

# Neue Beziehungskisten für Riesenatome

Eine ultrakalte Liaison stemmt sich gegen die Lehrmeinung.

Tilman Pfau

Lehrbücher der physikalischen Chemie teilen die möglichen Bindungstypen zwischen atomaren Partnern in drei Typen ein: ionische, kovalente und Van-der-Waals-Bindung. Dieser Liste ist ein neuer Bindungstyp hinzuzufügen, bei dem das Elektron eines Rydberg-Atoms die Bindung eines Neutralatoms vermittelt. Das entstehende Riesenmolekül weist ungewöhnliche Eigenschaften auf und ähnelt einem eingefrorenen klassischen Objekt mit permanentem Dipolmoment.

In Atomen vollführen Elektronen einen Quantentanz um den Kern und entfernen sich dabei von diesem um etwa 0,1 Nanometer. Wird ein Elektron dabei zum Beispiel von einem Photon oder einem anderen Teilchen „gekickt“, geht es in einen angeregten Zustand über und verbringt bis zu seinem Zerfall eine kurze Zeit in einem etwas größeren Abstand. Bekommt es zu viel Energie, kann es das Coulomb-Potential des Kerns verlassen, und das Atom wird ionisiert. Eine knapp unterhalb der Ionisationsschwelle dosierte Energie kann das Elektron auf eine sehr weite Umlaufbahn um den Kern schicken. Die diskreten Quantenzustände dort sind die so genannten Rydberg-Zustände. Die dazugehörigen Elektronenorbitale sind im Wasserstoff durch die Hauptquantenzahl  $n$ , den Drehimpuls  $l$  und die Orientierung  $m$  charakterisiert.

Die Rydberg-Orbitale wachsen mit  $n^2$  und können bei  $n = 100$  einen Radius von einem Mikrometer erreichen. Da diese Elektronen nur noch sehr schwach gebunden sind, ergeben sich weitere extreme Eigenschaften. Ein Orbital, welches ohne äußeres elektrisches Feld seinen Ladungsschwerpunkt am Kernort hat, kann durch ein solches Feld sehr leicht polarisiert werden. Die Polarisierbarkeit steigt mit  $n^7$  an. Die maximale Ladungstrennung zwischen Elektron und Kern kann ungefähr die Größe des Orbitals erreichen. Damit skalieren die Dipolmomente also auch mit  $n^2$ . Diese Eigenschaft macht Rydberg-Atome zu hochempfindlichen Antennen. In der Quantenoptik, wo man die Licht-Materie-Wechselwirkung zwischen einzelnen Photonen und Atomen studiert, wurden sie deshalb für Pionierarbeiten zur Beobachtung von Lichtzuständen eingesetzt, für die es 2012 den Nobelpreis gab [1]. Extrem stark ist auch die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Rydberg-Atomen: Sie skaliert mit  $n^{11}$ ! Wie weit lässt sich die Hauptquantenzahl hochschrauben?



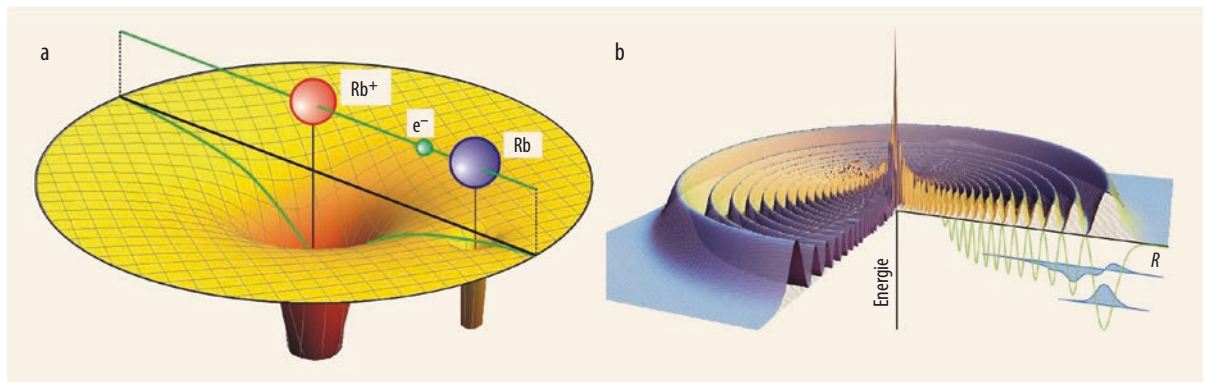
Der elektronische Zustand eines Rydberg-Moleküls wird durch ein gefangenes Grundzustandsatom verändert: Der Ladungsschwerpunkt verschiebt sich, und ein permanentes Dipolmoment entsteht. Die Ladungsverteilung (in Falschfarben) ist spiegelsymmetrisch und ähnelt bei Wahl von Zylinderkoordinaten Trilobiten, urzeitlichen Gliederfüßlern.

