

SPEKTROSKOPIE

Molekülschwingung mit höchster Präzision

Das Wasserstoffmolekülion (H_2^+) und seine Isotopologe sind die einfachsten Moleküle. Sie bestehen lediglich aus zwei Kernen – Proton, Deuteron oder Triton – gebunden über ein einziges Elektron. Unserer Arbeitsgruppe ist es nun gelungen, Übergangsfrequenzen zwischen Schwingungszuständen dieser Moleküle hochgenau zu vermessen und damit die Quantenmechanik zu testen. Vereint mit einer hochpräzisen Theorie lässt sich ein spektroskopischer Wert für das Proton-Elektron-Massenverhältnis ableiten: 1836,152 673 463(37) zu 1.

Das Wasserstoffatom ist das fundamentalste natürliche Quantensystem und experimentell wie theoretisch umfangreich erforscht. Die resultierenden Ergebnisse sind grundlegend für die experimentelle Bestätigung der Quantenelektrodynamik (QED), die eine der Säulen des Standardmodells (SM) darstellt. Außerdem wurden aus der Spektroskopie von H, D und den myonischen Varianten drei wichtige Fundamentalkonstanten bestimmt: die Rydberg-Konstante und die Ladungsradien des Protons und des Deuterons.

Im H-Atom liegt nur die Elektron-Kern-Wechselwirkung vor. Erst bei gebundenen Systemen aus mindestens drei Teilchen treten weitere fundamentale elektrische Wechselwirkungen wie die Elektron-Elektron-(EE-WW) und die Kern-Kern-Wechsel-

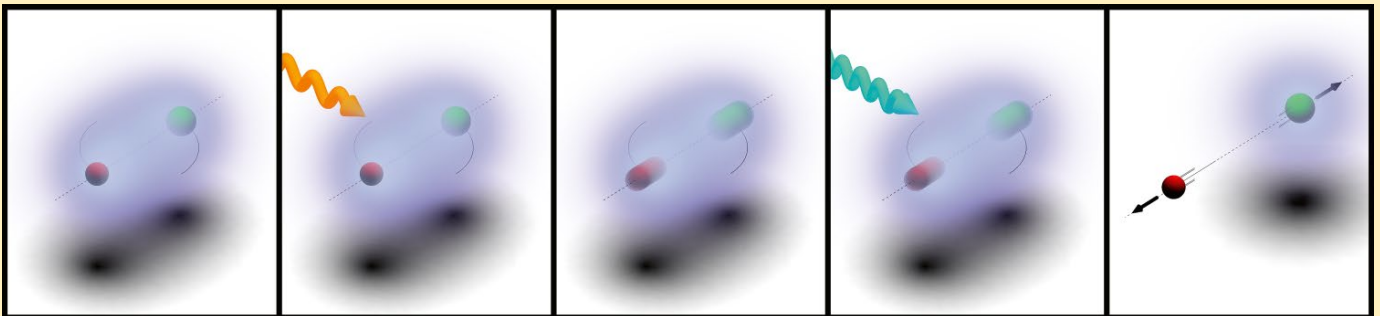
wirkung (KK-WW) auf. Die EE-WW tritt in der Familie der Helium-ähnlichen Atome (Helium, Li^+ , Be^{2+} , usw.) auf, während die KK-WW in der Familie der Wasserstoff-Molekülionen (WMI) aufkommt. Messungen und Theorie der Übergänge dieser Familien eröffnen die Möglichkeit, weitere Fundamentalkonstanten zu bestimmen: die Feinstrukturkonstante α sowie die Verhältnisse der Proton-, Deuteron- und Triton-Masse zur Elektronenmasse.

Nun besitzen WMI, wie jedes Molekül und im Gegensatz zu Atomen, die Freiheitsgrade der Rotation und der Vibration der Kerne. In beiden Bewegungsformen spielt die Masse der Kerne eine Rolle, und so sind die Energien der quantisierten Zustände der WMI vom Verhältnis aus reduzierter Kernmasse und Elek-

tronenmasse μ/m_e abhängig. Dieses Verhältnis ist also ein Input-Parameter für die theoretische Berechnung. Umgekehrt heißt das auch, dass es sich aus der Anpassung der vorhergesagten Übergangsfrequenz an den spektroskopisch gemessenen Wert ermitteln lässt. Interessant ist dies, da μ/m_e bisher nur durch Kombination aus direkten Kernmassenmessungen und einer indirekten Bestimmung der Elektronenmasse in Penning-Fallen hochgenau bestimmbar war, mit einer relativen Ungenauigkeit von 10^{-11} . Man kann also die Ergebnisse zweier sehr unterschiedlicher Messverfahren miteinander vergleichen und damit validieren.

