

Interferometrie mit komplexen Molekülen

Wie man Einblick in das Innenleben von quantenmechanisch delokalisierten Molekülen gewinnt

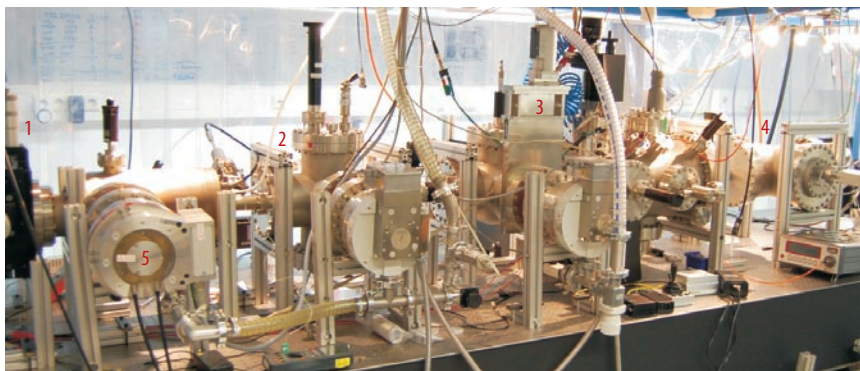
Markus Arndt, Stefan Gerlich, Klaus Hornberger und Marcel Mayor

In einem Pionierexperiment gelang es Immanuel Estermann und Otto Stern 1929, die Beugung von Wassermolekülen an einer Kristalloberfläche nachzuweisen. Dieser konzeptionell einfache und elegante Versuch stößt bei immer komplexeren Molekülen jedoch bald an eine Grenze. Eine neue experimentelle Methode, die auf Ideen aus zwei Jahrhunderten zurückgeht, erlaubt es hingegen, den quantenmechanischen Welle-Teilchen-Dualismus mit Molekülen aus über hundert Atomen zu untersuchen. Wir verfolgen hier insbesondere die Frage, wie sich die innere Struktur und Dynamik komplexer Teilchen auf das Wellenverhalten ihrer Schwerpunktsbewegung auswirkt.

Als Erwin Schrödinger 1926 seine Wellenmechanik entwickelte, stand ihm vor allem die Einsicht Louis de Broglies Pate, dass jedwede Materie in ihrer Schwerpunktsbewegung mit einer Welle assoziiert sein müsse, deren Wellenlänge λ mit h/mv durch das Plancksche Wirkungsquantum h , die Masse m und die Geschwindigkeit v gegeben ist [1, 2]. Diese Hypothese wurde seither vielfach glänzend bestätigt: Die Beugung von Elektronen [3] und Neutronen [4] zählt zu den Pionierexperimenten der Quantenoptik und wird heute in der Oberflächen- und Materialphysik technisch eingesetzt. Über hundert wissenschaftliche Laboratorien weltweit nutzen auch die Interferometrie von Atomen [5].

Die Materiewellenhypothese ist a priori ebenso wenig auf Elektronen oder Atome beschränkt wie die Schrödinger-Gleichung. Erfahrungsgemäß beschreibt die klassische Physik aber Alltagsgegenstände beliebig gut. Lässt sich also der quantenmechanische Wellencharakter auch noch für „mittelgroße“ (mesoskopische) Objekte beobachten, oder gibt es möglicherweise eine noch nicht bekannte Grenze für Masse oder Komplexität? Diese Frage ist von fundamentalem Interesse, sie im Experiment zu beantworten ist aber eine enorme Herausforderung.

So liegt die de-Broglie-Wellenlänge für Teilchen mit 1 000 000 atomaren Masseneinheiten (amu) – das ist vergleichbar mit einem Rhinovirus oder einem großen Metallcluster wie Au_{5000} oder Li_{130000} – bei Raumtemperatur nur noch bei einigen hundert Femtometern. Ein weiteres Merkmal großer Moleküle, die aus flexiblen



Moleküle aus einer thermischen Quelle (1) fliegen durch einen Geschwindigkeitsselektor (2) und die Interferometerkammer (3), bevor sie detektiert werden (4). Ein pneumatisch gedämpfter Tisch begrenzt mechanische Vibrationen der

Gitter auf unter 10 nm. Die Turbomolekularpumpe (5) reduziert den Druck in der Vakuumkammer auf weniger als 10^{-8} mbar, um Stöße mit dem Restgas zu vermeiden.

Untereinheiten aufgebaut sind, ist ihre große Zahl innerer Freiheitsgrade. Beides macht Quantenexperimente mit massiven Molekülen enorm empfindlich auf äußere Störungen. Das erschwert die Experimente, ist aber auch von Vorteil, da kleinste laterale Verschiebungen der Interferogramme entweder auf äußere Kräfte bis hinab zu 10^{-21} Newton (Zepto-Newton) oder auch auf innere Eigenschaften von Molekülen hindeuten. Gerade diesen metrologischen (vermessenden) Aspekt der Quanteninterferenz mit großen Teilchen, der die Quantenoptik eng mit der Chemie verbindet, wollen wir im Folgenden diskutieren.

KOMPAKT

- Die Materiewelleninterferometrie mit großen Molekülen und Clustern nutzt Methoden der Quantenoptik sowie der chemischen Synthese und Analyse.
- Im Vordergrund steht die Frage, ob es für den Welle-Teilchen-Dualismus praktische oder prinzipielle Grenzen für Masse und Komplexität gibt. Außerdem soll die de-Broglie-Interferenz dazu dienen, elektromagnetische, strukturelle und dynamische Eigenschaften von Molekülen und Clustern präzise zu vermessen.
- Die reiche innere Struktur komplexer, großer Moleküle erlaubt es, zahlreiche Dekohärenzprozesse zu untersuchen; sie ist zugleich aber auch die größte Herausforderung für die Durchführung des Experiments und seine vollständige theoretische Beschreibung.

