

Erkenntnis durch Zerfall

Interatomic Coulombic Decay – die subtile Seite der Coulomb-Wechselwirkung

Till Jahnke

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen ist altbekannt und scheint bestens erforscht. Jedoch offenbart sie bei genauerer Betrachtung subtile Effekte, die gerade in Prozessen mit komplexen Makromolekülen eine entscheidende Rolle spielen. Um die zugrundeliegenden Aspekte der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung besser zu verstehen, bietet sich die Vermessung des „interatomaren Coulomb-Zerfalls“ an.

Die elektromagnetische Wechselwirkung gilt eher als der „Langweiler“ unter den vier Grundkräften der Physik. Die Grundlagen von Elektrostatik und Magnetismus lernt man bereits in der Schule, und auch ansonsten scheint diese Grundkraft in weitesten Zügen durch die Maxwell-Gleichungen und die Quantenelektrodynamik verstanden zu sein. Das gilt auch für die Coulomb-Wechselwirkung: Wirklich dramatische Abweichungen zwischen Experimenten und Vorhersagen finden sich nur in extremen Fällen, etwa bei schweren, hochgeladenen Ionen. Dies ist insofern erfreulich, als die Coulomb-Wechselwirkung für unseren Alltag eine entscheidende Rolle spielt. Sie bestimmt zum Beispiel, in welcher Form sich Atome zu Molekülen zusammenfinden und eine Bindung eingehen.

Für Makromoleküle und somit auch für die Biologie beinhaltet dieser Aspekt der Erzeugung von kovalenten Bindungen allerdings nur einen überraschend kleinen Teil der Auswirkungen der Coulomb-Wechselwirkung. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich eine Vielzahl von sehr feinen, aber folgenschweren Effekten, die sich aus ihrer langen Reichweite ergeben: Atome und Moleküle können auch über sehr große Distanzen polarisiert werden. Eine offensichtliche Auswirkung einer solchen Polarisation ist z. B. die Van-der-Waals-Bindung: Dabei gehen mehrere Atome, die keine Elektronen in Form von Orbitalen teilen können, durch gegenseitige Polarisation eine sehr schwache Bindung ein. Sie ist etwa nur ein Tausendstel so stark wie eine kovalente Bindung. Die Vermutung, dass damit auch die Auswirkung dieser schwachen Beiträge minimal ist, ist allerdings trügerisch. Gerade diese schwachen Beiträge geben komplexen molekularen Systemen wie DNA und RNA ihre Gestalt – durch Wechselwirkung innerhalb des Moleküls, aber auch mit der Umgebung. Die Interaktion von Biomolekülen über diese Beiträge ist im Mikroskopischen entscheidend für Informationsaus-

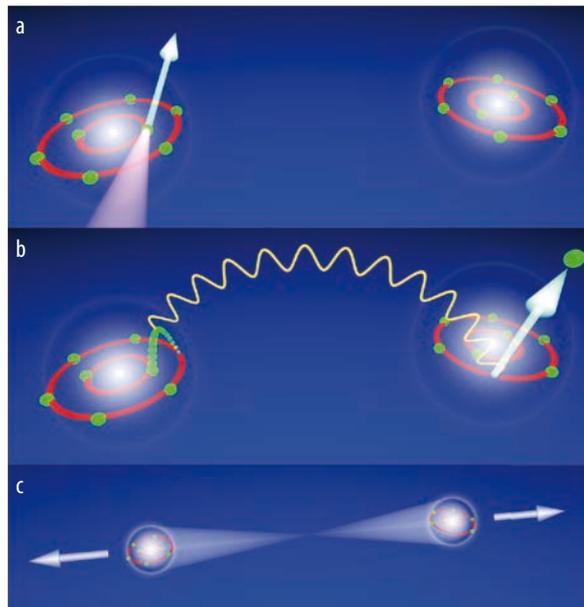


Abb. 1 Beim „Interatomic Coulombic Decay“ wird zunächst das linke Atom photoionisiert und ein Elektron freigesetzt (a). Wenn ein Elektron aus einer äußeren Schale das entstandene Loch in der inneren Schale auffüllt, geht die überschüssige Energie als „virtuelles Photon“ auf das benachbarte Atom über, das ebenfalls ionisiert wird (b). Die beiden positiven Ionen stoßen sich ab und fliegen mit exakt gleichem Impuls in entgegengesetzte Richtungen auseinander (c).