Die theoretische Behandlung der WMI ist jedoch im Vergleich zum H-Atom wesentlich aufwendiger: So sind die Eigenfunktionen des Elektrons im Feld zweier stationärer Kerne Produkte zweier unendlicher Reihen und damit ungleich komplizierter als die Eigenfunktionen des Elektrons im Feld eines einzigen Atomkerns. Die Dirac-Gleichung für das WMI lässt sich nur numerisch lösen. Dank einer veritablen, zwanzigjährigen Tour de Force ist es 2021 gelungen, Energieunterschiede zwischen Rotations-Vibrationszuständen mit sehr hoher Genauigkeit ($8 \cdot 10^{-12}$ relativ) zu berechnen [1]. Ähnlich wie beim H-Atom wurden dabei auch die QED-Effekte so weit wie möglich

ABB. 1 | ABLAUF DER SPEKTROSKOPIE



1) Ein WMI befindet sich zunächst im Grundzustand. 2) Der Spektroskopie-Laserpuls wird auf die Moleküle eingestrahlt. 3) Unter Absorption eines Photons wird die Kernschwingung angeregt. Das Elektron verbleibt dabei im Ausgangszustand. 4) Ein zweiter Laserpuls, der Dissoziationspuls, wird eingestrahlt. Unter Absorption eines Photons wird das Molekül dissoziiert. 5) Dabei entstehen ein Wasserstoff-Isotop und ein freier Kern.

berücksichtigt. Die relative theoretische Unsicherheit der Übergangsfrequenzen der Zustände ist derzeit nur um einen Faktor 8 höher als beim H-Atom!

Um die Rotations- oder Vibrationsübergangsfrequenz von WMI mit einer der theoretischen Vorhersage ebenbürtigen Genauigkeit zu messen, muss man alle Register ziehen. Das betrifft zum einen eine geeignete Teilchenpräparation. Die Teilchen müssen gasförmig vorgehalten und dabei in einem kleinen Raumbereich gespeichert werden, statt sie etwa in einem Strahl fliegen zu lassen. Weiterhin muss ihre Geschwindigkeit so weit gesenkt werden, dass die Doppler-Verbreiterung der Spektrallinie möglichst gering ist. Schließlich müssen sie im Ultra-Hochvakuum gespeichert werden, um störende Stöße mit anderen Teilchen zu vermeiden.

Dies erreicht man durch Speicherung in einer Radiofrequenz-Falle, in der gleichzeitig lasergekühlte Atome (Be⁺) gespeichert sind. Durch die Ion-Ion-Coulomb-Wechselwirkung werden indirekt auch die WMI auf eine Temperatur von wenigen Millikelvin gekühlt. Diese von uns erstmals für die Molekülion-Spektroskopie eingeführte Technik hat sich als enorm leistungsfähig herausgestellt.

Auf die so präparierten WMI lässt sich unsere in Abbildung 1 dargestellte Spektroskopie-Methode anwenden. WMI werden durch die schrittweise Absorption von zwei Photonen erst intern angeregt und dann dissoziiert. Diese Abnahme der Anzahl noch gespeicherter WMI kann gemessen werden und stellt das Spektroskopiesignal dar. Uns interessiert dabei speziell der erste Anregungsschritt, der resonant mit den Energieniveaus der WMI erfolgen muss. Hierfür wird ein Spektroskopie-Laser geeigneter Wellenlänge eingesetzt, dessen Frequenzinstabilität möglichst gering ist. Weiterhin muss seine optische Frequenz auf zwölf Stellen genau bekannt sein.

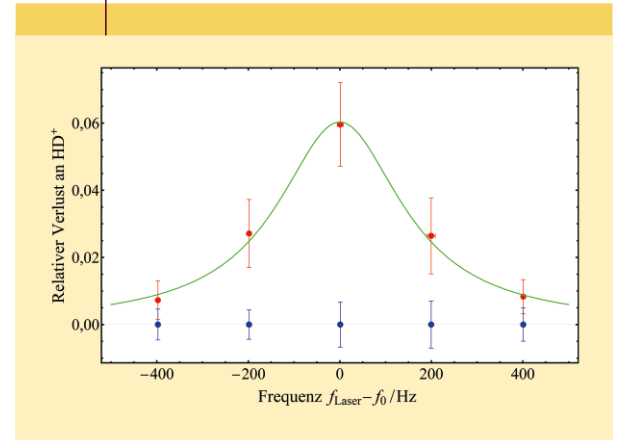
Wir haben dies mittels eines Frequenzkamms, eines Referenzresonators und Regelkreisen implementiert. Ein Wasserstoff-Maser, der seinerseits über das Signal von Navigationssatelliten vermessen wird, dient uns als Referenzoszillator.