Univ. Prof. Dr. Markus Arndt, Mag. Stefan Gerlich, Fakultät für Physik, Universität Wien, Boltzmanngasse 5, A-1090 Wien, Österreich; Dr. Klaus Hornberger, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Str. 38, 01187 Dresden; Prof. Dr. Marcel Mayor, Department of Chemistry, Universität Basel, St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel, Schweiz

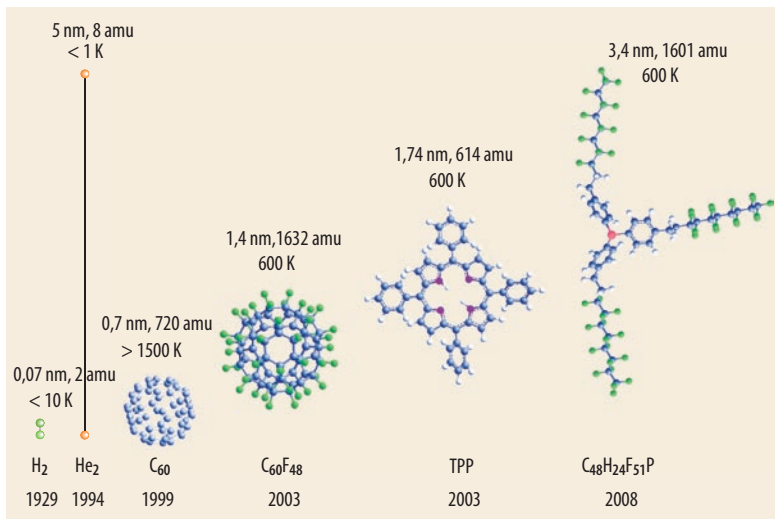


Abb. 1 Seit 1929 gelang die Interferometrie mit immer komplexeren Molekülen: Dem ersten zweiatomaren System H₂ folgte über sechzig Jahre später mit He₂ das bis heute größte (Gleichgewichtsradius 5 nm) und am schwächsten gebundene System (Bindungsenergie von wenigen meV). Interferenz mit C₆₀ wurde

noch bei Temperaturen über 1500 K beobachtet. C₆₀F₄₈ hält bislang den Rekord der größten gebeugten Masse, Tetraphenylporphyrin (TPP) war der erste organische Farbstoff, und C₄₈H₂₄F₅₁P ist derzeit die komplexeste Verbindung, bestehend aus 124 Atomen und 369 inneren Freiheitsgraden [7].

Die Zutaten ...

Quanteninterferenz entsteht immer durch die Überlagerung von Wahrscheinlichkeitsamplituden und setzt daher mindestens zwei verschiedene Möglichkeiten voraus, die sich grundsätzlich nicht unterscheiden lassen. Das schließt die Interferenz zwischen *verschiedenen* Makromolekülen aus, da es bislang nicht möglich ist, ein Ensemble komplexer Teilchen in allen Freiheitsgraden – darunter Rotation, Vibration, Konformation, Elektronenspin, Kernspin – identisch zu präparieren.

Unsere Diskussion bezieht sich also immer nur auf die Interferenz der Möglichkeiten ein und desselben Moleküls, den *einen oder einen anderen Weg* durch das Interferometer bis zum Detektor genommen zu haben. Die Interferogramme, die wir aufzeichnen, bilden immer viele Einzelteilchen ab, die intern durchaus verschieden strukturiert sein dürfen, sich aber in der Schwerpunktsdynamik ähnlich verhalten, weil ihre Masse und Geschwindigkeit, aber auch die meisten ihrer makroskopisch messbaren internen Eigenschaften sehr ähnlich sind.

Die Entwicklung (quanten)optischer Elemente für Moleküle steht erst am Anfang. Man würde sich einen ganzen Werkzeugkasten wünschen: Linsen, Strahlteiler, Spiegel, Prismen, Molekül-Leitfasern, Zonenplatten und deren Kombinationen in Form von Interferometern, Teleskopen oder Mikroskopen. Viele Bauelemente der Lichtoptik sind aber auf Materiewellen zunächst schwer zu übertragen: Moleküle durchdringen keine feste Materie, und die de-Broglie-Wellenlänge typischer Molekularstrahlen ist vergleichbar derjenigen von Röntgenlicht. Beugungsphänomene sind daher nur für dünne und freistehende Strukturen zu erwarten, die auf der sub-Mikrometer-Skala strukturiert sind.

Für Atome gibt es zahlreiche raffinierte Methoden, um mithilfe elektromagnetischer Felder optische Komponenten zu verwirklichen. Die Teilcheneigenschaften, die sich für eine Beeinflussung der Schwerpunktsbewegung eignen, sind bei Molekülen aber meist um viele Größenordnungen kleiner als bei Atomen: Der optische Absorptionsquerschnitt σ_{opt} beispielsweise, der bei Atomen in der Nähe einer Resonanz 10^5 nm^2 betragen kann, liegt für „warme“ große Moleküle (d. h. bei Raumtemperatur) bei etwa $0,01 \text{ nm}^2$. Einige Strahlteilerkonzepte für Atome nutzen zudem einen geschlossenen Absorptions-Emissions-Zyklus. Diese Option ist in großen Molekülen ausgeschlossen, weil die elektronischen Zustände ihre Energie rasch an eine große Zahl von Vibrationsanregungen weitergeben. Wir verwenden daher in unseren Experimenten vor allem nanomechanische Strukturen und die Dipolkraft, die jeder dielektrische Körper in Gegenwart eines – auch nichtresonanten – Laserfelds erfährt.

