRIMS-Technologie kam erstmals vor rund zwanzig Jahren erfolgreich zum Einsatz, um schnelle Ion-Atom-Stöße zu untersuchen [1]. Heute, nach einer kontinuierlichen apparativen Weiterentwicklung, betreiben weltweit mehr als dreißig Gruppen COLTRIMS-Reaktionsmikroskope (Abb. 1). Ihr Einsatzbereich erstreckt sich von langsamen Elektronen-Molekül-Stößen bis hin zu atom- und molekülphysikalischen Experimenten mit Femto- und Attosekunden-Lichtpulsen sowie mit extrem intensiver XUV- und Röntgen-Strahlung an modernen Synchrotron-Strahlungsquellen und Freie-Elektronen-Lasern [2].

Mit dem COLTRIMS-Reaktionsmikroskop lassen sich aus den gemessenen Auftrefforten und Flugzeiten die Energien und Richtungen aller Fragmentteilchen für jedes einzelne Molekül bestimmen. Für die Flugzeitmessungen ist es erforderlich, den Zeitpunkt der Fragmentierung der Atome bzw. Moleküle sehr genau zu kennen. Deshalb eignen sich besonders gepulste Strahlen von Photonen, Elektronen oder Ionen als Projektile. Doch woher weiß man eigentlich, dass alle bei einem Ereignis detektierten Elektronen und Ionen tatsächlich von der Fragmentierung eines bestimmten Moleküls stammen? Um dies sicher zu stellen und um eine eindeutige und vollständige Rekonstruktion der Dynamik zu gewährleisten, sind die Intensitäten von Projektile- und Targetstrahl so niedrig gewählt, dass für jeden Projektilpuls immer nur maximal ein Molekül fragmentiert. Die Experimente finden also tatsächlich mit einzelnen Molekülen statt. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die erreichbare Impulsauflösung. Bei der Berechnung der Impulse aus den Teilchenbahnen geht man davon aus, dass die Geschwindigkeiten der Moleküle vor der Wechselwirkung, also im Molekülstrahl, genau bekannt sind. Eine anfängliche Geschwindigkeitsverteilung oder Temperatur der

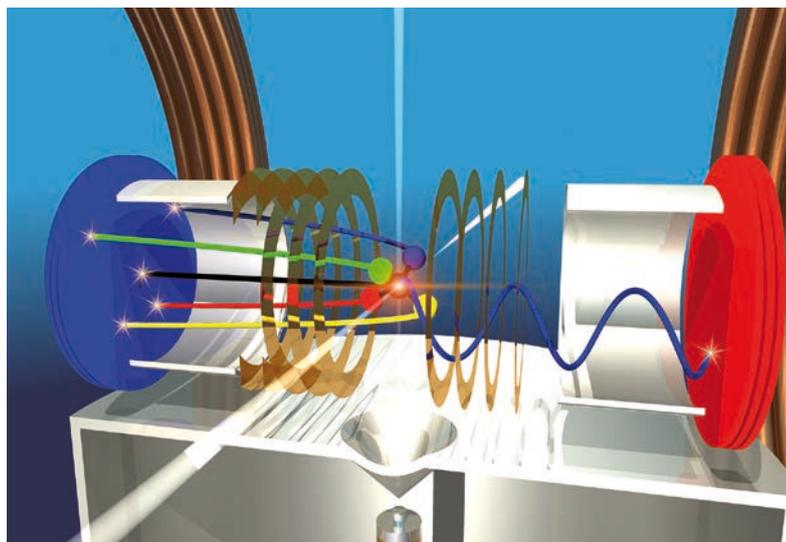


Abb. 1 Beim COLTRIMS-Reaktionsmikroskop trifft ein Laser-, Photonen- oder Ionenstrahl (von unten links kommend) auf einzelne Atome oder Moleküle im

Gasstrahl (von unten nach oben) und ionisiert sie. Der rote Detektor weist die Elektronen nach und der blaue die Ionen, die bei der Fragmentation entstehen.

