

Physikalische Chemie 2007

Kalte Moleküle erlauben faszinierende Experimente: von der hochaufgelösten Spektroskopie bis zur Chemie, bei der Tunnelprozesse die Reaktionen dominieren. Kohlenstoffnanostrukturen bieten großes Anwendungspotenzial für die molekulare Elektronik. Mit Freie-Elektronen-Lasern verbindet sich die Hoffnung, chemische Reaktionen in Raum und Zeit mit atomarer Auflösung zu verfolgen.

Kalte Moleküle

◆ Das erste Ziel der Experimente mit ultrakalten Molekülen ($\ll 1\text{ K}$) ist die vollständige Kontrolle aller Freiheitsgrade neutraler Moleküle.¹⁾ Idealerweise befinden sich dazu alle Moleküle in einem einzigen Quantenzustand, und ihre Bewegung im Raum ist so weit eingeschränkt, dass sie gefangen werden können.

Die bisher kältesten Molekülproben sind Alkalidimere, die direkt aus ultrakalten Atomen im Nanokelvin-Bereich dargestellt wurden. Dies sind sehr ungewöhnliche Moleküle, da sie in den allerhöchsten Quantenzuständen vorliegen und eine Bindungsenergie von etwa Null aufweisen. Einige der so erzeugten Moleküle wurden bereits Bose-Einstein-kondensiert.²⁾

Für chemische Fragen interessanter sind direkte Methoden, die für möglichst viele verschiedenartige Moleküle anwendbar sind. Diese Methoden nutzen beispielsweise die Puffergaskühlung in Heliumkryostaten oder das Selektieren, Abbremsen und Fangen von Molekülen aus Molekularstrahlen.¹⁾ Insbesondere mit der Stark-Abbremsung^{3,4)} haben mittlerweile mehrere Arbeitsgruppen eine Reihe kleiner Moleküle aus Überschallstrahlen abgebremst (metastabiles CO, NH₃, ND₃, OH, NH, SO₂, H₂CO) und

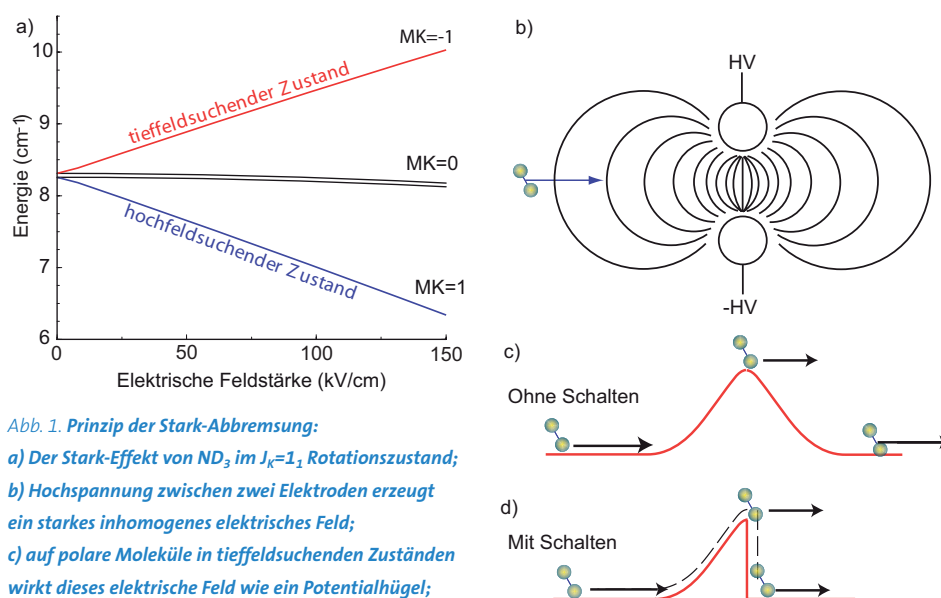


Abb. 1. Prinzip der Stark-Abbremsung: a) Der Stark-Effekt von ND₃ im J_k=1₁ Rotationszustand; b) Hochspannung zwischen zwei Elektroden erzeugt ein starkes inhomogenes elektrisches Feld; c) auf polare Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen wirkt dieses elektrische Feld wie ein Potentialhügel; d) angemessenes Schalten der Felder bremst die Moleküle ab.³⁾

elektrostatisch gefangen (ND₃, OH, metastabiles CO, NH).