In den letzten zehn Jahren ist es gelungen, mit immer komplexeren und schwereren Molekülen Experimente durchzuführen, bei denen die quantenmechanische Wellennatur des Massenschwerpunkts im Vordergrund steht (Abb. 1). Die Beugung von H₂ an einer LiF-Kristalloberfläche glückte Immanuel Estermann und Otto Stern bereits 1929. Erst 64 Jahre später gelang Wieland Schöllkopf und J.-Peter Toennies der Nachweis des sehr schwach gebundenen He₂-Dimers – später auch von He₂₆ bis He₇₀ – durch Beugung an einem freistehenden Gitter, unter anderem dank neuer Entwicklungen am MIT/Cambridge im Bereich der Nanofabrikation [6, 7]. Die gleichen Gitter hatte zuvor schon die Gruppe von David Pritchard am MIT für die Mach-Zehnder-Interferometrie mit Atomen verwendet; sie dienten 1995 auch zur Untersuchung von Na₂. Ebenfalls basierend auf früheren Experimenten mit Atomen setzte die Pariser Gruppe um Christian Bordé eine Sequenz optischer Gitter für die Ramsey-Bordé-Interferometrie mit I₂ und SF₆ ein. Schließlich wies die Gruppe von Eberhard Tiemann in Hannover die Materiewellenkohärenz von K₂ mit einem optischen Mach-Zehnder-Interferometer nach, und 2009 gelang es in den Labors von Wolfgang Ernst in Graz, den Poisson-Fleck für D₂ nachzuweisen. Bereits vor rund 200 Jahren hatte Poisson erkannt, dass dieser helle Fleck im Schatten einer geometrischen Blende ein Kriterium für die Wellennatur des Lichts ist.

Während alle bisherigen Studien mit kalten kleinen Molekülen ($T \approx 1 \dots 10 \text{ K}$) aus Überschallstrahlen starteten, beschäftigen sich die Experimente an der Universität Wien erstmals mit der Quanteninterferenz komplexer und „heißer“ Moleküle, die aus dutzenden von Atomen bestehen und interne Temperaturen von mehr als 1000 K erreichen können [8]. Dies umfasst die Gitterbeugung der Fullere C₆₀ und C₇₀ ebenso wie die nachfolgend beschriebene Nahfeldinterferometrie mit organischen Molekülen, welche vor allem die Skalierbarkeit in der Masse und inneren Komplexität verbessert.

... und Ideen aus zwei Jahrhunderten

Das Konzept der Materiewelleninterferenz ist am leichtesten zu verstehen, wenn man sich die Beugung am Doppelspalt vor Augen führt. Eine möglichst ebene und räumlich kohärente Welle wird durch zwei Spalte aufgeteilt und in der Detektorebene wieder zur Interferenz gebracht. Dieses Schulbuchbeispiel haben Olivier Carnal und Jürgen Mlynek 1991 in Konstanz mit Atomen durchgeführt, 1999 gelang dies in Wien auch mit den Fullerenen C_{60} und C_{70} .

Möchte man nun die Quantendelokalisation für noch komplexere Objekte studieren, so stößt dieser einfache Fernfeldversuch aber an eine Grenze: Für de-Broglie-Wellenlängen λ von 1 pm und beugende Nanostrukturen mit Perioden d um 100 nm entnehmen wir der Schulbuchformel $\sin \theta = \lambda/d$, dass die Interferenzmaxima nur noch um $\theta \approx 10 \mu\text{rad}$ voneinander getrennt sind und bei jeder Massenvergrößerung der Winkel linear abnimmt. Daher muss man, um die Beugungsordnungen zu trennen, den Molekularstrahl durch eine Blende auf Mikroradian begrenzen, was die Zahl der nutzbaren Moleküle um mehr als das Millionenfache gegenüber der Ausgangsmenge reduziert.

Um diese enge Kollimation zu umgehen, verwenden wir einen Nahfeld-Interferenzeffekt, dessen Einsatz für atomare Materiewellen auf John Clauser zurückgeht [9]. Seine Methode basiert auf zwei Ideen aus zwei Jahrhunderten: Schon im Jahr 1836 beobachtete William H. F. Talbot, dass bei paralleler Beleuchtung eines Strichgitters der Periode d in wohldefinierten Abständen hinter dieser Maske, nämlich in Vielfachen der Talbot-Länge $L_T = d^2/\lambda$, durch Interferenz ein Abbild des Gitters entsteht. Für ein unendlich ausgedehntes Gitter würde sich diese Wellenrekonstruktion bis in beliebige Entfernung periodisch wiederholen. Das aus Schulbüchern bekannte Fernfeld-Beugungsbild entsteht tatsächlich erst durch die seitliche Begrenztheit des Wellenfelds und erst jenseits der Talbot-Länge bezüglich der Strahlbegrenzung D , also im Abstand $L \gg L_T = D^2/\lambda$ hinter dem Gitter.

Der Talbot-Effekt wird in seiner Reinform nur für ebene Wellenfronten beobachtet. 1948 erweiterte Ernst Lau den Effekt auf räumlich inkohärente, divergente Strahlen, indem er zwei Gitter kombinierte. Das erste selektiert dabei in jedem einzelnen Gitterstrich aus dem einlaufenden Wellenfeld eine kleine Wellenfront, bildlich eine Huygenssche Elementarwelle, die sich in alle Richtungen ausbreitet. Wenn die Wellenfront dann das zweite Gitter trifft, ist sie dort schon über mehr als zwei Gitterstriche kohärent und somit zur Interferenz fähig. Und wie beim Talbot-Effekt findet man auch hier im Abstand einer Talbot-Länge eine Selbstabbildung des Gitters. Diese lässt sich im Prinzip mit einem Detektor, der eine sehr hohe Ortsauflösung besitzt, direkt nachweisen. Allerdings macht die hohe Ortsauflösung bei den Experimenten mit Molekülen eine sehr lange Integrationszeit notwendig. Alternativ lässt sich das Abbild mit einem dritten Gitter als Maske nachweisen, indem man diese sukzessive verschiebt

und alle Moleküle dahinter zählt. Variiert man die Wellenlänge der Strahlung und wertet quantitativ die Sichtbarkeit des Beugungsmusters aus, so lässt sich die interferometrische Wellenrekonstruktion von einem einfachen Schattenwurf (Moiré-Effekt) unterscheiden.