Gibt es dafür eine Grenze? Theoretisch nicht, denn unterhalb der Ionisationsgrenze existieren unendlich viele gebundene Rydberg-Zustände. Praktisch aber schon, denn bereits geringe äußere elektrische Felder können die Elektronen aus ihrer Bahn werfen. Aber Hauptquantenzahlen von mehreren Hundert ließen sich in Labors bereits beobachten, die Rekordwerte im interstellaren Raum gehen sogar etwas darüber hinaus.

## KOMPAKT

- Schon früh hat sich die Frage gestellt, was geschieht, wenn sich innerhalb des riesigen Elektronenorbitals eines Rydberg-Atoms ein weiteres neutrales Atom befindet.
- Im Meanfield-Potential für Neutralatome kann es gebundene molekulare Vibrations- und Rotationszustände geben, die „Rydberg-Moleküle“.
- Die Bindungsenergien sind relativ klein, sodass es sehr kalter atomarer Gase (z. B. Rubidium) bedarf, um diese neuartigen Bindungszustände nachzuweisen.

Prof. Dr. Tilman Pfau, 5. Physikalisches Institut / IQ<sup>ST</sup> – Center for Integrated Quantum Science and Technology, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70569 Stuttgart – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Gentner-Kastler-Preises 2015



**Abb. 1** Drei Teilchen gehen eine Liaison ein. Das Elektron bindet sich an das Ion und das Rb-Atom an das Elektron (a). Die Wechselwirkung zwischen Rb-Atom und -Ion ist dabei ver-

Bei solch großen Atomen hat sich schon sehr früh die Frage gestellt, was passiert, wenn sich innerhalb des Elektronenorbits weitere nicht angeregte gasförmige Atome oder Moleküle befinden. Stellen sich diese Objekte den Elektronen einfach in den Weg und unterbrechen damit die geschlossenen Bahnen? Das würde jedoch dazu führen, dass die schönen diskreten Rydberg-Spektren nicht mehr sichtbar wären. Schon 1934 haben Ugo Amaldi und Emilio Segrè in Rom [2] sowie die Rostocker Gruppe um Christian Füchtbauer [3] Rydberg-Spektren in Gaszellen untersucht, in denen ein Hintergrundgas die Rolle dieser Störung übernimmt. Die Ergebnisse waren in mehrerer Hinsicht verblüffend: Die Spektren waren auch bei mehreren 10 000 Störatomen im Orbit immer noch sichtbar und zeigten eine Linienverschiebung, für manche Störatome zu höheren, für andere zu niedrigeren Energien (Blau- bzw. Rotverschiebung). Dieser Vorzeichenwechsel stellte die Physiker vor ein Rätsel, denn eine klassische Theorie würde von polarisierbaren Störatomen als effektivem Medium zwischen Kern und Elektron einen abschirmenden Effekt erwarten, der nur zu einer Rotverschiebung führen kann. Dieses so genannte Polarisationspotential entsteht durch die Anziehung zwischen der Elektronenladung und dem durch deren Feld induzierten Dipolmoment im Störatom (Abb. 1a).

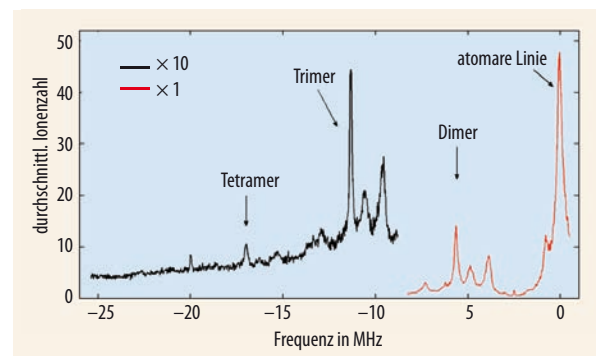
Hier half der römischen Gruppe der geniale Einfall von Enrico Fermi. Er entwickelte die moderne quantenmechanische Streutheorie, bei der das Elektron als langsames Teilchen eine De-Broglie-Wellenlänge besitzt, die größer ist als die effektive Reichweite des Polarisationspotentials zwischen der Elektronenladung und einem polarisierbaren Störatom. In diesem Grenzfall charakterisiert ein einziger Parameter die Streuung – diese Streulänge kann aufgrund eines reinen Wellenphänomens sowohl positive also auch negative Werte annehmen. Der Streuprozess lässt sich asymptotisch durch ein effektives Streupotential beschreiben, das „Fermi-Pseudopotential“ [4].