Teilchen verfälscht die Impulsmessung. Im Idealfall bewegen sich alle Teilchen im Targetstrahl mit der gleichen Geschwindigkeit und in die gleiche Richtung. Dies gilt in sehr guter Näherung, wenn das Gas unter hohem Druck (einige Bar) durch eine kleine Düse (5 bis 50 μm) adiabatisch in das Vakuum der Kammer expandiert. Es bildet sich ein Überschallstrahl mit einer sehr scharfen Geschwindigkeitsverteilung, die Teilchen werden effektiv gekühlt auf Temperaturen von einigen Kelvin oder sogar darunter. Erst dadurch sind extrem kleine Impulse von Ionen messbar. Daher rührt auch

KOMPAKT

- Mit dem COLTRIMS-Verfahren lassen sich für jedes Ion und die dazugehörigen Elektronen eines fragmentierten Moleküls die jeweiligen Auftrefforte und Flugzeiten messen.
- Daraus erhält man die Richtung und die kinetische Energie, mit der das jeweilige Fragment erzeugt wurde, und damit ein vollständiges Bild einer Reaktion im Impulsraum.
- Die COLTRIMS-Reaktionsspektroskopie hat eine große Anwendungsbreite in der Atom- und Molekülphysik.
- Aktuelle Beispiele sind die Isomerisierung von Molekülen, die Doppelionisation von Atomen und der Nachweis so genannter Efimov-Zustände.

Prof. Dr. Reinhard Dörner, Institut für Kernphysik, Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. 1, 60438 Frankfurt am Main; Priv.-Doz. Dr. Robert Moshhammer, Max-Planck-Institut für Kernphysik, Postfach 103980, 69029 Heidelberg – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Robert-Wichard-Pohl-Preises 2015 auf der DPG-Jahrestagung in Berlin

das Akronym COLTRIMS: Cold-Target Recoil-Ion Momentum Spectroscopy. Die folgenden, teilweise recht unterschiedlichen Experimente sollen einen Eindruck von der möglichen Anwendungsbandbreite der COLTRIMS-Reaktionsmikroskope in der Atom- und Molekülphysik vermitteln.

Isomerisierung von Acetylen

Moleküle mit identischen atomaren Bausteinen können unterschiedliche geometrische Formen (Isomere) annehmen, mit mannigfaltigen Eigenschaften und Funktionen. So kommt das ätherische Öl Carvon in zwei Isomeren vor: Das eine riecht nach Minze, das andere nach Kümmel. Sehr häufig gehen angeregte Moleküle von einer Form in die andere über. Organismen wandeln mittels Isomerisierung Licht in chemische Energie um, und in der Computertechnik ist es das Ziel, kleinere und schnellere elektrische Schalter durch Isomerisierungsreaktionen mit einzelnen Molekülen zu realisieren.

Bisher war es nicht möglich, die Isomerisierung kleiner Moleküle direkt, d. h. als Funktion der Zeit, zu verfolgen oder gar zu beobachten. Mit Hilfe eines COLTRIMS-Reaktionsmikroskops ist es erstmals gelungen, die Dauer einer solchen Reaktion am Beispiel von Acetylen-Molekülen (C_2H_2) zu vermessen [3]. Das Experiment wurde am Freie-Elektronen-Laser FLASH in Hamburg durchgeführt. Sehr intensive Lichtpulse mit einer Photonenenergie von 38 eV und einer Pulsdauer von 30 fs wurden in ein Reaktionsmikroskop fokussiert. Bei einer mittleren Energie von etwa 10 μ J enthält jeder Einzelpuls etwa 10^{12} Photonen. Bevor die Lichtpulse das Spektrometer erreichen, spaltet eine geschickte Anordnung von Spiegeln sie geometrisch in zwei Pulse („Pump“ und „Probe“) auf, deren zeitlicher Abstand sich genauer als eine Femtosekunde einstellen

lässt. Acetylen ist ein lineares Molekül mit je einem H-Atom an den beiden Enden (HCCH). Das Experiment läuft dann folgendermaßen ab: Durch Photoabsorption wird ein Acetylen-Molekül in einem ersten Pump-Puls ionisiert und gleichzeitig angeregt. Dies führt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu einer Umwandlung in das positiv geladene Isomer Vinyliden, bei dem beide H-Atome am gleichen Ende der Kohlenstoff-Doppelbindung gebunden sind ($CCHH^+$) und das damit eine Y-förmige Struktur besitzt. Während der Isomerisierung „wandert“ also ein H-Atom von einer Seite des Moleküls zur anderen (Abb. 2). Ein zweiter FEL-Puls, der nur einige wenige Femtosekunden nach dem Pump-Puls auf das Molekül trifft, schlägt über Absorption eines Photons ein zweites Elektron heraus. Das so entstandene doppelt geladene Molekül zerbricht daraufhin in zwei Teile, die sich nachweisen und identifizieren lassen. Besonders interessant ist der Aufbruch in ein Fragmentpaar C^+ und CH_2^+ . Er liefert ein eindeutiges Indiz dafür, dass die Umwandlung von Acetylen in Vinyliden bereits abgeschlossen ist, denn anders ist die Beobachtung eines CH_2^+ -Fragments nicht zu erklären. Die gemessene Häufigkeit, mit der die genannten Fragmentpaare als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit auftreten (Abb. 2), gibt also Auskunft über die Zeit, die ein H-Atom benötigt, um von einem Ende des Moleküls zum anderen zu „wandern“. Demnach dauert die Isomerisierungsreaktion 52 ± 15 Femtosekunden [3]. Das ist in Einklang mit früheren, nicht zeitaufgelösten Experimenten, die zwar die Reaktion nachweisen, deren Dauer aber nur mit 50 bis 100 Femtosekunden abschätzen konnten [4]. Mehr noch, durch die Messung angestoßene quantenmechanische Rechnungen [5] stimmen sehr gut mit dem Experiment überein.

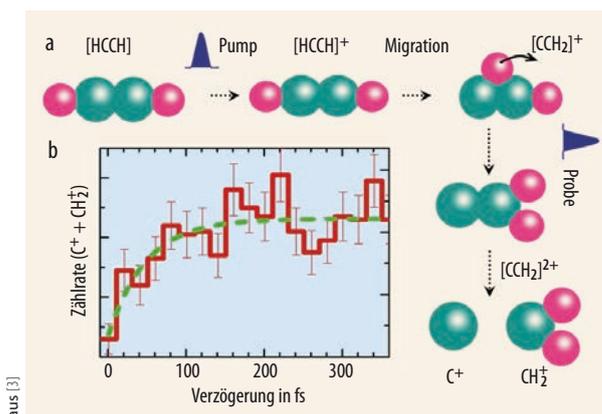


Abb. 2 Ablauf der Isomerisierungsreaktion von Acetylen nach Vinyliden (a): Durch eine Ionisation mit dem Pump-Puls startet die Reaktion. Das ursprünglich lineare Acetylen geht über in die gebogene Struktur des Vinyliden. Eine weitere Ionisation im Probe-Puls führt zu einer Coulomb-Explosion des Moleküls. Abhängig von der Konfiguration, d. h. Acetylen (HCCH) oder Vinyliden (CCHH), zerbricht das Molekül entweder in zwei CH^+ -Fragmente oder in das Paar C^+ und CH_2^+ . Die gemessene Rate von koinzidenten C^+ + CH_2^+ -Fragmentpaaren hängt von der Pump-Probe-Verzögerung ab (b). Die grüne Linie ist ein exponentieller Fit mit einer Anstiegszeit von 52 Femtosekunden.