Mithilfe dreier nanostrukturierter Goldgitter gelang es an der Universität Wien erstmals, ein Talbot-Lau-Interferometer für große Moleküle aufzubauen. Dabei zeigte sich aber, dass die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der nur 500 nm dünnen Gitterwand schon zu einer derart starken und geschwindigkeitsabhängigen Phasenverschiebung führt, dass die Interferenzbedingungen für hoch-polarisierbare große Teilchen kaum noch zu erfüllen sind.

Daher haben wir im Talbot-Lau-Interferometer das zentrale Gitter durch ein Lichtgitter ersetzt [10]. Pyotr Kapitza und Paul Dirac diskutierten bereits 1933, ob ein Lichtgitter Elektronen beugen kann – ein Effekt, den Herman Batelaan und Mitarbeiter an der University of Nebraska in Lincoln (USA) erst kürzlich beobachtet haben [11, 12]. Die Beugung von Atomen an Licht gelang der Gruppe von David Pritchard am MIT in Cambridge aber bereits in den 80er-Jahren [13]. Seither wird die Interferenz von Materie hinter stehenden Laserfeldern oft mit den Namen von Kapitza und Dirac verbunden. Lichtgitter sind robust und perfekt periodisch, außerdem treten keinerlei van-der-Waals-Kräfte auf.

Interessanterweise genügt es, wenn lediglich das mittlere Gitter aus Licht „besteht“. Das erste und dritte Gitter haben ausschließlich die Funktion, Moleküle mit einem periodischen Muster aus dem Strahl zu entfernen, die Phasen spielen keine Rolle. Umgekehrt wären reine Phasengitter wie die mittlere Laserstehwelle an diesen Positionen sogar ungeeignet, da das nichtresonante Lichtfeld die Moleküle nicht aussortiert.

Wir haben nun in Wien eine neue Interferometeranordnung geschaffen, die wir als Kapitza-Dirac-Talbot-Lau-Interferometer bezeichnen, um die Kombination der verschiedenen historischen Ideen zu würdigen. Dabei entsteht zunächst in der Quelle durch Sublimation bei einigen hundert Kelvin ein Molekül-

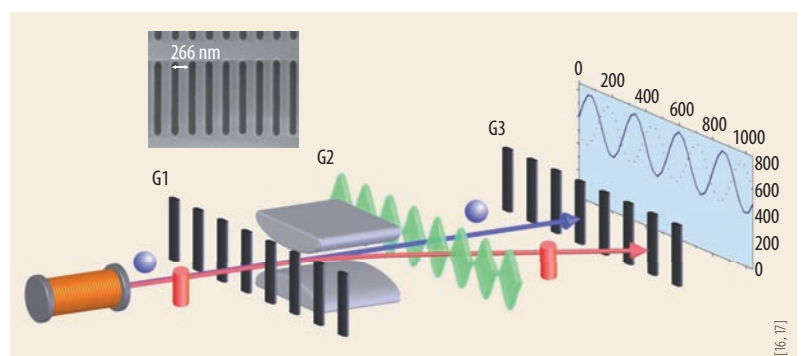
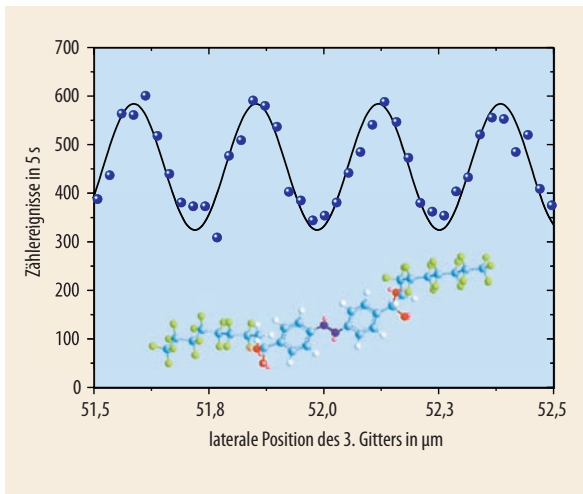


Abb. 2 Das Nahfeldinterferometer besteht aus der Quelle, der ein thermischer Molekularstrahl entströmt, und den drei Gittern G1, G2 und G3. Die am MIT aus SiN_x gefertigten Gitter G1 und G3 haben einen Spaltabstand von 266 nm (Inset: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme). Das mittlere Phasengitter G2 (grün) wird durch die stehende Welle eines Lasers realisiert. Das Elektrodenpaar vor G2 erzeugt eine homogene elektrische Kraft, welche die Moleküle in Abhängigkeit von ihren internen Eigenschaften (hier durch Kugel und Zylinder symbolisiert) ablenkt.

Abb. 3 Dieses typische Interferogramm für das langkettige Polymer $C_{30}H_{12}F_{30}N_2O_4$ zeigt, dass die Quantenphysik auch noch die Schwerpunktbewegung von flexiblen langkettigen Molekülen bei 500 K sehr gut beschreibt, wenn man die optische Polarisierbarkeit und den Absorptionsquerschnitt richtig berücksichtigt [10].



strahl (Abb. 2 und Foto auf S. 37). Um gerichtete Strahlen auch bei hohen Teilchenmassen zu ermöglichen, synthetisieren wir an der Universität Basel zunächst maßgeschneiderte Makromoleküle mit kleinen zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Dabei lässt sich die Bindungsstärke zwischen den Molekülen reduzieren, indem man die Teilchen mit Perfluoralkylketten umgibt. Diese molekularen Abstandhalter haben besonders kleine Polarisierbarkeiten und reduzieren die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen. Die Massengrenze für dieses Verfahren ist derzeit noch nicht erreicht, effusive Molekularstrahlen oberhalb von 10 000 amu erscheinen uns aber durchaus realistisch.

Der thermische Molekularstrahl ähnelt in vielerlei Hinsicht dem Licht einer Glühbirne. Sowohl die transversale (räumliche) als auch die longitudinale (spektrale) Kohärenz innerhalb der Quelle entspricht in etwa der thermischen de-Broglie-Wellenlänge, also einigen Pikometern. Wie in der Lichtoptik lässt sich die transversale Kohärenz aber erhöhen, indem man die effektive Größe der Quelle verkleinert (räumliches Filtern), während die longitudinale Kohärenz durch eine engere Geschwindigkeitsverteilung verbessert wird (spektrales Filtern).

Die geometrische Einengung der erlaubten Flugparabeln im Schwerfeld der Erde vergrößert zunächst die longitudinale Kohärenzlänge um einen Faktor fünf bis sechs. Jeder Spalt im Siliziumnitrid-Gitter G1 sortiert dann aus dem einlaufenden Molekularstrahl eine zylindrisch auslaufende Elementarwelle aus, die das nächste Gitter beleuchtet. Die Spaltbreiten betragen jeweils 90 nm. Auf diese Art entstehen Tausende von Quellenpunkten, die unabhängig voneinander je einige Spalte im zweiten Gitter (der Stehwelle) transversal kohärent beleuchten. Zwischen aufeinanderfolgenden Molekülen oder zwischen den Wellen aus verschiedenen Spalten in G1 gibt es aber keinerlei feste Phasenbeziehung. Dass sich dennoch alle Interferogramme, die mit den jeweiligen Quellenpunkten in G1 assoziiert sind, konstruktiv überlagern, gewährleisten die passende Wahl der Gitterkonstanten und Gitterabstände.

Das beugende Lichtgitter G2 entsteht durch die Rückreflexion eines grünen Lasers der Wellenlänge $\lambda_L = 532,76$ nm. Das Laserfeld induziert in einem po-

larisierbaren Teilchen ein oszillierendes elektrisches Dipolmoment, das wiederum im Feld eine Energieverschiebung erfährt. Das Licht prägt so den molekularen Materiewellen während des Durchflugs eine mit $\lambda_L/2$ räumlich periodische Phasenstruktur auf, die sich in einer wohldefinierten Distanz im Nahfeld hinter dem Lichtgitter in einem Dichtemuster der Moleküle manifestiert. Das Gitter G3 tastet dieses Muster dann mit der gleicher Periode ab. Damit das Experiment gelingt, dürfen die Abstände zwischen den Gittern höchstens um 0,01 % variieren, und die Gitterkonstanten müssen in jedem Gitter über eine Breite von etwa 1 mm um besser als 0,05 nm übereinstimmen (Abb. 2, Inset).

Sind Interferogramm und Testmaske G3 „in Phase“, so lässt der Aufbau den Großteil der Moleküle durch. Ist ein Gitter dagegen um eine halbe Periode verschoben, so blockiert es den Strahl. Durch Detektion der Teilchen als Funktion der Position von G3 lässt sich somit das Interferogramm Punkt für Punkt rekonstruieren (Abb. 3). Für den Nachweis verwenden wir Elektronenstoßionisation und Massenspektroskopie. Dieser Aufbau hat es erlaubt, die Wellennatur für sämtliche Moleküle in Abb. 1 jenseits von He₂ in völliger Übereinstimmung mit der Quantenmechanik nachzuweisen. Diese Experimente halten derzeit den Massenrekord für die Interferometrie mit Materiewellen.

Messen bei unbekanntem Aufenthaltsort

Während sich Licht ohne Störung seines Quantenzustands über große Distanzen ausbreiten kann, sind Materiewellen extrem empfindlich auf äußere Einflüsse wie die Gravitation und die Coriolis-Kraft, elektrische und magnetische Feldgradienten, aber auch Stöße mit anderen Molekülen. Dies erschwert zwar den Nachweis der Kohärenz, ermöglicht aber auch, kleinste äußere Felder oder spezifische Eigenschaften zu vermessen,

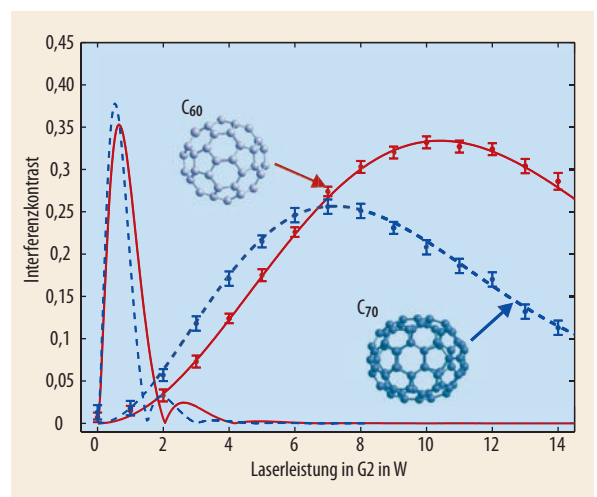


Abb. 4 Der Interferenzkontrast hängt auch von der Laserleistung im zweiten Gitter (G2) und der optischen Polarisierbarkeit der Moleküle ab. Theorie (Linien) und Experiment (Punkte) stimmen gut überein, sodass sich aus dem Absorptionsquerschnitt die optische Polarisierbarkeit bestimmen lässt. Die schmalen Kurven links entsprechen einer klassischen Beschreibung der Molekülbewegung [15].