Negative bzw. positive Streulängen führen zu Rot- bzw. Blauverschiebungen. Der Wert der Streulänge hängt nun von den Details der mikroskopischen Physik ab, besonders bei kleinen Abständen, bei denen die repulsive Wechselwirkung zwischen beiden beteiligten Elektronen wichtig wird. Nebenbei bemerkt konnten

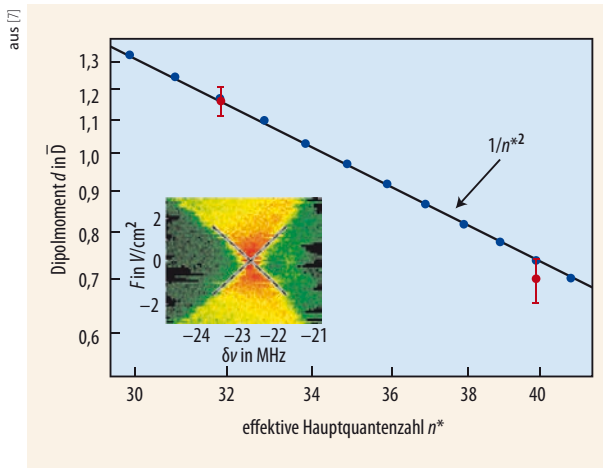
nachlässigbar klein. Im gemittelten Potential des Elektrons bilden sich radiale quantisierte Vibrationszustände (b).

Fermi, Amaldi und Segrè diese Erkenntnisse kurz darauf auf die Kernphysik und die dortigen Streuprozesse anwenden. Für die Rydberg-Spektroskopie war damit eine Interpretation gefunden: Die Elektronen streuen elastisch an den Störatomen, und aus dem Pseudopotential ergibt sich eine über viele Streuungen gemittelte Dichteveränderung, die linear in der Störatomdichte und der Streulänge ist. Auf diese Weise ließ sich der Effekt der Störatome auf das Spektrum der Elektronen klären.

Mit den aufkommenden experimentellen Möglichkeiten, sehr kalte atomare Gase zu erzeugen, wurde im Jahr 2000 diese Frage auch umgekehrt gestellt: Welchen Effekt hat eigentlich das Rydberg-Elektron auf die Störatome [5]? Das Streupotential beschreibt den Streuvorgang für beide Partner gleichermaßen. Also lässt sich die Antwort eigentlich sehr einfach ableiten: Die potentielle Energie der Grundzustandsatome hängt in „Meanfield-Näherung“ ebenfalls linear von der Dichte der Elektronen und derselben Streulänge ab. Bei negativer Streulänge ergibt sich eine attraktive Potentiallandschaft für ein Störatom (Abb. 1b), welches direkt die Elektronendichte widerspiegelt, also das Quadrat der Elektronenwellenfunktion. In diesem Meanfield-Potential kann es gebundene, molekulare Vibrations- und Rotationszustände geben, die „Rydberg-Moleküle“. Die Bindungsenergien sind relativ klein (typischerweise im Bereich unter einem Milli-



**Abb. 2** Typisches Rydberg-Molekül-Spektrum für  $n = 43$  und  $l = 0$  (S-Zustand). Die Bindungsenergie eines Dimers beträgt etwa  $5 \text{ MHz} \times h$ , und die verschiedenen Linien entsprechen den verschiedenen Vibrationszuständen. Bei etwa der doppelten Bindungsenergie findet sich das Trimer-Spektrum mit seinen verschiedenen Vibrationszuständen.



