

Kalte Moleküle: Herstellung, Anwendungen und Herausforderungen

Melanie Schnell und Gerard Meijer*

Stichwörter:

Hochauflösende Spektroskopie ·
Kalte Moleküle · Molekülstrahlen ·
Stark-Abbremsung ·
Ultrakalte Chemie



Die Forschung an kalten Molekülen hat sich in den letzten Jahren rasant entwickelt. Es gibt mittlerweile eine Reihe etablierter Methoden, um Moleküle in der Gasphase auf Temperaturen im Millikelvin-Bereich zu kühlen. Dennoch konzentriert sich ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung darauf, neue Wege zu finden, um die Temperaturen der Moleküle dem absoluten Nullpunkt noch näher zu bringen. Proben kalter Moleküle bieten nicht nur wichtige Anwendungen für die hochauflösende Spektroskopie, die von den verlängerten Wechselwirkungszeiten der langsamen Moleküle mit der elektromagnetischen Strahlung profitiert. Sie versprechen auch einen Zugang zu einem exotischen Regime der chemischen Reaktivität, in dem Phänomene wie Quantentunneln und -resonanzen vorherrschen. Dieser Aufsatz beginnt mit einer Einführung in die Methoden, mit denen kalte Moleküle hergestellt werden können, mit besonderem Schwerpunkt auf der Stark-Abbremsung und auf Molekülfallen. Ein wichtiger Teil des Aufsatzes ist neben den teilweise bereits realisierten auch den zukünftig möglichen Anwendungen kalter Moleküle gewidmet, die beide mithilfe ausgewählter Beispiele näher beleuchtet werden.

1. Einleitung

In den vergangenen zwei Jahrzehnten haben Physiker gelernt, Atome in der Gasphase auf immer niedrigere Temperaturen zu kühlen und sie dabei zunehmend zu kontrollieren. Die erfolgreiche Kühlung der Atome bis zur Quantenentartung hat die Atomphysik und Quantenoptik revolutioniert. Einer der Höhepunkte war die Erzeugung von Bose-Einstein-Kondensaten aus Atomen, die bereits 1924 von Satyendranath Bose und Albert Einstein theoretisch vorhergesagt wurden,^[1] aber erst 71 Jahre später, also 1995, experimentell realisiert werden konnten.^[2–4] Weitere hochinteressante Anwendungen sind Atominterferometrie, Laserspektroskopie mit extremer Präzision^[5] und Atomlaser.^[3,4]

Angesichts dieser faszinierenden und rasanten Entwicklungen auf dem Gebiet der ultrakalten Atome überrascht es nicht, dass Experimentatoren das gleiche Spiel auch mit Molekülen spielen möchten. Moleküle sind fundamental anders als Atome, manche würden sagen „interessanter“, mit Sicherheit aber komplizierter. Moleküle bestehen aus einer strukturierten Anordnung von Atomen, die dynamischen Veränderungen, wie dem Übergang zwischen unterschiedlichen Konformeren, unterworfen sein kann. Durch ihre komplexe räumliche Struktur haben Moleküle im Unterschied zu Atomen auch Freiheitsgrade der Rotation und Vibration. Diese breite Vielfalt an Rotations- und Schwingungsquantenzuständen bringt neue Dimensionen in die Experimente. Daneben haben Moleküle Eigenschaften, die bei Atomen nicht vorhanden sind, wie permanente elektrische Dipolmomente. Gerade die genannten Unterschiede zwischen Atomen und Molekülen sind für viele physikalisch-chemische Prozesse im Allgemeinen und für die Herstellung kalter Spezies im Besonderen von grundlegender Bedeutung. Atome werden üblicherweise mit der sogenannten Laser-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6125
2. Herstellung kalter Moleküle	6126
3. Herstellung kalter Moleküle ausgehend von gepulsten Molekülstrahlen	6130
4. Fallen für neutrale Moleküle	6134
5. Abbremsen und Fangen von Hochfeldsuchern	6136
6. Anwendungen kalter Moleküle	6139
7. Zusammenfassung und Ausblick	6144

kühlung gekühlt. Dabei übertragen die Photonen eines Laserstrahls ihre Impulse auf die Atome und senken so deren Geschwindigkeit.^[6] Dafür ist das

vielfache Durchlaufen desselben Absorptions-Emissions-Zyklus notwendig, was in vielen Atomen durch sogenannte geschlossene Übergänge (closed-cycle transitions) erzielt wird. Diese geschlossenen Übergänge sind bei Molekülen aufgrund ihrer komplizierten Schwingungs- und Rotationsenergieniveaus, die zudem noch miteinander gekoppelt sind, extrem selten, sodass eine effiziente Impulsübertragung unmöglich und Laserkühlung bei Molekülen in den allermeisten Fällen nicht anwendbar ist. Daher mussten andere Methoden für die Kühlung von Molekülen entwickelt werden, die in diesem Aufsatz vorgestellt und erläutert werden. Es sind aber auch eben diese Unterschiede zwischen Atomen und Molekülen, die die Forschung an kalten Molekülen so interessant machen: Kalte polare Moleküle üben starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aufeinander aus, die für das Quanten-Computing mit polaren Molekülen wichtig sein können.

Zunächst stellt sich die Frage, was genau unter kalten Atomen und Molekülen zu verstehen ist. Nach Maxwell charakterisiert die Temperatur eines Gases die Geschwindigkeitsverteilung der Atome oder Moleküle in diesem Gas. Eine schmale Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in einer Probe bedeutet also, dass die Moleküle eine geringe Temperatur haben, wobei eine Geschwindigkeitsverteilung mit einer Halbwertsbreite von 5 ms^{-1} für Ammoniakmoleküle einer ungefähren Temperatur von nur 30 mK entspricht, d.h., kalte Moleküle sind langsame Moleküle. Häufig wird zwischen kalten ($1 \text{ K} > T > 1 \text{ mK}$) und ultrakalten ($T < 1 \text{ mK}$) Spezies unterschieden. Unter den meisten experimentellen

[*] Dr. M. Schnell, Prof. Dr. G. Meijer
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4–6,
14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-5603
E-Mail: schnell@fhi-berlin.mpg.de

Bedingungen, die im Folgenden beschrieben werden, befindet sich das untersuchte System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, ihm kann streng genommen also keine Temperatur zugeordnet werden. Hier wird die Temperatur T allerdings als eine Angabe für die kinetische Energie der Moleküle, die über $E_{\text{kin}} \approx k_{\text{B}} T$ (k_{B} : Boltzmann-Konstante) mit der Temperatur verknüpft ist, verwendet. Darüber hinaus haben Moleküle, wie erwähnt, verschiedene interne Freiheitsgrade, und zwar elektronischer Natur, der Schwingung, der Rotation und des Kernspins. Es ist häufig vorteilhaft (siehe auch Abschnitt 6), wenn sich die kalten Moleküle in einem bestimmten Quantenzustand, häufig sogar im absoluten rovibronischen Grundzustand befinden.

Die möglichen Anwendungen kalter Moleküle sind sehr vielfältig und erstrecken sich thematisch über viele Bereiche der Physik und Chemie. Einen aktuellen und sehr umfassenden Überblick über kalte Moleküle gibt die Monographie *Low Temperatures and Cold Molecules*.^[7] Zunächst ist es für viele Experimente vorteilhaft, wenn nicht sogar zwingend notwendig, eine möglichst vollständige Kontrolle über alle Freiheitsgrade der Moleküle zu haben. Dieses umfasst sowohl die Freiheitsgrade der Schwerpunktsbewegung als auch die inneren Freiheitsgrade. Darüber hinaus eignen sich kalte Moleküle hervorragend für hochauflösende Spektroskopie^[8,9] und Präzisionsmessungen. Derartige Experimente versprechen revolutionäre Erkenntnisse, beispielsweise beim Studium chiraler Moleküle mit dem Ziel, den extrem kleinen Energieunterschied der Enantiomere experimentell zu bestimmen.^[10–13] Dieser resultiert aus der paritätsverletzenden Natur der schwachen Wechselwirkung. Von kalten polaren Molekülen wird auch erwartet, dass sie eine Schlüsselrolle in Experimenten spielen werden, die das permanente elektrische Dipolmoment der Elektronen bestimmen sollen^[14] oder eine mögliche zeitliche Veränderung fundamentaler Naturkonstanten.^[15–18] Die lange Wechselwirkungszeit „gefangener“ kalter Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung kann genutzt werden, um die Lebensdauer eines langlebigen, elektronischen oder Schwingungsquantenzustands direkt zu messen.^[19–21] Mit bisherigen Molekülstrahlmethoden war dies nur indirekt und damit vergleichsweise ungenau möglich.

Ein weiterer aufregender Weg ist das Studium der (ultra)kalten Chemie. Kalte Moleküle bieten einen Zugang zu einem exotischen Regime der chemischen Reaktivität, in dem Erscheinungen wie Quantentunneln und -resonanzen vor-

herrschen.^[22–25] Bei diesen kleinen kinetischen Energien werden interessante Effekte für Molekülstöße vorhergesagt. Allgemein unterscheidet man zwischen elastischen, inelastischen und reaktiven Stößen. Bei einem elastischen Stoß können die beiden Stoßpartner kinetische Energie austauschen, wobei die gesamte kinetische Energie des Systems aber erhalten bleibt. Bei einem inelastischen Stoß hingegen wird ein Teil der kinetischen Energie in innere Energie umgewandelt, d. h., wenigstens einer der Stoßpartner ändert seinen Quantenzustand. Die Wirkungsquerschnitte für elastische und inelastische Stöße zeigen im ultrakalten Regime scharfe rotatorische Resonanzen, da die (sehr geringe) Stoßenergie in der Größenordnung der Rotationsenergien liegt.^[23,26,27] Nach dem Stoß reicht die erniedrigte translatorische Energie der Moleküle nicht mehr aus, um ihre gegenseitige Van-der-Waals-Anziehung zu überwinden, sodass die Moleküle Übergangsweise aneinander gebunden sind.

Dieser Aufsatz beginnt mit einer Einführung in die Techniken zur Herstellung kalter Moleküle mit Schwerpunkt auf Molekülstrahlmethoden und der Methode der Stark-Abbremsung, die im Verlauf des letzten Jahrzehnts zu einem etablierten Verfahren in der Forschung an kalten polaren Molekülen geworden ist. Ein besonderes Augenmerk wird auf Molekülfallen gelegt, die es ermöglichen, kalte Moleküle für mehrere Sekunden zu speichern und somit Moleküleigenschaften sowie ihre Wechselwirkungen im Detail zu studieren. Ein weiterer Abschnitt befasst sich mit Anwendungen kalter Moleküle, sowohl bereits realisierten als auch künftig denkbaren.

2. Herstellung kalter Moleküle

Laserkühlung und Verdampfungskühlung sind die entscheidenden Techniken für die Herstellung kalter Atome. Die Verdampfungskühlung sollte auch auf Moleküle anwendbar sein, vorausgesetzt, dass ihre elastischen und inelastischen Stoßquerschnitte bei tiefen Temperaturen denen von Atomen ähnlich sind. Die experimentelle Demonstration steht aber noch aus. Laserkühlung von Molekülen ist wie erwähnt schwierig, da die dafür notwendigen geschlossenen Übergänge wegen der komplexen Energieniveaustruktur in Molekülen nicht verfügbar sind.



Melanie Schnell, geboren 1978, studierte Chemie an den Universitäten Hannover und Bonn. Sie promovierte 2004 bei Jens-Uwe Grabow in Hannover über rotationsspektroskopische und gruppentheoretische Untersuchungen der intramolekularen Wechselwirkungen flexibler Moleküle. Nach einem Forschungsaufenthalt bei Jon T. Hougen am NIST in Gaithersburg schloss sie sich 2005 der Gruppe von Gerard Meijer am Fritz-Haber-Institut an. Dort befasst sie sich mit der Entwicklung von Fallen für polare Moleküle und der Manipulation kalter Moleküle mittels Mikrowellenstrahlung. Seit 2005 wird sie durch ein Liebig-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Gerard Meijer, geboren 1962, ist einer der Pioniere der Technik der Stark-Abbremsung. 1995 wurde er Professor in Nijmegen und 2000 Direktor des FOM-Instituts für Plasmaphysik Rijnhuizen in Nieuwegein, Niederlande. Dort initiierte er das Forschungsprogramm zu kalten Molekülen und führte mit dem Freie-Elektronen-Laser FELIX physikalische Experimente an Molekülen in der Gasphase durch. Seit 2003 ist er Direktor der Abteilung Molekülphysik am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.

Tabelle 1:

Bisher im Labor verwendete Methoden zur Produktion (ultra)kalter Moleküle, die dabei erreichte Temperatur T für gefangene Proben bzw. die Endgeschwindigkeit v für abgebremste Proben, die nicht gefangen wurden, sowie die Zahl N an Molekülen in der Probe.

Methode	Molekül	T bzw. v	N
Photoassoziation	Rb_2 , Cs_2 , He_2^+ , H_2 , Li_2 , Na_2 , K_2 , Ca_2 , KRb , RbCs , NaCs , LiCs , LiRb	30 μK	2×10^5
Feshbach-Resonanzen	Li_2 , K_2 , Cs_2 , Rb_2 , Na_2 , Cs_3 , KRb	50 nK	$> 10^5$
Puffergaskühlung	CaH , CaF , VO , PbO , NH , ND , CrH , MnH	400 mK	$> 10^8$
Geschwindigkeitsfiltern	H_2CO , ND_3 , S_2 , D_2O	1 K	10^9 Molek./s
Stark-Abbremsung und -Fangen	$^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{ND}_3$, $^{15}\text{ND}_3$, CO^+ , OH , OD , NH^+ , SO_2 , YbF , H_2CO , $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	5 mK	10^6
Rydberg-Abbremsung	H_2	$-10\% E_{\text{kin}}$	k.A.
Zeeman-Abbremsung	O_2	50 m s^{-1}	k.A.
optisches Abbremsen	C_6H_6 , NO	295 bzw. 242 m s^{-1}	k.A.
Stöße/Reaktionen	NO/KBr	400 mK/ 15 m s^{-1}	k.A.
mechanische Methoden	O_2 , CH_3F , perfluoriertes C_{60}	70 bzw. 11 m s^{-1}	k.A.

In den letzten Jahren wurden daher mehrere Alternativen für die Herstellung kalter Moleküle entwickelt (Tabelle 1). Einige gehen von lasergekühlten Atomen aus, die zu Dimeren zusammengesetzt werden, während andere Methoden direkt mit den zu untersuchenden Molekülen beginnen und diese kühlen. So können auch größere und komplexere Moleküle behandelt werden.

Für die Erzeugung kalter Moleküle aus einem sehr dichten Ensemble lasergekühlter Atome ist wegen der Energie- und Impulserhaltung eine Wechselwirkung mit einem dritten Partner erforderlich. Ist dieser dritte Partner ein Photon, so gelingt die Molekülbildung durch Photoassoziation. Steht hingegen ein dritter Stoßpartner zur Verfügung, so kann die Molekülbildung durch Kollision stattfinden. In einem dritten Ansatz kann die Änderung eines Magnetfelds dazu genutzt werden, die beiden Atome durch Durchlaufen einer Feshbach-Resonanz in einen gebundenen Zustand des Moleküls zu überführen. Gerade im Bereich der Atomphysik sind die Methoden der Photoassoziation und der Ausnutzung von Feshbach-Resonanzen sehr verbreitet und werden daher im Folgenden kurz beschrieben. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf die Übersichtsartikel in Lit. [28–33] verwiesen.

Das Schema der Photoassoziation wurde bereits 1987 vorgeschlagen^[34] und 1993 zum ersten Mal an Na_2 und Rb_2 experimentell realisiert.^[35,36] Mittlerweile gibt es eine sehr große Anzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten zur Photoassoziation ultrakalter Atome, die beispielsweise im Übersichtsartikel von Jones et al. zusammengefasst sind.^[31] Zwei miteinander stoßende Atome absorbieren gemeinsam ein Photon, wodurch sie in einen bestimmten elektronisch angeregten Zustand des Dimers übergehen können (Abbildung 1, Prozess 1). Die so erhaltenen Moleküle sind allerdings nur kurzlebig und zerfallen durch spontane Emission zu einem großen Teil wieder in die Atome (Prozess 2). Um stabile Moleküle zu erhalten, müssen die Moleküle von einem bestimmten rovibronischen Niveau v' des elektronisch angeregten Zustands in ein gebundenes Niveau v des elektronischen Grundzustandes oder eines niedrigen Triplettzustandes transferiert werden (Prozess 3). Dieser Stabilisierungsvorgang beinhaltet entweder spontane Emission oder induzierte Emission mit einem zweiten Laser.

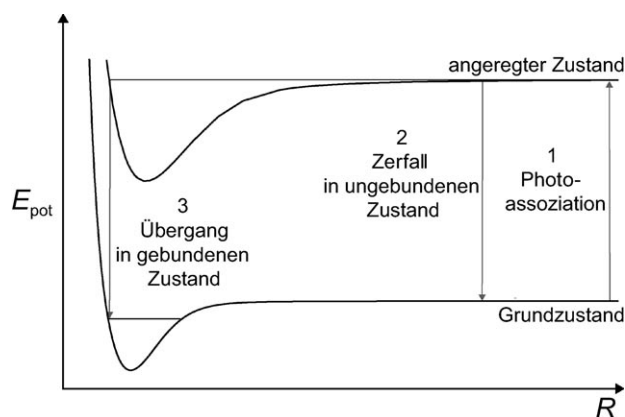


Abbildung 1. Prinzip der Photoassoziation (E_{pot} = potentielle Energie, R = Kern-Kern-Abstand). Zwei miteinander stoßende ultrakalte Atome absorbieren gemeinsam ein Photon, wodurch sie in einen bestimmten, elektronisch angeregten Zustand des Dimers übergehen können (Prozess 1). Um einen Zerfall zurück in den ungebundenen Zustand (Prozess 2) zu vermeiden, müssen die Moleküle in ein gebundenes Niveau v des elektronischen Grundzustandes oder eines niedrigen Triplettzustandes transferiert werden (Prozess 3). Dieses geschieht entweder durch spontane oder durch induzierte Emission.

Neben der Generierung sehr kalten Proben aus Dimeren hat sich die Photoassoziation in den letzten zwei Jahrzehnten zu einem wichtigen Werkzeug für die Molekülspektroskopie entwickelt, da sie Informationen über den langreichweitigen Teil von Molekülpotentialkurven und über andere Atomstoßparameter bei sehr niedrigen Energien, wie der Streulänge und der Position von Feshbach-Resonanzen, verschafft.^[31]

Der zweite Ansatz, auf indirektem Wege ultrakalte Moleküle aus ultrakalten Atomen herzustellen, erfolgt über die erwähnten Feshbach-Resonanzen.^[32,33,37–39] Im ultrakalten Regime wird der Stoß zweier Atome mithilfe der Streulänge (scattering length) beschrieben. Diese Streulänge ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen des Molekül-Wechselwirkungspotentials. Wenn die Atome oder das entstehende Molekül oder beide paramagnetisch sind, lässt sich dieses Wechselwirkungspotential durch ein externes Magnetfeld verändern (Abbildung 2 a).^[37] So lässt sich erreichen, dass die Energien des ungebundenen Zustands (des Atompaars) und

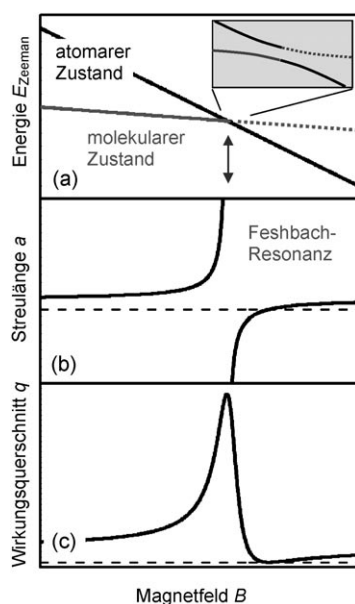


Abbildung 2. Eine Feshbach-Resonanz kann durch Kopplung zwischen einem atomaren Streuzustand und einem gebundenen Molekülzustand entstehen. Dabei wird das ungebundene Atompaar in den gebundenen Molekülzustand überführt. Diagramm a zeigt die Zeeman-Energie E_{Zeeman} der Zustände als Funktion eines externen Magnetfelds B . Bei einem gewissen Magnetfeld (durch den Pfeil angedeutet) kreuzen sich die Zustände. Die Kopplung der Zustände führt zu einer „vermiedenen Kreuzung“, wie im Ausschnitt gezeigt. Die s-Wellen-Streulänge a divergiert an dieser Stelle (Diagramm b), und der elastische Wirkungsquerschnitt q (Diagramm c) zeigt ein stark resonantes Verhalten (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [37]).

des gebundenen Zustands (des Dimers) unter bestimmten Bedingungen gleich werden. Dieser Zustand wird als Feshbach-Resonanz bezeichnet. Indem das Magnetfeld durch eine Feshbach-Resonanz gefahren wird, kann das ungebundene Atompaar in den gebundenen Molekülzustand überführt werden. Die Dimerbildung findet auf der Seite der Feshbach-Resonanz mit einer positiven Streulänge ($a > 0$) statt (Abbildung 2 a und b). Die Bindungsenergie des Moleküls ist mit wenigen mK sehr gering. Nichtsdestotrotz wurde diese Methode bereits erfolgreich angewendet, um ultrakalte Dimere und sogar Trimere^[40] herzustellen (Tabelle 1).

Ein Vorteil der Photoassoziation und der Feshbach-Resonanzen ist, dass die erzeugten Dimere dieselbe sehr niedrige Translationstemperatur haben wie die lasergekühlten Ausgangs-Atome, also ultrakalt sind. Außerdem weisen die so gebildeten Moleküle eine vergleichsweise hohe Phasenraumdichte auf. Die Phasenraumdichte hängt von der Dichte der Molekülwolke und von der thermischen De-Broglie-Wellenlänge λ ab: $\rho = \lambda^3 n$. λ ist definiert als $\lambda = h / (2\pi m k_B T)^{1/2}$, mit h dem Planckschen Wirkungsquantum, m der Masse des Teilchens, k_B der Boltzmann-Konstanten und T der Temperatur des Gases. Eine hohe Phasenraumdichte, die für die Bildung von Bose-Einstein-Kondensaten benötigt wird, kann also mit sehr niedrigen Temperaturen und/oder sehr hohen Dichten erreicht werden. Beides ist für Molekülensembles, die durch Photoassoziation bzw. an Feshbach-Resonanzen hergestellt werden, der Fall. Typischerweise werden Temperaturen im Nanokelvin-Bereich und Dichten

von $n \approx 10^{13} - 10^{15}$ Atomen pro cm^3 erreicht. 2003 gelang auf diesem Wege die Herstellung der ersten Molekül-Bose-Einstein-Kondensate (BEC) aus lasergekühlten Atomen.^[41–43]

Wie erwähnt, findet die Dimerbildung und damit auch die Bildung eines BEC auf der Seite einer Feshbach-Resonanz statt, die mit einer großen, positiven Streulänge a assoziiert ist ($a > 0$). Auch auf der anderen Seite der Resonanz ($a < 0$) können Dimere gebildet werden: Der Grundzustand des resultierenden Systems bei 0 K ist ein fermionisches Superfluid und kann im Rahmen der Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)-Theorie verstanden werden. Beide Extrema, BEC und BCS, sind durch einen Übergangsbereich miteinander verbunden, in dem das Gas starken Wechselwirkungen unterliegt.^[33,44] In den letzten Jahren wurden viele spektakuläre Ergebnisse mit der Molekülkondensation im BEC-BCS-Übergangsbereich erreicht, die unter anderem in dem Übersichtsartikel in Lit. [33] beschrieben sind.

Nachteilig für chemische Anwendungen ist, dass die Methoden bisher noch auf die Bildung von (Alkalimetall)-Dimeren und einem -Trimeren (Tabelle 1) beschränkt sind. Ein weiterer Nachteil ist, dass sich die so gebildeten Moleküle häufig in rotations- und schwingungsangeregten Zuständen befinden, die instabil gegenüber Stößen sind, d. h. noch einen großen Anteil innerer Energie haben. Daher ist es ein Hauptziel der aktuellen experimentellen Arbeiten, effiziente Techniken zu entwickeln, die den Transfer der angeregten, nur schwach gebundenen Moleküle ohne allzu große Verluste in den tiefsten Rotations- und Schwingungszustand ermöglichen.^[45] Erst kürzlich gelang dieses gleich mehreren Gruppen gleichzeitig. Eine Gruppe generierte LiCs-Moleküle durch Photoassoziation, bei der das absorbierte Photon so gewählt war, dass es die gebildeten Moleküle nicht anregt, sondern dass 23 % durch spontane Emission in den Grundzustand übergangen.^[46] In einem weiteren Experiment wurde photoassoziiertes Cs_2 durch einen breitbandigen Femtosekundenlaser durch Schwingungsumverteilung in den Schwingungsgrundzustand $v=0$ des elektronischen Grundzustands überführt.^[47] In einem anderen Ansatz wurden KRB-Moleküle^[48] und Rb_2 - und Cs_2 -Moleküle^[49,51] zunächst durch Feshbach-Resonanzen hergestellt. Um die locker gebundenen „Feshbach-Moleküle“ in fest gebundene Moleküle in ihrem Rotations- und Schwingungsgrundzustand zu überführen, benutzten beide Gruppen das STIRAP-Verfahren (stimulated Raman adiabatic passage).^[50] Dabei wird ein Molekül zwei Laserstrahlen unterschiedlicher Frequenz ausgesetzt, die den Ausgangs- und den Endzustand des Moleküls mit einem elektronisch angeregten Molekülzustand koppeln (Abbildung 3). Beim STIRAP-Verfahren handelt es sich also um eine optische Methode, die es erlaubt, die Population des Zustands $|f\rangle$ in den Zustand $|g\rangle$ zu überführen. Auf diese Weise konnten bis zu 87 % der Rb_2 -Moleküle in den tiefsten Rotations- und Schwingungszustand des Triplett-Potentials $a^3\Sigma_u^+$ überführt werden.^[49] Außerdem gelang es, KRB-Moleküle in ihrem rovibronischen Singulettgrundzustand mit 83 % Effizienz herzustellen.^[48]

Neben diesen assoziativen, indirekten Methoden, die ausgehend von ultrakalten Atomen ultrakalte Dimere bilden, gibt es eine Reihe von Methoden, die die gewünschten Moleküle direkt kühlen und die im Folgenden beschrieben sind.

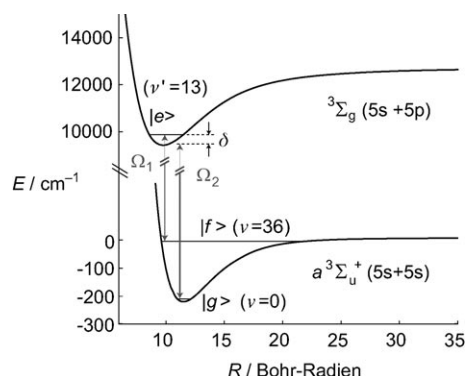


Abbildung 3. Potentialenergiekurven und Energieniveaus des Moleküls Rb_2 in cm^{-1} . Der Kern-Kern-Abstand R ist in Bohr-Radien gegeben. Die Laser 1 und 2 koppeln die Energieniveaus $|f\rangle$, $|g\rangle$ mit dem angeregten Niveau $|e\rangle$ mit den Rabi-Frequenzen $\Omega_{1,2}$. Mit der STIRAP-Methode^[50] kann die Population des Zustands $|f\rangle$ in den Zustand $|g\rangle$ überführt werden (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [49]).

Ein Ansatz, Moleküle bei tiefen Temperaturen herzustellen, verwendet superflüssige Heliumtröpfchen. Die in den Tröpfchen eingebetteten Moleküle nehmen die tiefe Temperatur ihrer kalten Heliumumgebung an ($T \approx 0.4 \text{ K}$). Gerade für die Molekülspektroskopie, aber auch für die Herstellung und Untersuchung hochreaktiver, transientser Spezies wie Radikale^[52] haben Heliumtröpfchen bereits breite Anwendung gefunden. Da sich dieser Aufsatz allerdings auf isolierte und neutrale kalte Moleküle konzentriert, seien dem interessierten Leser die aktuellen Übersichtsartikel empfohlen.^[52–55]

Ähnlich verhält es sich mit dem breiten Forschungsgebiet der kalten Ionen. Eine angemessene Behandlung der besonders für die (interstellare) Chemie und Spektroskopie wichtigen Ergebnisse auf dem Gebiet der kalten Ionen würde den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen. Für einen aktuellen Überblick über dieses breite Thema seien dem Leser die Buchkapitel in Lit. [56, 57] empfohlen.

Die Puffergaskühlung ist im Prinzip eine allgemeine Methode und kann zur direkten Kühlung sowohl von Molekülen als auch von Atomen verwendet werden, da sie allein von ihren elastischen Streuquerschnitten abhängt. Die Teilchen stoßen in einer Puffergaszelle so oft mit kaltem Helium, dass sie thermalisieren (d.h. in ein neues thermisches Gleichgewicht mit dem Helium gelangen) und die Temperatur des Heliums annehmen (550 mK für ^3He) (Abbildung 4). Installiert man zusätzlich um die Puffergaszelle ein Paar supraleitender Spulen in Anti-Helmholtz-Konfiguration, die ein sphärisches, magnetisches Quadrupolfallenfeld erzeugen, können puffergasgekühlte, paramagnetische Spezies gefangen werden. So gelang es unter anderem, Moleküle wie CaH ,^[58] PbO ,^[59] CrH und MnH ^[60] sowie NH -Radikale^[21] zunächst zu kühlen und anschließend in einer magnetischen Falle zu fangen. Mit dieser Methode ist es möglich, eine große Anzahl kalter Moleküle ($N > 10^8$ Moleküle) herzustellen (siehe Tabelle 1).

Neben ihrer Vielseitigkeit ist diese Methode auch deshalb interessant, weil mit ihr Strahlen kalter Moleküle erzeugt werden können.^[59, 61] Durch ein kleines Loch können die

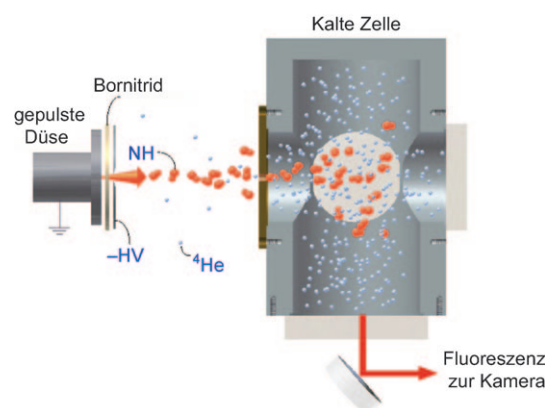


Abbildung 4. Prinzip der Puffergaskühlung. Ein Molekülstrahl aus NH -Radikalen wird in die Puffergaszelle geleitet, wo die NH -Moleküle mit dem He -Puffergas thermalisieren und in einer magnetischen Quadrupolfalle gespeichert werden. Das Puffergas wird anschließend abgepumpt. HV = Hochspannung. (Wiedergabe nach <http://www.doyle-group.harvard.edu/molecule/molecule.html>.)

puffergasgekühlten Moleküle effusiv aus der Puffergaszelle entweichen. Diese kalten Molekülstrahlen stehen dann für weitere Anwendungen zur Verfügung.

Andere Methoden nutzen aus, dass in jedem thermischen Gas langsame und damit kalte Moleküle gemäß der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung bereits vorhanden sind und herausgefiltert werden können. Ausgehend von einem effusiven Molekülstrahl beispielsweise aus Formaldehyd können die langsamen Moleküle der Geschwindigkeitsverteilung unter Ausnutzung des Stark-Effekts mit einem gebogenen elektrischen Filter (guide) selektiert werden.^[62] Nur die langsamen Moleküle können der Biegung des Filters folgen, während die schnellen nahezu ungestört weiterfliegen. Auf diese Weise erhält man Moleküle mit longitudinalen Geschwindigkeiten, die Temperaturen von wenigen Kelvin entsprechen.^[62] Durch Verknüpfung des Filters mit einer Falle können die herausgefilterten, langsamen Moleküle anschließend gespeichert werden.^[63]

Gepulste Molekülstrahlen sind essentiell für eine Reihe weiterer Abbremsmethoden wie Stark-Abbremsung, Zeeman-Abbremsung, optische Abbremsung und verschiedene mechanische Methoden. In gepulsten Molekülstrahlen werden Moleküldichten von 10^{13} Molekülen cm^{-3} mit Translationstemperaturen um 1 K erreicht. Die Rotationstemperatur im Strahl entspricht normalerweise in guter Näherung der Translationstemperatur, während die Schwingungsfreiheitsgrade bekanntlich deutlich schlechter gekühlt werden. Durch die Überschallexpansion werden Molekülpakete erzeugt, die nicht nur intern kalt sind, sondern in denen die Moleküle auch relativ zueinander eine sehr geringe Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, d.h., sie sind innerhalb ihres mitbewegten Koordinatensystems sehr kalt.^[64] Die Absolutgeschwindigkeit der Moleküle bezieht sich auf das Laborsystem. Sie ist für die Moleküle im Paket nach der Überschallexpansion sehr hoch und gerichtet (Abbildung 5) und hängt von der Temperatur und dem Druck der Quelle sowie von der Masse des verwendeten Trägergases ab. Wird die Quelle bei Raumtemperatur betrieben, beträgt die Absolut-

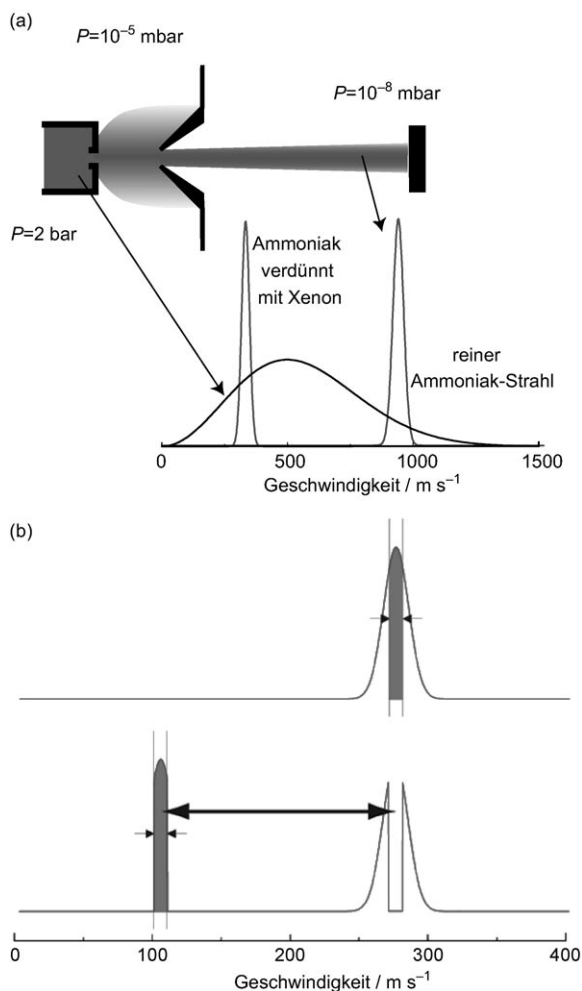


Abbildung 5. a) Prinzip der Überschallexpansion bei gepulsten Molekülstrahlen. Ein Gas wird unter hohem Druck aus einem Behälter durch ein kleines Loch in einen Bereich mit deutlich geringerem Druck ($P=10^{-5}$ – 10^{-6} mbar) expandiert. Teilchen mit zu hohen transversalen Geschwindigkeiten werden durch einen Skimmer abgetrennt, sodass der resultierende, gepulste Molekülstrahl sehr gerichtet ist. Wie aus der Geschwindigkeitsverteilung für Ammoniakmoleküle im Behälter bei Raumtemperatur sowie im Überschallstrahl deutlich wird, haben die Moleküle im Molekülstrahl zwar eine schmale Geschwindigkeitsverteilung – d. h., sie sind bezogen auf ein mitbewegtes Koordinatensystem bereits sehr kalt –, allerdings ist die Absolutgeschwindigkeit der Moleküle bezogen auf das Laborkoordinatensystem sehr hoch. Wird ein (schweres) Edelgas, z. B. Xenon, als Trägergas verwendet, wird die Absolutgeschwindigkeit deutlich verringert. Zusätzlich wird auch die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Paket schmaler (b). Die in Abschnitt 3 beschriebenen Kühlmethode verringern nun die Absolutgeschwindigkeit der Moleküle bezogen auf das Laborkoordinatensystem weiter, indem ein möglichst großer Teil des Molekülpakets ausgeschnitten und durch Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern weiter verlangsamt wird.

geschwindigkeit 2000 ms^{-1} für He, 440 ms^{-1} für Kr und 330 ms^{-1} für Xe.

Diese verdünnten gepulsten Molekülstrahlen sind ein idealer Ausgangspunkt für die weiterführenden Techniken Stark-Abbremsung, Zeeman-Abbremsung und optische Abbremsung, die so konzipiert sind, dass sie einen Teil der Moleküle aus dem Paket herauschneiden und, unter Aus-

nutzung ihrer Wechselwirkung mit externen Feldern, bezogen auf das Laborkoordinatensystem abbremsen (Abbildung 5b). Dieser Schritt wird im folgenden Abschnitt 3 näher beschrieben.

3. Herstellung kalter Moleküle ausgehend von gepulsten Molekülstrahlen

3.1. Stark-Abbremsung

Die Methode der Stark-Abbremsung^[65–67] ist mittlerweile recht etabliert und wurde zur Abbremsung einer Reihe polarer Moleküle verwendet: metastabiles CO ($a^3\Pi$),^[65] ND₃ und NH₃,^[68,66] OH^[69–71] und OD,^[72] metastabiles NH ($a^1\Delta$),^[73] H₂CO^[74] sowie SO₂^[75] in so genannten tieffeldsuchenden Zuständen sowie metastabiles CO ($a^3\Pi$),^[76] OH,^[71] YbF^[77] und Benzonitril^[78] in hochfeldsuchenden Zuständen. Die Stark-Abbremsung bedient sich des Stark-Effekts, der die Wechselwirkung eines polaren Moleküls mit einem elektrischen Feld beschreibt.

Generell muss unterschieden werden zwischen Molekülen in Zuständen mit einem positiven und einem negativen Stark-Effekt. Entsprechend ihres Verhaltens in inhomogenen elektrischen Feldern werden diese auch als tieffeldsuchend und hochfeldsuchend bezeichnet, wobei der Grundzustand eines jeden Moleküls immer hochfeldsuchend ist. Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen verlieren potentielle Energie mit zunehmendem elektrischem Feld, während Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen potentielle Energie gewinnen. Demnach streben Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen immer einem Maximum und Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen immer einem Minimum des elektrischen Feldes zu, da dort ihre Gesamtenergie minimiert wird. Außerdem gibt es noch Zustände, die nur einen sehr geringen Stark-Effekt aufweisen, wie die $M_K=0$ -Zustände des $|JK\rangle = |11\rangle$ -Zustands des vibronischen Grundzustands $\tilde{X}(v=0)$ von Ammoniak. Abbildung 6a zeigt beispielhaft den Stark-Effekt der beiden Ammoniakisotopologen ¹⁴NH₃ und ¹⁴ND₃.

Das Funktionsprinzip eines Stark-Abbremsers für neutrale polare Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen ähnelt dem eines Linearbeschleunigers für geladene Teilchen.^[65,66] Während in Beschleunigern für geladene Teilchen die Kraft, die auf die Teilchen ausgeübt wird, von der Teilchenladung sowie der elektrischen Feldstärke abhängt, sind in einem Stark-Abbremsers das Moleküldipolmoment und der Gradient des elektrischen Feldes die bestimmenden Größen. Diese quantenzustandsspezifische Kraft ist typischerweise acht Größenordnungen geringer als die Kräfte, die gewöhnlich in Teilchenbeschleunigern verwendet werden, aber dennoch ausreichend, um die Bewegung polarer Moleküle gezielt kontrollieren und beeinflussen zu können.

In einem Stark-Abbremsers wird die longitudinale Geschwindigkeit eines Pakets polarer Moleküle durch eine Anordnung elektrischer, in longitudinaler Richtung inhomogener Felder manipuliert (Abbildung 6b), d. h., ihre Absolutgeschwindigkeit bezogen auf das Laborsystem wird verringert. Dazu werden zu einem bestimmten Zeitpunkt die geraden Elektrodenpaare auf Hochspannung gelegt, während

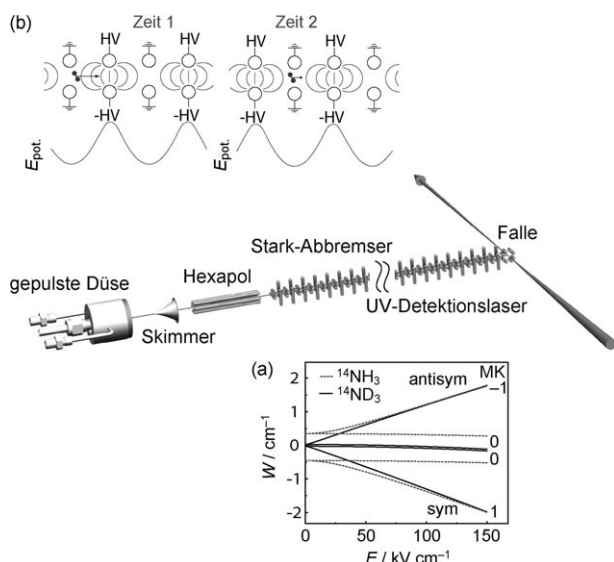


Abbildung 6. Aufbau eines Molekülstrahl-Stark-Abbremsungs-Experiments. Die Moleküle werden durch eine gepulste Düse in eine Vakuumkammer expandiert, geskimmert und mithilfe eines elektrostatischen Hexapols, der auf polare Moleküle im tieffeldsuchenden Zustand wie eine Sammellinse wirkt, auf den Eingang des Abbremsers fokussiert. Zur besseren Übersicht ist der Abbremsers hier verkürzt dargestellt. In der Realität besteht er aus 96 Elektrodenpaaren und ist 520 mm lang. Am Ende des Abbremsers kann sich beispielsweise eine Molekülfalle, eine Spektroskopiezone oder auch ein Speicherring befinden. Die Moleküle werden schließlich mithilfe eines Lasers, entweder über laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) oder durch ein REMPI-Schema, detektiert. Das gesamte Experiment hat eine Länge von etwas über 1 m. a) Stark-Effekt der beiden Ammoniakisotopologen NH_3 und ND_3 . Wegen der deutlich geringeren Inversionsenergie ($W_{\text{inv}} = 1430 \text{ MHz}$) zeigt $^{14}\text{ND}_3$ bereits bei recht niedrigen elektrischen Feldstärken vornehmlich linearen Stark-Effekt, während $^{14}\text{NH}_3$ ($W_{\text{inv}} = 23\,694 \text{ MHz}$) erst ab Feldstärken oberhalb 50 kV cm^{-1} lineares Stark-Verhalten zeigt. b) Funktionsprinzip eines Stark-Abbremsers.

die ungeraden geerdet sind. Die Elektroden haben typischerweise einen Durchmesser von 3 mm. Der Abstand zwischen zwei Elektroden innerhalb eines Paares beträgt 2 mm, während zwei Elektrodenpaare 2,5 mm Abstand haben. Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen, die sich entlang der Molekülstrahlachse z bewegen, erfahren dieses Feld wie einen Potentialberg und verlieren als Konsequenz kinetische Energie (Abbildung 6b). Zwischen den Elektroden, also im Maximum des elektrischen Feldes und somit auf dem höchsten Punkt des Berges, haben die Moleküle maximale kinetische Energie verloren. Flögen sie nun aus dem elektrischen Feld wieder hinaus, würden sie diese kinetische Energie zurückgewinnen. Im Stark-Abbremsers werden die elektrischen Felder hingegen genau so abgeschaltet, dass eine erneute Beschleunigung verhindert wird und die Moleküle mit verminderter Geschwindigkeit weiterfliegen. Es wird also periodisch kinetische in Stark- bzw. potentielle Energie umgewandelt, die durch das Ausschalten der Felder verloren geht. In einer diabatischen Betrachtung verrichtet das elektrische Feld periodisch Arbeit am Molekül, wobei die potentielle Energie des Moleküls erhöht wird. Gleichzeitig werden die Elektrodenpaare, die zuvor geerdet waren, nun auf Hochspannung gelegt, sodass sich die Moleküle erneut am

Fuß eines Potentialberges befinden und erneut kinetische Energie verlieren. Indem dieser Prozess viele Male wiederholt wird, kann die Geschwindigkeit der Moleküle auf beliebig geringe Geschwindigkeiten reduziert werden. Ein Stark-Abbremsers besteht daher aus ca. 100 Elektrodenpaaren und mehr.

Die Höhe an kinetischer Energie, die pro Schaltstufe entzogen werden kann, hängt vom Stark-Effekt des Moleküls, der Feldstärke zwischen den Elektrodenpaaren und der exakten Position eines Moleküls zum Umschaltzeitpunkt der Felder ab. Die computerkontrollierten Hochspannungspulse bestimmen also die Endgeschwindigkeit eines Moleküls. Eine zweite wichtige Eigenschaft des Stark-Abbremsers ist, dass, wie in Teilchenbeschleunigern, der Abbremsprozess phasenstabil verläuft. Das bedeutet, dass der Prozess als „Fangen“ eines Molekülpakets in einer sich immer langsamer bewegenden Potentialmulde beschrieben werden kann.^[79] Der Abbremsprozess funktioniert also nicht nur für ein einzelnes Molekül aus dem Molekülstrahl, sondern für alle Moleküle, die am Eingang des Abbremsers Positionen und Geschwindigkeiten haben, die sich in einem bestimmten Bereich, der Akzeptanz, befinden. Drittens ist es notwendig, die Moleküle während des Abbremsvorgangs auch in transversaler Richtung zusammenzuhalten. Da die elektrische Feldverteilung zwischen zwei Elektroden auf der Molekülstrahlachse stets niedriger ist als an den Elektroden, werden Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen automatisch zur Molekülstrahlachse fokussiert. Zusammengenommen ermöglichen es die genannten drei Eigenschaften, einen ausgewählten Teil des Strahls von Molekülen in tieffeldsuchenden Zuständen auf jede beliebige Geschwindigkeit abzu-bremsen (oder auch zu beschleunigen) und dabei als kompaktes Paket zusammenzuhalten.

Abbildung 6 zeigt den Aufbau eines Molekülstrahl-Stark-Abbremsungs-Experiments. Mit einem Abbremsers aus 100 Elektrodenpaaren beträgt die Länge des Experiments etwas mehr als 1 m. Mit der gepulsten Düse werden Pakete kalter Moleküle gebildet, die sich sehr gerichtet und mit hoher Geschwindigkeit bezogen auf das Laborkoordinatensystem bewegen. Mithilfe des Skimmers werden die Moleküle abgetrennt, die zu hohe transversale Geschwindigkeitskomponenten aufweisen. Außerdem wird auf diese Weise eine differentielle Pumpstufe generiert, die Hochvakuum (10^{-8} – 10^{-9} mbar) im hinteren Abschnitt des Experiments garantiert. Die Moleküle passieren einen elektrostatischen Hexapol, der auf Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen wie eine positive Linse wirkt und sie auf den Eingang des Abbremsers fokussiert. Im Stark-Abbremsers, der hier zur besseren Übersicht verkürzt dargestellt ist, wird ein Teil des ursprünglichen Molekülpakets computerkontrolliert und phasenstabil auf die gewünschte Geschwindigkeit abgebremst. Nach Verlassen des Stark-Abbremsers können die abgebremsten Molekülpakete entweder direkt für Experimente genutzt oder aber in eine Vielzahl von Bauelementen, wie beispielsweise Fallen (Abbildung 6) oder Speicherringe, eingekoppelt werden. Die Detektion der Moleküle erfolgt je nach Molekül mit spektroskopischen Methoden wie resonanzverstärkter Multiphotonenionisierung (REMPI, resonance enhanced multiphoton ionization) oder laserinduzier-

ter Fluoreszenz (LIF). Auf einige Anwendungen abgebremster und gespeicherter Moleküle wird im Abschnitt 6 eingegangen.

Eine bedeutende Eigenschaft der Stark-Abbremsung ist, dass sie räumlich wohldefinierte Pakete kalter Moleküle liefert, die alle nur einen bestimmten Zustand besetzen. Diese Zustandsselektivität ist eine wichtige Grundlage für weiterführende Experimente, wie beispielsweise der hochauflösenden Spektroskopie für Präzisionsmessungen (Abschnitt 6.1), oder neuartige Kollisionsexperimente bei tiefen Temperaturen, wie sie in Abschnitt 6.3 beschrieben sind. Die Stark-Abbremsung kann aber auch genutzt werden, um Kernspinisomere zu trennen, wie im Folgenden am Beispiel von *ortho*- und *para*-ND₃ gezeigt ist.

Abbildung 7 zeigt einen Ausschnitt des Energieniveauschemas für *ortho*- und *para*-ND₃. Auf der Zeitskala eines

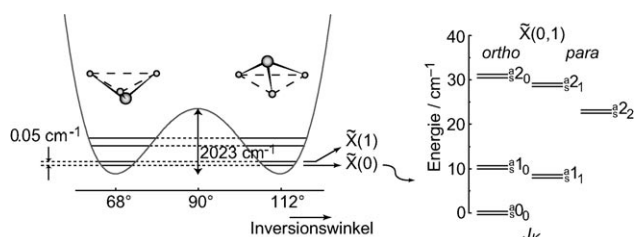


Abbildung 7. Rotationsenergieniveauschema für *ortho*- und *para*-ND₃ im vibronischen Grundzustand. Zustände mit $K=0$ werden traditionell als *ortho*-ND₃ und Zustände mit $K=1$ als *para*-ND₃ bezeichnet. Wegen der Inversionsbewegung des Ammoniakmoleküls sind die Rotationsniveaus aufgespalten.

Molekülstrahlexperiments findet keine Umwandlung zwischen den beiden Kernspinisomeren statt, sodass es im spektroskopischen Experiment den Anschein hat, als würden zwei verschiedene Moleküle in der Probe vorliegen. Der Abbremsprozess wird nun so gesteuert, dass lediglich Moleküle im $|JK\rangle = |11\rangle$ -Zustand (also *para*-ND₃), der lineares Stark-Verhalten zeigt, selektiert und phasenstabil abgebremst werden. Da die Zustände des *ortho*-ND₃ mit $K=0$ nur eine extrem kleine Stark-Verschiebung haben und daher von den elektrischen Feldern kaum beeinflusst werden, werden sie nicht kontrolliert abgebremst, sondern erfahren abwechselnd kleine Beschleunigungen und Abbremsungen, sodass sie den Abbremsers mit nahezu unveränderter longitudinaler Geschwindigkeit gemeinsam mit dem Trägergas verlassen. Das phasenstabil abgebremste Molekülpaket aus *para*-ND₃ im $|JK\rangle = |11\rangle$ -Zustand kann also von *ortho*-ND₃ separiert in eine elektrostatische Falle geladen werden, wie in Abschnitt 4 beschrieben. Stünden ausreichend lange Beobachtungszeiten zur Verfügung, sollte es sogar möglich sein, die spontane Umwandlungsrate von *para*-ND₃ zu *ortho*-ND₃ zu ermitteln. Die bisherigen Ansätze zur Trennung von Kernspinisomeren und zur Messung der *ortho*-*para*-Umwandlungsgeschwindigkeit für CH₃F sind in einem sehr empfehlenswerten Übersichtsartikel beschrieben worden.^[80]

Die Stark-Abbremsung von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen und damit auch des Molekülgrundzu-

standes entspricht prinzipiell dem eben beschriebenen Prinzip für Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen. Allerdings ist eine dynamische Fokussierung notwendig, die den Vorgang verkompliziert. Daher wird der Manipulation von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen ein eigener Abschnitt 5 gewidmet.

Ein besonderer Fall ist die Stark-Abbremsung von Molekülen in Rydberg-Zuständen. Aufgrund ihres stark delokalisierten Rydberg-Elektrons haben diese Moleküle ein gigantisches Dipolmoment von mehreren tausend Debye, sodass für ihre Stark-Abbremsung gewöhnlich ein Elektrodenpaar ausreicht.^[81,82] Kreuzungen von Energieniveaus limitieren allerdings die Größe der elektrischen Feldstärke, die tatsächlich verwendet werden kann. Die Pionierarbeiten auf diesem Gebiet wurden mit H₂-Molekülen^[83] und Ar-Atomen^[81] durchgeführt. Unter Verwendung eines Rydberg-Abbremsers gelang es, H-Atome zu stoppen und elektrostatisch in zwei^[84] und schließlich in drei^[85] Dimensionen zu fangen. Die im Allgemeinen nur kurze Lebensdauer der angeregten Rydberg-Zustände limitiert die möglichen Speicher- und damit auch Beobachtungszeiten grundlegend. Es ist allerdings erwähnenswert, dass, wenn Fluoreszenz zum Grundzustand der dominante Zerfallsprozess ist, auf diese Weise kalte Proben von Molekülen im Grundzustand erhalten werden können. Da alle Atome und Moleküle in Rydberg-Zustände angeregt werden können, stellt die Rydberg-Abbremsung einen recht allgemeinen Weg zu Proben kalter Atome und Moleküle im Grundzustand dar.

3.2. Zeeman-Abbremsung

Teilweise inspiriert durch die Manipulation polarer Moleküle mit elektrischen Feldern, wurde kürzlich ein magnetisches Analogon eines Stark-Abbremsers für paramagnetische Spezies entwickelt (Abbildung 8a). Die magnetische Wechselwirkung (Zeeman-Effekt) erlaubt die Manipulation einer breiten Auswahl an Atomen und Molekülen, auf die die Stark-Abbremsung nicht angewendet werden kann. Das notwendige schnelle Schalten hoher magnetischer Felder stellte lange Zeit eine große experimentelle Herausforderung dar. Die Zeeman-Abbremsung wurde zuerst 2007 mit H- und D-Atomen im Grundzustand unter Verwendung von ursprünglich sechs^[86,87] und später zwölf^[88,89] gepulsten Stufen aus magnetischen Feldern experimentell demonstriert. Die Abbremsstufen bestehen aus 7,8 mm langen Magneten aus isoliertem Kupferdraht, in denen Magnetfelder von bis zu 1,5 T erreicht werden. Das Spulendesign generiert eine zylindersymmetrische Kraft, die die Moleküle in transversaler Richtung zurück zur Molekülstrahlachse fokussiert. Durch Ein- und Ausschalten des Stroms durch die Spulen können Anstiegs- und Abfallzeiten des magnetischen Feldes von nur 5 μ s erreicht werden. Diese Experimente demonstrieren, dass magnetische Felder mittlerweile schnell und präzise genug geschaltet werden können, um phasenstabiles Abbremsen neutraler Teilchen zu ermöglichen. Unter Verwendung von 64 Stufen wurden mittlerweile auch metastabile Ne-Atome^[90] und O₂-Moleküle^[91] bis auf 50 ms⁻¹ Zeeman-abgebremst.

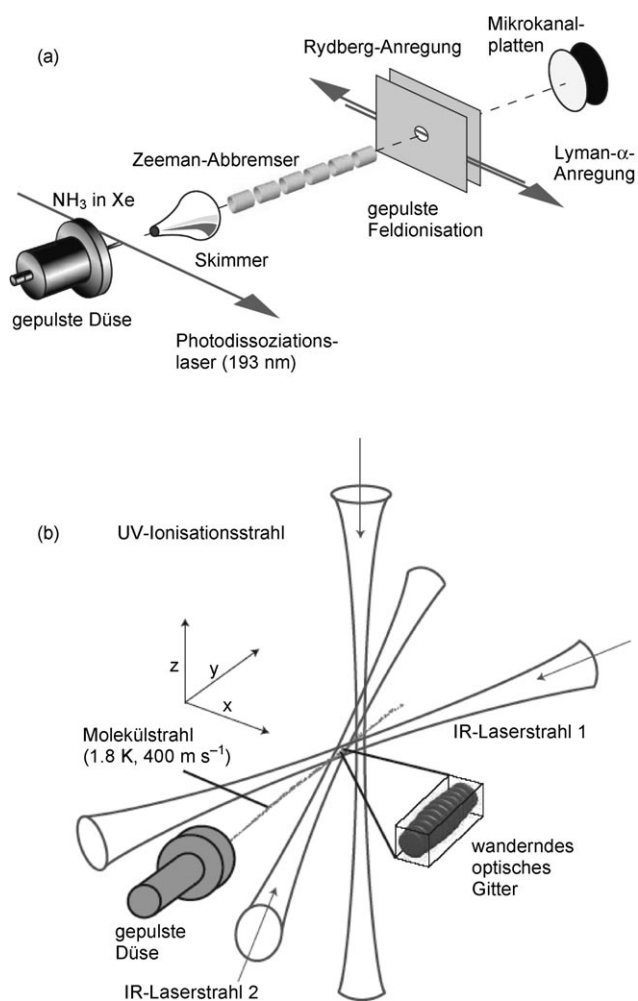


Abbildung 8. Experimentelle Aufbauten für a) Zeeman-Abbremsung und b) optische Abbremsung. In beiden Experimenten werden die zu kühlenden Moleküle durch eine gepulste Düse expandiert. Die Abbremsung erfolgt bei (a) mithilfe geschalteter magnetischer Felder und bei (b) durch ein sich immer langsamer bewegendes optisches Gitter, in dem die Moleküle mitverlangsamt werden (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [163]).

3.3. Optisches Abbremsen

Die Verwendung optischer Felder führt zu einer sehr allgemeinen Methode, die Bewegung neutraler Teilchen zu manipulieren. Ein intensives optisches Feld kann Moleküle polarisieren und ausrichten.^[92,93] In einem Laserfokus hingegen erfahren die polarisierten Moleküle eine Kraft, die proportional zum Gradienten der Laserintensität ist. Diese kann genutzt werden, um die Moleküle zu fokussieren und zu fangen. Dieses wurde experimentell am Beispiel des Fokussierens^[94] und Ablenkens^[95] eines Strahls von CS₂-Molekülen unter Verwendung sehr intensiver, gepulster Laserstrahlen gezeigt. Die Kraft, die optische Felder auf Moleküle ausüben, wurde auch genutzt, um neutrale unpolare Teilchen abzu-bremsen.^[96] Die Geschwindigkeit von Benzolmolekülen wurde von 320 ms⁻¹ auf 295 ms⁻¹ verringert, während gleichzeitig das Trägergas Xenon von 320 ms⁻¹ auf 310 ms⁻¹ abgebremst wurde.

Deutlich größere Kräfte können erreicht werden, wenn statt eines einzelnen Laserstrahls zwei einander nahezu entgegengerichtete Laserstrahlen verwendet werden. Diese beiden Laserstrahlen interferieren und bilden ein optisches Gitter, das eine periodische Anordnung von Potentialmulden für polarisierbare Atome und Moleküle darstellt (Abbildung 8b). Durch sorgfältige Kontrolle des Frequenzunterschieds zwischen den beiden Lasern kann das Gitter so eingestellt werden, dass es sich mit derselben Geschwindigkeit wie die Moleküle im gepulsten Molekülstrahl bewegt. Durch allmähliche Verlangsamung der Gittergeschwindigkeit werden die Moleküle auf die gewünschte Geschwindigkeit abgebremst.^[97] In einem sehr ähnlichen Experiment konnte die Geschwindigkeit von NO-Radikalen in einem einzigen Laserpuls von 5,8 ns Länge um 50 % reduziert werden.^[98]

Wie erwähnt, wird die Phasenstabilität bei Stark- und Zeeman-Abbremsern dadurch gesichert, dass wiederholt zwischen zwei statischen Feldkonfigurationen hin- und hergeschaltet wird, wodurch die Moleküle in einem Energieminimum zusammengehalten werden, das sich *effektiv* bewegt. Dieses ist fundamental verschieden zu optischen Abbremsern, in denen sich die Potentialminima *tatsächlich* bewegen. Kürzlich wurde auch das Abbremsen polarer Moleküle mit sich wirklich bewegendes Potentialminima nahe einer mikrostrukturierten Elektrodenanordnung demonstriert.^[99]

3.4. Weitere Methoden

Es gibt weitere Methoden zur Herstellung kalter Moleküle, die ebenfalls von gepulsten Molekülstrahlen ausgehen, aber nicht auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Felder mit Molekülen basieren. In einem Aufbau gekreuzter bzw. entgegengesetzter Molekülstrahlen kann die Änderung von kinetischer Energie in Kollisionen^[100] oder Reaktionen^[101] zwischen Molekülen genutzt werden, um kalte oder ganz still stehende Moleküle zu erzeugen. Beispielsweise wurden so NO-Moleküle in billardartigen Kollisionen mit Argon bis auf 15 ms⁻¹ abgebremst.^[100] Erst kürzlich konnten durch exotherme Reaktion von einander entgegengerichteten Strahlen aus K-Atomen und HBr-Molekülen langsame und damit translatorisch kalte KBr-Moleküle gebildet werden.^[101]

Ursprünglich untersuchten Moon und Mitarbeiter in den 1970er Jahren mechanische Methoden zur Beschleunigung eines Molekülstrahls.^[102] Basierend darauf wurde die Methode der rückwärts rotierenden Düse entwickelt, wodurch die Laborgeschwindigkeit eines Molekülstrahls verringert werden kann.^[103,104] Ein anderer mechanischer Ansatz basiert auf rückwärts rotierenden Siliconpaddeln, die durch einen Si(111)-H(1×1)-Kristall, der an der Spitze eines Rotors angebracht ist, realisiert werden, und von denen die Atome oder Moleküle elastisch reflektiert werden.^[105] Unter Verwendung eines helikalen, rotierenden Geschwindigkeitsselektors können langsame Moleküle auch mechanisch aus einem effusiven Strahl herausgefiltert werden.^[106] Diese Methode bietet sich besonders für sehr große Moleküle mit mehreren Tausend atomaren Masseneinheiten (amu) an.

4. Fallen für neutrale Moleküle

Um kalte Molekülpakete zu speichern, verwendet man Molekülfallen. Zum Fangen wird die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und einem externen elektromagnetischen Feld wie Magnetfeldern, optischen oder elektrischen Feldern ausgenutzt. Paramagnetische Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen können über den Zeeman-Effekt im Feldminimum statischer Quadrupolmagnetfallen gefangen werden. Da die Generierung starker Magnetfelder von einigen Tesla möglich ist, können so Fallen, die mehrere Kelvin tief sind, gebildet werden. Magnetfallen werden häufig mit der Methode der Puffergaskühlung (Abschnitt 2) kombiniert.^[58] Eine andere Möglichkeit ist, die Moleküle im Fokus eines intensiven Laserstrahls zu fangen. Diese optischen Fallen sind allerdings sehr klein (sie erstrecken sich nur über das Fokusvolumen der Laserstrahlen) und nur wenige mK tief.^[107,108] Dafür lassen sich aber auch unpolare Moleküle fangen. Die geringe Tiefe wirkt sich allerdings für sehr kalte Moleküle, wie sie durch Photoassoziation und an Feshbach-resonanzen erzeugt werden, nicht nachteilig aus, sodass sie für diese breite Anwendung finden.

Für die Speicherung neutraler polarer Moleküle bieten sich elektrische Fallen an.^[68,109] Zum Beispiel können abgebremste Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen direkt nach Verlassen des Abbremsers in eine elektrostatische Molekülfalle geladen und dort für mehrere Sekunden gespeichert werden. Da der Stark-Effekt eine Eigenschaft des jeweiligen Quantenzustands ist, wird nur ein einzelner Quantenzustand gespeichert, was Vorteile sowohl für die Untersuchung der gefangenen Moleküle als auch für ihre späteren Anwendungen (siehe auch Abschnitt 6) bietet. Zum Einfangen abgebremster polarer Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen eignen sich elektrostatische Fallen mit einem Feldminimum im Fallenzentrum sehr gut. Diese werden im Folgenden näher beschrieben.

4.1. Elektrostatische Fallen für neutrale, polare Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen

Das Speichern von polaren Molekülen mithilfe elektrostatischer Felder wurde im Jahre 2000 das erste Mal am Beispiel abgebremster ND₃-Moleküle demonstriert.^[68] Die erste elektrostatische Falle für polare Moleküle besaß eine Quadrupolgeometrie (Abbildung 9), wie sie ursprünglich von Wing für Rydberg-Atome vorgeschlagen wurde.^[109] Elektrostatische Fallen für polare Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen haben mehrere Vorteile: Sie sind normalerweise recht tief (bis zu 1 K), haben eine makroskopische Größe, so dass auch die Manipulation und Detektion der gefangenen Moleküle gut möglich sind, und sie sind sehr vielseitig.^[68,109,110] Obwohl Quadrupolfallen am häufigsten verwendet werden, können mit elektrostatischen Feldern auch ausgefallenerer Fallentypen wie Hexapolfallen oder Fallen mit einem Doppelminimumpotential generiert werden.^[110]

Abbildung 9a zeigt das Prinzip der ersten elektrostatischen Quadrupolfalle. Sie besteht aus einer Ringelektrode und zwei Endkappen.^[68] Zum Fangen werden Potentiale so an

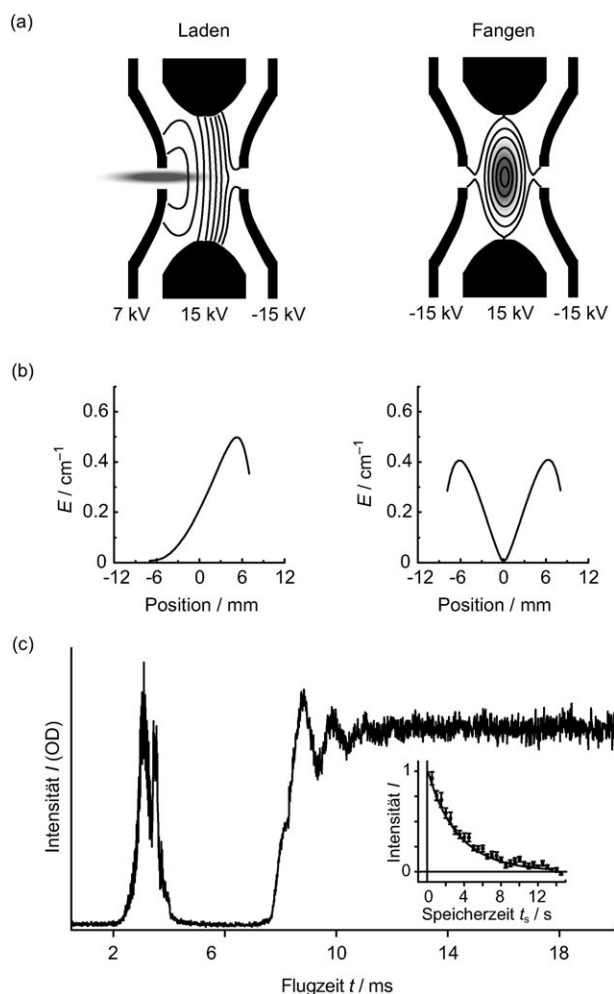


Abbildung 9. Prinzip der elektrostatischen Quadrupolfalle. a) Feldverteilungen in der elektrostatischen Quadrupolfalle für die Lade- (links) und die Fangkonfiguration (rechts) sowie die entsprechenden Potentiale. Die Äquipotentiallinien sind eingezeichnet. Außerdem sind das Verhalten und die Größe des Molekülpakets angedeutet. b) Stark-Energie von OH-Radikalen entlang der Molekülstrahlachse für Lade- (links) und Fangkonfiguration (rechts) (Wiedergabe aus Lit. [67, 164]). c) Flugzeitspektrum von OD-Radikalen, die zunächst auf 20 ms^{-1} abgebremst, dann im Zentrum der Falle zum Stillstand gebracht und schließlich in eine elektrostatische Quadrupolfalle geladen wurden. Nach anfänglichen Oszillationen im Potentialtopf bleibt das Signal an gefangenen Molekülen stabil. Der Einschub zeigt die Intensität I von OD-Radikalen als Funktion der Speicherzeit t_s und verdeutlicht die langen Fallenlebenszeiten, die erreicht werden können (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [72]).

die Elektroden angelegt (Abbildung 9a, rechts), dass das Feld im Zentrum der Falle null ist. Die Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen erfahren in allen Richtungen einen Anstieg des elektrischen Feldes, sodass sie zurück zum Fallenzentrum fokussiert werden und gespeichert bleiben. Der rechte Teil der Abbildung 9b zeigt die Stark-Energie des OH-Radikals in seinem tieffeldsuchenden $X^2\Pi_{3/2}, J = 3/2$ -Zustand als Funktion seines Ortes entlang der Molekülstrahlachse. Anstatt die Moleküle in einem Potentialenergieminimum an einem bestimmten Ort zu fangen, können Moleküle auch in einem Minimum entlang eines Ringes gespeichert werden. Im einfachsten Fall kann ein solcher Speicherring gebildet

werden, indem ein elektrostatischer Hexapol zu einem Ring gebogen wird.^[111–113]

Um die Moleküle optimal zu speichern, wird zwischen Abbremsen und Speichern ein Ladevorgang geschaltet (Abbildung 9a, links). Die abgebremsten Molekülpakete erfahren einen letzten Potentialberg (Abbildung 9b, links) wenn sie in die Molekülfalle fliegen, der ihnen die verbliebene kinetische Energie nimmt, sodass sie im Zentrum der Falle zum Stillstand kommen. Im nächsten Schritt wird auf die Fangkonfiguration umgeschaltet. Abbildung 9c zeigt eine typische Flugzeitmessung für OD-Radikale ($X^2\Pi_{3/2}$, $J=3/2$), die zunächst auf niedrige Geschwindigkeiten um 20 ms^{-1} abgebremst und nach Verlassen des Stark-Abbremsers in eine elektrostatische Quadrupolfalle geladen und gespeichert wurden.

Wie erwähnt, ist einer der Vorteile einer elektrostatischen Molekülfalle ihre Variabilität. Abbildung 10 zeigt eine Er-

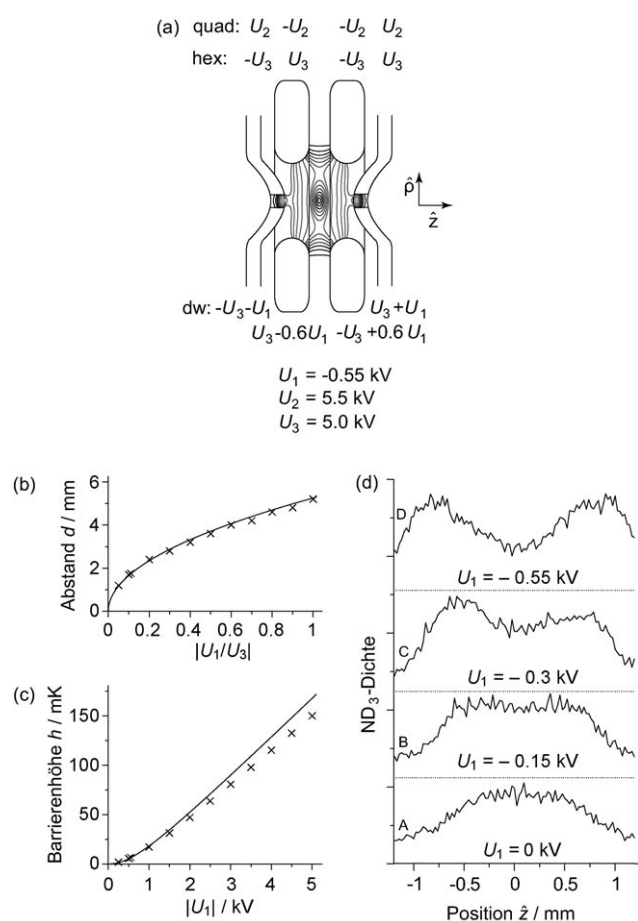


Abbildung 10. Die erweiterte elektrostatische Falle.^[110] a) Schematische Darstellung der erweiterten Fallengeometrie mit den entsprechenden Potentialen, die zur Generierung einer Quadrupol- (quad, U_2), Hexapol- (hex, U_3) oder Doppelminimumpotentialfalle (double well (dw), U_1 und U_3) benötigt werden. b) Abhängigkeit des Abstandes d der beiden Minima in der Doppelminimumpotentialfalle in Abhängigkeit vom Verhältnis $|U_1/U_3|$. c) Barrierenhöhe h als Funktion von U_1 . In beiden Diagrammen (b) und (c) beschreiben die durchgezogenen Linien den theoretisch idealen Fall, während die Kreuze auf elektrischen Feldsimulationen unter Verwendung der tatsächlichen Geometrie basieren. d) Experimentell bestimmte Verteilungen gefangener ND₃-Moleküle entlang der z -Achse für verschiedene U_1 -Werte.

weiterung der klassischen Quadrupolfalle um eine zusätzliche Ringelektrode, die, in Abhängigkeit von den angelegten Potentialen, als Quadrupol-, Hexapol- oder Doppelminimumfalle betrieben und somit an verschiedene Anwendungen angepasst werden kann.^[110] Doppelminimumfallen haben sich für Experimente in der Atomphysik als sehr nützlich erwiesen. Zum Beispiel wurden sie für Interferenzexperimente verwendet, in denen die Kohärenzeigenschaften eines Bose-Einstein-Kondensats^[114] untersucht wurden. Eine weitere Anwendung sind Experimente, in denen Kollisionen zwischen den separaten Atompaketen in den beiden Minima nach Umschalten auf eine andere Fallenkonfiguration untersucht werden.^[115]

Mit dem hier beschriebenen Aufbau kann die Doppelminimumpotentialfalle durch eine Kombination aus einem Hexapolfeld und einem Dipolfeld gebildet werden. Bei konstantem Hexapolanteil U_3 hängen der Abstand zwischen den beiden Minima sowie die Barrierenhöhe in der Doppelminimumfalle nur von der Größe des Dipolfeldes und somit von U_1 ab und lassen sich daher einfach ändern (Abbildung 10b und c).

Dieser Effekt wird auch im Experiment sichtbar. Abbildung 10d zeigt die experimentelle Verteilung der Moleküle entlang der Molekülstrahlachse z für verschiedene Werte von U_1 . Kurve A stellt die Dichteverteilung der Moleküle in der Hexapolfalle entlang der z -Richtung mit $U_3 = 5.5\text{ kV}$ dar. Im nächsten Schritt wird ein Dipolfeld hinzu addiert ($U_1 = -0.15\text{ kV}$, Kurve B); die Verteilung wird breiter. Mit zunehmendem Dipolanteil bei gleich bleibendem Hexapolanteil bildet sich eine gut sichtbare Doppelminimumstruktur, wobei, wie theoretisch vorhergesagt, sowohl der Abstand der beiden Minima als auch die Barrierenhöhe zwischen den Minima von der Höhe des Dipolanteils abhängen (Abbildung 10d, Kurven C und D).

Dieses Verhalten kann nun im Prinzip für neuartige Kollisionsexperimente zwischen kalten Molekülpaketen ausgenutzt werden: Die Moleküle werden zunächst in der Doppelminimumfalle gespeichert, es bilden sich zwei getrennte Pakete. Durch Umschalten auf die Hexapolkonfiguration verschwindet die Doppelminimumstruktur, die Moleküle haben nun eine potentielle Energie, die der vorherigen Barrierenhöhe entspricht, und werden zum neuen Fallenminimum im Zentrum beschleunigt, wo sie kollidieren. Allerdings sind bisher die Dichten an gefangenen Molekülen noch nicht ausreichend, um derartige Kollisionen tatsächlich studieren zu können.

4.2. Fallenverluste

Für die gefangenen Moleküle gibt es wenigstens drei grundsätzlich verschiedene Verlustmechanismen – Stöße, Schwarzkörperstrahlung und nicht-adiabatische Übergänge –, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Eine wichtige Verlustquelle sind Stöße mit dem Hintergrundgas, d.h. mit Teilchen, die sich noch in der Vakuumkammer befinden, aber nicht gefangen sind. Stoßen diese warmen und damit schnellen Teilchen mit den kalten gefangenen Molekülen, werden diese kinetische Energie aufnehmen und aus der Falle

gestoßen. Verluste durch Stöße mit dem Hintergrundgas können durch verbesserte Vakuumbedingungen verringert werden. In einem anderen Szenario wechseln die gefangenen Moleküle durch inelastische Stöße ihren Quantenzustand, der dann eventuell aufgrund eines anderen Stark-Effekt-Verhaltens nicht mehr gefangen wird. Derartige Verluste spielen eine große Rolle für Molekülensembles, die an Feshbach-Resonanzen oder durch Photoassoziation erzeugt werden, da hier sehr hohe Moleküldichten von 10^{13} – 10^{15} Molekülen pro cm^3 und mehr erreicht werden können (siehe Abschnitt 2). Bei den weitaus geringeren Dichten hingegen, die durch Stark-Abbremsung in Kombination mit elektrostatischen Fallen erlangt werden können (10^7 – 10^8 Moleküle cm^{-3}), spielt dieser Verlustmechanismus noch keine Rolle.

Die allseits gegenwärtige Schwarzkörperstrahlung trägt ebenfalls zu Fallenverlusten bei. Polare Moleküle haben im Allgemeinen starke Schwingungs- und Rotationsübergänge im infraroten Bereich der spektralen Verteilung und können deshalb durch die Schwarzkörperstrahlung bei Raumtemperatur optisch in einen anderen, nicht gefangenen Zustand gepumpt werden. Übergänge durch Schwarzkörperstrahlung stellen also eine fundamentale Einschränkung der Lebenszeiten gefangener polarer Moleküle dar. In einer neueren Arbeit haben Hoekstra et al. den Einfluss der Schwarzkörperstrahlung auf gespeicherte OH-Radikale untersucht. Die $1/e$ -Fangzeit für OH und OD (beide im $X^2\Pi_{3/2}, v=0, J=3/2(f)$ -Zustand) wird durch Übergänge in nicht gespeicherte Rotationszustände, verursacht durch Schwarzkörperstrahlung bei 298 K, auf 2.8 s bzw. 7.1 s limitiert.^[72] Verluste durch Schwarzkörperstrahlung können entweder durch eine Verringerung der Temperatur des experimentellen Aufbaus auf beispielsweise die Temperatur des flüssigen Stickstoffs oder durch geschickte Wahl des Moleküls verringert werden. Die durch Schwarzkörperstrahlung begrenzten Lebensdauern in der Falle erstrecken sich von nur 0.61 s für LiH bis über 1000 s für die beiden Alkalimetalldimere RbCs und KRb.^[72]

Ein weiterer Verlustmechanismus resultiert aus nicht-adiabatischen Übergängen, die auch als Majorana-Übergänge bezeichnet werden. Diese können beispielsweise in einer typischen Quadrupolfalle auftreten, die in ihrem Fallenzentrum ein elektrisches Feld von null hat (Abbildung 9). In vielen Molekülen treten im feldfreien Fall Zustandsentartungen auf, wie die $M_K = -1$ - und $M_K = 0$ -Zustände des Ammoniakmoleküls (siehe Abbildung 6a), sodass gefangene Moleküle im $M_K = -1$ -Zustand in den nicht gefangenen $M_K = 0$ -Zustand übergehen können. Verhindert werden können nicht-adiabatische Übergänge in Fallen, die ein ausreichend hohes, von null verschiedenes elektrisches Feld im Fallenzentrum besitzen. Derartige Fallen wurden zuerst für statische Magnetfelder realisiert und werden als Ioffe-Pritchard(IP)-Fallen bezeichnet.^[116,117] In der Atomphysik war die Verwendung von Fallen, die nicht-adiabatische Übergänge verhindern, ein Schlüsselschritt auf dem Weg zum ersten Bose-Einstein-Kondensat aus Atomen, da so Fallenverluste durch nicht-adiabatische Übergänge vermieden werden konnten.^[2,3]

Erst kürzlich wurde auch ein elektrostatisches Analogon einer IP-Falle realisiert und demonstriert.^[118] Die Fallengeometrie besteht aus sechs Elektroden. Je nach Wahl der an-

gelegten Spannungen kann mit derselben Fallengeometrie sowohl eine Falle gebildet werden, die ein von null verschiedenes Minimum im Fallenzentrum aufweist, sodass nicht-adiabatische Verluste verhindert werden, als auch eine Falle, die ein Fallenminimum mit Nullfeld hat. Durch direkten Vergleich der Fallenlebenszeiten von $^{14}\text{ND}_3$ -Molekülen in diesen beiden Fallenkonfigurationen konnte gezeigt werden, dass die Moleküldichte in der Falle mit Nullfeld im Zentrum deutlich schneller abnimmt, was nicht-adiabatischen Übergängen zugeordnet werden kann.^[118] Außerdem konnte durch Vergleich der Fallenlebenszeiten für $^{14}\text{NH}_3$, $^{15}\text{NH}_3$, $^{14}\text{ND}_3$ und $^{15}\text{ND}_3$ gezeigt werden, dass Verluste durch nicht-adiabatische Übergänge in elektrostatischen Fallen stark von der genauen Energieniveaustuktur der Moleküle abhängen; eine Tatsache, die vorher so nicht bekannt war.

Eine ähnliche Falle wurde auch für Rydberg-Atome demonstriert.^[85] Auch hier wurde gefunden, dass die Atome deutlich länger in der Falle gespeichert bleiben. Die Fangzeit für die untersuchten Wasserstoff-Rydberg-Atome beträgt in dieser Falle 135 μs und ist damit nur noch durch die Fluoreszenzlebensdauer des gefangenen $n=30, k=25, m=0$ -Stark-Zustands begrenzt.

5. Abbremsen und Fangen von Hochfeldsuchern

Da sowohl der Grundzustand eines jeden Moleküls als auch alle Zustände größerer, schwererer Moleküle hochfeldsuchend sind, besteht ein großes Interesse daran, auch die Bewegung von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen kontrollieren und manipulieren zu können. Dieses ist jedoch ungleich schwieriger als bei Tieffeldsuchern, da das Maximum eines elektrischen Feldes stets an den Elektroden lokalisiert ist. Anders als für Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen muss also verhindert werden, dass die Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen zu stark in Richtung der Elektroden beschleunigt werden und mit diesen kollidieren. Dieses gelingt mit dem Alternierende-Gradienten-Verfahren (AG-Abbremsung), bei dem die Moleküle neben dem eigentlichen Abbremsvorgang noch dynamisch fokussiert werden.^[76] Eine detaillierte Beschreibung der AG-Abbremsung findet sich im Übersichtsartikel Lit. [119]. Im Hinblick auf die in Abschnitt 6 genannten Anwendungen abgebremsster Moleküle für Präzisionsmessungen sind kalte Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen besonders interessant, da sowohl der Effekt der Paritätsverletzung in chiralen Molekülen als auch der des elektrischen Dipolmoments des Elektrons zunehmen und damit leichter detektierbar sind, wenn schwere Atome in dem Molekül enthalten sind.

Zum Fangen von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen müssen ebenfalls zeitabhängige Felder verwendet werden. Dieses wurde bereits erfolgreich mit sogenannten Wechselstrom(AC)-Fallen demonstriert,^[120] in denen zwischen verschiedenen Sattelpunktfigurationen des elektrischen Feldes hin- und hergeschaltet wird und die in Abschnitt 5.2 detaillierter beschrieben sind. In anderen Ansätzen zum Fangen von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen werden optische oder Mikrowellenfelder vorgeschlagen. So wurden bereits Moleküle in hochfeldsuchenden

Zuständen im Fokus eines CO₂-Laserstrahls gefangen.^[107,108] Außerdem wurde eine Mikrowellenfalle, in der polare Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen in einem Maximum eines stehenden Mikrowellenfeldes gefangen werden sollen, vorgeschlagen.^[121]

5.1. AG-Abbremmung

Prinzipiell ist die Methodik zur Abbremmung von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen der von Molekülen in tieffeldsuchenden Zuständen ähnlich. Allerdings werden die Moleküle nun nicht mehr abgebremst, wenn sie in ein inhomogenes elektrisches Feld hineinfliegen, sondern wenn sie aus dem Feld hinausfliegen. Wie bereits erwähnt, wird dieses erschwert durch die Ablenkung der Moleküle zu den Elektroden, an denen das elektrische Feld maximal ist. Um eine Kollision der Moleküle mit den Elektroden zu verhindern, werden die Moleküle transversal dynamisch fokussiert. Abbildung 11 a zeigt den schematischen Aufbau eines AG-Abbremsers. Im Unterschied zum Stark-Abbremsers (Abbildung 6) stehen die Elektrodenpaare nicht senkrecht zur Molekülstrahlachse z , sondern sind parallel dazu orientiert. Befindet sich das Molekülpaket beim Einschalten des Feldes zwischen den Elektroden des ersten Paares in Abbildung 11 a – hierbei werden bis zu ± 15 kV an die Elektroden eines Paares angelegt –, so erfahren die Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen eine fokussierende Kraft in y -Richtung, weil das elektrische Feld mit zunehmendem Abstand von der Molekülstrahlachse z abnimmt, und eine defokussierende Kraft in x -Richtung, weil das elektrische Feld zu den Elektroden hin zunimmt. Das nächste Elektrodenpaar befindet sich in der yz -Ebene, ist also um 90° um die Molekülstrahlachse gegenüber dem vorherigen Paar gedreht. Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen werden nun in x -Richtung fokussiert und in y -Richtung defokussiert. Das abnehmende Feld an den Elektrodenenden (Randeffekte) wird zur Abbremsung verwendet (Abbildung 11 b).

Ein stabiles Abbremsen von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen ist möglich, weil die Größe der Kraft auf ein Molekül in transversaler Richtung mit seinem Abstand von der Molekülstrahlachse zunimmt, solange sich das Molekül nicht zu weit von der Achse entfernt hat. Moleküle, die sich unter dem Einfluss der fokussierenden Kraft in transversaler Richtung zur Molekülstrahlachse hin bewegen, erfahren also eine kleinere Kraft, wenn die Felder umgeschaltet werden und anschließend eine defokussierende Kraft wirkt. Unter Verwendung der richtigen Schaltfrequenz wird in transversaler Richtung also stets eine insgesamt fokussierende Kraft auf die Hochfeldsucher ausgeübt. Mit der Methode der AG-Abbremmung wurden bisher CO in seinem metastabilen $a^3\Pi$ -Zustand,^[76] das OH-Radikal,^[71] das schwere Molekül YbF^[77] sowie das große Molekül Benzonitril C₇H₅N^[78] abgebremst, wobei die ursprüngliche kinetische Energie von Benzonitril bisher um 18 % und von OH bisher um 21 % verringert werden konnte.

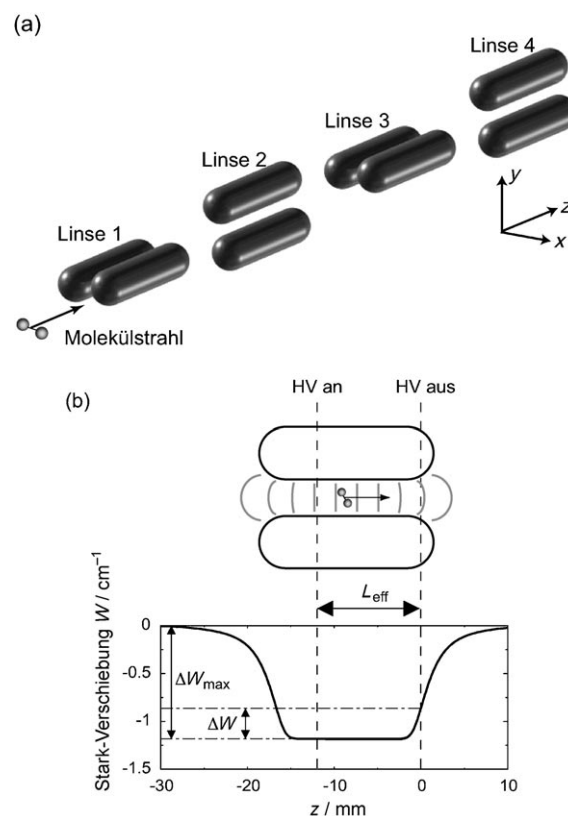


Abbildung 11. Prinzip der AG-Abbremmung. a) Schematische Darstellung der ersten vier Stufen eines AG-Abbremsers. Im Unterschied zum normalen Stark-Abbremsers sind beim AG-Abbremsers für hochfeldsuchende Moleküle die Elektrodenpaare entlang der z -Achse orientiert. Um eine dynamische, transversale Fokussierung zu garantieren, liegen die Paare alternierend in der xz - und in der yz -Ebene. Die Elektroden eines Paares sind jeweils 20 mm lang, haben einen Durchmesser von 6 mm und sind 2 mm voneinander entfernt. Jedes Elektrodenpaar wirkt sowohl fokussierend als auch abbremsend auf die Moleküle. b) Vereinfachte Darstellung des elektrischen Feldes zwischen den beiden Elektroden eines Paares (oben) sowie die resultierende Stark-Energie W entlang der Molekülstrahlachse z für metastabile CO-Moleküle im $a^3\Pi$, $J=1$, $\Omega=1$, $M\Omega=+1$ -Niveau (unten), wenn der Potentialunterschied der beiden Elektroden 20 kV beträgt. Zusätzlich ist angegeben, wie die elektrischen Felder während der AG-Abbremmung an- und ausgeschaltet werden, um Fokussierung in transversaler Richtung sowie Abbremsung in longitudinaler Richtung zu erreichen (Wiedergabe aus Lit. [119]).

5.2. AC-Fallen

Zum Fangen von Molekülen in hochfeldsuchenden Zuständen würde ein Maximum des elektrischen Feldes benötigt. Gemäß des Theorems von Earnshaw ist es allerdings nicht möglich, mit elektrostatischen Feldern ein dreidimensionales Feldmaximum im freien Raum zu erzeugen. Die Ausbildung eines Sattelpunktes des elektrischen Feldes, der in einer Richtung ein Feldminimum und in den beiden anderen ein Feldmaximum aufweist, ist hingegen möglich. Durch schnelles Hin- und Herschalten zwischen zwei oder drei Feldkonfigurationen mit zueinander orthogonalen Sattelpunkten können Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen dynamisch gespeichert werden. Fallen für Hochfeldsu-

cher bedienen sich also eines ähnlichen Prinzips wie ein AG-Abbremsers, allerdings nun bezogen auf die Zeitdomäne und nicht mehr auf die Molekülstrahlachse z . AC-Fallen für neutrale polare Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen sind äquivalent zu Paul-Fallen für geladene Teilchen, die bereits 1955 realisiert wurden.^[122,123]

Es gibt drei Fallegeometrien, die die Ausbildung orthogonaler Sattelpunkte erlauben: lineare Fallen, zylindersymmetrische Fallen und Dreiphasenfallen (Abbildung 12).^[124]

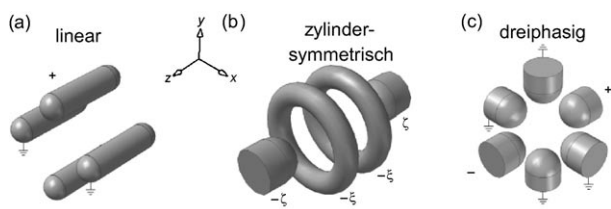


Abbildung 12. Die drei möglichen AC-Fallegeometrien: a) linear, b) zylindersymmetrisch und c) mit drei Phasen (Wiedergabe aus Lit. [124]).

Für Moleküle wurden bisher bereits die zylindersymmetrische^[120,124] und die lineare Falle^[125,126] realisiert und Fangen demonstriert, während für Atome, die immer hochfeldsuchend sind, sowohl die zylindersymmetrische^[127] als auch die Dreiphasenfalle^[128] genutzt wurden. Das AC-Fallenprinzip wird hier am Beispiel der linearen AC-Falle erläutert, die in Abbildung 13 gezeigt ist. Sie ist direkt hinter dem Abbremsers lokalisiert, sodass das abgebremste Molekülpaket optimal in die Falle geladen werden kann, und besteht aus vier Doppel Elektroden, die quadrupolförmig angeordnet sind.^[125] Werden an die beiden Elektroden entlang der y -Achse (Abbildung 13) Spannungen von bis zu ± 10 kV angelegt, während die beiden entlang der x -Achse geerdet bleiben, entsteht

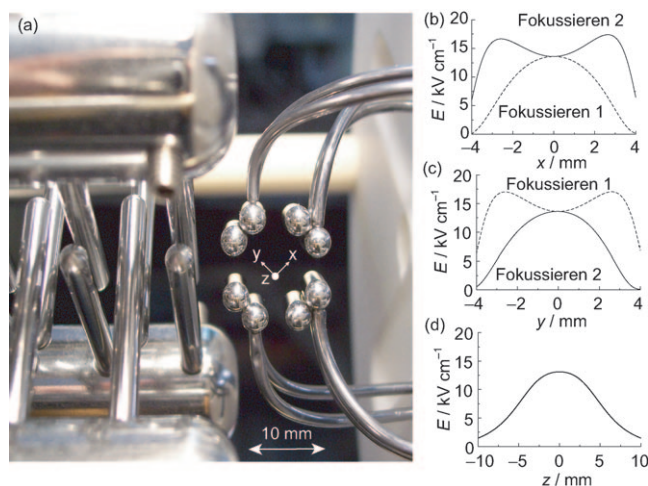


Abbildung 13. a) Lineare AC-Falle bestehend aus vier Doppel Elektroden, die quadrupolförmig angeordnet sind. b–d) Elektrische Feldstärke für die beiden Schaltkonfigurationen des elektrischen Feldes in x - (b), y - (c) und z -Richtung (d). Die lineare AC-Falle befindet sich sehr nah am Ausgang des Abbremsers, der in der linken Hälfte des Fotos zu sehen ist, sodass die Falle sehr effektiv geladen werden kann (Wiedergabe aus Lit. [125]).

ein Sattelpunkt des elektrischen Feldes im Fallenzentrum mit einem Maximum entlang der x - und z -Richtungen und einem Minimum entlang der y -Richtung (Fokussieren 1). Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen werden also entlang x und z fokussiert, während sie entlang y defokussiert werden. Indem die gegenüberliegenden Elektroden entlang der x -Achse auf Potential gelegt werden, während die beiden entlang der y -Achse geerdet bleiben, entsteht ein um 90° gedrehter Sattelpunkt (Fokussieren 2). Hochfeldsucher werden also entlang y und z fokussiert und gleichzeitig entlang x defokussiert. Durch Schalten zwischen diesen beiden Sattelpunktkonfigurationen erfahren Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen abwechselnd fokussierende und defokussierende Kräfte entlang x und y (Abbildung 13 b,c), während die Kraft entlang z durch das Schalten unbeeinflusst und stets fokussierend bleibt (Abbildung 13 d).

Abbildung 14 zeigt die experimentell bestimmte Abhängigkeit der Dichte an gefangenen $^{15}\text{ND}_3$ -Molekülen von der Schaltfrequenz in der zylindersymmetrischen AC-Falle (Abbildung 12 b). Diese Falle eignet sich sowohl für die Spei-

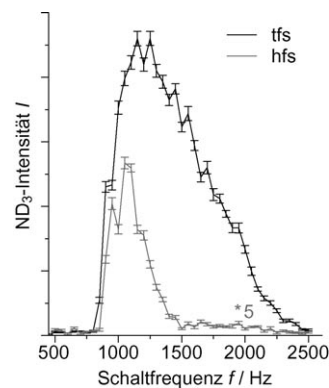


Abbildung 14. Frequenzabhängigkeit der Güte der zylindersymmetrischen AC-Falle für $^{15}\text{ND}_3$ -Moleküle in hochfeld- (hfs) und tieffeldsuchenden (tfs) Zuständen. Die Intensität für Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen wurde mit einem Faktor 5 skaliert, um die geringere Anzahl an geladenen Molekülen zu kompensieren.

cherung von Molekülen in tieffeld- wie auch in hochfeldsuchenden Zuständen.^[120,124] Für beide gilt, dass bei niedrigen Schaltsequenzen noch keine Moleküle gespeichert werden; die Moleküle werden zu lange defokussiert bzw. fokussiert, sodass sie die Falle verlassen. Bei 900 Hz tritt ein deutlicher Anstieg an gefangenen Molekülen auf. Der Bereich, in dem Moleküle gefangen werden, durchläuft ein Maximum und fällt dann zu höheren Frequenzen wieder ab, da die Falle mit zunehmender Schaltfrequenz flacher wird. Im stabilen Fangbereich, der sowohl vom gefangenen Molekül als auch von den angelegten Hochspannungen abhängt, können außerdem Resonanzen der Molekülbewegung mit der Schaltfrequenz des elektrischen Feldes auftreten, die zu einem Einbruch der Dichte gefangener Moleküle führt. Die Stabilität von AC-Fallen kann analog zu der von Ionenfallen und Massenfiltern mit den Stabilitätsparametern a und q und einem Stabilitätsdiagramm beschrieben werden.^[126] Weitere Experimente zur Charakterisierung von AC-Molekülfallen sind ausführlich beschrieben.^[124]

6. Anwendungen kalter Moleküle

Die Erzeugung kalter Molekülpakete und damit die Kontrolle über die Bewegung und Orientierung der Moleküle durch externe Felder bietet eine Vielzahl neuer Möglichkeiten für Präzisionsstudien von Moleküleigenschaften und -wechselwirkungen. Im Verlauf der letzten Jahre wurden mehrere Experimente vorgeschlagen und durchgeführt, die diese Möglichkeiten demonstrieren. Diese Experimente können in vier Gruppen aufgeteilt werden: Spektroskopische Untersuchungen, Konformerentrennung und Orientierung, Molekülstrahl-Stoßexperimente sowie Experimente an gefangenen Molekülen.

6.1. Hochauflösende Spektroskopie und Präzisionsmessungen

Die Auflösung in jedem spektroskopischen Experiment wird letztlich durch die Wechselwirkungszeit der zu untersuchenden Teilchen mit dem Strahlungsfeld begrenzt. In konventionellen Molekülstrahlexperimenten beträgt diese Wechselwirkungszeit üblicherweise einige wenige Hundert Mikrosekunden. Die Fähigkeit, langsame, intensive Molekülstrahlen zu produzieren, vergrößert die erreichbare

Wechselwirkungszeit im spektroskopischen Experiment und damit die Auflösung signifikant.

Somit besteht eine logische Anwendung abgebremster Molekülpakete in der Erhöhung der Auflösung in spektroskopischen Experimenten. Aufbau und Ergebnisse eines spektroskopischen Experiments mit kalten Molekülen sind in Abbildung 15 dargestellt: $^{15}\text{ND}_3$ -Moleküle, die mit einem Stark-Abbremsers auf 100 ms^{-1} bzw. 52 ms^{-1} abgebremst wurden, passieren nach Verlassen des Stark-Abbremsers zunächst einen transversal fokussierenden Hexapol, bevor sie in eine 6.5 cm lange, homogene Mikrowellenzone gelangen.^[8] So konnte erstmals die Hyperfeinstruktur des Inversionsübergangs von $^{15}\text{ND}_3$ gemessen werden. Es ist deutlich ersichtlich, dass mit abnehmender Geschwindigkeit der Moleküle und damit längerer Verweildauer in der Mikrowellenzone die Auflösung zunimmt: Kurve a in Abbildung 15 zeigt das gemessene Hyperfeinspektrum von $^{15}\text{ND}_3$ für eine Molekülgeschwindigkeit von 280 ms^{-1} , d.h. wenn die Moleküle nicht zusätzlich abgebremst wurden. Das Spektrum in Kurve b wurde unter Verwendung von auf 52 ms^{-1} abgebremsten Molekülen aufgenommen, während in Kurve c zusätzlich noch die Mikrowellenleistung reduziert wurde, um Effekte durch Leistungsverbreiterung zu reduzieren. Die Kurven d–f stellen einen vergrößerten Ausschnitt dar. Mit einer Molekülgeschwindigkeit von 280 ms^{-1} (Kurve d) kann die Dop-

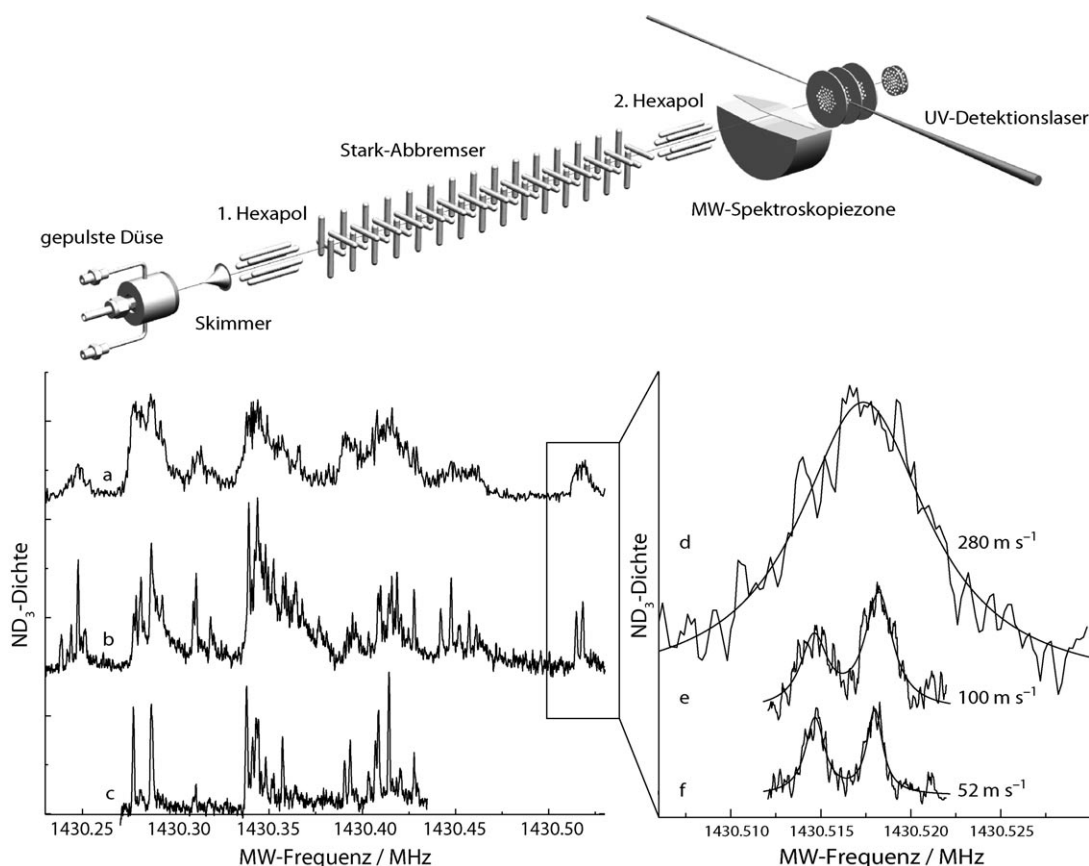


Abbildung 15. Experimenteller Aufbau und Messungen der Hyperfeinstruktur des Inversionsübergangs von $^{15}\text{ND}_3$. Der Stark-Abbremsers ist verkürzt dargestellt. In den Kurven a und b ist das gesamte aufgenommene Spektrum für die beiden Molekülgeschwindigkeiten 280 ms^{-1} bzw. 52 ms^{-1} dargestellt. Kurve c wurde mit 52 ms^{-1} langsamen Molekülen, allerdings mit im Vergleich zu Kurve b reduzierter Mikrowellenleistung aufgenommen. Die Kurven d–f sind ein Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum und verdeutlichen die Zunahme der Auflösung für langsamere Moleküle.^[8]

pelstruktur um 1430.515 MHz noch nicht aufgelöst werden, die mit langsamen Molekelpaketen (100 ms^{-1} (Kurve e) bzw. 52 ms^{-1} (Kurve f)) deutlich messbar ist. Insgesamt konnten alle 22 Hyperfeinniveaus mit einer Genauigkeit besser als 100 Hz bestimmt werden.

In einem ähnlichen Experiment haben Lev et al.^[9] kürzlich abgebremste OH-Radikale im rovibronischen Grundzustand $^2\Pi_{3/2}$ spektroskopisch untersucht. Die Frequenzen der $\Delta F = \pm 1$ -Satellitenlinien des OH konnten mit zehnfach höherer Genauigkeit als bisher bestimmt werden. Diese Ergebnisse sind unter anderem relevant für astrophysikalische Untersuchungen.

Ganz allgemein kann eine Spektroskopiezone recht einfach sowohl mit einem Stark- oder AG-Abbremsers als auch mit anderen Quellen für kalte Moleküle kombiniert und so zu spektroskopischen Experimenten mit bisher nicht erreichten Auflösungen verwendet werden. Die Auflösung kann durch Verwendung längerer Wechselwirkungszonen und/oder noch langsamerer Moleküle, insbesondere in Molekülfontänen, einfach verbessert werden. In einem neuartigen Molekülfontänenexperiment, das zurzeit am Laser-Zentrum der Freien Universität Amsterdam aufgebaut wird,^[129] werden die polaren Moleküle zunächst auf wenige Meter pro Sekunde abgebremst, gekühlt und anschließend in die Höhe geschossen. Die Moleküle fliegen ca. 30 cm in die Höhe, bevor sie bedingt durch die Schwerkraft wieder nach unten fallen. Dabei passieren sie zwei Mal eine Mikrowellenkavität. Die effektive Beobachtungszeit in diesem Ramsey-ähnlichen Messschema beinhaltet die gesamte Flugzeit zwischen den beiden Durchquerungen der Kavität, sodass sehr lange Beobachtungszeiten von ca. 0.5 s erreichbar sind.^[129]

Ein großer Forschungszweig der modernen Physik beschäftigt sich mit der Suche nach Effekten jenseits des so genannten Standardmodells der Teilchenphysik, wie zeitliche Änderungen in den Werten der fundamentalen Naturkonstanten wie der Feinstrukturkonstanten $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$ ^[15,16] oder des Verhältnisses von Protonen- zu Elektronenmasse $\mu = m_p/m_e$ ^[17,18] welche von kosmologischen Modellen vorhergesagt werden. Es gibt astrophysikalische Beobachtungen, die auf Änderungen von Konstanten in einer früheren Epoche des Universums hinzuweisen scheinen. Da die astrophysikalischen Daten kontrovers diskutiert werden, ist es wichtig, hochpräzise Laborexperimente zu dieser Fragestellung durchzuführen. Erst kürzlich konnte durch die Kombination der Ergebnisse aus hochpräzisen spektroskopischen Messungen an H_2 im Labor einerseits und aus sehr genauen Spektrallinien der H_2 -Moleküle in Quasaren andererseits eine Veränderung des Massenverhältnisses $\mu = m_p/m_e$ von $\Delta\mu/\mu = (2.4 \pm 0.6) \times 10^{-5}$ bestimmt werden.^[17] Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass μ in den vergangenen 12×10^9 Jahren abgenommen haben könnte.

Weitere interessante Phänomene jenseits des Standardmodells, die vorhergesagt, aber aufgrund ihrer Kleinheit noch nicht gemessen werden konnten, sind die Paritätsverletzung in chiralen Molekülen^[10–13] und das elektrische Dipolmoment des Elektrons.^[14] Beiden Effekten ist gemein, dass sie für Moleküle, die große, schwere Atome enthalten, größer und damit leichter messbar werden. Die Zustände von Molekülen mit großen, schweren Atomen sind alle hochfeldsuchend.

Möchte man also die lange Beobachtungszeit kalter polarer Moleküle für Präzisionsmessungen nutzen, so muss die AG-Abbremsung (Abschnitt 5.1) angewendet werden. Polare Moleküle bieten sich für derartige Messungen besonders an, da die Anwesenheit eines externen elektrischen Feldes zu einem stark vergrößerten internen Feld und damit zu einer Verstärkung des Effekts führt.^[14] Für die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments des Elektrons wird im Moment unter anderem daran gearbeitet, YbF-Moleküle ausreichend abzubremesen.^[14,77]

6.2. Konformerentrennung und Orientierung

Kürzlich wurde ein den AC-Fallen analoges Prinzip verwendet, um einen Selektor für Hochfeldsucher zu realisieren.^[130] Mit diesem konnte eine Separation der beiden Konformere von 3-Aminophenol (*cis*- und *trans*-3-Aminophenol) aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse-zu-Dipolmoment-Verhältnisse gezeigt werden. Im Prinzip entspricht der Selektor einem Quadrupolmassenfilter für Ionen, der die Spezies aufgrund ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses trennt. Für eine gegebene AC-Schaltfrequenz erfahren die beiden Konformere unterschiedliche Fokussierkräfte, wodurch verschiedene Transmissionen durch den Selektor resultieren.^[130] Diese Experimente zeigen, dass konformerereine Molekelpakete generiert werden können und nun für neuartige Untersuchungen von relativ großen (Bio-)Molekülen in der Gasphase zur Verfügung stehen.

In einem anderen Experiment wurde die Kombination aus einem starken elektrostatischen Feld mit Laserfeldern genutzt, um Proben zustandsselektierter Iodbenzolmoleküle zunächst eindimensional auszurichten und in einem weiteren Experiment zu orientieren.^[131] In dem starken, inhomogenen elektrostatischen Feld eines Deflektors wird der ursprüngliche Überschallstrahl polarer Moleküle, die in mehreren Rotations- und auch einigen Schwingungszuständen vorliegen (siehe auch Abschnitt 2), in Abhängigkeit von ihren zustandsspezifischen Dipolmomenten räumlich aufgespalten. Die Moleküle im tiefsten Rotationszustand haben das größte Dipolmoment und werden daher räumlich am stärksten abgelenkt. Auf diese Weise können sie unabhängig vom Rest des Molekülstrahls selektiv für weitere Experimente benutzt werden. In dem beschriebenen Experiment konnte mit den so erhaltenen zustandsselektierten Proben ein bisher unerreichtes Maß an Ausrichtung ($\langle \cos^2\theta_D \rangle = 0.97$) sowie eine starke Orientierung erreicht werden. Derartige Selektions- und Orientierungsexperimente mit reinen Proben polarer Grundzustandsmoleküle versprechen neuartige experimentelle Möglichkeiten für die Chemie, z. B. für die Strukturaufklärung oder auch für das Studium der Geometrieabhängigkeit chemischer Reaktionen.

6.3. Untersuchungen kalter Stöße und Aussichten für kalte Chemie

Die niedrigste Temperatur im interstellaren Raum beträgt etwa 2.76 K. In dichten interstellaren Wolken spielen Reak-

tionen in kalten Atom-Molekül-Systemen in der Gasphase eine Schlüsselrolle. Wenn kalte Atome und Moleküle gleichzeitig mit ausreichend hohen Dichten in Fallen gespeichert werden können, lassen sich die reaktionsbestimmenden Parameter im Labor studieren. Die bisherige Standardmethode zur Untersuchung von Reaktionen bei tiefen Temperaturen ist die CRESU-Technik,^[132] die auf einer gleichzeitigen, isentropen Expansion der Reaktanten mit Heliumpuffergas durch eine Laval-Düse basiert. Mit ihr kann die Temperaturabhängigkeit von Reaktionen bis 13 K untersucht werden. Die Stärke der CRESU-Technik liegt in der Natur der isentropen Expansion des Gases, die einen Gasfluss erzeugt, der bezüglich der Temperatur, der Dichte und der Geschwindigkeit einheitlich ist. Durch die vergleichsweise hohe Dichte in der Expansion (10^{16} – 10^{18} cm⁻³) wird sichergestellt, dass das thermische Gleichgewicht zu jeder Zeit aufrechterhalten wird,^[133] im Unterschied zu gepulsten Molekülstrahlen, bei denen sich kein thermisches Gleichgewicht einstellt und für die es damit unmöglich ist, eine einzelne Temperatur an einem bestimmten Ort im Strahl zu definieren.

Die geringe kinetische Energie kalter Moleküle resultiert in einer verglichen zur Teilchengröße sehr großen translatorischen De-Broglie-Wellenlänge. Während die De-Broglie-Wellenlänge von Ammoniak bei Raumtemperatur beispielsweise ca. 23 pm und damit etwa 1/3 des klassischen Abstands zwischen den Atomen im Molekül beträgt, ist sie bei einer kinetischen Energie von 25 mK bereits auf ca. 2.5 nm gestiegen. Bei einer kinetischen Energie von 1 mK für Moleküle beträgt sie ungefähr 10 nm und überschreitet damit deutlich den Durchmesser kleinerer Moleküle. Aufgrund der großen De-Broglie-Wellenlänge zeigen in diesem Temperaturregime sogar Stöße zwischen großen Molekülen noch einen signifikanten Quanteneffekt, d. h., sie können nicht mehr als Stöße zwischen zwei harten Kugeln betrachtet werden, sondern vielmehr als Interferenz zweier Wellen, die sowohl konstruktiver als auch destruktiver Natur sein kann. Die großen De-Broglie-Wellenlängen kalter Moleküle können also vollständig die Natur der Dynamik von Reaktionen verändern.

Des Weiteren reicht häufig die geringe kinetische Energie kalter Moleküle nicht aus, um Aktivierungsbarrieren chemischer Reaktionen auf der Potentialenergiefläche zu überwinden. Stattdessen gewinnen Tunnelprozesse durch eben diese Barrieren an Bedeutung und werden zum dominierenden Reaktionspfad. Beispielsweise ist die einfache Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF + H$ durch eine große Aktivierungsbarriere von 7 kJ mol⁻¹ gehindert. Theoretische Studien sagen aber vorher, dass die Reaktion bei sehr niedrigen Temperaturen durch das Auftreten von Tunnelvorgängen beschleunigt wird. Die berechnete Geschwindigkeitskonstante beträgt $k = 1.25 \times 10^{-12}$ cm³ s⁻¹ für $T \approx 0$ K.^[134]

Neuere theoretische^[22,23] und experimentelle^[24,25] Untersuchungen haben gezeigt, dass chemische Reaktionsprozesse bei tiefen Temperaturen im Allgemeinen sehr effizient sind. Für Reaktionen nahe des absoluten Nullpunkts gilt nach Wigner,^[135] dass sich die Querschnitte für elastische Stöße (σ_{el}) und für Reaktionen (σ_r) im Grenzfall verschwindender Stoßgeschwindigkeiten v wie $\sigma_{el} \sim v^{4l}$ und $\sigma_r \sim v^{2l-1}$ verhalten. l ist der Drehimpuls der kollidierenden Moleküle. Beide, σ_{el}

und σ_r , werden bei sehr tiefen Temperaturen durch $l=0$ (s-Wellencharakter) dominiert. Daraus ergibt sich, dass der elastische Stoßquerschnitt σ_{el} von der Kollisionsenergie unabhängig ist, während sich der Reaktionsquerschnitt σ_r invers proportional zur Geschwindigkeit verhält. Für verschwindend kleine Geschwindigkeiten v geht der Reaktionsquerschnitt σ_r also gegen unendlich ($\sigma_r \rightarrow \infty$ für $v \rightarrow 0$). Zusätzlich gewinnen langreichweitige Wechselwirkungen als Reaktionseingangskanäle an Bedeutung. Dadurch lassen sich interessante Effekte für Reaktionen bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts erwarten. Kalte Moleküle eröffnen somit neuartige Möglichkeiten zur Untersuchung der chemischen Reaktionsdynamik in einem neuen, vorher unzugänglichen Regime.

Für elementare chemische Reaktionen ist insbesondere die Kopplung verschiedener Freiheitsgrade (Translation, Rotation sowie inter- und intramolekulare Schwingungen) von großer Bedeutung. Seit den ersten Experimenten zur Dynamik chemischer Reaktionen^[136] haben sich die Anstrengungen vieler Forscher darauf konzentriert, externe Kontrolle über chemische Reaktionen zu erlangen. Dieses Ziel stimulierte die rasanten Entwicklungen auf den Gebieten der kohärenten Kontrolle molekularer Prozesse,^[137] der optimalen Kontrolle von Moleküldynamik^[138–140] und Stereochemie.^[141] Viele exzellente Experimente demonstrierten die Möglichkeiten, unimolekulare Reaktionen durch Laserfelder zu kontrollieren, wie beispielsweise den Molekülzerfall, die Isomerisierung oder den selektiven Bindungsbruch.^[137,140] Die externe Kontrolle bimolekularer Reaktionen wird durch die thermische Bewegung der Moleküle erschwert, da diese zu zufälligen Orientierungen beim Aufeinandertreffen der beiden Reaktionspartner führt und somit den Effekt externer Felder auf den Molekülstoß minimiert. Thermische Bewegung kann durch Kühlen des verwendeten Gases auf niedrige Temperaturen verringert werden. Elektromagnetische Felder können also molekulare Stöße und damit Reaktionsabläufe nur dann signifikant beeinflussen, wenn die Translationsenergie der Moleküle kleiner ist als die Störungsenergien durch die Wechselwirkungen mit den externen Feldern. Mit statischen elektrischen und magnetischen Feldern (bis zu 150 kV cm⁻¹ bzw. 5 T), die heute experimentell realisierbar sind, können die Energieniveaus der Moleküle um einige Kelvin verschoben werden, sodass externe Kontrolle der Moleküldynamik in der Gasphase bei Temperaturen unter 1 K^[142] erreichbar sein sollte. Mit der Entwicklung der Techniken zur Erzeugung kalter polarer Moleküle im mK-Temperaturbereich ist also auch die Möglichkeit, bimolekulare Prozesse durch externe Felder zu kontrollieren, näher gerückt.^[74] Eine experimentelle Demonstration und Anwendung steht allerdings noch aus.

Es ist bemerkenswert, dass chemische Reaktionen bei ultrakalten Bedingungen ($T < 1$ mK) in einer Falle unterschiedlich ablaufen werden, je nachdem, ob die Reaktionsprodukte Fermionen oder Bosonen sind,^[143] da die möglichen Produktzustände sowohl bezüglich der Rotationen und Schwingungen als auch der Translation vollständig gequantelt sind. Wenn die Reaktionsprodukte Fermionen sind, so müssen sie das Pauli-Prinzip erfüllen, wonach zwei Fermionen nicht in allen Quantenzahlen identisch sein können.

Dieses wird als Pauli-Blocking bezeichnet^[144] und führt nur bei ultrakalten Temperaturen zu einem nennenswerten Effekt, da bei höheren Temperaturen die Zahl der möglichen Produktzustände sehr groß ist. Für Bosonen hingegen gibt es keine Beschränkung für die Besetzung einzelner Zustände. Tatsächlich kann gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit eines Prozesses in einen bereits besetzten Zustand sogar verstärkt wird. Dieser Effekt wird als Bose-Verstärkung (Bose enhancement) oder auch Bose-Stimulation (Bose stimulation) bezeichnet.^[144]

Von unimolekularen Prozessen abgesehen, ist ein Stoß zwischen den potenziellen Reaktionspartnern die grundlegende Voraussetzung für chemische Reaktionen. Stöße zwischen Molekülen hängen stark von den relativen Geschwindigkeiten der Stoßpartner ab. Gerade bei niedrigen Stoßgeschwindigkeiten ist die Bildung relativ langlebiger Stoßkomplexe möglich. Diese werden auch als Resonanzen bezeichnet, da die kinetische Energie der Moleküle mit den Abständen der Rotationsenergieniveaus im Stoßkomplex vergleichbar ist. In diesem Fall wird Translationsenergie in Rotationsenergie überführt, was zu einer vorübergehenden Bindung der Moleküle führt. Langlebige Stoßkomplexe treten bei wohldefinierten Stoßgeschwindigkeiten der beiden Reaktionspartner auf und werden als scharfe Maxima (Resonanzen) in der Stoßenergieabhängigkeit der Stoßquerschnitte sichtbar.^[23,26,27] Aus theoretischen Studien wird deutlich, dass Resonanzen einen drastischen Effekt auf chemische Reaktionen bei tiefen Temperaturen haben können. Es ist allerdings schwierig, das Auftreten von Resonanzen bei Stößen zwischen zwei Molekülen experimentell zu beobachten, da in den meisten Experimenten die kinetischen Energien der beteiligten Moleküle über einen weiten Bereich verteilt sind.

Stark-abgebremste Molekülstrahlen eignen sich unter anderem wegen der sehr schmalen Geschwindigkeitsverteilung der abgebremsten Moleküle, ihrer genau einstellbaren kinetischen Energien sowie ihrer Quantenzustandsselektivität hervorragend für Stoßexperimente mit gekreuzten Molekülstrahlen, wie kürzlich am Beispiel eines Stark-abgebremsten OH-Strahls, der an einem konventionellen Xe-Atomstrahl gestreut wurde, demonstriert werden konnte.^[145] In diesem Experiment konnte durch Veränderung der kinetischen Energie der OH-Radikale die Stoßenergie über die energetischen Schwellenwerte für verschiedene Stoßkanäle variiert werden, sodass sich das Schwellenverhalten der inelastischen Stoßquerschnitte genau bestimmen ließ. Noch niedrigere Stoßenergien und eine höhere Energieauflösung können erreicht werden, wenn zwei Stark-abgebremste Molekülstrahlen, die sich unter einem Winkel von 90° kreuzen, verwendet werden. Dafür wird zurzeit ein neues Experiment am Fritz-Haber-Institut aufgebaut. Damit wird es möglich sein, inelastische und reaktive Stöße zweier verschiedener Moleküle als Funktion der Stoßenergie zu studieren, wobei die Auflösung der Stoßenergie besser als 1 cm^{-1} sein wird.

Ein anderes breites Feld der kalten Chemie befasst sich mit Stößen und Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen. Hier sollen exemplarisch zwei aktuelle Experimente vorgestellt werden. Erst kürzlich gelang ein neuartiges Experiment,^[146] das kalte reaktive Stöße zwischen lasergekühlten Ionen, die in einer linearen Paul-Falle gefangen wurden, mit

geschwindigkeitsselektierten, neutralen, polaren Molekülen (siehe Abschnitt 2) am Beispiel der stark exothermen Reaktion von Ca^+ mit CH_3F untersucht (Abbildung 16). Diese Technik repräsentiert einen allgemeinen Ansatz, um reaktive

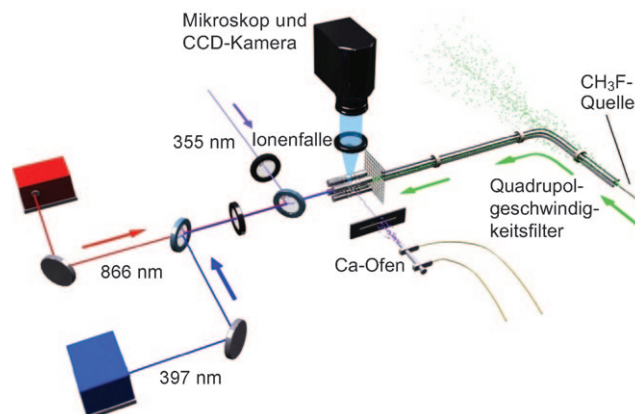


Abbildung 16. Experimenteller Aufbau für ein Stoßexperiment zwischen gefangenen Ca^+ -Ionen und geschwindigkeitsselektierten polaren CH_3F -Molekülen^[146] (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [146]).

Stöße zwischen Ionen und polaren Molekülen über einen breiten Temperaturbereich zu studieren. Es konnten Stoßenergien von $\bar{E}_{\text{Stoß}}/k_{\text{b}} \geq 1 \text{ K}$ und Einzelteilchensensitivität erreicht werden.

In einem anderen Experiment wurde die Temperaturabhängigkeit der einfachen Protontransferreaktion $\text{NH}_2^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^-$ untersucht,^[147] die leicht exotherm ist. Die Reaktion findet in einer 22-poligen Radiofrequenzfalle für Ionen statt, in denen die NH_2^- -Ionen gespeichert werden. Durch Stöße mit Helium-Puffergas, das in das Gehäuse der Falle gegeben wird, thermalisieren die gefangenen Anionen. Die Fallentemperatur kann zwischen 8 und 300 K variiert werden. Durch zusätzliche Zugabe von Wasserstoff zum Helium-Puffergas wird die Reaktion gestartet und kontrolliert. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante zeigt eine inverse Temperaturabhängigkeit bis 20 K, wo sie ein Maximum einnimmt.^[147] Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Geschwindigkeitskonstante wieder ab. Das inverse Temperaturverhalten kann mit einem statistischen Modell qualitativ verstanden werden, in dem ein dynamischer Engpass angenommen wird, der die Bildung eines intermediären Reaktionskomplexes verhindert. Bei tiefen Temperaturen muss allerdings das Quantenverhalten des Systems berücksichtigt werden. Das Auftreten eines Maximalwertes der Reaktionswahrscheinlichkeit kann auf eine Resonanz hinweisen. Es ist interessant, ob ein ähnliches Verhalten auch für andere Reaktionen gefunden wird, sobald man die Untersuchungen auf niedrige Temperaturen ausweitet.

6.4. Anwendungen gefangener Moleküle

6.4.1. Bestimmung der Lebensdauer angeregter Zustände

Gefangene Moleküle können für mehrere Sekunden untersucht werden. Es ist allerdings schwierig, die potenziell

lange Wechselwirkungszeit der gefangenen Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung direkt für die hochauflösende Spektroskopie zu nutzen, da die Moleküle mit dem inhomogenen Fallenfeld wechselwirken und somit komplexe Effekte, wie Linienaufspaltungen und -verschiebungen, auftreten, die eine präzise spektroskopische Auswertung erheblich erschweren. Es hat sich jedoch gezeigt, dass gefangene Moleküle für die genaue Bestimmung der Lebensdauer metastabiler Zustände ideal geeignet sind. Die Lebensdauern schwingungsangeregter Zustände liegen typischerweise im Bereich von Millisekunden bis Sekunden und damit außerhalb der Beobachtungszeiten, die in gewöhnlichen Molekülstrahl-Gasphasenexperimenten zur Verfügung stehen. Nur die Bestimmung kurzer Lebensdauern von wenigen Millisekunden war direkt möglich.^[148] Komplexe experimentelle Abläufe wurden entwickelt, um lange Lebensdauern dennoch, wenn auch indirekt, bestimmen zu können.^[149,150] Diese experimentellen Einschränkungen haben dazu beigetragen, dass Ab-initio-Rechnungen eine zunehmende Bedeutung für diese Fragestellungen erlangt haben. Die Abweichungen zwischen indirekt experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Werten können allerdings bis zu 50 % betragen.^[21] Da mit gefangenen Molekülen Beobachtungszeiten von mehreren Sekunden möglich sind, können die Lebensdauern angeregter Zustände direkt bestimmt werden.

Dieses wurde erstmals an in einer elektrostatischen Quadrupolfalle gespeicherten OH-Radikalen gezeigt. Es gelang, die Lebensdauer des ersten vibrationsangeregten $X^2\Pi, v=1$ -Zustands genau zu bestimmen und damit einen neuen Richtwert für die Einsteinschen A-Koeffizienten im wichtigen Meinel-System zu bestimmen.^[19,151] Zur Bestimmung der Lebensdauer wurden unter sonst identischen experimentellen Bedingungen Stark-abgebremste OH-Radikale zum einen im Schwingungsgrundzustand ($v=0, J=3/2$) und zum anderen im ersten angeregten Schwingungszustand ($v=1, J=3/2$) in einer elektrostatischen Falle gefangen und ihre Dichte als Funktion der Fangzeit gemessen.^[19] Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 dargestellt. Wie man sieht, ist

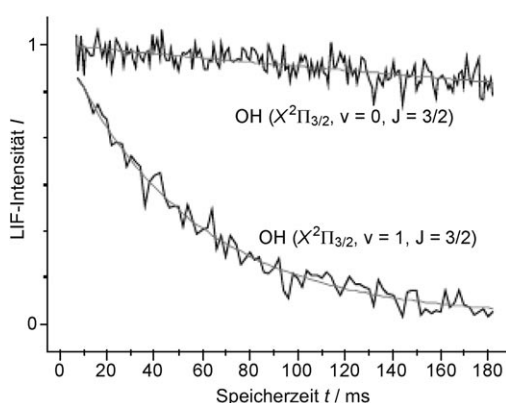


Abbildung 17. Direkte Lebensdauerbestimmung des ersten schwingungsangeregten Zustands $v=1$ des elektronischen Grundzustands des OH-Radikals.^[19] Aus vergleichenden Messungen der Speicherzeit t des $v=1$ - und des $v=0$ -Zustands in einer elektrostatischen Quadrupolfalle kann die Lebensdauer des langlebigen, angeregten Zustands direkt bestimmt werden (Wiedergabe aus Lit. [19]).

die Fallenlebensdauer des $v=1$ -Zustands deutlich kürzer als für den $v=0$ -Zustand. Durch Vergleich der beiden Abklingkurven kann die Lebensdauer des angeregten Schwingungszustandes $v=1$ mit sehr viel höherer Genauigkeit als bisher möglich zu 59.0 ± 2.0 ms direkt bestimmt werden.^[19]

Mittlerweile gelang es auch, die Lebensdauern bestimmter angeregter Zustände von $\text{CO}^{[20]}$ mittels Stark-Abbremsung und anschließender Speicherung in einer elektrostatischen Quadrupolfalle sowie von $\text{NH}^{[21]}$ mittels Puffergas-kühlung (siehe Abschnitt 2) und anschließender Speicherung in einer magnetischen Quadrupolfalle zu bestimmen und vorherrschende, gravierende Unsicherheiten über ihre genaue Größe auszuräumen.

6.4.2. Phänomene bei sehr tiefen Temperaturen

Die Fähigkeit, Moleküle in Fallen zu speichern, verspricht weitere Entwicklungen auf dem Feld der ultrakalten Moleküle. Bei ausreichend tiefen Temperaturen wird die De-Broglie-Wellenlänge vergleichbar oder sogar größer als der Abstand zwischen den einzelnen Teilchen im Paket. In diesem Regime dominieren quantenentartete Effekte die Dynamik der Moleküle, und ein Bose-Einstein-Kondensat kann gebildet werden, wenn die Phasenraumdichte (siehe auch Abschnitt 2) groß genug ist. Es wird theoretisch vorhergesagt, dass die anisotropen, langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen kalten polaren Molekülen zu einer neuen und reichen Physik in diesen kalten dipolaren Gasen führen.^[152–154] Erste Hinweise darauf gab es durch die Bildung eines Bose-Einstein-Kondensats aus Chrom-Atomen mit magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.^[155,156] Zwischen elektrischen Dipolen treten sehr starke Wechselwirkungen auf. Diese starken elektrischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen kalten polaren Molekülen versprechen auch interessante Aussichten für verschiedene Schemata des Quanten-Computings.^[157,158]

Um derartige Phänomene studieren zu können, muss die Temperatur der gefangenen polaren Moleküle noch weiter gesenkt und die Dichte erhöht werden. Es wurden bisher verschiedene Kühlvorgänge vorgeschlagen, mit denen es gelingen soll, Temperaturen unter 1 mK zu erreichen. Die vielversprechendsten Methoden sind Verdampfungskühlung, bei der selektiv die wärmsten aus einem Ensemble gefangener Moleküle entfernt werden (mit anschließender Rethermalisierung der Moleküle), und sympathetisches Kühlen, bei dem die gefangenen Moleküle mit einem ultrakalten Atomgas in Kontakt gebracht werden und mithilfe elastischer Stöße ein neues Gleichgewicht einnehmen. Eine andere diskutierte Kühlmethode zur Herstellung von Molekülpaketen mit Temperaturen unter 1 mK ist die kavitätsunterstützte Laserkühlung.^[159–161]

Fallenverluste durch inelastische Stöße, die die Moleküle aus dem gefangenen tieffeldsuchenden Zustand in einen nicht-gefangenen hochfeldsuchenden Zustand überführen, werden als schwerwiegendes Problem für die ersten beiden Kühlmethoden angesehen. AC-Fallen, wie sie in Abschnitt 5.2 vorgestellt werden, die Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen speichern können, sind hier ein wichtiger Ansatz, um diese Problematik zu umgehen. Allerdings sind

die bisher erreichten Dichten der in AC-Fallen gespeicherten Moleküle noch zu gering. Außerdem wird vermutet, dass die Mikrobewegung, die die gefangenen Moleküle aufgrund der geschalteten Felder in der Falle durchführen, das Erreichen sehr tiefer Temperaturen erschweren könnte.

Ein sehr vielversprechender Ansatz besteht darin, die Moleküle bei hinreichend tiefer Temperatur z.B. in eine optische Falle umzuladen, die ebenfalls für Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen geeignet ist und in der eine Mikrobewegung wie in AC-Fallen keine Rolle spielt. Damit sollte das Erreichen sehr tiefer Temperaturen, also des ultrakalten Regimes für direkt gekühlte Moleküle, im Prinzip möglich sein.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Forschung an kalten Molekülen entwickelt sich rasant. Kalte Moleküle bieten eine ähnlich aufregende Perspektive wie ultrakalte Atome. Doch ihre Herstellung ist schwierig, denn die bei Atomen so erfolgreiche Laserkühlung versagt bei Molekülen. Dennoch gelang in den letzten Jahren die Entwicklung mehrerer Methoden zur Erzeugung kalter Moleküle (siehe Tabelle 1). Für die Chemie von besonderem Interesse sind direkte Kühltechniken, die mit dem zu kühlenden Molekül beginnen, da sie komplexere und häufig chemisch interessantere Moleküle kühlen können, im Unterschied zu denen, die von bereits ultrakalten Atomen ausgehen.

Eine Reihe von Methoden basiert auf gepulsten Molekülstrahlen, die Pakete mit intern kalten Molekülen, die eine sehr schmale relative Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, generieren. Als sehr erfolgreich hat sich der Stark-Abbremsen bewährt. Er arbeitet wie ein inverser Linearbeschleuniger und bremst über den Stark-Effekt elektrisch neutrale, polare Moleküle ab. Diese langsamen Moleküle können dann entweder direkt verwendet werden, beispielsweise in spektroskopischen Experimenten; oder aber sie werden in einen Speicherring injiziert oder in Molekülfallen gespeichert, deren Eigenschaften maßgeschneidert werden können. Neben der Manipulation polarer Moleküle in tieffeldsuchenden Zuständen ist es seit einigen Jahren auch möglich, Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen unter Verwendung des AG-Prinzips abzubremesen. Sie können dann in AC-Fallen gespeichert werden. Sowohl die Zustände größerer und schwererer Moleküle als auch die Grundzustände aller Moleküle sind hochfeldsuchend. Da größere und schwerere Moleküle für Präzisionsmessungen eine wichtige Rolle spielen können und die Grundzustände für die Verdampfungskühlung und das sympathetische Kühlen – Schlüsselschritten auf dem Weg zu einem Bose-Einstein-Kondensat aus polaren Molekülen – notwendig sind, ist es besonders interessant, die vollständige Kontrolle über Moleküle in hochfeldsuchenden Zuständen zu erlangen.

Das große Interesse an kalten Molekülen wird durch die Aussicht auf neue Anwendungen und das Potential für fundamentale Entdeckungen stimuliert. Tabelle 1 zeigt, dass die Mehrzahl der experimentellen Arbeiten sich bisher auf einfache Molekülsysteme beschränkte. Für chemische Anwen-

dungen ist es aber interessant, auch Quellen für komplexere kalte Moleküle zu entwickeln. Die Kombination aus AG-Abbremsung und entsprechenden Molekülfallen ist sehr vielversprechend für die Generierung sehr kalter Proben größerer (Bio)Moleküle. Für sehr große Moleküle mit bis zu 6000 amu eignen sich vorwiegend mechanische Verfahren.

Neben der intensiven Arbeit an der Generierung kälterer und dichter Molekülpakete haben sich mittlerweile verschiedene Anwendungen kalter Moleküle entwickelt: hochauflösende Spektroskopie und Präzisionsmessungen, Lebenszeitmessungen langlebiger angeregter Zustände und Untersuchungen zur (ultra)kalten Chemie und zu Tieftemperaturphänomenen.

Ein wichtiger Schritt zur Erforschung (ultra)kalter Chemie ist das Verständnis von Stößen in diesem Temperaturregime, die sich grundlegend von denen bei Raumtemperatur unterscheiden. Kollisionsexperimente zwischen langsamen OH-Molekülen und Xe-Atomen haben jüngst erste interessante Einblicke in Streuprozesse bei niedrigen Geschwindigkeiten geliefert und sind ein wichtiger Schritt zur ultrakalten Chemie. Für die Chemie im ultrakalten Regime werden interessante und neuartige Effekte vorhergesagt, wie die Dominanz von Tunnelvorgängen, die zu sehr großen Reaktionsquerschnitten nahe des absoluten Nullpunkts führen. Diese Effekte harren allerdings noch einer experimentellen Verifizierung – eine wahre Terra incognita, die es zu erkunden gilt.

Viele der hier vorgestellten Experimente wurden in der Abteilung Molekülphysik des Fritz-Haber-Instituts von einer großen Gruppe an Studenten, Postdocs und Technikern durchgeführt, denen wir hiermit danken wollen. M.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium. Die Autoren danken den anonymen Gutachtern für ihre Kommentare und Ergänzungsvorschläge.

Eingegangen am 11. November 2008

- [1] S. Bose, *Z. Phys.* **1924**, 26, 178–181.
- [2] E. A. Cornell, C. E. Wieman, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, 74, 875–893.
- [3] W. Ketterle, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, 74, 1131–1151.
- [4] W. Ketterle, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 736–753.
- [5] „Passion for precision (Einstein lecture)“: T. W. Hänsch, *Ann. Phys.* **2006**, 15, 627–652.
- [6] H. J. Metcalf, P. van der Straten, *Laser Cooling and Trapping*, Springer, New York, **1999**.
- [7] *Low Temperatures and Cold Molecules* (Hrsg.: I. W. M. Smith), Imperial College Press, London, **2008**.
- [8] J. van Veldhoven, J. Küpper, H. L. Bethlem, B. Sartakov, A. J. A. van Roij, G. Meijer, *Eur. Phys. J. D* **2004**, 31, 337–349.
- [9] E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer, J. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 143004.
- [10] M. Quack, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4812–4825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4618–4630.
- [11] M. Quack, J. Stohner, *Chirality* **2001**, 13, 745–753.
- [12] P. Schwerdtfeger, R. Bast, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1652–1653.
- [13] J. Crassous, C. Chardonnet, T. Saue, P. Schwerdtfeger, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 2218–2224.

- [14] J. J. Hudson, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, E. A. Hinds, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 023003.
- [15] J. K. Webb, M. T. Murphy, V. V. Flambaum, V. A. Dzuba, J. D. Barrow, C. W. Churchill, J. X. Prochaska, A. M. Wolfe, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 091301.
- [16] R. Srianand, H. Chand, P. Petitjean, B. Aracil, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 121302.
- [17] E. Reinhold, R. Buning, U. Hollenstein, A. Ivanchik, P. Petitjean, W. Ubachs, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 151101.
- [18] A. Shelkavnikov, R. J. Butcher, C. Chardonnet, A. Amy-Klein, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 150801.
- [19] S. Y. T. van de Meerakker, N. Vanhaecke, M. P. J. van der Loo, G. C. Groenenboom, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 013003.
- [20] J. J. Gilijamse, S. Hoekstra, S. A. Meek, M. Metsaelae, S. Y. T. van de Meerakker, G. Meijer, G. C. Groenenboom, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221102.
- [21] W. C. Campbell, G. C. Groenenboom, H.-I. Lu, E. Tsikata, J. M. Doyle, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 083003.
- [22] P. F. Weck, N. Balakrishnan, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *25*, 283–311.
- [23] J. M. Hutson, P. Soldan, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *25*, 497–526.
- [24] P. Staunum, S. D. Kraft, J. Lange, R. Wester, M. Weidemüller, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 023201.
- [25] N. Zahzam, T. Vogt, M. Mudrich, D. Comparat, P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 023202.
- [26] N. Balakrishnan, A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 621–627.
- [27] E. Bodo, F. A. Gianturco, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *25*, 313–351.
- [28] J. Weiner, V. S. Bagnato, S. Zilio, P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1–85.
- [29] F. Masnou-Seeuws, P. Pillet, *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **2001**, *47*, 53–127.
- [30] W. C. Stwalley, H. Wang, *J. Mol. Spectrosc.* **1999**, *195*, 194–228.
- [31] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 483–535.
- [32] T. Köhler, K. Góral, P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 1311–1361.
- [33] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, E. Tiesinga, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, im Druck.
- [34] H. R. Thorsheim, J. Weiner, P. S. Julienne, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2420–2423.
- [35] P. D. Lett, K. Helmerson, W. D. Phillips, L. P. Ratliff, S. L. Rolston, M. E. Wagshul, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2200–2203.
- [36] J. D. Miller, R. A. Cline, D. J. Heinzen, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2204–2207.
- [37] J. Hecker Denschlag, H.-C. Nägerl, R. Grimm, *Phys. J.* **2004**, *3*, 33–39.
- [38] D. Kleppner, *Phys. Today* **2004**, *57*, 12–13.
- [39] P. Courteille, R. S. Freeland, D. J. Heinzen, F. A. van Abeelen, B. J. Verhaar, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 69–72.
- [40] T. Kraemer, M. Mark, P. Waldburger, J. G. Danzl, C. Chin, B. Engeser, A. D. Lange, K. Pilch, A. Jaakkola, H. C. Nägerl, R. Grimm, *Nature* **2006**, *440*, 315–318.
- [41] M. Greiner, C. A. Regal, D. S. Jin, *Nature* **2003**, *426*, 537–540.
- [42] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. Hecker Denschlag, R. Grimm, *Science* **2003**, *302*, 2101–2103.
- [43] M. W. Zwierlein, C. A. Stan, C. H. Schunck, S. M. F. Raupach, S. Gupta, Z. Hadzibabic, W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 250401.
- [44] I. Bloch, J. Dalibard, W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **2008**, *80*, 885–964.
- [45] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 203001.
- [46] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörtlbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, M. Weidemüller, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 133004.
- [47] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, P. Pillet, *Science* **2008**, *321*, 232–234.
- [48] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Péer, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, J. Ye, *Science* **2008**, *322*, 231–235.
- [49] F. Lang, K. Winkler, C. Strauss, R. Grimm, J. Hecker Denschlag, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 133005.
- [50] N. V. Vitanov, T. Halfmann, B. W. Shore, K. Bergmann, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 763–809.
- [51] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, H.-C. Nägerl, *Science* **2008**, *321*, 1062–1066.
- [52] J. Küpper, J. M. Merritt, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *26*, 249–287.
- [53] M. Y. Choi, G. E. Douberly, T. M. Falconer, W. K. Lewis, C. M. Lindsay, J. M. Merritt, P. L. Stiles, R. E. Miller, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *25*, 15–75.
- [54] F. Stienkemeier, K. K. Lehmann, *J. Phys. B* **2006**, *39*, R127–R166.
- [55] J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2674–2702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2622–2648.
- [56] „The study of cold collisions using ion guides and traps“: D. Gerlich in *Low Temperatures and Cold Molecules* (Hrsg.: I. W. M. Smith), Imperial College Press, London, **2008**, S. 121–174.
- [57] „The production and study of ultra-cold molecular ions“: D. Gerlich in *Low Temperatures and Cold Molecules* (Hrsg.: I. W. M. Smith), Imperial College Press, London, **2008**, S. 295–344.
- [58] J. D. Weinstein, R. deCarvalho, T. Guillet, B. Friedrich, J. M. Doyle, *Nature* **1998**, *395*, 148–150.
- [59] S. E. Maxwell, N. Brahms, R. deCarvalho, D. R. Glenn, J. S. Helton, S. V. Nguyen, D. Patterson, J. Petricka, D. DeMille, J. M. Doyle, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 173201.
- [60] M. Stoll, J. M. Bakker, T. C. Steimle, G. Meijer, A. Peters, *Phys. Rev. A* **2008**, *78*, 032707.
- [61] D. Patterson, J. M. Doyle, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154307.
- [62] S. A. Rangwala, T. Junglen, T. Rieger, P. W. H. Pinkse, G. Rempe, *Phys. Rev. A* **2003**, *67*, 043406.
- [63] T. Junglen, T. Rieger, S. A. Rangwala, P. W. H. Pinkse, G. Rempe, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 223001.
- [64] D. Levy, *Science* **1981**, *214*, 263–269.
- [65] H. L. Bethlem, G. Berden, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1558–1561.
- [66] H. L. Bethlem, G. Meijer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 73–128.
- [67] S. Y. T. van de Meerakker, N. Vanhaecke, G. Meijer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *57*, 159–190.
- [68] H. L. Bethlem, G. Berden, F. M. H. Crompvoets, R. T. Jongma, A. J. A. van Roij, G. Meijer, *Nature* **2000**, *406*, 491–494.
- [69] J. R. Bochinski, E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, G. Meijer, J. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 243001.
- [70] S. Y. T. van de Meerakker, P. H. M. Smeets, N. Vanhaecke, R. T. Jongma, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 023004.
- [71] K. Wohlfart, F. Filsinger, F. Grätz, J. Küpper, G. Meijer, *Phys. Rev. A* **2008**, *78*, 033421.
- [72] S. Hoekstra, J. J. Gilijamse, B. Sartakov, N. Vanhaecke, L. Scharfenberg, S. Y. T. van de Meerakker, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 133001.
- [73] S. Hoekstra, M. Metsälä, P. C. Zieger, L. Scharfenberg, J. J. Gilijamse, G. Meijer, S. Y. T. van de Meerakker, *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 063408.

- [74] E. R. Hudson, C. Ticknor, B. C. Sawyer, C. A. Taatjes, H. J. Lewandowski, J. R. Bochinski, J. L. Bohn, J. Ye, *Phys. Rev. A* **2006**, *73*, 063404.
- [75] S. Jung, E. Tiemann, C. Lisdat, *Phys. Rev. A* **2006**, *74*, 040701.
- [76] H. L. Bethlem, A. J. A. van Roij, R. T. Jongma, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 133003.
- [77] M. R. Tarbutt, H. L. Bethlem, J. J. Hudson, V. L. Ryabov, V. A. Ryzhov, B. E. Sauer, G. Meijer, E. A. Hinds, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 173002.
- [78] K. Wohlfart, F. Grätz, F. Filsinger, H. Haak, G. Meijer, J. Küpper, *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 031404.
- [79] H. L. Bethlem, G. Berden, A. J. A. van Roij, F. M. H. Crompvoets, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5744–5747.
- [80] P. L. Chapovsky, L. J. F. Hermans, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 315–345.
- [81] E. Vliegen, H. J. Wörner, T. P. Softley, F. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 033005.
- [82] E. Vliegen, F. Merkt, *J. Phys. B* **2005**, *38*, 1623–1636.
- [83] Y. Yamakita, S. R. Procter, A. L. Goodgame, T. P. Softley, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 1419–1431.
- [84] E. Vliegen, S. D. Hogan, H. Schmutz, F. Merkt, *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 023405.
- [85] S. D. Hogan, F. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 043001.
- [86] N. Vanhaecke, U. Meier, M. Andrist, B. H. Meier, F. Merkt, *Phys. Rev. A* **2007**, *75*, 031402.
- [87] S. D. Hogan, D. Sprecher, M. Andrist, N. Vanhaecke, F. Merkt, *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 023412.
- [88] S. D. Hogan, A. W. Wiederkehr, M. Andrist, H. Schmutz, F. Merkt, *J. Phys. B* **2008**, *41*, 081005.
- [89] S. D. Hogan, A. W. Wiederkehr, H. Schmutz, F. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 143001.
- [90] E. Narevicius, A. Libson, C. G. Parthey, I. Chavez, J. Narevicius, U. Even, M. G. Raizen, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 093003.
- [91] E. Narevicius, A. Libson, C. G. Parthey, I. Chavez, J. Narevicius, U. Even, M. G. Raizen, *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 051401.
- [92] B. Friedrich, D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 4623–4626.
- [93] H. Stapelfeldt, T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 543–557.
- [94] B. S. Zhao, H. S. Chung, K. Cho, S. H. Lee, S. Hwang, J. Yu, Y. H. Ahn, J. Y. Sohn, D. S. Kim, W. K. Kang, D. S. Chung, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2705–2708.
- [95] H. Stapelfeldt, H. Sakai, E. Constant, P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2787–2790.
- [96] R. Fulton, A. I. Bishop, P. F. Barker, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 243004.
- [97] P. F. Barker, M. N. Shneider, *Phys. Rev. A* **2002**, *66*, 065402.
- [98] R. Fulton, A. I. Bishop, M. N. Shneider, P. F. Barker, *Nat. Phys.* **2006**, *2*, 465–468.
- [99] S. A. Meek, H. L. Bethlem, H. Conrad, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 153003.
- [100] M. S. Elioff, J. J. Valentini, D. W. Chandler, *Science* **2003**, *302*, 1940–1943.
- [101] N.-N. Liu, H. Loesch, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 103002.
- [102] P. B. Moon, C. T. Rettner, J. P. Simons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, *74*, 630–643.
- [103] M. Gupta, D. Herschbach, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10670–10673.
- [104] M. Gupta, D. Herschbach, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1626–1637.
- [105] E. Narevicius, A. Libson, M. F. Riedel, C. G. Parthey, I. Chavez, U. Even, M. G. Raizen, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 103201.
- [106] S. Deachapunya, P. J. Fagan, A. G. Major, E. Reiger, H. Ritsch, A. Stefanov, H. Ulbricht, M. Arndt, *Eur. Phys. J. D* **2008**, *46*, 307–313.
- [107] T. Takekoshi, B. M. Patterson, R. J. Knize, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5105–5108.
- [108] E. R. Hudson, N. B. Gilfoy, S. Kotochigova, J. M. Sage, D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 203201.
- [109] W. H. Wing, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 631–634.
- [110] J. van Veldhoven, H. L. Bethlem, M. Schnell, G. Meijer, *Phys. Rev. A* **2006**, *73*, 063408.
- [111] F. M. H. Crompvoets, H. L. Bethlem, R. T. Jongma, G. Meijer, *Nature* **2001**, *411*, 174–176.
- [112] F. M. H. Crompvoets, H. L. Bethlem, J. Küpper, A. J. A. van Roij, G. Meijer, *Phys. Rev. A* **2004**, *69*, 063406.
- [113] C. E. Heiner, D. Carty, G. Meijer, H. L. Bethlem, *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 115–118.
- [114] M. R. Andrews, C. G. Townsend, H.-J. Miesner, D. S. Durfee, D. M. Kurn, W. Ketterle, *Science* **1997**, *275*, 637–641.
- [115] C. Buggle, J. Léonard, W. von Klitzing, J. T. M. Walraven, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 173202.
- [116] Y. V. Gott, M. S. Ioffe, V. G. Telkovsky, *Nucl. Fusion* **1962**, *3*, 1045–1047.
- [117] D. E. Pritchard, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1336–1339.
- [118] M. Kirste, B. Sartakov, M. Schnell, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *79*, 051401(R).
- [119] H. L. Bethlem, M. R. Tarbutt, J. Küpper, D. Carty, K. Wohlfart, E. A. Hinds, G. Meijer, *J. Phys. B* **2006**, *39*, R263–R291.
- [120] J. van Veldhoven, H. L. Bethlem, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 083001.
- [121] D. DeMille, D. R. Glenn, J. Petricka, *Eur. Phys. J. D* **2004**, *31*, 375–384.
- [122] W. Paul, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 780–789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 739–748.
- [123] W. Paul, *Rev. Mod. Phys.* **1990**, *62*, 531–540.
- [124] H. L. Bethlem, J. van Veldhoven, M. Schnell, G. Meijer, *Phys. Rev. A* **2006**, *74*, 063403.
- [125] M. Schnell, P. Lützow, J. van Veldhoven, H. L. Bethlem, J. Küpper, B. Friedrich, M. Schleier-Smith, H. Haak, G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7411–7419.
- [126] P. Lützow, M. Schnell, G. Meijer, *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 063402.
- [127] S. Schlunk, A. Marian, P. Geng, A. P. Mosk, G. Meijer, W. Schöllkopf, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 223002.
- [128] T. Rieger, P. Windpassinger, S. A. Rangwala, G. Rempe, P. W. H. Pinkse, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 063001.
- [129] H. L. Bethlem, M. Kajita, B. Sartakov, G. Meijer, W. Ubachs, *Eur. Phys. J. Special Topics* **2008**, *163*, 55–69.
- [130] F. Filsinger, U. Erlekam, G. von Helden, J. Küpper, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 133003.
- [131] L. Holmegaard, J. H. Nielsen, I. Nevo, H. Stapelfeldt, F. Filsinger, J. Küpper, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 023001.
- [132] I. W. M. Smith, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2908–2928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2842–2861.
- [133] I. R. Sims, J.-L. Queffelec, A. DeFrance, C. Rebrion-Rowe, D. Travers, P. Bocherel, B. R. Rowe, I. W. M. Smith, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4229–4241.
- [134] N. Balakrishnan, A. Dalgarno, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 652–656. Siehe auch Erratum, Lit. [162].
- [135] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 1002–1009.
- [136] E. H. Taylor, Sheldon Datz, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1711–1718.
- [137] M. Shapiro, P. Brumer, *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*, Wiley, New York, **2003**.
- [138] D. J. Tannor, R. Kosloff, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5805–5820.
- [139] R. J. Levis, G. M. Menkir, H. Rabitz, *Science* **2001**, *292*, 709–713.
- [140] S. A. Rice, M. Zhao, *Optical Control of Molecular Dynamics*, Wiley, New York, **2000**.
- [141] J. Aldegunde, J. M. Alvarino, M. P. de Miranda, V. Sáez Rábanos, F. J. Aoiz, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133104.
- [142] R. V. Krems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4079–4092.

- [143] „Cold collisions: chemistry at ultra-low temperatures“: G. C. Groenenboom, L. M. C. Janssen in *Tutorials in Molecular Reaction Dynamics* (Hrsg.: M. Brouard, C. Vallance), RSC, Cambridge, **2009**.
- [144] A. Görlitz, A. P. Chikkatur, W. Ketterle, *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 041601.
- [145] J. J. Gilijamse, S. Hoekstra, S. Y. T. van de Meerakker, G. C. Groenenboom, G. Meijer, *Science* **2006**, *313*, 1617–1620.
- [146] S. Willitsch, M. T. Bell, A. D. Gingell, S. R. Procter, T. P. Softley, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 043203.
- [147] R. Otto, J. Mikosch, S. Trippel, M. Weidemüller, R. Wester, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 063201.
- [148] R. T. Jongma, G. Berden, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 7034–7040.
- [149] M. Drabbels, A. M. Wodtke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3024–3028.
- [150] R. T. Jongma, G. Berden, T. Rasing, H. Zacharias, G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 147–152.
- [151] M. P. J. van der Loo, G. C. Groenenboom, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 114314.
- [152] L. Santos, G. V. Shlyapnikov, P. Zoller, M. Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1791–1794.
- [153] M. Baranov, L. Dobrek, K. Góral, L. Santos, M. Lewenstein, *Phys. Scr.* **2002**, *102*, 74–81.
- [154] R. V. Krems, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 99–118.
- [155] T. Koch, T. Lahaye, J. Metz, B. Fröhlich, A. Griesmaier, T. Pfau, *Nature Phys. Sci.* **2008**, *4*, 218–222.
- [156] T. Lahaye, T. Koch, B. Fröhlich, M. Fattori, J. Metz, A. Griesmaier, S. Giovanazzi, T. Pfau, *Nature* **2007**, *448*, 672–675.
- [157] D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 067901.
- [158] A. André, D. DeMille, J. M. Doyle, M. D. Lukin, S. E. Maxwell, P. Rabl, R. J. Schoelkopf, P. Zoller, *Nat. Phys.* **2006**, *2*, 636–642.
- [159] V. Vuletić, S. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3787.
- [160] P. Domokos, H. Ritsch, *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, *20*, 1098–1130.
- [161] G. Morigi, P. W. H. Pinkse, M. Kowalewski, R. de Vivie-Riedle, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 073001.
- [162] Erratum zu Lit. [134]: N. Balakrishnan, A. Dalgarno, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *351*, 159–160.
- [163] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, G. Meijer, *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 595–602.
- [164] B. van de Meerakker, G. Meijer, *Phys. Unserer Zeit* **2007**, *38*, 128–133.