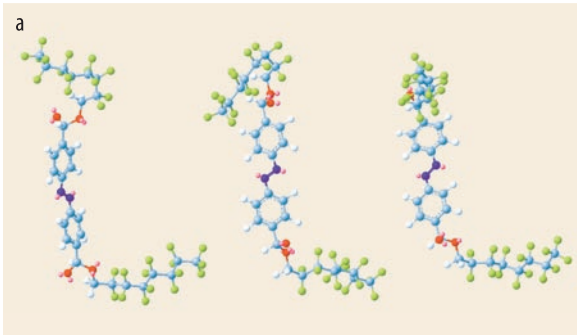
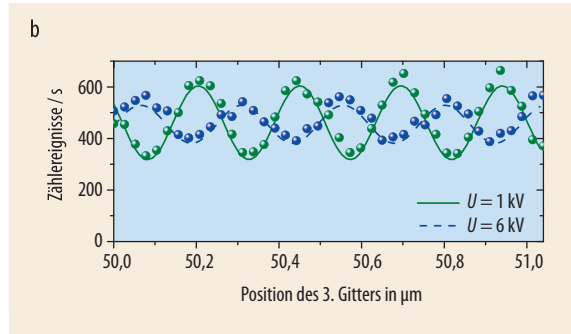


Abb. 5 Die thermischen Fluktuationen von Azobenzolderivaten manifestieren sich in einem variierenden elektrischen Dipolmoment (a). Dies führt zu einer Verschiebung der Inter-



ferenzstreifen beim Durchflug durch ein inhomogenes elektrisches Feld, die proportional zum Quadrat der angelegten Spannung ist (b) [14].

also die „interferometrische Molekülmetrologie“. Wir beschränken uns hier insbesondere auf die optischen und elektrischen Eigenschaften, für die schon mehrere interessante Resultate vorliegen.

Im elektrischen Feld des zweiten Gitters spielen vor allem der optische Absorptionsquerschnitt σ_{opt} und die optische Polarisierbarkeit α_{opt} eine Rolle. Beide bestimmen den Kontrast im Interferometer: Eine größere Polarisierbarkeit führt zu einem größeren Phasenschub und einer stärkeren Fokussierung der Moleküle im Lasergritter. Jedes Maximum der Stehwelle wirkt als Nanolinse, deren Brechkraft für Materiewellen mit der Laserleistung steigt. Allerdings reduziert bei sehr hoher Lichtintensität eine zu starke Fokussierung den Interferenzkontrast. Photo-Absorption aus der Laserwelle führt zudem aufgrund des Impulsübertrags von $\Delta p = h/\lambda_1$ zu einem in Richtung des optischen Wellenvektors verschobenen Interferogramm. Verglichen mit dem Impulsübertrag durch die Beugung am Gitter von $h/d = 2h/\lambda_1$, zeigt sich, dass die Absorption die Moleküle gerade um einen halben Interferenzstreifen pro Photon verschiebt. Da die Photonen-Absorption im Laserstrahl einer Poisson-Verteilung folgt, verringert dies effektiv den Interferenzkontrast.

Die sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment erlaubt es uns, z. B. die Fullerene C_{60} und C_{70} ausschließlich anhand ihrer Interferogramme zu unterscheiden (Abb. 4) und dabei die beiden Größen α_{opt} und σ_{opt} auf wenige Prozent genau zu bestimmen. Gelingt es, die Breite der Geschwindigkeitsverteilung von derzeit $\Delta v/v \approx 20\%$ zu reduzieren, sollte sich die Genauigkeit um eine Größenordnung steigern lassen.

In statischen äußeren elektrischen Feldern bestimmt die elektrische Suszeptibilität χ , die sowohl statische als auch dynamische Komponenten enthält, $\chi = \alpha_{\text{stat}} + \langle d_z^2 \rangle / 3kT$, das Verhalten der Moleküle. Bei unpolaren, starren Molekülen wie C_{60} trägt nur die statische Polarisierbarkeit α_{stat} bei. Viele organische Substanzen haben aber zusätzlich auch ein permanentes elektrisches Dipolmoment. Hinzu kommt noch, dass flexible Moleküle bei thermischer Anregung ihre Form ändern und auf der Zeitskala von Nanosekunden ein fluktuierendes thermisches Dipolmoment entwickeln können. Obwohl der zeitliche Mittelwert dieser Größe verschwindet, verbleibt wegen der endlichen Varianz $\langle d_z^2 \rangle$ ein temperaturabhängiger Beitrag zu χ .

Um die Suszeptibilität zu bestimmen, erzeugt in unserem Experiment ein Elektrodenpaar nahe am zweiten Gitter ein vertikales inhomogenes elektrisches Feld, das aufgrund seines zur Feldrichtung orthogonalen und konstanten Gradienten eine räumlich homogene, horizontale Kraft auf die polarisierbaren Moleküle ausübt (Abb. 2b). Ein ähnliches Verfahren ist aus der klassischen Molekularstrahlphysik bekannt. Die interferometrische Methode erzeugt nun aber eine nanostrukturierte Dichteverteilung der Moleküle, die sich mit dem dritten Gitter nun mit einer in klassischen Verfahren bislang unerreichten Ortsauflösung abtasten lässt.

Der Einfluss der thermisch induzierten Dipolmomente ist ein schönes Beispiel dafür, wie sich bei der Materiewelleninterferometrie Schwerpunktsbewegung und interne Dynamik trennen lassen. Azobenzolderivate durchlaufen bei einer Temperatur von 500 K klassisch betrachtet rasche Konfigurationsänderungen und befinden sich bezüglich der internen Freiheitsgrade in einem gemischten thermischen Quantenzustand (Abb. 5a). Dennoch bleiben sie vom ersten bis zum letzten Gitter in einer Quantensuperposition von Ortszuständen, d. h. delokalisiert und kohärent, da die interne Dynamik die Schwerpunktsbewegung nicht beeinflusst.