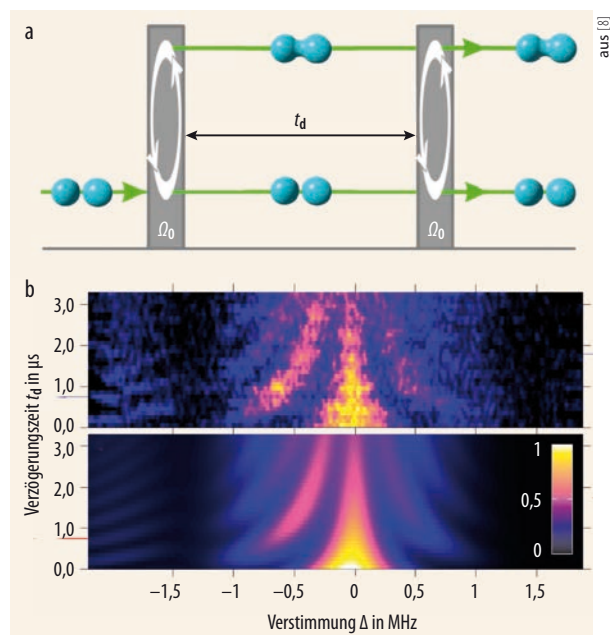
**Abb. 3** Die in einem elektrischen Feld spektroskopisch gemessenen Dipolmomente (rot) sind wie vorhergesagt (blaue Punkte sind numerische Ergebnisse) proportional zu  $1/n^2$ , wobei  $n$  durch die um den atomspezifischen Quanteneffekt reduzierte effektive Hauptquantenzahl  $n^*$  ersetzt wurde. Das Inset zeigt eine Vermessung des Dipolmoments über den Stark-Effekt, d. h. die Frequenzverschiebung  $\delta\nu$  als Funktion des elektrischen Feldes  $F$ . Die in Falschfarben kodierte Linienform hat ihren Ursprung in den verschiedenen Orientierungen des Dipols entlang des elektrischen Feldes, die gestrichelten Linien zeigen die perfekt parallel und antiparallel orientierten Dipole. Aus dieser Steigung lässt sich das Dipolmoment berechnen.

kelvin), sodass es sehr kalter atomarer Gase bedarf, um die Zustände nachzuweisen. Außerdem benötigt man ein dichtes Gas, um in einem Elektronenorbital auch ein Störatom zu finden, welches gebunden werden kann. In unseren ersten Spektroskopie-Experimenten [6] konnten wir diese Bindungszustände erstmals auflösen (**Abb. 2**): Links neben der atomaren Spektrallinie zur Hauptquantenzahl  $n = 43$  sind die um die Bindungsenergie abgesenkten Spektrallinien zu sehen, welche zu gebundenen Rydberg-Molekülen gehören. Die Dimere werden direkt aus zwei Grundzustandsatomen erzeugt, von denen eines in den Rydberg-Zustand angehoben und das andere in der Elektronenverteilung gefangen wird. Das Spektrum zeigt, dass es nicht nur einen Bindungszustand gibt, sondern mehrere. Außerdem ist zu erkennen, dass sich das Spektrum bei der doppelten Bindungsenergie wiederholt. Diese Gruppe von Spektrallinien ist einem Trimermolekül zuzuordnen, bei dem drei Atome einen gebundenen Zustand bilden. Die Bindungsenergie ist additiv, da sich die gefangenen Grundzustandsatome untereinander auf dieser Energieskala nicht beeinflussen, und die Reichweite der Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Grundzustandsatom ist viel kleiner als der mittlere Abstand der Atome zueinander.

Diese Moleküle haben genau wie die Rydberg-Atome nur eine endliche Lebensdauer von einigen Mikrosekunden. Diese Zeit reicht aus, um die Vibrationszustände im Bindungspotential aufzulösen, ist jedoch zu kurz für die Rotationszustände. Anders gesagt: Solch ein Molekül dreht sich während seiner Lebensdauer nicht einmal vollständig um seine eigene Achse. Dies ist verständlich, wenn man sich die Größe der Moleküle und das damit zusammenhängende Trägheitsmo-

ment klarmacht. Ein Drehimpulsquant der Rotation kann leicht hundert Mikrosekunden für eine komplette Rotation bedeuten.

Eine spannende Frage ist nun die nach dem elektrischen Dipolmoment. Hier steht im Lehrbuch zu homonuklearen Molekülen, dass es aufgrund einer Austauschwechselwirkung kein solches Dipolmoment geben kann, es muss vielmehr erst induziert werden. In anderen Worten: Es ist zunächst nicht klar, wer von den beiden gleichen Partnern Rydberg-Atom und wer Grundzustandsatom ist. So spalten die Energieniveaus quantenmechanisch auf in eine symmetrische (gerade) und eine antisymmetrische (ungerade) Kombination der beiden Möglichkeiten, wobei die Aufspaltung durch Interferenz im Überlappbereich der beiden Orbitale entsteht. Im Experiment beobachtet man daher einen quadratischen Stark-Effekt. Bei unseren Riesemolekülen ist die Austauschaufspaltung der geraden und ungeraden Zustände wegen des verschwindend kleinen Überlapps allerdings so klein, dass ein Dipolmoment entlang der Molekülachse zu erwarten ist. Aber selbst in diesem Fall besagt das Lehrbuchwissen, dass aufgrund der Rotationsaufspaltung eine Orientierung der Molekülachse bezüglich eines angelegten elektrischen Feldes zunächst einmal induziert werden muss, sodass wieder ein quadratischer Stark-Effekt zu erwarten wäre. Da allerdings – wie schon diskutiert – die Rotationsaufspaltung aufgrund der Größe des Moleküls während seiner Lebensdauer ebenfalls nicht auflösbar ist, tritt der lineare Stark-Effekt auf, den wir



**Abb. 4** Ein kohärenter Überlagerungszustand aus gebundenen und ungebundenen Atompaaren ließ sich durch eine Ramsey-Methode systematisch vermessen. Zwei phasenstarre Anregungspulse mit einer Verzögerungszeit  $t_d$  erzeugen eine Interferenz aus beiden möglichen Wegen im detektierten Rydberg-Molekül-Signal (a). Daher entspricht das gemessene Interferenzmuster (b) etwa dem eines Doppelspaltexperiments in der Zeitdomäne. Gezeigt ist der Vergleich zwischen Theorie (unten) und Experiment (oben). Die Asymmetrie entlang der Frequenzachse erklärt sich durch Atomverluste während des Frequenzscans in ein und dem selben atomaren Ensemble.



in den Experimenten auch beobachtet haben [6]. Alles was wir über Quantenphänomene bei normal großen Molekülen gelernt haben, wie die Austauschwechselwirkung und die Rotationsaufspaltung, passt also nicht zu diesen Riesenmolekülen. So gesehen, sind sie einfach eingefrorene klassische Objekte mit einem permanenten Dipolmoment entlang der Molekülachse, die in einem elektrischen Feld eine Linienverbreiterung aufgrund eines linearen Stark-Effekts zeigen. Das gemessene Dipolmoment beträgt etwa 1 Debye, was sehr gut mit den Berechnungen übereinstimmt (Abb. 3 und Abb. auf S. 47).

Eine weitere spannende Frage ist, inwieweit diese Moleküle kohärent kontrollierbar sind? Neben dem Zerfall nach einer gewissen Lebensdauer können bekanntermaßen Dephasierungsprozesse die Kohärenz beeinträchtigen. Diese Frage konnten wir in einem Interferometrie-Experiment klären, in dem in einer sogenannten Ramsey-Anordnung zwei Anregungspulse phasenstarr aufeinander folgen (Abb. 4). Zu unserer Überraschung blieb der Überlagerungszustand aus zwei gebundenen und zwei freien Atomen fast so lange kohärent wie die Lebensdauer. Rydberg-Moleküle können also fast ihr ganzes Leben in einem Überlagerungszustand aus „gebunden“ und „ungebunden“ verweilen. Ganz anders als es bei menschlichen Bindungen der Fall ist...

Sind die Moleküle in einem S-Zustand eher ohne Orientierung entlang eines äußeren Magnetfelds, so konnten wir diesen Moleküle durch Einsatz von ausgerichteten D-Zuständen eine Richtung geben. Auch hier hilft uns wieder die schiere Größe der Moleküle. Während bei normalen Molekülen enorme Magnetfelder nötig sind, um die Zeeman-Energie so groß zu machen wie die Rotationsaufspaltung, reichen hier Felder mit etwa 10 Gauss (1 mT), um diese Ausrichtung zu ermöglichen [9].

## Ausblick

Wir haben den neuen Bindungstyp in Rubidium-Gasen untersucht, der Bindungsmechanismus ist jedoch allgemein gültig. Entscheidend ist nur die Streulänge zwischen dem Rydberg-Elektron und dem zu bindenden Neutralatom. Weiteren Arbeitsgruppen, unter anderem in Oklahoma, Michigan, Houston, Kaiserslautern und Zürich, ist es ebenfalls gelungen, „Trilobiten-Moleküle“ nachzuweisen, nicht nur in Rubidium, sondern auch in Cäsium und Strontium.