tausch, Reproduktion und Stoffwechsel. In der Literatur findet sich hierzu z. B. der Begriff der „Molecular Recognition“, der beschreibt, wie filigrane biologische Prozesse dadurch bestimmt sind und deterministisch ablaufen können, dass komplexe Molekülverbände bereits auf sehr große Entfernungen einander „erkennen“

KOMPAKT

- Aufgrund ihrer großen Reichweite führt die Coulomb-Kraft über Polarisierungseffekte zu subtilen Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen.
- Diese Effekte spielen eine wichtige Rolle bei der Interaktion von Biomolekülen.
- Um die langreichweitigen Prozesse der Coulomb-Wechselwirkung zu studieren, bietet sich der „interatomare Coulomb-Zerfall“ (Interatomic Coulombic Decay, ICD) an, der als Abregungsmechanismus in schwach gebundenen Systemen auftritt.
- Dieser Zerfall lässt sich mit der „Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy“ (COLTRIMS) detailliert untersuchen.

Priv.-Doz. Dr. Till Jahnke, Institut für Kernphysik, Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. 1, 60438 Frankfurt am Main – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Gustav-Hertz-Preises 2014 auf der DPG-Jahrestagung in Berlin

[1]. Während die Coulomb-Wechselwirkung im Groben also sehr gut verstanden ist, ergibt sich im Bereich der „subtilen Effekte“ ein großes, aktuelles Forschungsfeld, das auch heute noch weit von einem umfassenden Verständnis entfernt ist.

Um die atomphysikalischen Grundlagen für all diese Prozesse zu ergründen, bietet es sich an, möglichst viel über die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung an einem einfacheren Modellsystem zu lernen. Mit dem „interatomaren Coulomb-Zerfall“ (Interatomic Coulombic Decay, ICD) findet sich genau solch ein Prozess, der seine Existenz allein den langreichweitigen Anteilen der Coulomb-Wechselwirkung verdankt und zunächst einmal ein elektronischer Abregungsmechanismus ist. Die Gruppe um den theoretischen Chemiker Lorenz Cederbaum sagte den Effekt 1997 voraus. ICD tritt in schwach gebundenen Systemen auf, also in den oben erwähnten Van-der-Waals-gebundenen Atomen und Molekülen, aber auch in Konglomeraten, die durch Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten werden. Befindet sich ein Atom oder Molekül eines solchen Systems in einem elektronisch angeregten Zustand (z. B. nach dem Entfernen eines Elektrons aus einer mittleren Schale), so kann es sich abregen, indem seine überschüssige Energie auf ein benachbartes Atom oder Molekül übergeht. Der Empfänger der Energie kann diese typischerweise allerdings auch nicht „verdauen“ und wird somit infolge der Energieübertragung ionisiert (Abb. 1).

Der experimentelle Zugang

Mithilfe der „Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy“ (COLTRIMS) [2] war es möglich, zu den hier vorgestellten Ergebnissen zum Interatomic Coulombic Decay zu gelangen. Entscheidender Aspekt dieser Technik ist, dass sich mit ihr die Impulse von Elektronen und Ionen und damit die dynamischen

Zusammenhänge auf atomarer bzw. molekularer Ebene vermessen lassen. 2003 gelang es endgültig durch eine solche Koinzidenzmessung, die Existenz von ICD nachzuweisen [3], nachdem die Gruppe um Uwe Hergenhahn aus Garching kurz zuvor erste Hinweise durch Elektronenspektroskopie entdeckt hatte [4]. Seit dieser Zeit ließ sich ICD in vielen Systemen und auch nach vielen Anregungsschemata beobachten.

Eine recht exotische Verbindung, bei der dies möglich war, ist das „Helium-Dimer“. Ein Dimer ist ein schwach gebundenes Gebilde aus zwei Atomen oder Molekülen. Aufgrund der geringen Polarisierbarkeit (und der hohen Nullpunktsbewegung) von atomarem Helium ist sein Dimer sogar das am schwächsten gebundene Molekül im Universum. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung erzeugt ein kaum spürbares Potential, das die beiden Atome des Dimers mit nur etwa 90 neV (1,1 mK bzw. $9,1 \times 10^{-6}$ kJ/mol) Bindungsenergie zusammenhält. Die Schwäche dieser Bindung wirkt sich stark auf die Geometrie des Dimers aus: Im Mittel sind die beiden Atome etwa fünf Nanometer voneinander entfernt. Die Ausläufer der Abstandsverteilung reichen aber weit über einige 10 Nanometer hinaus (Abb. 2). Das Helium-Dimer ist daher z. T. so „makroskopisch groß“ wie Rauchpartikel oder kleine Viren – ein DNA-Molekül könnte (zumindest seinem Durchmesser nach) zwischen den beiden Atomen hindurchfliegen, ohne sie „zu berühren“. Nun zeigt sich, dass auch in diesem Gebilde ICD stattfindet, wenn man eines der Atome z. B. durch Synchrotronstrahlung anregt und gleichzeitig ionisiert. Auch hier wird daraufhin die gespeicherte Energie an den atomaren Nachbarn übertragen, der als Folge dessen ein Elektron emittieren muss [5]. Dieses Beispiel veranschaulicht die Auswirkungen der langreichweitigen, oft vernachlässigten Anteile der Coulomb-Wechselwirkung auf Atome und Moleküle besonders drastisch: Plakativ formuliert wird eine Energie von bis zu 40 eV über riesige Abstände übertragen – und das, obwohl das System selbst um etwa sieben Größenordnungen schwächer gebunden ist als die dort übertragene Energie.

Die Reichweite von ICD ist sehr groß, seine Effizienz steigt allerdings dramatisch mit $1/R^6$ für kleinere internukleare Abstände R an. Der Abstand der beiden Atome ist während des Zerfalls nicht fix: Angeregte (oder ionisierte) Dimere besitzen oftmals ein leicht attraktiveres Potential als Dimere im Grundzustand. ICD geschieht also meist, während sich das Dimer zusammenzieht. Dies sorgt im Gegenzug aber auch dafür, dass die Effizienz für ICD nach und nach zunimmt. Als einen ersten Schritt, um seine Dynamik zu untersuchen, bietet sich daher eine zeitaufgelöste Messung der Kernbewegung während des Zerfalls an. Dies gelang uns kürzlich mittels eines Tricks: Betrachtet man den gesamten untersuchten Vorgang im Dimer, so wird zunächst mit Synchrotronstrahlung ein Photoelektron aus einem Atom des Dimers herausgelöst und dieses gleichzeitig angeregt. Das Dimer beginnt zu schrumpfen und währenddessen findet nach einiger Zeit ICD statt, sodass es ein zweites Elektron emittiert.

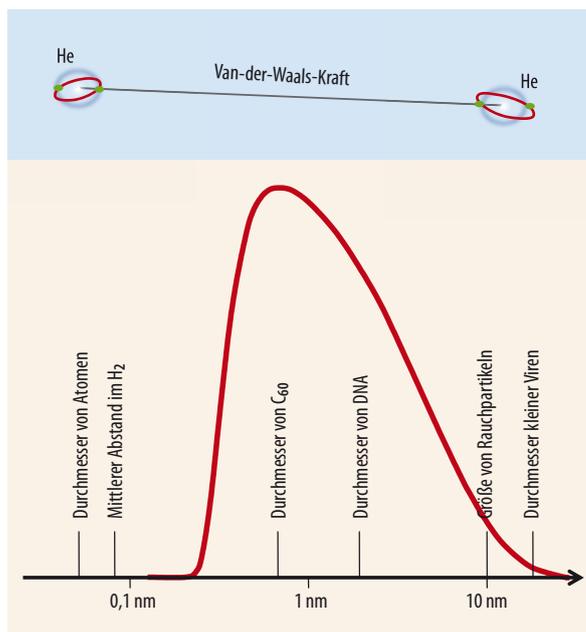


Abb. 2 Die Abstandsverteilung der beiden Atome eines Helium-Dimers (in logarithmischer Darstellung) zeigt, dass das extrem schwach gebundene Dimer erstaunlich groß werden kann.

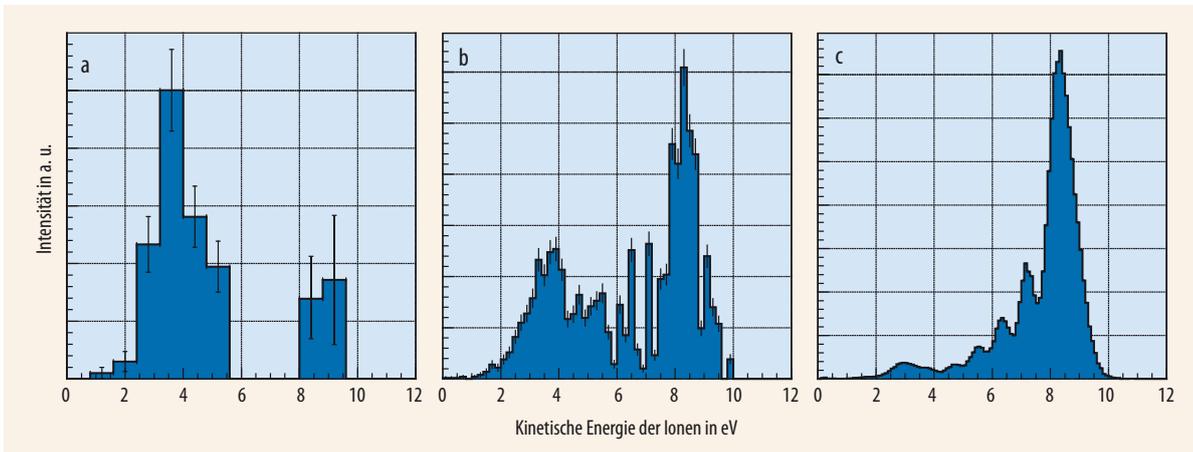


Abb. 3 Die kinetische Energie der Ionen wurde für ICD gemessen, der bereits nach 40 fs (a) bzw. 100 fs (b) stattgefunden hat. Für längste Zerfallszeiten ergibt sich die rechts dargestellte Verteilung (c). Eine große gemessene Energie entspricht kleinen Abständen zum Zeitpunkt des Zerfalls, während niedrige Energien großen Abständen entsprechen. Im Laufe der Zeit schrumpft das Dimer und die im Text besprochene Wellenstruktur bildet sich aus.

Die kinetische Energie des ersten emittierten Elektrons lässt sich über die Energie der zur Ionisation verwandten Photonen wählen. Damit ist ein Szenario möglich, in dem das Photoelektron so langsam ist, dass es beim Verlassen des Systems vom später emittierten (aber im Vergleich viel schnelleren) ICD-Elektron „überholt“ wird. Da ICD-Elektronen meist eine Energie von einigen Elektronenvolt besitzen, ist somit eine Photoelektronenenergie von nur einigen 10 meV nötig. Für das Photoelektron bedeutet dies, dass nach der Emission des ICD-Elektrons das zurückbleibende Ion durch eine Ladung weniger abgeschirmt wird. Als Folge dessen wird es vom Ion stärker angezogen und somit leicht abgebremst. Da insgesamt der Einfluss des Ions mit zunehmendem Abstand abnimmt, lässt sich leicht verstehen, dass Photoelektronen umso stärker abgebremst werden, je näher sie sich zum Zeitpunkt des Überholtwerdens am Ion befinden. Dies ist dann der Fall, wenn ICD sehr kurz nach der Photoionisation stattfindet. Insgesamt hängt also die Stärke des Abbremsens von der Zerfallszeit ab. Da der Energieverlust messbar ist, hat man somit einen experimentellen Zugang zur Zerfallszeit eines einzelnen ICD-Ereignisses.

Nun sind noch Informationen über die Position der beiden Kerne zum Zeitpunkt des Zerfalls nötig. Hier hilft das Konzept der Koinzidenzmessung: Nach ICD stehen sich plötzlich zwei einfach geladene Heliumatome gegenüber. Da sich gleichnamige Ladungen abstoßen, wird das Dimer in einer „Coulomb-Explosion“ zerissen. Genauer gesagt wandelt sich die potentielle Energie, die aufgrund der sich abstoßenden Ladungen vorhanden ist, in kinetische Energie um. Hierbei ist es anschaulich nachvollziehbar, dass die potentielle Energie (und somit auch die kinetische Energie nach der Explosion) größer ist, wenn die beiden Ladungen zum Zeitpunkt ihrer Entstehung nahe beieinander sind, und entsprechend niedriger bei größeren Abständen. Da auch die kinetische Energie der Ionen eine Messgröße in unserem Experiment ist, haben wir somit eine Möglichkeit, den internuklearen Abstand zum Zeitpunkt des ICD zu ermitteln und mit der Zerfallszeit in Relati-

on zu setzen. Es ist hierbei wichtig, sich klarzumachen, dass die beiden Heliumatome ein Quantensystem darstellen und sich dementsprechend verhalten. Die aus vielen Wiederholungen des Experiments akkumulierten Verteilungen (Abb. 3) lassen sich daher so interpretieren: Für sehr schnelle Zerfälle ist der Abstand meistens recht groß, was sich in einer niedrigen gemessenen kinetischen Energie widerspiegelt. Für etwas längere Zerfallszeiten schrumpft das Dimer und es bildet sich ein Maximum bei kleineren Abständen (also großer kinetischer Energie) aus. Klassisch betrachtet schwingen die Kerne während des Zerfalls. Aus Sicht der Quantenmechanik bildet diese Schwingung nach einiger Zeit eine stehende Welle. Die Hügel und Täler dieser (durch das recht komplexe Potential deformierten) stehenden Welle zeigen sich für die längsten Zerfallszeiten, wenn das System genügend Zeit hat, um diese auszubilden.

Gezielt adressieren

Die Feinheiten der Coulomb-Wechselwirkung sind nicht nur ein spannendes Gebiet für die Grundlagenforschung. Ein Aspekt des ICD könnte vielleicht noch weitreichendere Bedeutung haben. Beim ICD emittiert der Empfänger der übertragenen Energie im letzten Schritt ein Elektron. Dieses Elektron hat in der Regel eine recht niedrige kinetische Energie von weniger als 10 eV. Untersuchungen in den letzten zehn Jahren haben gezeigt, dass gerade solche Elektronen sehr effizient Einzel- und sogar Doppelstrangbrüche an DNA verursachen können [6]. Daher stellt sich die Frage, inwieweit ICD relevant für Strahlenschäden an biologischer Materie sein könnte [7], nicht zuletzt weil gerade dort die Bedingungen für Van-der-Waals-dominierte Prozesse ideal sind.

Nach einer neueren Idee der Gruppe um Kirill Gokhberg ließe sich dieses bedrohliche Szenario vielleicht eines Tages ins Positive ummünzen [8]: Bereits seit etlichen Jahren wird in vielen Zusammenhängen

daran geforscht, kranke Zellen mit bestimmten Marker-Molekülen zu kennzeichnen. Wenn man gezielt an diesem Marker-Molekül ICD auslöst, würde dies genau an der richtigen Stelle ein Zellgift in Form des freiwertenden, niederenergetischen Elektrons injizieren. Kürzlich gelang es zu zeigen, dass sich zumindest das grundlegende Prinzip dieses Planes verwirklichen lässt: An einem Modellsystem aus zwei Stickstoffmolekülen ließ sich ICD nach einem „resonanten Auger-Zerfall“ nachweisen [9]. Hierbei impliziert das Wort „resonant“ genau den Teil der „Selektivität“ der oben gestellten Anforderungen: ICD wird nur bei einer Resonanz ausgelöst, wenn man also Licht einer exakt bestimmten Wellenlänge zur Anregung benutzt. Die Sensitivität ist hierbei so groß, dass sich selbst gleichartige Atome bei unterschiedlichen Nachbaratomen separat adressieren lassen. Durch das gewählte Modellsystem, an dem der Vorgang beobachtet wurde, konnte man zeigen, dass ICD genau nach diesem Anregungsschema geschieht. Des Weiteren offenbarte sich, dass der Prozess sogar sehr schnell – innerhalb weniger Femtosekunden – und damit sehr effizient abläuft.

Die subtilen Geheimnisse der Coulomb-Wechselwirkung stellen auch in Zukunft eine große Herausforderung an die Forschung. Das Beispiel des ICD zeigt, wie breit gefächert die auftretenden Effekte und Auswirkungen sind und wie es heutzutage mehr und mehr möglich wird, auch die Details dieser Wechselwirkung zu untersuchen und zu verstehen.

Literatur

- [1] K. E. Riley et al., Chem. Rev. **110**, 9, 5023 (2010)
- [2] H. Schmidt-Böcking, Physik Journal, August/September 2010, S. 39
- [3] T. Jahnke et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 163401 (2004)
- [4] S. Marburger et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 203401 (2003)
- [5] T. Havermeier et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 133401 (2010)
- [6] B. Boudaiffa et al., Science **287**, 1658 (2000)
- [7] T. Jahnke et al., Nature Physics **6**, 139 (2010)
- [8] K. Gokhberg et al., Nature **505**, 661 (2014)
- [9] F. Trinter et al., Nature **505**, 664 (2014)

DER AUTOR

Till Jahnke ist zurzeit Privatdozent an der Goethe-Universität Frankfurt am Main. Nach dem Abschluss seines Diploms über Mikroplasma promovierte er 2005 über „Interatomic Coulombic Decay“. Seither führt er die Synchrotrongruppe der experimentellen Atomphysik in Frankfurt mit einem Schwerpunkt auf Untersuchungen von langreichweitigen Interaktionen in schwach gebundenen Systemen, ICD und atomarer und molekularer Vielteilchendynamik. 2009 wurde er mit dem Röntgen-Preis der Universität Gießen und 2013 mit dem IUPAP Young Scientist Prize ausgezeichnet.



T. Kleinod / DPG