Legt man nun ein äußeres Feld an, verschieben sich die Interferenzstreifen um einen konstanten Wert, der dem gemittelten Quadrat des thermisch angeregten elektrischen Dipolmoments $\langle d_z^2 \rangle$ entlang des elektrischen Feldes E_z proportional ist (Abb. 5b). So lässt sich mithilfe der kohärenten Schwerpunktsbewegung die thermisch gemittelte interne Dynamik untersuchen, selbst wenn jedes Molekül um mehr als das Hundertfache seiner eigenen Größe delokalisiert ist [14].

Kann die innere thermische Bewegung der Moleküle aber nicht doch deren räumliche Kohärenz beeinflussen? Diese Frage ist insbesondere relevant im Hinblick auf Quanteninterferenzen mit noch komplexeren Objekten, wie Proteinen, DNA-Fragmenten oder Clustern, die noch deutlich mehr Freiheitsgrade haben. Bei 500 K ist durchaus anzunehmen, dass Moleküle aufgrund ihrer Vibrations- und Rotationsbewegung Wärmestrahlung emittieren. Die Wellenlänge der Photonen liegt aber bei 5 bis 1000 μm und ist damit wesentlich größer als der Abstand benachbarter Spal-

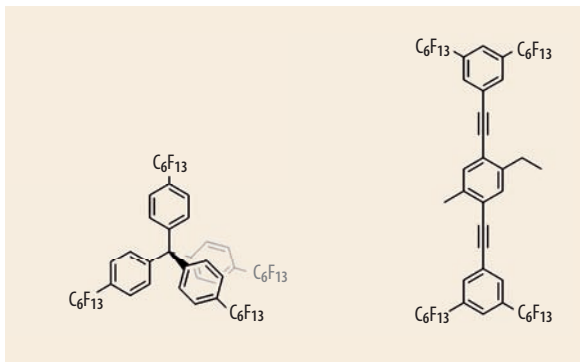


Abb. 6 Würde nur die Masse eines komplexen Objekts die Ausbreitung seiner de-Broglie-Wellenfunktion bestimmen, so dürften sich die Interferogramme dieser beiden Strukturisomere nicht unterscheiden. Da die elektronische Suszeptibilität aber kohärent an äußere Potentiale koppelt, zeigen sich die inneren Unterschiede – hier das weiter delokalisierte π -Elektronensystem rechts – auch in der de-Broglie-Interferometrie [14].

ten im Gitter. Einzelne Lichtquanten können somit keinen Aufschluss darüber geben, welchen Weg ein Molekül genommen hat. So bleibt der Aufenthaltsort unbeobachtet, nicht aber die innere Dynamik des delokalisierten Teilchens. Künftig wollen wir komplexere Objekte auf unter 10 K kühlen, um die Grundzustandsbesetzung der Vibrationsfreiheitsgrade zu erzwingen und auch die Rotation zu verlangsamen.

Das neue Interferometer erlaubt uns auch, Strukturisomere zu unterscheiden, also Moleküle, deren Masse und chemische Summenformel völlig übereinstimmen, die sich aber in der Anordnung ihrer Atome unterscheiden [16]. So existieren zwei Moleküle mit derselben Summenformel $C_{49}H_{16}F_{52}$ und somit identischer Molekülmasse von 1592 amu (**Abb. 6**). Während eine Verbindung aber mit lokal gebundenen Elektronen ein tetrahedral geordnetes Grundgerüst bildet, ist die andere über ein weit delocalisiertes π -Elektronensystem in die Länge gestreckt. Entsprechend unterscheiden sich die elektronischen Polarisierbarkeiten der Moleküle sowie deren Interferogramme im äußeren elektrischen Feld. Aus der Verschiebung der experimentellen Beugungsbilder folgt, dass die Polarisierbarkeit der gestreckten Verbindung um 10 Prozent größer ist. Diese Studien zeigen, dass die Molekülinterferometrie verblüffende Aspekte der Quantenphysik mit der modernen Chemie verbinden kann: Selbst wenn das Molekül als Ganzes noch delocalisiert ist, lässt sich unterscheiden, ob sein Elektronensystem innerhalb des Moleküls delocalisiert ist oder nicht.

Wo ist die Massengrenze?

Wir haben uns in diesem Beitrag auf die interferometrische Molekülmetrologie beschränkt, für die wir eine Vielfalt zukünftiger Anwendungen erwarten, wenn man sie auf Biomoleküle, Metallcluster oder ultrakalte Moleküle ausweitet. So wird z. B. schon der Rückstoß bei der Absorption eines einzelnen Lichtquants und damit der absolute optische Absorptionsquerschnitt

noch für sehr stark verdünnte Molekularstrahlen interferometrisch bestimmbar sein. Magnetische Eigenschaften lassen sich ebenso messen wie elektrische, und Experimente zur Stoßdekohärenz sollen es in Zukunft auch ermöglichen, molekulare Streuquerschnitte auf eine neue Art zu ermitteln.

All diese Untersuchungen sind insbesondere auch relevant im Hinblick auf die Möglichkeit, Materiewelleninterferometrie mit noch schwereren Objekten durchzuführen. Zwar stimmen bisher alle Experimente vollständig mit den Vorhersagen der Quantenphysik überein. Möchte man aber Modelle testen, die eine mögliche Modifikation der Quantenmechanik bei hohen Massen als Möglichkeit offen lassen, ist es entscheidend, alle relevanten natürlichen Dephasierungs- und Dekohärenzmechanismen zu kennen und unter Kontrolle zu bringen [18].

Wir erwarten, dass sich im bestehenden Interferometer und mit den derzeit verwendeten chemischen Methoden die Massengrenze noch um mindestens eine Größenordnung nach oben verschieben lässt. Zum Nachweis des Welle-Teilchen-Dualismus mit Objekten von 10^6 atomaren Masseneinheiten entwickeln wir derzeit in Wien ein neues Interferometerkonzept, das mit noch kleineren Gittern, noch kälteren Quellen und noch effizienteren Detektoren Experimente in einer neuen Komplexitätsklasse eröffnen soll – vorrangig zunächst mit kompakten, massiven Metallclustern, in einer späteren Stufe dann auch wieder mit organischen Makromolekülen.