Inzwischen sind wir von der Molekül- zur Vielteilchenphysik vorgestoßen und haben festgestellt, dass für sehr große Hauptquantenzahlen in einem Bose-Einstein-Kondensat das einzelne Rydberg-Orbital mehrere Tausend Atome beinhalten kann und einzelne Elektronen mit diesen in einer kollektiven Weise wechselwirken. So konnten wir die Elektron-Phonon-Kopplung eines einzelnen Elektrons systematisch studieren und verstehen [10]. Diese Vielteilchenphysik ist sehr reichhaltig und spannend. Offene Fragen sind unter

anderem: Kann es um das einzelne – vom entfernten Rydberg-Elektron abgeschirmte – Ion im Zentrum des Rydberg-Atoms eine Polaronenbildung geben? Lässt sich die Elektronen-Phonon-Kopplung nutzen, um die Elektronenorbitale einzelner Elektronen direkt unter einem optischen Mikroskop sichtbar zu machen? Es gibt also weiterhin viele grundlegende Fragen, zu denen Rydberg-Atome vielleicht eine Antwort geben können.

## Danksagung

Unterstützt haben unsere Forschungen viele namhafte Theoretiker aus den Gruppen um Jan Michael Rost und Thomas Pohl (Dresden), Hossein Sadeghpour (Harvard), Peter Schmelcher (Hamburg) und Hans Peter Büchler (Stuttgart). Ohne deren quantitative Berechnungen wäre das Verständnis dieser neuartigen Objekte der physikalischen Chemie nicht möglich gewesen.

Besonderer Dank gilt allen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe, welche die Begeisterung für diese Moleküle über viele Jahre immer weitergereicht haben, im Zusammenhang mit den Rydberg-Molekülen namentlich meine langjährigen Mitstreiter Robert Löw sowie Sebastian Hofferberth und die Doktorandinnen und Doktoranden Vera Bendkowsky, Björn Butscher, Johannes Nipper, Jonathan Balewski, Alexander Krupp und Anita Gaj.

Der Gentner-Kastler-Preis zeichnet auch andere Highlights unserer Arbeit der letzten Jahren aus, z. B. zu dipolaren Quantengasen und anderen Aspekten der Rydberg-Physik in thermischen und ultrakalten Ensembles. Auch dabei bin ich vielen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern zu großem Dank verpflichtet, namentlich Axel Griesmaier und Thierry Lahaye stellvertretend für das Chrom-Team und Harald Kübler, Robert Löw und Sebastian Hofferberth für das heiße und ultrakalte Rydberg-Team.

## Literatur

- [1] F. Schmidt-Kaler und D. Leibfried, *Physik Journal*, Dezember 2012, S. 24; F. Schmidt-Kaler, *Physik Journal*, Oktober 2007, S. 16
- [2] E. Amaldi und E. Segrè, *Nature* **133**, 141 (1934); E. Amaldi und E. Segrè, *Nuovo Cimento* **11**, 145 (1934)
- [3] C. Füchtbauer und F. Gössler, *Naturwissenschaften* **21**, 675 (1933); C. Füchtbauer und F. Gössler, *Z. Phys.* **87**, 89 (1934); C. Füchtbauer, P. Schulz und A. F. Brandt, *Z. Phys.* **90**, 403 (1934)
- [4] E. Fermi, *Nuovo Cimento* **11**, 157 (1934); E. Fermi, *Ric. Scientifica* **7**, 13 (1936)
- [5] C. H. Greene, A. S. Dickinson und H. R. Sadeghpour, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2458 (2000)
- [6] V. Bendkowsky et al., *Nature* **458**, 1005 (2009)
- [7] W. Li et al., *Science* **334**, 1110 (2011)
- [8] B. Butscher et al., *Nature Physics* **6**, 970 (2010)
- [9] A. T. Krupp et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 143008 (2014)
- [10] J. B. Balewski et al., *Nature* **502**, 664 (2013)

## DER AUTOR

**Tilman Pfau** hat nach dem Studium in Konstanz, Brighton und Heidelberg bei Jürgen Mlynek auf dem Gebiet der Atomoptik promoviert. Nach Aufenthalt an der ENS in Paris und dem MIT (Cambridge, USA) wurde er im Jahr 2000 Gründungsdirektor des 5. Physikalischen Instituts in Stuttgart. Seit 2005 ist er Sprecher des Transregio SFB/TRR 21 und seit 2014 Co-Direktor des Zentrums für integrierte Quantenwissenschaft und -technologie IQ<sup>ST</sup> in Stuttgart und Ulm.