Abbildung 1 zeigt, wie die Wechselwirkung der Moleküle mit elektrischen Feldern (Stark-Effekt) zu einer Ab- oder Zunahme der potenziellen Energie führt, abhängig vom Quantenzustand des Moleküls. Die Stark-Abbremsung nutzt die aus der Änderung der potenziellen Energie in inhomogenen elektrischen Feldern resultierende Kraft, um die Moleküle schrittweise abzubremsen. Ein einzelner Abbremschritt (Abbildung 1) entfernt typischerweise einige Wellenzahlen (cm⁻¹) kinetische Energie, etwa 1 %

der Anfangsenergie. Wird der Prozess circa einhundert Mal wiederholt, lassen sich Moleküle bis fast zum Stillstand abbremsen. Diese langsamen Moleküle lassen sich mit einem letzten Potentialhügel, den sie nicht mehr überwinden können, in der Mitte einer elektrostatischen Falle stoppen und anschließend im Minimum des elektrischen Feldes für Sekunden in einer Falle fangen (Abbildung 2).³⁻⁵⁾

Da der Stark-Effekt eine Eigenschaft des jeweiligen Quantenzustands ist, wird bei dem Prozess prinzipiell ein einzelner Quantenzustand selektiert. →

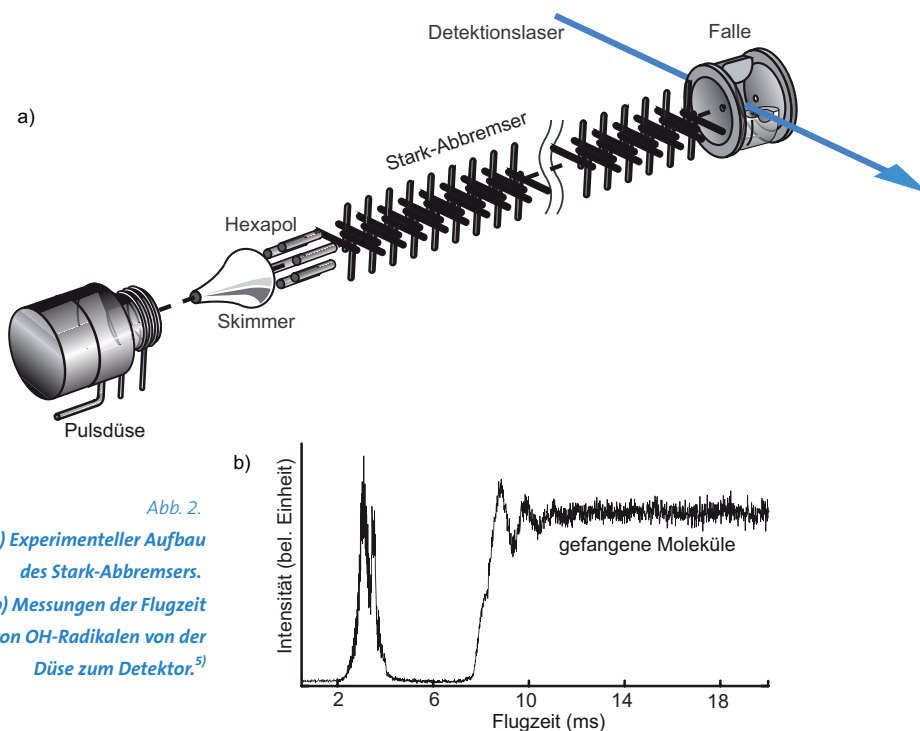


Abb. 2.

- a) Experimenteller Aufbau des Stark-Abbremsers.
 b) Messungen der Flugzeit von OH-Radikalen von der Düse zum Detektor.⁵⁾

Experimente mit kalten Molekülen

◆ Bestimmt man unter identischen experimentellen Bedingungen die Fallenlebensdauer mit OH-Radikalen im Schwingungsgrundzustand ($v=0, J=3/2$) und im ersten angeregten Schwingungszustand ($v=1, J=3/2$), so erhält man aus den Abklingkurven direkt die Lebensdauer dieses angeregten Schwingungszustandes zu $59,0 \pm 2,0$ ms.⁶⁾

Die Verlangsamung der Moleküle kann die Auflösung spektroskopischer Messungen erhöhen, da sich

so die Wechselwirkungszeit des Moleküls mit dem elektromagnetischen Feld verlängert. Dadurch ließ sich erstmals die Hyperfeinstruktur des Inversionsübergangs von $^{15}\text{ND}_3$ auflösen (Abbildung 3).⁷⁾ Solche hochpräzisen Messungen helfen beispielsweise bei der Suche nach der Paritätsverletzung in chiralen Molekülen^{8,9)} oder bei der Untersuchung der Änderung von fundamentalen Konstanten mit der Zeit.¹⁰⁾

Die Möglichkeit, Pakete von Molekülen in einem einzigen Quantenzustand und mit beliebiger, wohldefinierter Geschwindigkeit zu erzeugen,

erlaubt extrem detaillierte Untersuchungen von elementaren Reaktionen. Eine erste Untersuchung zur Streuung von OH-Radikalen an Xenon ermittelte die Streuquerschnitte inelastischer Prozesse und erlaubte insbesondere die Beobachtung der Prozesse an der Energieschwelle.¹¹⁾

Kalte große Moleküle

◆ Unsere Arbeitsgruppe hat die Stark-Abbremsung neutraler, polarer Moleküle in den letzten Jahren so erweitert,¹²⁾ dass auch Moleküle, die bei den relevanten Feldstärken nur noch hochfeldsuchende Zustände besitzen, abgebremst werden können.¹³⁾ Mit diesen Techniken lassen sich einzelne Konformere räumlich trennen, wie wir bereits für *cis*- und *trans*-3-Aminophenol demonstrieren.^{13,14)} Diese Konformerentrennung erreicht der in Abbildung 4 gezeigte, 1 Meter lange m/q -Filter, der wie ein m/q -Massenfilter für geladene Teilchen funktioniert. Diese reinen Proben großer Moleküle sind ein wichtiger Schritt zu ihrer detaillierten Untersuchung. Sie unterstützen die spektroskopische Strukturaufklärung und erlauben neuartige Experimente zur Untersuchung der Femtosekundendynamik einzelner Spezies, beispielsweise von Biomolekülen¹⁵⁾ sowie die direkte Strukturbestimmung in Beugungsexperimenten an orientierten, individuellen Konformeren.

Insgesamt bieten die hier vorgestellten Methoden faszinierende

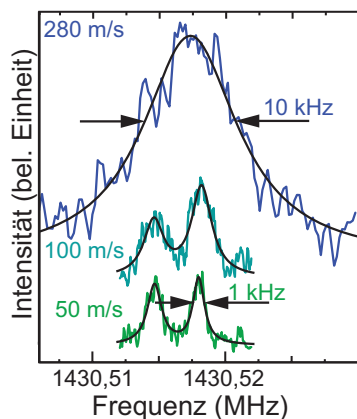


Abb. 3. Hochaufgelöstes Spektrum des Inversionsübergangs von $^{15}\text{ND}_3$ im $J_K=1_1$ Zustand bei verschiedenen Geschwindigkeiten.⁷⁾



Jochen Küpper, Jahrgang 1971, studierte Chemie an der Univ. Düsseldorf und promovierte dort 2000 bei Karl Kleiner-manns nach Aufenthalt an der Univ. Pittsburgh, PA/USA. 2001 und 2002 war er Postdoc an der Univ. of North Carolina bei Roger E. Miller. Anschließend begann er am FOM Institut für Plasmaphysik in Nieuwegein/Niederlande bei Gerard Meijer mit der Forschung an kalten Molekülen in der Gasphase. Seit 2004 ist er Arbeitsgruppenleiter „Kalte große Moleküle“ am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin.



Gerard Meijer, Jahrgang 1962, ist einer der Pioniere der Technik der Stark-Abbremsung. 1995 wurde er Professor in Nijmegen/Niederlande und 2000 Direktor des FOM-Instituts für Plasmaphysik Rijnhuizen in Nieuwegein/Niederlande. Dort initiierte er das Forschungsprogramm über kalte Moleküle und machte mit dem Freie-Elektronen-Laser Felix physikalische Experimente an Molekülen in der Gasphase. Seit 2003 ist er Direktor der Abteilung Molekülphysik am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin.

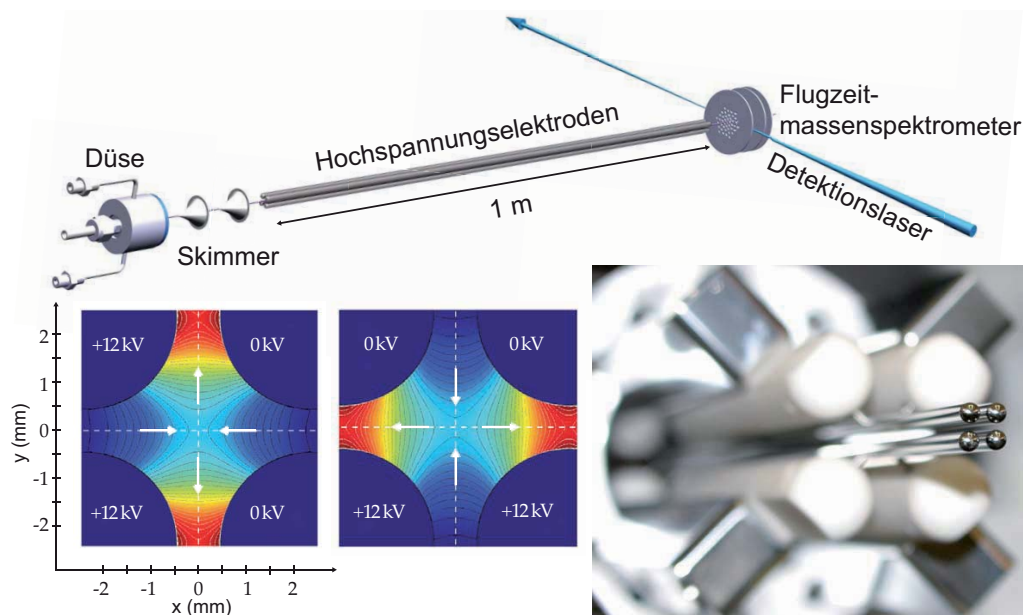


Abb. 4. *m/μ-Filter; dieser kann Konformere neutraler Moleküle räumlich voneinander trennen, indem das elektrische Feld zwischen den beiden dargestellten Konfigurationen umschaltet.*

Möglichkeiten zur Kontrolle von Molekülen – von der präzisen Spektroskopie über Reaktionsdynamikuntersuchungen bis zur ultrakalten Chemie, in der Tunnelprozesse die Reaktionen dominieren.

Jochen Küpper, Gerard Meijer
Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin
jochen@fhi-berlin.mpg.de

- 1) Special Issue „Ultracold Polar Molecules: Formation and Collisions“, Eur. Phys. J. D 2004, 31, 149.
- 2) J. H. Denschlag, H.-C. Nägerl, R. Grimm, Phys. J. 2003, 3, 33.
- 3) H. L. Bethlem, G. Berden, G. Meijer, Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 1558.
- 4) B. van de Meerakker, G. Meijer, Phys. unserer Zeit 2007, 38, 128.
- 5) S. Y. T. van de Meerakker, P. H. M. Smeets, N. Vanhaecke et al., Phys. Rev. Lett. 2005, 94, 023004.
- 6) S. Y. T. van de Meerakker, N. Vanhaecke, M. P. J. van der Loo et al., Phys. Rev. Lett. 2005, 95, 013003.
- 7) J. van Veldhoven, J. Küpper, H. L. Bethlem et al., Eur. Phys. J. D 2004, 31, 337.
- 8) C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein et al., Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 1554.
- 9) M. Quack, J. Stohner, Nachr. Chem. 2006, 54, 282.
- 10) E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer et al., Phys. Rev. Lett. 2006, 96, 143004.
- 11) J. J. Gilijamse, S. Hoekstra, S. Y. T. van de Meerakker et al., Science 2006, 313, 1617.
- 12) H. L. Bethlem, M. R. Tarbutt, J. Küpper et al., J. Phys. B 2006, 39, R263.
- 13) www.fhi-berlin.mpg.de/mp/jochen
- 14) <http://arxiv.org/abs/0802.2795>
- 15) C. Riehn, Nachr. Chem. 2006, 54, 288.

Elektronik auf Kohlenstoffbasis

◆ Obwohl alle Kohlenstoffnanostrukturen – Fullere, Kohlenstoffnanoröhren, Graphen (einzelne, isoliert vorliegende Graphitebenen) – auf einem sp^2 -Grundgerüst basieren (Abbildung 1), bewirken bereits geringfügige strukturelle Unterschiede eine erhebliche Änderung der elektronischen Eigenschaften. Zudem bestehen diese Strukturen praktisch ausschließlich aus Oberflächenatomen. Dadurch lassen sich deren elektronische Eigenschaften durch chemische Oberflächenmodifikation einstellen.

Im Folgenden sollen aktuelle Entwicklungen der molekularen Elektronik auf der Basis von Kohlenstoffnanostrukturen verschiedener Dimensionalität dargestellt werden.

Fullerene als 0D-Kohlenstoffnanostruktur

◆ Die geringe Größe der Fullerene erschwert die elektrische Kontaktierung einzelner solcher Kohlenstoffkäfige. Dennoch gelang dies bereits vor einigen Jahren, und zwar mit Nanogaps, die durch elektrisches Brechen von Goldelektroden erzeugt wurden.¹⁾ Der elektrische Ladungstransport durch einen einzelnen C_{60} -Käfig zeigt Charakteristika des

Einzelelektronentunnels, dessen Auftreten auf die beträchtliche elektrostatische Ladungsenergie des Moleküls zurückgeht. Mit einer Gate-Elektrode in der Nähe lässt sich die Anzahl der (im zeitlichen Mittel) auf dem Fulleren befindlichen Elektronen oder Löcher einstellen und somit ein Einzelmolekül-Einzelelektronen-Transistor realisieren.

Zusätzlich zu den Strompeaks, welche auf das Aufladen des C_{60} -Moleküls zurückgehen, findet man auch Signaturen inelastischer Tunnelprozesse, bei welchen es zur Anregung von Schwingungen kommt. In obengenannter Pionierarbeit¹⁾ wurde eine Anregung bei einer Energie von ~ 5 meV beobachtet, welche auf eine Schwingung des Fulleren gegen die unterliegende Metallelektrode zurückgeführt wurde. In folgenden Experimenten an einem größeren Fulleren (C_{140}) trat die Anregung intramolekularer Schwingungsmoden zu Tage.²⁾ Neuere Untersuchungen mit Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass die Streckschwingung, bei welcher sich die beiden Käfige gegeneinander bewegen (Abbildung 2), besonders stark an den Tunnelstrom koppelt.³⁾

Als alternative Technik zur Anregung von Molekülschwingungen innerhalb einzelner Fulleren-Moleküle hat sich jüngst die Rastertunnelmikroskopie bewährt.⁴⁾ Werden dabei die Fullerene durch eine ultradünne