Die Quantenoptik mit großen Partikeln ist ein zunehmend interdisziplinäres Unterfangen, das von den Erkenntnissen der physikalischen und synthetischen Chemie, Methoden aus der Atomphysik, neuen Entwicklungen in der Laserphysik und in der theoretischen Beschreibung offener Quantensysteme profitiert. Angesichts der Vielfalt der Disziplinen und der technischen Herausforderungen eröffnet sich hier ein großes Feld für zukünftige Forschungsarbeiten.

*

Die hier beschriebenen Experimente haben viele Mütter und Väter, auch über die Autoren hinaus, darunter insbesondere Lucia Hackermüller (jetzt: University Nottingham), Hendrik Ulbricht (jetzt: University Southampton), Nikos Doltsinis (University College London), Marcus Böckmann (Universität Bochum) sowie Jens Tüxen (Universität Basel) sowie Sandra Eibenberger und Stefan Nimmrichter (Universität Wien). Zahlreiche Experimente gemeinsam mit Anton Zeilinger (Universität Wien) standen am Beginn der Interferometrie mit großen Molekülen.

Literatur

- [1] E. Schrödinger, *Naturwissenschaften* **14**, 664 (1926)
- [2] L. de Broglie, *Nature* **112**, 540 (1923)
- [3] F. Hasselbach, *Rep. Prog. Phys.* **73**, 016101 (2010)
- [4] H. Rauch und S. Werner, *Neutron Interferometry: Lessons in Experimental Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (2000)
- [5] A. D. Cronin, J. Schmiedmayer und D. E. Pritchard, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1051 (2009)

- [6] W. Schöllkopf und J. P. Toennies, *Science* **266**, 1345 (1994)
- [7] R. E. Grisenti, G. C. Hegerfeldt, T. Köhler und J. P. Toennies, *Physikal. Blätter*, November 2000, S. 53
- [8] M. Arndt und A. Zeilinger, *Physikal. Blätter* März 2000, S. 69
- [9] J. F. Clauser und S. Li, *Phys. Rev. A* **49**, R2213 (1994)
- [10] S. Gerlich, L. Hackermüller, K. Hornberger, A. Stibor, H. Ulbricht, M. Gring, F. Goldfarb, T. Savas, M. Müri, M. Mayor und M. Arndt, *Nature Phys.* **3**, 711 (2007)
- [11] D. L. Freimund, K. Afshar and H. Batelaan, *Nature* **413**, 142 (2001)
- [12] M. Arndt, *Physikal. Blätter*, November 2001, S. 20
- [13] P. L. Gould, G. A. Ruff und D. E. Pritchard, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 827 (1986)
- [14] J. Tüxen, S. Gerlich, S. Eibenberger, M. Arndt und M. Mayor, *Chem. Comm.* **46**, 4145 (2010)
- [15] K. Hornberger, S. Gerlich, H. Ulbricht, L. Hackermüller, S. Nimmrichter, I. V. Goldt, O. Boltalina und M. Arndt, *New J. Phys.* **11**, 043032 (2009)
- [16] S. Gerlich, M. Gring, H. Ulbricht, K. Hornberger, J. Tüxen, M. Mayor und M. Arndt, *Angew. Chem.* **120**, 6290 (2008)
- [17] M. Gring, S. Gerlich, S. Eibenberger, S. Nimmrichter, T. Berrada, M. Arndt, H. Ulbricht, K. Hornberger, M. Müri, M. Mayor, M. Böckmann und N. L. Doltsinis, *Phys. Rev. A* **81**, 031604(R) (2010)
- [18] S. L. Adler und A. Bassi, *Science* **325**, 275 (2009)

DIE AUTOREN

Markus Arndt (FV Quantenoptik / Photonik) studierte in Bonn und an der LMU München und promovierte bei T. W. Hänsch und A. Weis am MPQ in Garching. Als Postdoc an der ENS in Paris lernte er die Grundlagen der Atominterferometrie, die er gemeinsam mit A. Zeilinger in Innsbruck und Wien erstmals auf große, heiße Moleküle erweiterte. Seit 2004 ist er Professor an der Universität Wien.



Stefan Gerlich befasste sich schon während der Diplomarbeit an der Universität Wien mit der hier beschriebenen Interferometrie und schließt dort derzeit seine Dissertation ab zur Interferometrie und Metrologie mit massiven organischen Molekülen an dem hier vorgestellten Experiment.



Klaus Hornberger (FV Quantenoptik / Photonik und FV Atomphysik) studierte in München und promovierte unter U. Smilansky zur Quantentheorie chaotischer Systeme, größtenteils am Weizmann-Institut in Israel. Mit Dekohärenztheorie und dem Quantenverhalten komplexer Moleküle beschäftigt er sich seit einem zweijährigen Postdoc-Aufenthalt in Wien. Danach leitete er eine Emmy-Noether-Gruppe an der LMU München und seit kurzem eine Forschungsgruppe zur molekularen Quantenoptik am MPI für Physik komplexer Systeme in Dresden.



Marcel Mayor studierte an der Universität Bern Chemie, wo er unter R. Scheffold promovierte. Während eines Postdoc-Aufenthalts in Straßburg machte er sich mit den Prinzipien der supramolekularen Chemie vertraut. Anschließend baute er eine Arbeitsgruppe zur chemischen Synthese am Institut für Nanotechnologie (INT) des Forschungszentrum Karlsruhe (heute: KIT) auf, wo er sich vor allem mit der Molekularelektronik beschäftigte. Seit 2005 ist er Professor für Chemie an der Universität Basel. Die Autoren sind Partner im ESF EuroQuasar-Projekt MIME.