„Attosekunden-Timing“ bei Doppelionisation

Die zweifache Ionisation eines Atoms im Feld eines intensiven Laserpulses im Infrarot ist seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung. Von besonderem Interesse ist dabei die Tatsache, dass – abgesehen vom Bereich sehr hoher Laserintensitäten – die beiden Elektronen nicht schrittweise, sondern in einem korrelierten Prozess freigesetzt werden [6]. Zunächst wird ein Elektron durch Feld- oder Tunnelionisation aus dem atomaren Verbund befreit und anschließend im Laserfeld hin- und hergetrieben. Durch eine Rekollision mit seinem eigenen Mutterion lässt sich ein weiteres Elektron heraus schlagen. Was aber geschieht bei kleineren Intensitäten, wenn die Energie bei der Rekollision nicht für einen weiteren Ionisationsschritt ausreicht? Man würde vermuten, dass dann die Doppelionisation sehr stark oder sogar komplett unterdrückt ist. Das entspricht aber nicht der Beobachtung. Daher stellen sich die folgenden Fragen: Welche Mechanismen tragen in diesem Fall bei, und wie kann man Aussagen treffen über den zeitlichen Ablauf der beteiligten Prozesse? In einem Experiment mit einem COLTRIMS-Reaktions-

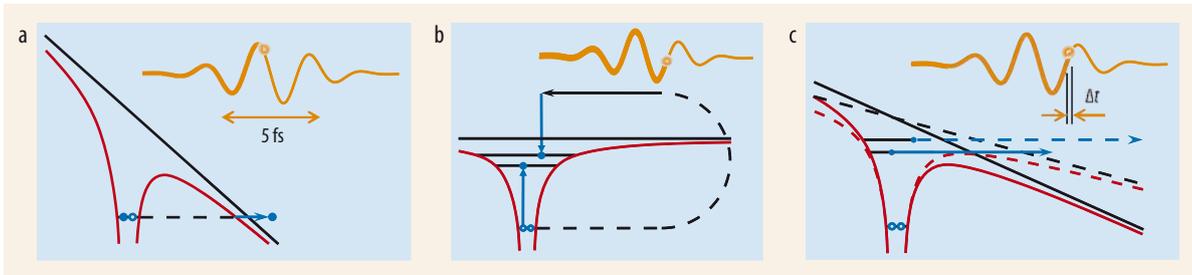


Abb. 3 Doppelionisation von Argon-Atomen im Laserfeld in ultrakurzen, nur 5 fs langen Laserpulsen (800 nm Wellenlänge) und bei kleinen Intensitäten von knapp 10^{14} W/cm². Dargestellt sind zwei

Elektronen im effektiven Feld von Atomkern und Laser. Der zeitliche Verlauf des Laserfeldes ist jeweils durch die gelbe Kurve oben rechts angegeben: (a) Tunnelionisation des ersten Elektrons, (b)

Rekollision und Bildung eines gebundenen doppelt angeregten Übergangszustands, (c) Zerfall des Übergangszustands durch Feldionisation.

mikroskop sind wir dieser Frage anhand der Doppelionisation von Argon nachgegangen [7]: Im ersten Schritt (Abb. 3a) tunnelt eines der Elektronen durch die Potentialbarriere. Danach wird es vom Laserfeld beschleunigt und unter Energiegewinn zum Mutterion zurückgetrieben (Abb. 3b). Bei der betrachteten Laserintensität ist die Kollisionsenergie zu gering, um das zweite Elektron herauszuschlagen, es lässt sich aber wieder einfangen. Dabei besetzt es ein höheres Energieniveau im Atom und regt gleichzeitig ein zweites Elektron an. Der so gebildete doppelt angeregte Zustand ist zwar nur schwach gebunden, aber es ist dennoch nicht ganz einfach, daraus beide Elektronen zugleich freizusetzen, da sie sich gegenseitig durch ihre elektrische Abstoßung behindern. Oft fällt eines der Elektronen wieder in einen tieferen Zustand zurück, sodass nur eine einfache Ionisation erfolgt. Im betrachteten Fall hilft aber das Laserfeld, denn im nächsten Feldmaximum können sich beide Elektronen ungehindert über die Barriere bewegen und somit ins Freie gelangen (Abb. 3c).

Die experimentelle Verteilung der korrelierten Geschwindigkeiten der Elektronen ist in Abb. 4b dargestellt [7]. Wichtig ist, dass der Abstand von der Diagonalen der Geschwindigkeitsdifferenz der beiden Elektronen entspricht. Diese Information kann dazu dienen, um daraus den zeitlichen Abstand zu bestimmen, mit dem die Elektronen freigesetzt werden. Die Zeiten liegen im Bereich von Attosekunden (10^{-18} s), und die Herausforderung besteht darin, solche schnellen Vorgänge zu vermessen. In unserem Fall nutzen wir aus, dass die Geschwindigkeit, die ein Elektron durch Beschleunigung im Laserfeld erhält, von der Feldstärke und damit vom Zeitpunkt der Freisetzung abhängt (Abb. 4a). Voraussetzung ist allerdings ein so kurzer Laserpuls, dass der ganze Vorgang innerhalb nur einer Schwingungsperiode abgeschlossen ist. Bei Pulsen von fünf Femtosekunden Dauer ist das tatsächlich der Fall. Damit lässt sich die Geschwindigkeitsdifferenz in eine Zeitdifferenz übersetzen: Je größer der Abstand der Ereignisse von der Diagonalen, umso größer ist die Zeit zwischen der Freisetzung der beiden Elektronen aus dem doppelt angeregten Zustand. Zum Vergleich dienen Modellrechnungen, die das entsprechende Dreikörperproblem, die zwei aktiven Elektronen und den Atomrumpf im Feld des Lasers, rein klassisch behandeln. Diese „Classical Trajectory“-Methode hat sich als sehr erfolgreich er-

wiesen und liefert besonders für den hier diskutierten Fall von höher angeregten Zuständen brauchbare Ergebnisse. Experiment und Theorie stimmen am besten überein, wenn der zeitliche Abstand für die Freisetzung der beiden Elektronen etwa 200 Attosekunden beträgt (Abb. 4c). Zudem bestätigen die Rechnungen die Existenz doppelt angeregter Übergangszustände, durch welche die Doppelionisation bei kleinen Laserintensitäten erfolgt [7] – ein Mechanismus, der bereits vorhergesagt worden war [8].

Entdeckung des Efimov-Zustands von He₃

1970 fand der theoretische Kernphysiker Vitaly Efimov eine einfache, aber sehr überraschende Lösung für das quantenmechanische Dreikörperproblem für kurzreichweitige Kräfte [9], wie die zwischen Nukleonen oder die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Atomen. Seine Voraussage: Wenn die Wechselwirkung gegen null geht, dann sollten am Übergang, an dem die Bindung zwischen zwei der Partner gerade aufbricht, eine unendliche große Zahl von stabilen Dreiteilchenzuständen erscheinen. In kalten Quantengasen gelang

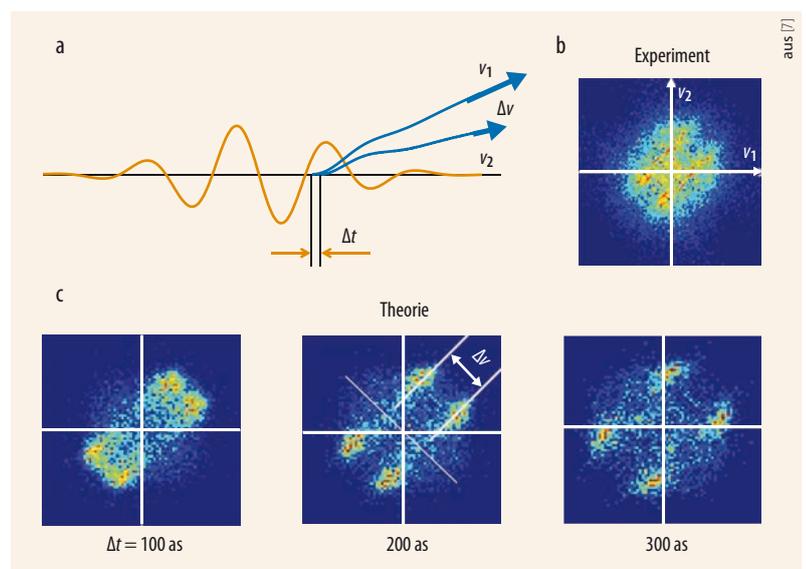


Abb. 4 Bewegung der zu unterschiedlichen Zeiten freigesetzten Elektronen (a). Gemessene Häufigkeitsverteilung der Elektronen-Geschwindigkeiten (b).

Theoretische Modellrechnung der Geschwindigkeitsverteilungen für verschiedene Zeitdifferenzen (c).

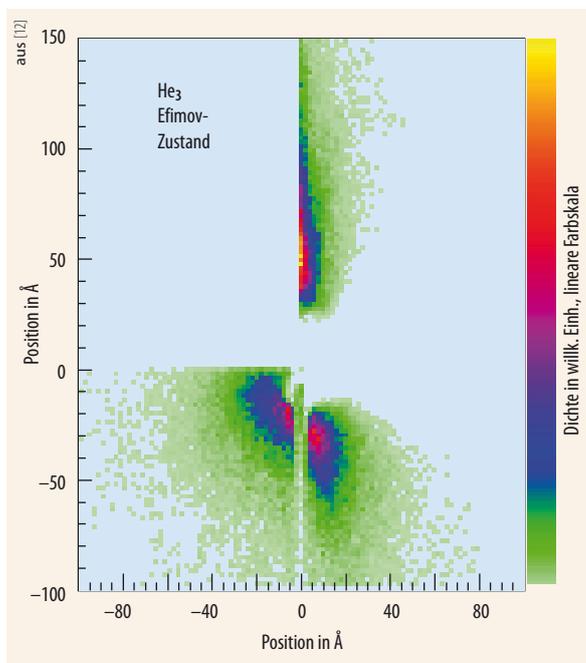


Abb. 5 Dichteverteilung der Atome im Efimov-Zustand von He_3 . Für jedes einzelne der dreiatomigen Moleküle enthält die Abbildung drei Einträge an der jeweiligen Position der einzelnen Atome. Der Schwerpunkt des Moleküls befindet sich im Ursprung, die horizontale und vertikale Achse liegen entlang der beiden Hauptträgheitsachsen des Moleküls. Die Atome bilden einen Halo-Zustand, der mit 230 neV gebunden ist.

es, die vorhergesagte Energieskalierung spektakulär zu bestätigen [10]. Aus Efimovs Theorie folgt jedoch nicht nur eine Vorhersage für die Bindungsenergie, sondern auch für die räumliche Ausdehnung dieser Dreiteilchensysteme: Erstaunlicherweise sollen sie so riesig sein, dass die Teilchen sich im Wesentlichen außerhalb der Reichweite ihrer wechselseitigen Kräfte aufhalten. Nach Efimovs Arbeit dauerte es sieben Jahre, bis klar wurde, dass der heißeste Kandidat für ein solches Quantensystem ein Molekül aus drei Heliumatomen sein könnte [11]. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Heliumatomen ist so schwach, dass Efimovs Grenzfall dort gerade realisiert sein sollte.

Dank der COLTRIMS-Reaktionsmikroskope war nun, 45 Jahre nach der Vorhersage, die experimentelle Suche nach diesem Efimov-Zustand von drei Heliumatomen erfolgreich [12]. Indem wir auf 8 Kelvin vorgekühltes Heliumgas durch eine 5 μm große Düse ins Vakuum expandiert haben, konnten wir diese kleinen Heliumcluster erzeugen, sie über Materiewellenbeugung massenselektieren und schließlich im Zentrum eines Reaktionsmikroskops mit einem Femtosekundenlaser jedes der drei Heliumatome ionisieren. Über die Richtungen und Energien der Fragmentationen ließ sich der Efimov-Zustand von He_3 eindeutig nachweisen und seine Wellenfunktion direkt abbilden (Abb. 5). Wie vorhergesagt sind die Ausdehnungen des Systems für ein Molekül gigantisch. Ein CO_2 -Molekül mit seiner Länge von 2 \AA oder die effektive Reichweite der Kräfte zwischen zwei der Heliumatome mit rund 7 \AA könnte man auf der Skala von Abb. 5 kaum erkennen. Die Heliumatome halten sich hauptsächlich im klassisch ver-

botenen Tunnelbereich des Potentials auf. Bis zu ihrem Nachweis sind diese Trimere einige Mikrosekunden durch unsere Vakuumapparatur geflogen. Über Efimovs Dreiteilcheneffekt bleiben die Atome zusammen, obwohl sie sich außerhalb der Reichweite der wechselseitigen Kräfte aufhalten. Bei drei gleichen Teilchen hätte man vielleicht ein gleichschenkliges Dreieck als Struktur erwartet. Doch der Efimov-Zustand von He_3 ist weit davon entfernt (Abb. 5); es dominieren Konfigurationen, bei denen eines der Teilchen sehr weit von den anderen beiden entfernt ist.

Danksagung

Die Entwicklung der COLTRIMS-Reaktionsmikroskope beruht auf der Arbeit und dem Einfallsreichtum vieler Kollegen und Mitarbeiter, denen wir ganz herzlich danken möchten. Nur wenige können wir hier aufzählen: Horst Schmidt-Böcking, Joachim Ullrich, Lew Cocke, Alexander Dorn, Daniel Fischer, Artem Rudenko, Claus Dieter Schröter, Nicolas Camus, Maksim Kunitski, Volker Mergel, Lothar Schmidt, Till Jahnke, Markus Schöffler, Ottmar Jagutzki.

Literatur

- [1] H. Schmidt-Böcking, *Physik Journal*, August/September 2010, S. 39
- [2] R. Dörner et al., *Phys. Rep.* **330**, 95 (2000); J. Ullrich et al., *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463 (2003)
- [3] Y. Jiang et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 263002 (2010)
- [4] T. Osipov et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233002 (2003)
- [5] M. E. Madjet, O. Vendrell und R. Santra, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 263002 (2011)
- [6] W. Becker et al., *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1011 (2012)
- [7] N. Camus et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 073003 (2012)
- [8] K. Sacha und B. Eckhardt, *Phys. Rev. A* **63**, 043414 (2001)
- [9] V. Efimov, *Phys. Lett. B* **33**, 563 (1970)
- [10] T. Kraemer et al., *Nature* **440**, 315 (2006)
- [11] T. K. Lim, S. K. Duffy und W. C. Damer, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 341 (1977)
- [12] M. Kunitski et al., *Science* **348**, 551 (2015)

DIE AUTOREN

Robert Moshammer (rechts) studierte an der TU Darmstadt Physik und promovierte dort 1991. Danach war er Post-Doc bei der GSI in Darmstadt, der Universität Frankfurt und der Kansas State

University. 2000 habilitierte er sich an der Universität Freiburg. Seit 2001 ist er Gruppenleiter am MPI für Kernphysik und Dozent an der Universität Heidelberg. 2006 erhielt er den Philip-Morris-Forschungspreis.

Reinhard Dörner hat 1991 an der Universität Frankfurt (Main) promoviert und sich dort 1998 habilitiert. Von 1995 bis 2002 war er als Feodor-Lynen- und Heisenberg-Stipendiat in Berkeley und an der Universität Freiburg. 2002 wurde er als Professor an die Universität Frankfurt berufen, wo er bis heute tätig ist. Er wurde u. a. mit dem Adolph-Messer-Preis, dem Kosseleck-Award und dem „Scientist of the Year“-Award der Uni Frankfurt ausgezeichnet.