Mit dieser Methode haben wir am heteronuklearen HD⁺ zwei Präzisionsmessungen durchgeführt: eine am fundamentalen Vibrationsübergang $v = 0 \rightarrow v' = 1$ [2] (v ist die Vibrationsquantenzahl) und eine am Oberton $v = 0 \rightarrow v' = 5$ [3]. Abbildung 2 zeigt eine Komponente des Obertons f_5 . Nach einer Untersuchung der systematischen Linienverschiebungseffekte konnten die Übergangsfrequenzen f_1, f_5 mit einer Unsicherheit von < 1 kHz bestimmt werden (rund $3 \cdot 10^{-12}$ relativ). Durch Verknüpfung mit der WMI-Theorie ergibt sich ein Wert für μ/m_e , der etwas genauer und konsistent mit dem Penning-Fallen-Wert ist. Der eingangs erwähnte Wert für m_p/m_e lässt sich nun ermitteln, indem man den aus Penning-Fallen gewonnenen Wert von m_d/m_p einsetzt.

Das Verhältnis der beiden gemessenen Frequenzen f_5/f_1 zu betrachten, ist ebenfalls interessant, da dessen theoretische Abhängigkeit von den Fundamentalkonstanten stark reduziert ist. Theorie und Experiment stimmen innerhalb einer Messungengenauigkeit von $5 \cdot 10^{-12}$ überein. Unseres Wissens stellt dies, nach dem H-Atom und dem g -2-Faktor des Elektrons, die drittgenaueste Übereinstimmung zwischen einem experimentellen und einem theoretischen Wert in der Physik dar.

Die Vibrationsfrequenzen hängen, wie erwähnt, von der KK-WW ab. In jüngerer Zeit gibt es ein verstärktes Interesse an möglichen weiteren Wechselwirkungen, die auf Effekten jenseits des Standardmodells basieren. Die Übereinstimmung der gemessenen Frequenz f_5 mit der Vorhersage aus der Theorie ohne derartige Effekte lässt uns eine Obergrenze für eine solche Wechselwirkung zwischen Proton und Deuteron ableiten.

ABB. 2 | MESSUNG DES SCHWINGUNGSÜBERGANGS f_5



Ein Ausschnitt der Ergebnisse zu unseren Untersuchungen des Obertons. Gezeigt ist eine einzeln aufgelöste Zeeman-Komponente einer Hyperfeinlinie eines Schwingungsübergangs. In Rot dargestellt sind die gemittelten Verluste an HD⁺ unter Einstrahlung des Spektroskopielasers, in Blau die Verluste ohne diesen Laser (Hintergrundverlust). Die grüne Kurve dient der Orientierung. Die Frequenz ist als Differenz zwischen eingestellter Laserfrequenz und einer Offsetfrequenz f_0 angegeben. Diese beträgt hier rund 260 THz. Die relative Linienauflösung ist etwa 10^{-12} (aus [3]).

Die nächste Herausforderung ist eine Präzisionsmessung eines Vibrationsübergangs in H₂⁺. Damit lässt sich dann m_p/m_e direkt ermitteln, und somit mittels μ/m_e aus HD⁺ auch m_d/m_e . Eine Messung mit moderater Präzision ist uns bereits gelungen [4], und die Aussicht auf eine erfolgreiche Präzisionsmessung in naher Zukunft ist gut. Langfristig versprechen wir uns eine erhebliche Steigerung der Präzision der Massenverhältnisse, der Rydberg-Konstante und der Kernradien.

Literatur

- [1] V. I. Korobov, J.-P. Karr, Phys. Rev. A **2021**, *104*, 032806.
- [2] I. V. Kortunov, et al., Nat. Phys. **2021**, *17*, 569.
- [3] S. Alighanbari et al., Nat. Phys. **2023**, *19*, 1263.
- [4] M. Schenkel et al., Nat. Phys.; erscheint unter <https://doi.org/10.1038/s41567-023-02320-z>.

Stephan Schiller, Magnus Schenkel, Soroosh Alighanbari, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf