

---

Helium-Nanotröpfchen:  
Pump-Probe-Ionisation von Alkalidotierungen  
und Spinechostreuung an undotierten Tropfen

---

Dissertation  
Fakultät für Physik  
Universität Bielefeld

vorgelegt von  
Georg Droppelmann

September 2005



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Grundlagen von Heliumtröpfchen</b>	<b>5</b>
1.1 Eigenschaften der Quantenflüssigkeiten $^4\text{He}$ und $^3\text{He}$ . . . . .	5
1.2 Bildung von Helium-Nanotröpfchen . . . . .	10
1.3 Eigenschaften von He-Tröpfchen . . . . .	15
1.4 Experimente mit dotierten Nanotröpfchen . . . . .	16
<b>2 Grundlagen der Experimente mit Alkalidotierungen</b>	<b>19</b>
2.1 Experimenteller Aufbau . . . . .	19
2.2 Grundlagen zur Pump-Probe-Ionisation . . . . .	23
2.3 Alkalidotierungen auf Helium-Nanotröpfchen . . . . .	25
2.3.1 Grundlegende Eigenschaften . . . . .	26
2.3.2 Hochspincluster . . . . .	28
<b>3 Exziplexe: RbHe und KHe</b>	<b>33</b>
3.1 Rubidium-Helium Exziplexe . . . . .	34
3.1.1 Bildungsdynamik und Vergleich $\text{Rb}^4\text{He} - \text{Rb}^3\text{He}$ . . . . .	34
3.1.2 Quanteninterferenzen bei $\text{Rb}^4\text{He}$ . . . . .	45
3.2 Dynamik von $\text{K}^3\text{He}$ im Vergleich zu $\text{K}^4\text{He}$ . . . . .	53
3.3 Zusammenfassung . . . . .	56
<b>4 Das System <math>\text{Cs@He}_N</math></b>	<b>58</b>
4.1 Tröpfchengrößenabhängigkeit . . . . .	60
4.1.1 Messergebnisse . . . . .	60
4.1.2 Modellrechnungen . . . . .	63

4.2	Vergleich $^3\text{He} - ^4\text{He}$ . . . . .	67
4.3	Fazit . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Mischcluster aus zwei Alkalien</b>	<b>72</b>
5.1	Kalium und Cäsium . . . . .	75
5.2	Kalium und Rubidium . . . . .	79
5.3	Natrium und Rubidium . . . . .	81
5.4	Natrium und Cäsium . . . . .	83
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Alkalicluster mit Fremddotierungen</b>	<b>86</b>
6.1	Natriumcluster bei Zusatzdotierung mit Krypton . . . . .	87
6.2	Alkalicluster mit Wasser . . . . .	89
6.3	$\text{Na}_M@^4\text{He}_N$ unter Einfluss von $\text{O}_2$ . . . . .	95
6.4	Resümee . . . . .	98
<b>7</b>	<b><math>^3\text{He}</math>-<math>^4\text{He}_N</math>-Spinechostreuung</b>	<b>100</b>
7.1	Aufbau und Grundlagen des Experimentes . . . . .	101
7.2	Streutheorie . . . . .	105
7.3	Messungen und Streurechnungen . . . . .	108
7.4	Fazit . . . . .	114
<b>A</b>	<b>Ergänzende Messergebnisse</b>	<b>119</b>
A.1	Ergänzungen zu Kapitel 5 . . . . .	119
A.1.1	$\text{K}_{N-M}\text{Rb}_M$ . . . . .	119
A.1.2	$\text{Na}_{N-M}\text{Rb}_M$ . . . . .	124
A.2	Ergänzung zu Abschnitt 6.2 . . . . .	126
<b>B</b>	<b>Detaillierte Beschreibung der Modellrechnungen zu Kapitel 4</b>	<b>128</b>

# Einleitung

Das Element Helium fesselt die Physik schon seit seiner Entdeckung im Spektrum der Sonne durch J. Janssen im Jahr 1868. Nach seinen spektroskopischen Eigenschaften – man hielt die Singulett- und Triplettlinien zunächst für Spektren zweier verschiedener Elemente – und seiner Rolle in der Kernphysik ( $\alpha$ -Strahlung und Rutherfords Entdeckung des Atomkerns) fasziniert seit Jahrzehnten vor allem sein Tieftemperatur-Verhalten. Bei entsprechend niedrigen Temperaturen werden die Eigenschaften beider stabilen Isotope des Helium stark von Quantenphänomenen geprägt. Insbesondere die supraflüssigen Aggregatzustände, die sowohl  $^4\text{He}$  als auch  $^3\text{He}$  aufweisen, haben sowohl die experimentelle als auch die theoretische Physik lange Zeit beschäftigt. Das Phänomen der Reibungsfreiheit in flüssigem Helium-4, das in Kapitel 1 ausführlicher erläutert wird, wurde 1938 von P. L. Kapitza [Kap38] sowie von J. F. Allen und A. D. Misener [AM38] entdeckt. Für seine Theorien zur Erklärung der Suprafluidität bei Helium-4 erhielt L. Landau 1962 den Nobelpreis.

Supraflüssiges  $^3\text{He}$  wurde hingegen erst 1972 von Osheroff et al. nachgewiesen [OGRL72] (Nobelpreis 1996), weil dessen Übergangstemperatur sehr viel schwieriger zu erreichen ist. Heutzutage konzentriert sich das Interesse an den Eigenschaften von (supra-)flüssigem Helium vor allem auf Systeme, die in einer oder mehreren Dimensionen räumlich begrenzt sind. Als Beispiel sind hier Helium-Filme [MTR04], Helium in nanoporösen Materialien [AGC05] und vor allem die Helium-Nanotröpfchen zu nennen, die Gegenstand dieser Arbeit sind.

Mit dem Begriff Helium-Nanotröpfchen bezeichnet man Agglomerate aus Heliumatomen mit Abmessungen im Nanometermaßstab. Nanotröpfchen, die aus dem Isotop Helium-4 bestehen, sind supraflüssig. Solche aus Helium-3 hingegen haben Eigenschaften einer sogenannten Fermiflüssigkeit. In Heliumtröpfchen schließlich, die sich aus beiden Isotopen zusammensetzen, bildet sich ein supraflüssiger Kern aus  $^4\text{He}$ -Atomen, der von einer Schale aus flüssigem  $^3\text{He}$  umgeben ist [GTV98]. Manche Eigenschaften der Nanotröpfchen – insbesondere die so genannten Ripplonen, die man als quantisierte Oberflächenwellen verstehen kann – wurden bisher erst theoretisch beschrieben. Eine Bestätigung dieser Vorhersagen durch experimentelle Ergebnisse steht zunächst noch aus. Die meisten der Experimente mit Helium-Nanotröpfchen zielen jedoch nicht auf die Eigenschaften der Nanotröpfchen selber ab. Vielmehr nutzt man Heliumtröpfchen ebenso wie supraflüssiges Helium in makroskopischen Dimensionen sowie verfestigtes Helium als ultrakalte Matrix, in die man andere Atome und auch Moleküle einlagert, um diese zu untersuchen.

Die Methode der Matrixisoliations-Spektroskopie geht zurück auf Experimente an freien Radikalen aus den fünfziger Jahren [NP54, WDP54]. In der klassischen Version dieser Technik friert man die zu untersuchenden Moleküle (Chromophore) stark verdünnt in eine inerte Matrix zum Beispiel aus Krypton oder Xenon ein. Auf diese Weise kann man die Chromophore ohne Wechselwirkung untereinander aber dennoch in relativ hoher Dichte spektroskopisch untersuchen. Andererseits führt die Wechselwirkung mit dem umgebenden Kristallgitter zu einer Verbreiterung und im Allgemeinen auch zu einer Verschiebung der Spektrallinien.

Im Vergleich zu festem Argon, Krypton oder Xenon verfälscht eine Umgebung aus supraflüssigem Helium als Matrix die spektroskopische Eigenschaften der meisten Atome und Moleküle nur minimal. Allerdings hat die schwache Anziehung zum Helium in Verbindung mit einer hohen Beweglichkeit von Teilchen in der Supraflüssigkeit zur Folge, dass die Chromophore nicht lange isoliert bleiben. Bei Experimenten in makroskopischen Mengen flüssigen Heliums agglomerieren eingelagerte Atome schnell zu Clustern beziehungsweise bleiben an den Behälterwänden haften. Nach kurzer Zeit muss so der Vorgang der Dotierung wiederholt werden, für den üblicherweise ein geringer Anteil einer festen Probe, die sich innerhalb des flüssigen Heliums befindet, mit einem Laserpuls verdampft wird [KAD<sup>+</sup>94, KTY94]. Experimente in verfestigtem Helium erreichen eine höhere Aufenthaltsdauer [KAD<sup>+</sup>94] der Chromophore in der Matrix. Allerdings sind dafür hohe Drücke nötig, und dies kann zum Beispiel das Verhalten angeregter Atome beeinflussen, wie in [NHM<sup>+</sup>05] deutlich wird. Auch das feste Helium wird typischerweise mittels Laserverdampfung dotiert. Aufgrund der hohen Leistungsdichten, die zur Dotierung sowohl von festem als auch supraflüssigem Helium Verwendung finden, beschränken sich die Experimente in makroskopischen Mengen Helium bisher auf einige Metalle. Spektroskopische Untersuchungen an eingelagerten organischen Molekülen werden ausschließlich mit Hilfe von Nanotröpfchen durchgeführt.

Experimente mit Helium-Nanotröpfchen finden grundsätzlich im Molekularstrahl statt. Insofern entsprechen sie nicht dem klassischen Schema der Matrixisoliations-Spektroskopie. Andererseits sind auch Chromophore, die in Heliumtröpfchen eingelagert sind, in ein inertes Trägermaterial eingebettet und voneinander isoliert. Dementsprechend hat man für diese Technik den Begriff 'helium nanodroplet isolation' [CCR<sup>+</sup>00] (abgekürzt HENDI) geprägt. Aufgrund der Messung im Molekularstrahl erzielt man mit dieser Methode keine so hohen Dichten wie in der makroskopischen Flüssigkeit oder im festen Helium. Diesem Nachteil stehen aber eine Reihe von klaren Vorteilen gegenüber:

Helium-Nanotröpfchen stabilisieren sich selbsttätig auf Temperaturen von circa 380 mK bei <sup>4</sup>He beziehungsweise 150 mK im Fall von <sup>3</sup>He und gemischten Tröpfchen. Sie fungieren als Kältebad, so dass auch eingelagerte Moleküle sehr schnell in diesen Temperaturbereich heruntergekühlt werden. Bei Experimenten in makroskopischen Dimensionen hingegen benötigt man vergleichsweise aufwändige Kühltechniken, um zu Temperaturen unter circa 1,5 K zu gelangen. Die Nanotröpfchen lassen sich sehr einfach und gezielt mit Chromophoren dotieren, indem man sie diese in einer Ofen- oder Gaszelle aufsammeln lässt. Zwar ist dabei die Anzahl der pro Tröpfchen aufgenommenen Atome

beziehungsweise Moleküle statistisch verteilt. Wenn sich jedoch in einem Heliumtropfen mehrere Fremdteilchen befinden, lagern sich diese zu Oligomeren zusammen und können spektroskopisch oder durch Massenselektion von den Monomeren unterschieden werden.

Auch kann man gezielt – durch sukzessives Aufsammeln mehrerer gleicher oder unterschiedlicher Atome beziehungsweise Moleküle – Cluster und molekulare Komplexe in Heliumtröpfchen wachsen lassen. Dabei ist es aufgrund der tiefen Temperaturen, bei denen das Wachstum abläuft, möglich Konfigurationen zu präparieren, die nicht dem absoluten Energieminimum entsprechen.

Die Erzeugung von Nicht-Gleichgewichts-Strukturen, zu denen lineare Ketten aus HCN [NM99] ein zyklisches Wasser-Hexamere [NM00] und im erweiterten Sinne auch Hochspin-Alkalicluster [SCS04] zählen, ist nur ein Bereich der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Helium-Nanotröpfchen. Eine weitere, nahe verwandte Anwendungsmöglichkeit besteht in der Erzeugung und dem Studium von Metallclustern innerhalb der Heliumtröpfchen. Beispiel dafür sind Magnesium- [DDB<sup>+</sup>01], Silber- [RPD<sup>+</sup>04] oder Blei-Cluster [DTD<sup>+</sup>03]. Das wohl meistgenutzte Anwendungsfeld bilden bisher allerdings spektroskopische Untersuchungen an eingebetteten Molekülen bei denen die tiefkalte Heliumumgebung besonders hohe spektrale Auflösungen ermöglicht. Dies umfasst zum einen den Nachweis elektronischer Anregungen [SV01] im optischen, nah-infraroten und UV-Spektralbereich, bei dem zum Beispiel eine um drei Größenordnungen höhere Auflösung gegenüber Gasphasenexperimenten demonstriert wurde [WS03]. Zum anderen sind an Molekülen in Heliumtröpfchen sowohl Rotations-Vibrations-Spektren [CLSS01, GTV98] im Infrarotbereich als auch reine Rotationsanregungen mit Mikrowellen [RCC<sup>+</sup>99] intensiv untersucht worden.

Unter der Vielfalt an Atomen und Molekülen, die man bisher schon in Helium-Nanotröpfchen eingebettet hat, nehmen Dotierungen aus Alkaliatomen eine Sonderrolle ein. Sie sind die einzigen Chromophore, die sich eindeutig an der Helium-Oberfläche aufhalten, und sich bei Anregung bevorzugt vom Tropfen lösen. Daraus resultieren verschiedene einzigartige Verhaltensweisen, zu denen unter anderem die Bildung der bereits erwähnten Hochspincluster zählt.

Pump-Probe-Experimente, bei denen ein zu untersuchendes System mit einem Laserpuls angeregt und die zeitliche Entwicklung der Anregung nach einer gewissen Verzögerungszeit mit einem zweiten Puls abgefragt wird, sind vereinzelt schon aus den siebziger Jahren bekannt (z. B. [NLZ79]). Aber erst als in den späten achtziger- und frühen neunziger Jahren durchstimmbare Lasersysteme mit Pulslängen  $\lesssim 100$  fs verfügbar wurden, konnte diese Technik auf eine Vielzahl von Kurzzeitphänomenen angewendet werden. Aufgrund ihrer relativ einfachen elektronischen Struktur und wohlbekannten spektroskopischen Eigenschaften dienten dabei neben  $I_2$  [GZ93, SCM<sup>+</sup>91] auch Alkalidimere [BGTG91] und -oligomere [Sch98] als beliebte Modellsysteme. In der hier vorliegenden Arbeit nehmen Pump-Probe-Studien mit Hilfe eines Femtosekundenlasers an Molekülsystemen aus Alkaliatomen und Helium eine wesentliche Rolle ein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von zum Teil sehr unterschiedlichen experimentellen Untersuchungen mit Helium-Nanotröpfchen durchgeführt. In technischer Hinsicht zerfallen diese in zwei Teilbereiche. Der weitaus größte Anteil der Ergebnisse bezieht sich auf Alkalidotierungen von Helium-Nanotröpfchen, die mittels ultrakurzer Laserpulse nachgewiesen wurden. Der zweite, kleinere Teil der Messergebnisse befasst sich mit einem Kreuzstrahlexperiment, bei dem  $^3\text{He}$ -Atome an (undotierten) Heliumtröpfchen gestreut wurden. Hierbei kam eine Spinecho genannte Methode zum Einsatz, mit der auch minimalste Änderungen der kinetischen Energie der  $^3\text{He}$ -Atome nachweisbar sind.

In Kapitel 1 dieser Arbeit werden zunächst allgemein die theoretischen Hintergründe der Helium-Nanotröpfchen dargelegt. Kapitel 2 bezieht sich speziell auf die Grundlagen der Experimente mit alkalidotierten Tröpfchen. Dazu gehören zum einen die Beschreibung des experimentellen Aufbaus sowie eine Erläuterung zu der Pump-Probe-Technik und zum anderen werden hier die speziellen Eigenschaften von Alkalidotierungen auf Helium-Nanotröpfchen erläutert. In den Kapiteln 3 bis 6 werden die Ergebnisse der Messungen bezüglich alkalidotierter Heliumtröpfchen dargestellt und diskutiert. Dabei behandelt Kapitel 3 Untersuchungen an Molekülen aus einem Alkaliatom und einem oder zwei Heliumatomen, die nur im angeregten Zustand stabil sind und als Exziplexe bezeichnet werden. Untersucht wurde hierbei vor allem, ob und wie sich die Entstehung der Exziplexe  $\text{RbHe}$  und  $\text{KHe}$  auf  $^4\text{He}$ -Nanotröpfchen von der auf  $^3\text{He}$ -Tröpfchen unterscheidet. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Reaktion eines Nanotropfens auf die elektronische Anregung eines adsorbierten Alkaliatoms, die ausschließlich in den Pump-Probe-Spektren von Cäsiumatomen auf Heliumtröpfchen zu beobachten ist. Auch in diesem Zusammenhang wurde ein Vergleich zwischen  $^4\text{He}$  und  $^3\text{He}$  gezogen. Darüber hinaus ist die Abhängigkeit der beobachteten Dynamik von der Tröpfchengröße studiert worden. Gegenstand von Kapitel 5 sind die Stabilitätseigenschaften von Mischclustern, die sich Heliumtröpfchen aus Na oder K-Atomen einerseits und Rb- oder Cs-Atomen andererseits bilden. Kapitel 6 beschäftigt sich ebenfalls mit Clustern, die entstehen wenn Nanotröpfchen mit zwei verschiedenen Substanzen dotiert werden. Hier jedoch ist nur einer der Stoffe ein Alkalimetall, während es sich bei dem anderen um Wasser, Sauerstoff oder Krypton handelt. Die Beschreibung des Spinecho-Streuexperimentes, dessen Ergebnisse und ihre Deutung sind in Kapitel 7 zusammengefasst. Am Schluss dieser Arbeit werden noch einmal die wesentlichen Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche fortführende Experimente gegeben.



# Kapitel 1

## Grundlegende Eigenschaften von Helium und Helium-Nanotröpfchen

	<sup>3</sup> He	<sup>4</sup> He
Siedetemperatur bei 1013 hPa	3,19 K	4,21 K
Kritischer Punkt	3,32 K 1,16 bar	5,19 K 2,29 bar
Schmelzdruck bei 0 K	36,84 bar	25,36 bar
Quantenstatistik	Fermion	Boson
Übergang zur Suprafluidität (bei 1013 hPa)	1,1 mK	2,17 K
Schallgeschwindigkeit (flüssig, $T \approx 1$ K)	$187 \frac{\text{m}}{\text{s}}$	$237 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

**Tabelle 1.1:** Einige Eigenschaften der beiden stabilen Isotope von Helium

Die Eigenschaften von Helium-Nanotröpfchen gehen zu einem großen Anteil zurück auf die Eigenschaften der makroskopischen Quantenflüssigkeiten Helium-4 beziehungsweise Helium-3. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang der theoretische Hintergrund zur Suprafluidität und den Eigenschaften einer Fermiflüssigkeit von Bedeutung. Daher wird im folgenden relativ ausführlich auf das makroskopische Tieftemperaturverhalten der beiden Heliumisotope eingegangen.

### 1.1 Eigenschaften der Quantenflüssigkeiten <sup>4</sup>He und <sup>3</sup>He

Helium ist nicht einfach nur der Stoff mit der niedrigsten Siedetemperatur, sondern zeigt bei tiefen Temperaturen eine Reihe ungewöhnlicher makroskopischer Eigenschaften, die auf Gesetzmäßigkeiten der Quantenphysik beruhen. So ist Helium die einzige Substanz, die bei Normaldruck keine feste Phase aufweist, sondern sich auch am absoluten Nullpunkt erst bei höherem Druck verfestigt. Dieses Verhalten beruht auf der Nullpunktsenergie, die aufgrund der geringen Masse relativ hoch ist, sowie der geringen Bindungsenergie zwischen den Atomen, die von der Nullpunktsenergie zum größten

## 1. Grundlagen von Heliumtröpfchen

---

Teil kompensiert wird. Die außergewöhnlichste Erscheinung, die im Zusammenhang mit Helium bei tiefen Temperaturen auftritt, die Suprafluidität, ist ebenfalls ein makroskopisches Quantenphänomen.

Das Element Helium hat allerdings zwei stabile Isotope, die sich nicht nur deutlich in ihren Massen unterscheiden, sondern auch verschiedenen Quantenstatistiken folgen. Da das Verhalten von Helium bei tiefen Temperaturen stark von Quanteneffekten geprägt ist, hat das Fermion  ${}^3\text{He}$  deutlich andere thermodynamische Eigenschaften als das Boson  ${}^4\text{He}$ , wie in Tabelle 1.1 am Beispiel der Siedetemperatur und des kritischen Punktes abzulesen ist. Auch die Phasendiagramme – Abbildung 1.1 a) und b) – unterscheiden sich bereits auf den ersten Blick. Die auffälligsten Unterscheidungsmerkmale von  ${}^4\text{He}$  gegenüber  ${}^3\text{He}$  sind das Minimum in der Schmelzdruckkurve bei 0,32 K und 29,3 bar [Lee97] sowie die viel niedrigere Übergangstemperatur zur Supraflüssigkeit und die zwei suprafluiden Phasen A und B.

Flüssiges Helium-4 wird bei Atmosphärendruck unterhalb 2,17 K supraflüssig, das heißt die Viskosität geht unterhalb dieser Sprungtemperatur rapide gegen Null. Dieser Phasenübergang von 'Helium-I' zu 'Helium-II' ist als Phasenübergang zweiter Ordnung mit einer Singularität der spezifischen Wärme verbunden, deren Form zur Bezeichnung  $\lambda$ -Punkt (bzw.  $\lambda$ -Linie) geführt hat. Der suprafluide Zustand He-II weist noch weitere einzigartige Eigenschaften auf. Einige dieser Effekte sind: eine unterschiedliche scheinbare Viskosität bei verschiedenen Messmethoden; die Möglichkeit von Temperaturwellen („2. Schall“); ein Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturdifferenz zweier Volumina, die über eine Kapillare verbunden sind („thermomechanischer Effekt“); und eine extrem hohe Wärmeleitfähigkeit. Diese drei Phänomene lassen sich am einfachsten mit dem Zwei-Flüssigkeits-Modell [Tis47] von London und Tisza erklären [Wil70]. Dieses geht davon aus, dass sich Helium-II *wie* ein Gemisch zweier Komponenten verhält, die sich unabhängig voneinander bewegen. Die „normalflüssige“ Komponente hat dabei eine endliche Viskosität, die an der  $\lambda$ -Linie an die Viskosität von He-I anschließt, während sich die „supraflüssige“ Komponente (bei nicht zu hohen Geschwindigkeiten) immer reibungsfrei bewegt. Der „normalflüssige Anteil“ bestimmt die Gesamtviskosität des „Gemisches“ und ist proportional zu einer Potenz der Temperatur [May04].

$$\rho_{\text{HeII}} = \rho_n + \rho_s \quad ; \quad \rho_n = \left( \frac{T}{T_\lambda} \right)^\gamma \quad (1.1)$$

mit  $\gamma = 5,5 \pm 1,0$  [GAS00]. Eine Erklärung für reibungsfreie Bewegung in der Supraflüssigkeit liefert die Theorie der elementaren Anregungen im Helium-II von Landau [Lan41, Lan49]. Er postulierte darin, dass die Eigenschaften von He-II von zwei Typen von kollektiven Elementaranregungen bestimmt werden: Phononen und 'Rotonen'. Die Phononen sollten nach Landau als quantisierte Schallwellen eine Energie  $E(p) = c \cdot p$  entsprechend der Schallgeschwindigkeit  $c$  haben. Rotonen, die er als Kollektivanregungen in Form von mikroskopischen Wirbeln ansah, sollten einer Dispersionsrelation  $E(p) = \Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2\mu}$  genügen (mit  $\Delta$  und  $p_0$ : Energie und Impuls des Minimums sowie  $\mu$ : effektive Masse). Aus diesem Modell konnte Landau nicht nur die thermodynamischen

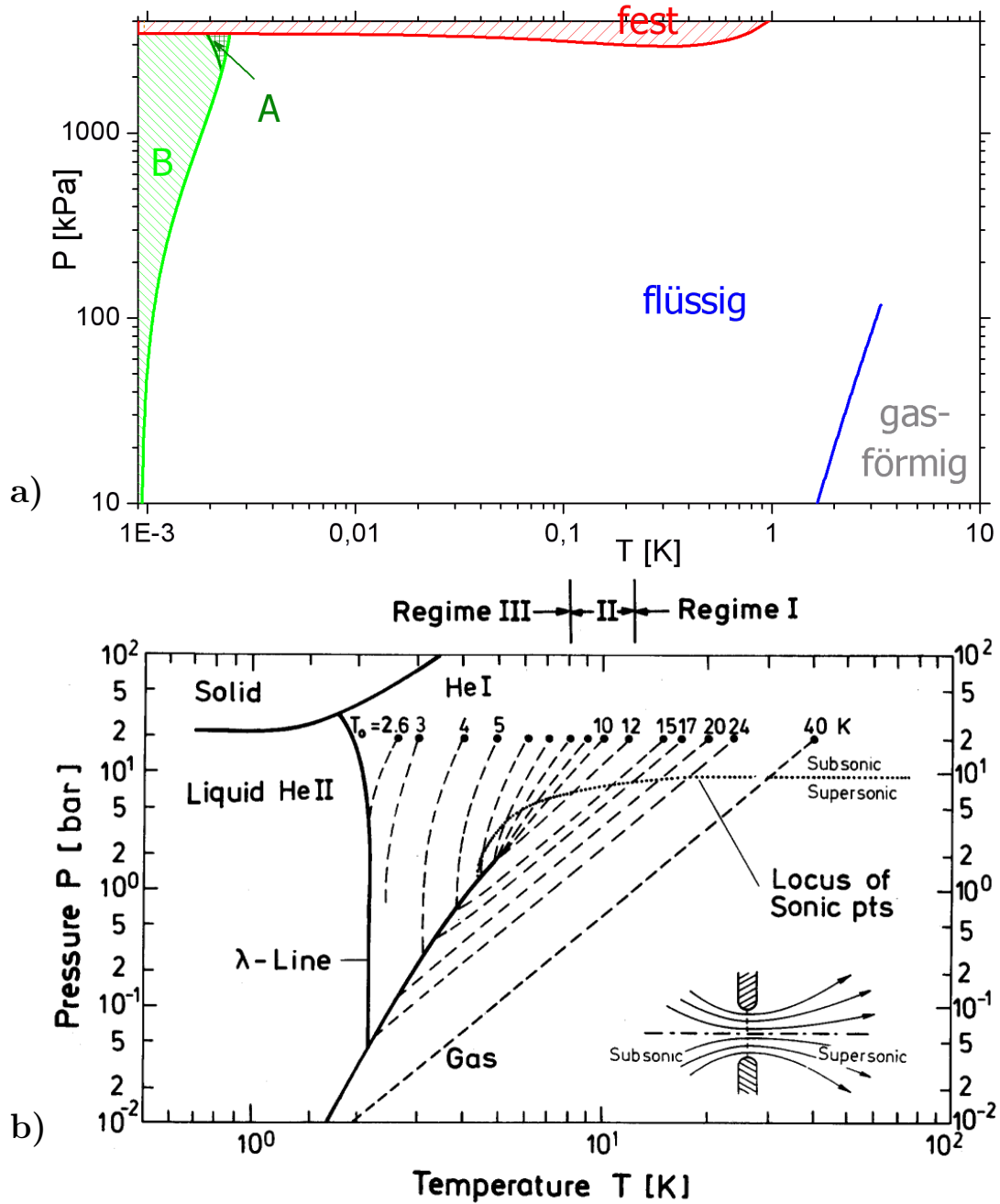
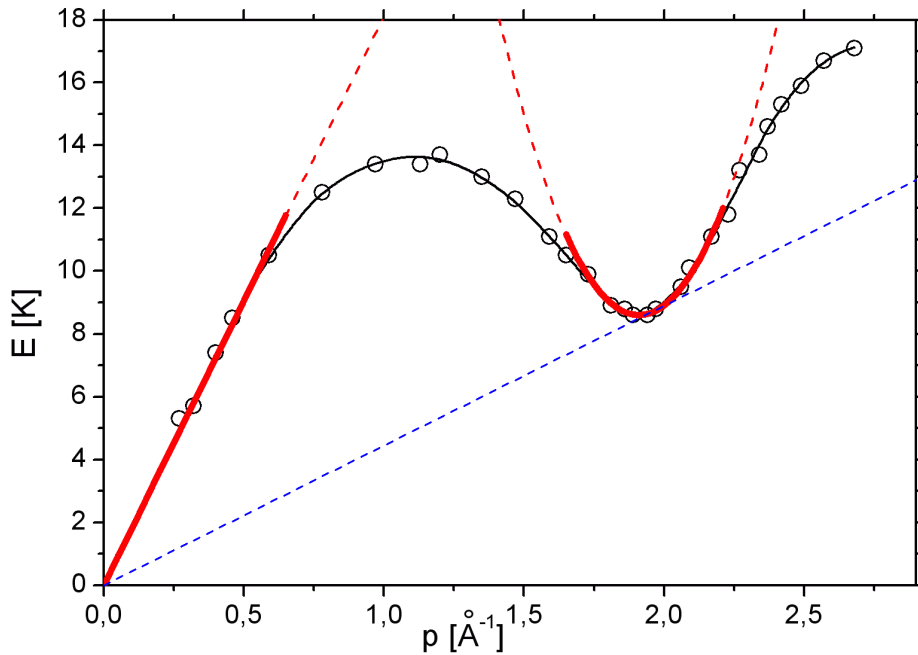


Abbildung 1.1: Phasendiagramme von  $^3\text{He}$  (a) und  $^4\text{He}$  (b). Die im  $^4\text{He}$ -Diagramm eingezeichneten Isentropen beziehen sich auf die Bildung von Nanotröpfchen (Abschnitt 1.2)



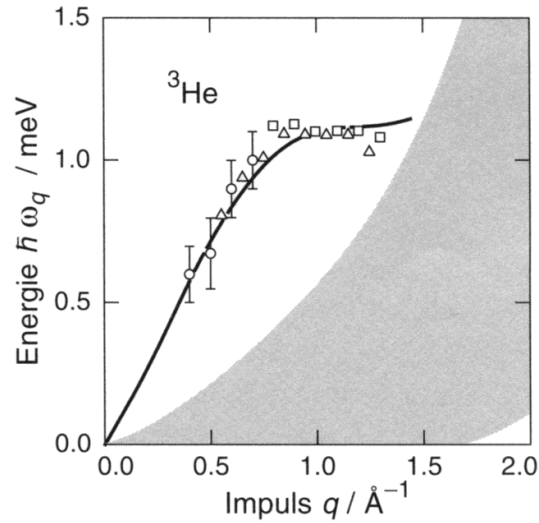
**Abbildung 1.2:** Dispersionkurve von Helium-II nach Daten aus [HW61]. Ebenfalls eingezeichnet sind die von Landau ursprünglich postulierten Phononen und Rotonenspektren (rot) und die Tangente, die der Landau-Geschwindigkeit entspricht (blau). Das Maximum zwischen Phonon- und Rotonbereich wird auch als Maxon bezeichnet.

und Zwei-Flüssigkeiten-Eigenschaften des Helium-II ableiten, sondern auch eine kritische Geschwindigkeit, unterhalb derer (bei 0 K) keine Reibung möglich ist. Wenn nur kollektive Anregungen verfügbar sind, muss nämlich die gesamte Supraflüssigkeit abgebremst werden, um Energie und Impuls für eine thermische Anregung aufzubringen. Energie- und Impulserhaltung führen dann zu einer Untergrenze für die Geschwindigkeit [Kel69], die sich in der Dispersionskurve anschaulich als Tangente am Roton-Minimum darstellen lässt. Diese kritische Geschwindigkeit, die man heute allgemein als Landau-Geschwindigkeit bezeichnet, liegt (unter Sättigungsdampfdruck  $\approx 0$  bar) bei  $58 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Die von Landau postulierte prinzipielle Form der Dispersionskurve wurde später durch Experimente mit inelastischer Neutronenstreuung bestätigt [YABK58] (Abbildung 1.2). Die Landau-Geschwindigkeit ist allerdings – zumindest in makroskopischen Mengen Helium-II – nicht die Untergrenze für das Auftreten von Reibung. Diese Reibung unterhalb der Landau-Geschwindigkeit kommt zustande durch die Erzeugung makroskopischer quantisierter Wirbel, die neben Phononen und Rotonen eine dritte Art Elementaranregungen im Helium-II darstellen. Im Gegensatz zu diesen Wirbeln, die anschaulich und auch ohne weiteres beobachtbar sind, ist die wahre Natur der Rotonen sehr schwer in eine anschauliche physikalische Vorstellung zu fassen. Nach Ergebnissen von Reatto et al. [RG99] weist ein Roton eine Struktur ähnlich einem mikroskopischen Rauchring mit einem Durchmesser in der Größenordnung des mittleren Teilchenabstands auf – allerdings nur wenn der Impuls exakt dem Roton-Minimum entspricht.

Der Zustand der Suprafluidität ist eng mit der Bose-Einstein-Kondensation verbunden. Im Gegensatz zu einem idealen Bose Gas erreicht allerdings im Helium-II, bedingt durch die Wechselwirkung der Atome untereinander, der kondensierte Anteil auch bei 0 K nur  $f(0) = 7,3\%$  [GAS00]. Dementsprechend kann man die supraflüssigen Komponente aus dem Zwei-Flüssigkeits-Modell, die bei 0 K einen Anteil von 100% erreicht, nicht mit dem Bose-Einstein-Kondensat gleichsetzen. Allerdings sind die beiden Anteile proportional zueinander:  $\frac{f(T)}{f(0)} = \frac{\rho_s}{\rho}$  [May04].

Während für  $^4\text{He}$ , dessen Atome den Gesamtdrehimpuls 0 aufweisen, die BEC im flüssigen Zustand bei entsprechend tiefen Temperaturen selbstverständlich ist, sind die Verhältnisse bei  $^3\text{He}$  wesentlich komplizierter. Im Helium-3 müssen sich die Fermionen erst zu Cooper-Paaren zusammenfinden, bevor eine Bose-Einstein-Kondensation möglich wird. Anders als die gepaarten Elektronen in der BCS-Theorie der Supraleitung haben die Copper-Paare im  $^3\text{He}$  einen Gesamtdrehimpuls von 1 (bedingt durch den geringeren Überlapp der beiden Atome in einer p-Wellenfunktion). Aufgrund dieser Eigenschaft ist das Verhalten des supraflüssigen  $^3\text{He}$  wesentlich komplexer als bei  $^4\text{He}$ . Ein Beispiel sind die beiden bereits im Zusammenhang mit Abbildung 1.1 erwähnten Phasen A und B, wobei B isotrop und A anisotrop ist. Auch bei Temperaturen, bei denen es noch nicht supraflüssig wird, beeinflussen Quantenphänomene die Eigenschaften von  $^3\text{He}$ . Während sich flüssiges Helium-3 oberhalb von 1 K ähnlich wie ein dichtes klassisches Gas verhält, spielt unterhalb dieser Temperatur die Fermi-Dirac-Statistik eine zunehmende Rolle. Im Gegensatz zu einem klassischen Gas mit Maxwell-Boltzmann-Statistik nehmen bei einem Fermigas im Wesentlichen nur Zustände in einem Bereich von  $\pm kT$  um die Fermi-Energie an thermischen Prozessen Teil. Dies führt zum Beispiel dazu, dass die Wärmekapazität im Bereich  $kT \ll E_F$  proportional zur Temperatur ist, während sie sich über  $kT \approx E_F$  asymptotisch dem Wert  $\frac{3}{2}R$  eines idealen Boltzmann-Gases nähert. Das Verhalten von Wärmekapazität, Schallgeschwindigkeit, magnetischer Suszeptibilität, Wärmeleitfähigkeit und anderer Größen von flüssigem  $^3\text{He}$  unter 100 mK entspricht qualitativ dem eines idealen Fermigas. Quantitativ ergeben sich jedoch erhebliche Differenzen, weil das Modell des Fermigas Wechselwirkung zwischen den Atomen der Flüssigkeit nicht berücksichtigen kann.

Die begrenzte Anwendbarkeit des Fermi-Gas-Modells auf Systeme mit ausgeprägter Wechselwirkung führte L. Landau zur Theorie der Fermiflüssigkeit [Lan57]. Die Rolle der Gasteilchen übernehmen in dieser Theorie Elementaranregungen der Flüssigkeit, die als „Quasiteilchen“ bezeichnet werden. Diese Quasiteilchen unterliegen ebenfalls der Fermi-Dirac-Statistik, ihnen ist ein Impuls und eine effektive Masse zugeordnet, und ihre Anzahl ist gleich der Anzahl realer Teilchen in der Fermiflüssigkeit. Die effektive Masse ist jedoch nicht identisch mit der Masse der realen Teilchen und die Lage der Energieniveaus  $\varepsilon(p)$  ist abhängig von der Verteilungsfunktion  $n(\varepsilon)$ . Aus diesem Ansatz lässt sich, allerdings mit 4 freien Parametern, das Verhalten von  $^3\text{He}$  im entsprechenden Temperaturbereich ableiten. Der eigentliche Prüfstein der Theorie von Landau war aber die Vorhersage von sogenanntem „nullten Schall“, der bei Temperaturen auftreten sollte, bei denen die Stoßraten zu gering für normale Schallausbreitung

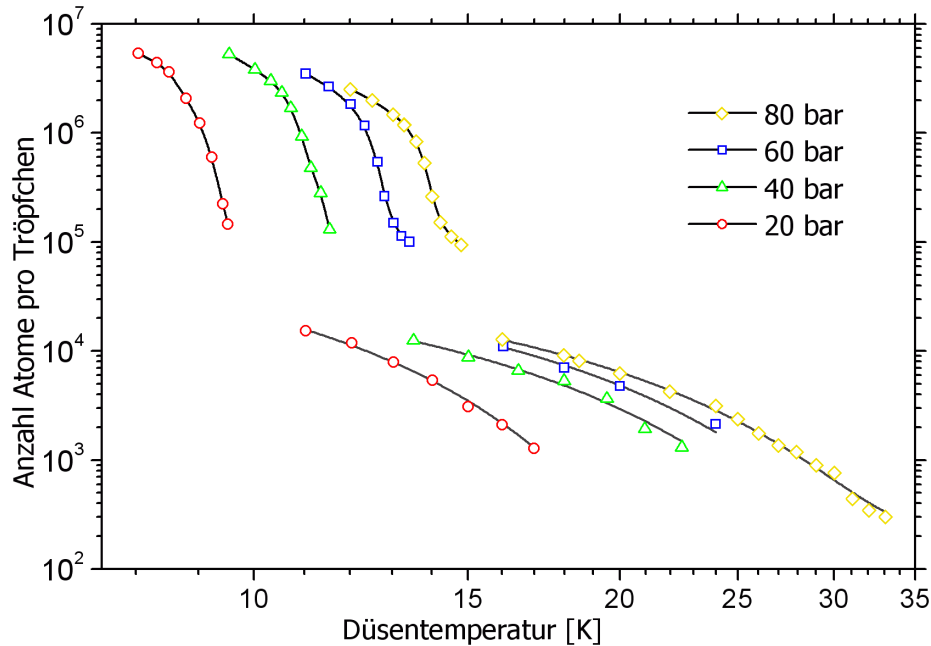


**Abbildung 1.3:** Anregungsspektrum der  $^3\text{He}$ -Fermiflüssigkeit aus [EH00]. Die Linie ist die Dispersionskurve für Phononen des nullten Schalls. Der graue Bereich entspricht dem Quasiteilchen-Kontinuum.

sind. Die damit verbundene Änderung in der Schallgeschwindigkeit wurde später (z. B. [AAW66]) experimentell bestätigt. Im Fall des Helium-3 geschieht der Wechsel zwischen normaler Schallausbreitung und nullem Schall zwischen 30 mK und 10 mK. Der Übergang von klassischem Verhalten zur ausgeprägten Fermiflüssigkeit ist hingegen im Bereich um 100 mK angesiedelt. Das Anregungsspektrum von flüssigem  $^3\text{He}$  (Abbildung 1.3) weist im Gegensatz zu dem des Helium-II (Abbildung 1.2) ein Kontinuum aus Einteilchenanregungen auf. Andererseits gibt es auch in der Fermiflüssigkeit eine scharfe Phononendispersion, die linear beginnt und ein Plateau aufweist, dessen Energie zwischen denen von Roton und Maxon liegt. Eine ausführlichere Darstellung der Eigenschaften von flüssigem  $^3\text{He}$  findet sich in der Diplomarbeit von O. Buernemann [Bün03], sowie in den Büchern von Wilks [Wil70] und Keller [Kel69].

## 1.2 Bildung von Helium-Nanotröpfchen

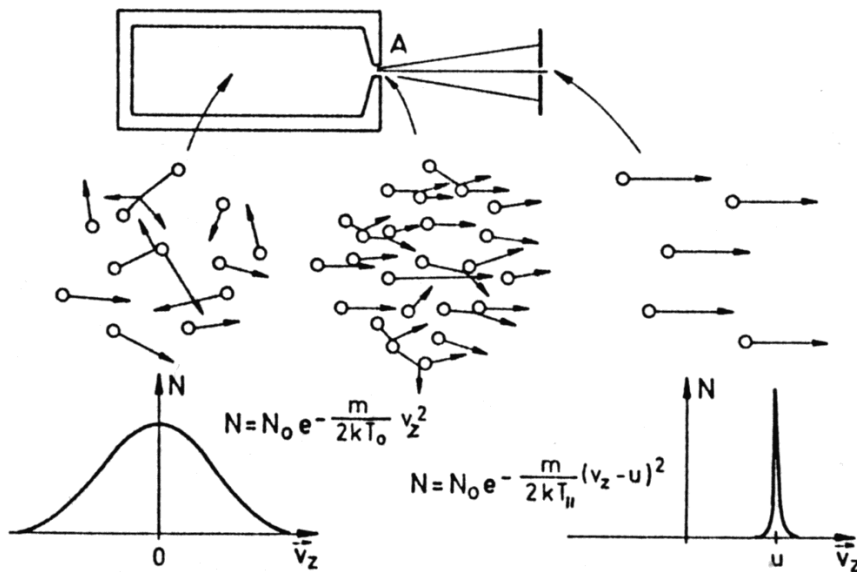
Alle Methoden zur Erzeugung von Helium-Nanotröpfchen beruhen darauf, dass Helium unter hohem Druck durch eine Düsenöffnung in ein Vakuum expandiert wird. Dabei erfährt das Helium eine isentrope Zustandsänderung, bewegt sich also im Phasendiagramm entlang einer Adiabate, wie sie in Abbildung 1.1 b) eingezeichnet sind. Man unterscheidet hierbei anhand der Lage der Adiabate zwischen „unterkritischem“, „kritischem“ und „überkritischem“ Regime. In einer unterkritischen Expansion bleibt das Helium gasförmig, bis es die Dampfdruckkurve passiert und kondensiert dann aus der Gasphase zu Tröpfchen. Im Rahmen einer überkritischen Expansion durchläuft die Adiabate den Flüssigkeitsbereich bis zur Phasenlinie. Das Helium wird also zunächst



**Abbildung 1.4:** Mittlere Größe von Helium-Nanotröpfchen in Abhängigkeit von den Expansionsbedingungen bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von  $5\mu\text{m}$  nach [TV04]. Die Kurven im Bereich der unterkritischen Expansion unterhalb der Lücke sind eigene Fits an die Punkte nach einem Potenzgesetz. Im oberen Teil sind die Kurven kubische Spline-Intrapolationen.

verflüssigt und verdampft dann zum Teil wieder, wobei Nanotröpfchen übrig bleiben. Im kritischen Regime verlaufen die Adiabaten durch den oder nahe am kritischen Punkt, so dass keine genauen Aussagen bezüglich der beteiligten Aggregatzustände getroffen werden können. Die Unterscheidung der drei Bereiche ist aber nicht rein akademisch, sondern wird bedingt durch unterschiedliche Ergebnisse und Beobachtungen. Bei unterkritischen Expansionen werden Nanotröpfchen mit niedriger und mittlerer Atomanzahl bis circa  $2 \cdot 10^4$  ( $\approx 12\text{ nm}$  Durchmesser) erzeugt – siehe Abbildung 1.4. Im überkritischen Bereich liegt die mittlere Tröpfchengröße immer deutlich höher (ab  $10^5$  Atome) und steigt steiler mit sinkender Temperatur an. Hier können Tröpfchen mit  $10^7$  und mehr Atomen erzeugt werden. Im kritischen Regime wurden instabiles Verhalten und ungewöhnliche Phänomene wie zum Beispiel extrem niedrige Tröpfchengeschwindigkeiten beobachtet [HTK96]. Bei nahezu allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen lagen die Helium-Expansionsbedingungen im unterkritischen Bereich. Daher soll diese Art der Expansion im Folgenden ausführlicher erläutert werden:

Näherungsweise handelt es sich dabei um eine Überschallexpansion eines idealen Gases, wie sie zum Beispiel in [Mil88, Pau00] erläutert wird. Hierbei tritt das Gas durch eine Öffnung, deren Durchmesser  $d$  groß gegenüber der mittleren freien Weglänge  $L$  der Gasatome ist und expandiert dann ins Vakuum. Es kommt zu einer großen Anzahl Stöße zwischen den Atomen und so zu einer deutlichen Angleichung der Geschwin-



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung einer Überschall-Düsenstrahl-expansion aus [Dem00]

digkeitsvektoren. Dies entspricht einer Abkühlung des Gases mit einer viel schmaleren und (im Laborsystem) verschobenen Maxwell-Verteilung (Abbildung 1.5). Eine einfache quantitative Analyse der Überschall-expansion ermöglicht die Thermodynamik. Hierbei wird – wie schon erwähnt – der Vorgang als isentrope Entspannung behandeln, bei der die Ausgangsenthalpie  $H_0$ , getrieben durch den Druckgradienten, zum Teil in die mittlere Strahlgeschwindigkeit  $v$  umgesetzt wird:

$$H_0 = \frac{m}{2}v^2 + H \quad (1.2)$$

Mit  $H = C_p T$  (für ein ideales Gas) ist das mit einer entsprechenden Abkühlung verbunden. Für die axialsymmetrische Expansion eines monoatomaren Gases ( $C_p/C_v = 5/3$ ) ergibt sich nach [Mil88] auf der Symmetrieachse eine Verringerung der Temperatur um  $\frac{T_0}{T} = 191$  in einem Abstand vom Gasaustritt, der das 20-fache des Düsendurchmessers beträgt. An gleicher Stelle hat sich allerdings die Teilchendichte bereits um  $\frac{n_0}{n} = 2640$  und die Zwei-Körper-Stoßrate um einen Faktor  $\frac{\nu_0}{\nu} = 36500$  verringert (temperaturunabhängige Streuquerschnitte vorausgesetzt). Die starke Abnahme der Stoßraten setzt der thermodynamischen Behandlung der Expansion eine Grenze, da man bei zu wenigen Stößen nicht mehr von einem thermischen Gleichgewicht ausgehen kann. Andererseits bedeutet die geringe Kollisionsrate, dass sich nach dieser Grenze die Angleichung der Geschwindigkeiten kaum noch fortsetzt. Eine detailliertere Analyse der Expansion speziell in diesem Nichtkontinuumsbereich erfordert eine Lösung der Boltzmann-Gleichung, die zum Beispiel in [TW77] vorgeführt wird. In diesem Artikel wird auch aufgezeigt, dass Helium auch bei Gasexpansionen ohne Kondensation eine Sonderrolle einnimmt. Aufgrund der besonders schwachen Anziehung zwischen den Heliumatomen und ihrer



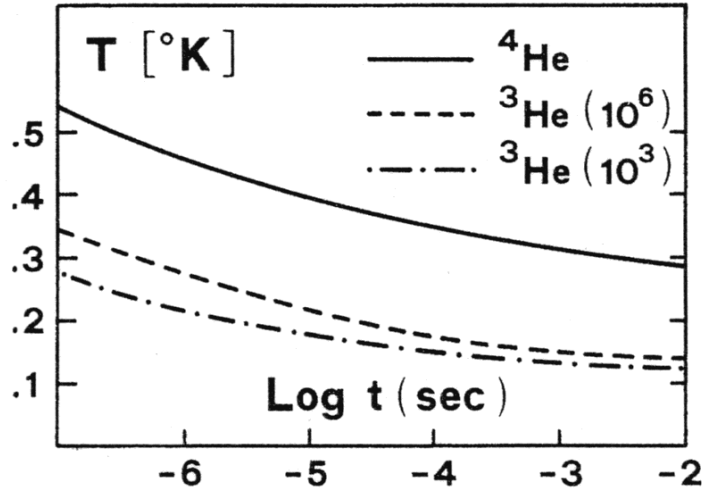
geringen Masse beeinflussen Effekte der quantenmechanischen Streutheorie die gaskinetischen Eigenschaften von Helium. Bei Temperaturen unter 1 K dominiert die s-Wellen-Streuung und der Streuquerschnitt  $\sigma$  folgt der 'effective range' Theorie [GST<sup>+</sup>00]:

$$\sigma \approx \sigma_{\text{er}} = \frac{8\pi a^2}{(ak)^2 + (\frac{1}{2}r_0ak^2 - 1)^2} \quad (1.3)$$

Hierbei ist  $r_0$  die effektive Reichweite des Wechselwirkungspotentials,  $k = \mu v/\hbar$  der Wellenvektor (mit  $\mu$ : effektive Masse und  $v$ : Relativgeschwindigkeit) sowie  $a$  die (s-Wellen-) Streulänge. Die Streulänge von  $^4\text{He}$  ist mit etwa 100 Å [GST<sup>+</sup>00, JDK95] außergewöhnlich hoch im Vergleich zur Position des Potentialminimums  $r_0 \approx 7$  Å. Daher steigt der  $^4\text{He}$ - $^4\text{He}$  Streuquerschnitt unterhalb von 1 K sehr stark mit sinkender Temperatur an und nähert sich unter 1 mK dem Grenzwert von  $8\pi a^2 \approx 250000\text{Å}^2$ . Diese extrem hohen Streuquerschnitte führen bei Überschallexpansionen von  $^4\text{He}$  dazu, dass die Stoßraten auch bei weit fortgeschrittener Expansion relativ hoch bleiben – vorausgesetzt, dass bereits im klassischen Bereich ausreichend tiefe Temperaturen erreicht werden.

Die große Anzahl an Stößen und die Verringerung der inneren Temperatur des Strahls ermöglichen bei entsprechenden Expansionsbedingungen die Bildung von Dimeren und höheren Komplexen. Bei den meisten Stoffen beginnt die Kondensation mit der Bildung von Dimeren in Stoßprozessen mit drei Atomen, wobei der dritte Stoßpartner die überschüssige kinetische- und Bindungsenergie aufnimmt. Im Fall von  $^4\text{He}$  ist die Nukleation jedoch viel weniger eindeutig und nach wie vor kaum verstanden. Einerseits ist das  $^4\text{He}$ -Dimer mit circa  $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [GST<sup>+</sup>00, TTY95, ATB93] viel schwächer gebunden als das Trimer mit etwa  $9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  [BH03, BST02]. Insofern erscheint ein Einsetzen der Tröpfchenbildung über Trimerbildung in Vierkörperstößen ebenfalls möglich. Andererseits ist  $^4\text{He}_3$  ein Kandidat für sogenannte Efimov-Zustände [GRM<sup>+</sup>99] mit geringer Bindungsenergie und extremer Ausdehnung, welche die Wahrscheinlichkeit für Dreikörperstöße und damit die Dimer-Bildung verstärken könnten.

Mit fortschreitendem Wachstum eines Oligomers zum Multimer und schließlich zum Helium-Nanotropfen wird die Anlagerung weiterer Atome einfacher, weil sich die Querschnittsfläche und die Gesamt-Bindungsenergie erhöhen. Allerdings muss auch ein großer Komplex die kinetische und die Bindungsenergie aufgenommener Atome loswerden, entweder durch Stöße mit weiteren Gasatomen oder durch Verdunstung. Mit abnehmender Häufigkeit von Stößen im Verlauf der Expansion kommt auch das Tröpfchenwachstum zum Erliegen und die Tropfen stabilisieren sich nach weiterer Verdunstungskühlung auf eine annähernd endgültige Größe. Vereinfacht betrachtet müsste flüssiges Helium im Vakuum vollständig verdampfen, jedoch verringert sich die Verdunstungsrate sehr stark mit sinkender Temperatur. Nach Berechnungen von Brink und Stringari [BS90], die kürzlich [LD04] im Wesentlichen bestätigt wurden, sinken Evaporationsrate und Abkühlungsrate annähernd exponentiell mit der Temperatur des Tropfens (Abbildung 1.6). Praktisch unabhängig von der Ausgangstemperatur wird nach wenigen Mikrosekunden eine Temperatur erreicht, die sich auf der Millisekunden-Zeitskala eines



**Abbildung 1.6:** Theoretischer Temperatur/Zeit Verlauf bei der Verdampfungskühlung von Heliumtröpfchen (entnommen aus [BS90])

Tröpfchenstrahlexperimentes nur noch wenig ändert. Im endgültigen Molekularstrahl finden sich Nanotröpfchen verschiedenster Größen. Die Größenverteilung lässt sich nach Messungen von Lewerenz et al. [LST93] am besten mit einer Lognormalverteilung

$$P(N) = \frac{1}{N\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(N) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.4)$$

annähern, wobei  $N$  die Anzahl der Heliumatome im Tröpfchen ist und die Parameter  $\mu$  und  $\sigma$  mit dem mittleren  $N$  und der Standardabweichung korrespondieren. Die Halbwertsbreite der Verteilung ist dabei relativ hoch. Sie entspricht in etwa der mittleren Größe  $\bar{N}$  der Nanotröpfchen. Diese mittlere Größe ist, wie schon in Abbildung 1.4 zu sehen ist, von den Expansionsparametern abhängig. Neben der Tröpfchengröße beeinflussen Temperatur, Druck und Düsendurchmesser aber auch die Anzahl der gebildeten Nanotröpfchen. Zum Beispiel werden bei einer relativ hohen Ausgangstemperatur des Helium nicht nur Nanotröpfchen aus relativ wenigen Atomen gebildet, sondern es bilden sich auch nur relativ wenige Tröpfchen. Angesichts der sehr großen Heliumtröpfchen, die bei relativ geringen Temperaturen entstehen, muss sich dort die Anzahl mit steigender Tröpfchengröße verringern, da nur eine begrenzte Gesamtzahl an Heliumatomen zu Verfügung steht. Also muss die Abhängigkeit der Tröpfchenanzahl von der Ausgangstemperatur des Helium in einem mittleren Temperaturbereich ein Maximum aufweisen. Dies spiegelt sich auch in der Temperaturabhängigkeit von laserinduzierten Fluoreszenzsignalen wider – wie zum Beispiel der Vergleichskurve in Abbildung 4.3.

Über die Kondensation von <sup>3</sup>He-Nanotröpfchen im Düsenstrahl ist wesentlich weniger bekannt. Im Gegensatz zu <sup>4</sup>He hat das <sup>3</sup>He-Dimer keinen gebundenen Zustand und nach verschiedensten theoretischen Modellen [BNP97, GN00, Gua00] ist erst ein Cluster aus circa 30 <sup>3</sup>He-Atomen überhaupt ein gebundenes System. Experimentelle Ergebnisse [Har97, HTBP01, Bün03] zeigen, dass bei <sup>3</sup>He die Tröpfchenbildung sehr abrupt

	${}^3\text{He}_N$	${}^4\text{He}_N$	
Temperatur	150 mK	380 mK	[HHT <sup>+</sup> 97]
max. Teilchendichte $\rho_0$	$0,0167 \text{ \AA}^{-3}$	$0,0223 \text{ \AA}^{-3}$	[HTBP01, ST87]
Bindungsenergie †	$1,73 \text{ cm}^{-1} \cdot N$	$4,97 \text{ cm}^{-1} \cdot N$	[ST87]
Oberflächenspannung †	$5,85 \text{ cm}^{-1} \cdot N^{\frac{2}{3}}$	$11,78 \text{ cm}^{-1} \cdot N^{\frac{2}{3}}$	[ST87]
Oberflächendicke ‡	7,7 Å	5,7 Å	[HTBP01, HTD98]
Aggregatzustand	flüssig (Fermiflüssigkeit)	supraflüssig	

**Tabelle 1.2:** Einige Eigenschaften von Nanotröpfchen aus  ${}^4\text{He}$  und  ${}^3\text{He}$ . Die Angaben zur Kerndichte und Dicke der Oberflächenschicht (siehe Text) beziehen sich jeweils auf eine Tröpfchengröße von 10000 Atomen.

†: Volumen- und Oberflächenterm der Gesamtenergie

‡: Abstand von  $0,9 \rho_0$  bis  $0,1 \rho_0$

einsetzt: Oberhalb einer Grenztemperatur (13 K bei 20 bar) wurden keinerlei  ${}^3\text{He}_N$  beobachtet, während unterhalb dieser Schwelle im unterkritischen Bereich die mittlere Tröpfchengröße bei 5000 Atomen konstant bleibt. Dieses Verhalten ist nach wie vor nicht verstanden. Bekannt ist allerdings, dass es schwierig ist, reine  ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen zu erzeugen, weil selbst geringe Restanteile von  ${}^4\text{He}$  wesentlich leichter kondensieren.

### 1.3 Eigenschaften von He-Tröpfchen

Wie ein klassischer Flüssigkeitstropfen haben freie Helium-Nanotröpfchen aufgrund ihrer Oberflächenspannung im Wesentlichen Kugelform. Allerdings ist ihre Oberfläche nicht scharf begrenzt – im Gegensatz zu einem einfachen 'liquid drop model'. Vielmehr weisen die Heliumtröpfchen ein weiches Dichteprofil auf, das im Bereich der Oberfläche in etwa einer Funktion

$$\rho(R) = \frac{\rho_0}{[1 + \exp(\frac{R-R_0}{a})]^\nu} \quad (1.5)$$

folgt [Ann1]. Dieser Dichteverlauf ist für  ${}^4\text{He}$ - und noch mehr für  ${}^3\text{He}$ -Nanotröpfchen deutlich asymmetrisch ( $\nu \gg 1$ ). Weiterhin ist die Dicke der Oberflächenschicht von 90% bis 10% der Maximaldichte  $\rho_0$  (siehe Tabelle 1.2) sogar größer, als der mittlere Teilchenabstand  $d = 2 \cdot (\frac{4\pi}{3} \rho_0)^{-\frac{1}{3}}$ . Hierbei gilt es allerdings zu bedenken, dass die Heliumtropfen ausgesprochene Quantensysteme sind. Zum Beispiel beträgt die De-Broglie-Wellenlänge eines (freien)  ${}^4\text{He}$ -Atoms bei 380 mK 20,5 Å, der typische Teilchenabstand im Tropfen aber  $d \approx 4,4 \text{ \AA}$ .

Die Temperatur der Helium-Nanotröpfchen ist, wie schon erwähnt, nicht endgültig, verändert sich aber während des größten Teils ihrer Flugzeit nur wenig. Die in Tabelle 1.2 aufgeführten Werte von 380 mK für  ${}^4\text{He}$  und 150 mK für  ${}^3\text{He}$  wurden von Harms et al. [HMTV95, HHT<sup>+</sup>97] mit Hilfe eingelagerter Moleküle (siehe nächster Abschnitt)

experimentell bestimmt. Sie liegen im Rahmen der theoretischen Voraussagen von Brink und Stringari [BS90]. Die genannten 380 mK sind bei makroskopischen Mengen Helium-4 weit im supraflüssigen Bereich, während 150 mK für  $^3\text{He}$  noch deutlich oberhalb der Übergangstemperatur liegen. Zwar kann man für finite Systeme wie die Nanotropfen nicht das gleiche Verhalten voraussetzen, jedoch gibt es in Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen [SKC89] auch experimentelle Belege dafür, dass  $^4\text{He}$ -Tröpfchen, nicht aber solche aus  $^3\text{He}$  supraflüssig sind: Hartmann et al. [HMT<sup>+</sup>96] haben mittels hochauflösender Spektroskopie von Glyoxal in  $^4\text{He}$ -Nanotröpfchen gezeigt, dass die Dispersionskurve der Tröpfchen der des supraflüssigen  $^4\text{He}$  sehr ähnlich ist. Ferner konnte nachgewiesen werden [GTV98], dass das lineare Molekül OCS in  $^4\text{He}$ -Tröpfchen frei rotieren kann und diese freie Rotation in Tropfen aus reinem  $^3\text{He}$  nicht auftritt.

Aufgrund der ausgeprägten Energie aus der Oberflächenspannung (siehe Tabelle 1.2) ist die Bindungsenergie pro Atom bei mittelgroßen Tröpfchen im Bereich von  $10^3$  bis  $10^4$  Atomen noch um 25% bis 10% abgesenkt. Allerdings wirken diese Differenzen eher unbedeutend, wenn man sie dem Unterschied zwischen He-He-Bindungsenergie und Bindungsenergien zwischen Helium und den meisten Fremdteilchen gegenüberstellt (Tabelle 6.1). Die Einschränkung vom Beginn dieses Abschnittes, dass die Heliumtröpfchen *im Wesentlichen* Kugelform haben, bezieht sich auf ihre Elementaranregungen. Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen Volumen- (Phononen) und Oberflächenschwingungen (Ripplonen), obwohl diese Unterscheidung bei einem begrenzten System wie einem Nanotröpfchen nicht vollständig korrekt ist. Für  $^4\text{He}$  gibt es experimentelle [HMT<sup>+</sup>96] und theoretische [KARZ03] Belege dafür, dass die Volumenankregungen ausreichend großer Tropfen dem makroskopischen Phonon-Roton-Spektrum nahe kommt. An  $^3\text{He}$ -Nanotröpfchen wurden zwar ebenfalls Messungen bezüglich des Spektrums der internen Anregungen durchgeführt [GHL<sup>+</sup>00], aber ein Vergleich mit den Elementaranregungen der makroskopischen Quantenflüssigkeit wurde hier nur auf qualitativer Basis gezogen. Für Ripplonen existiert eine allgemeine, hydrodynamisch begründete Dispersionsrelation:

$$\omega^2 = \frac{\sigma}{m\rho_0} k^3, \quad (1.6)$$

die jedoch genau genommen nur für kleine Wellenzahlen  $k$  Gültigkeit besitzt [KST87]. Ein Vergleich mit Variationsrechnungen zu verschiedenen Tröpfchengrößen bis 400 [CK95] hat gezeigt, dass diese Relation bis  $k \approx 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\hbar\omega \approx 1,4 \text{ cm}^{-1}$ ) eine gute Näherung darstellt. Auch wenn dieser Vergleich nur für  $^4\text{He}$  existiert, kann man erwarten, dass die hydrodynamische Analogie bei  $^3\text{He}$  ebenfalls zu einem gewissen Grad funktioniert.

### 1.4 Experimente mit dotierten Nanotröpfchen

Wenn ein Fremdteilchen oberhalb der Landau-Geschwindigkeit mit einem Nanotropfen kollidiert, ist dieser Stoß vollständig inelastisch. Das Teilchen bleibt an den Tropfen

gebunden und erreicht schnell ein thermisches Gleichgewicht mit dem Helium, das sich durch die aufgenommene Energie zunächst erwärmt. Dabei setzt sich die Gesamtenergie aus kinetischer Energie, Bindungsenergie an den Tropfen und Energie in eventuellen inneren Freiheitsgraden des Teilchens zusammen:

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{bind}} + E_{\text{int}} \quad (1.7)$$

Wie bei der Bildung des Tröpfchenstrahls, so kühlt sich auch hier der Heliumtropfen durch Verdunstung wieder ab und nähert sich schnell seiner „Gleichgewichtstemperatur“. Auf diese Weise kann man Helium-Nanotröpfchen mit den verschiedensten Elementen oder Molekülen dotieren, soweit man diese als Monomere in die Vakuumapparatur einbringen kann. Üblicherweise werden dazu Gas- oder Ofenzellen benutzt, die bis auf eine Eintritts- und eine Austrittsöffnung für den Tropfenstrahl geschlossen sind. Um die Nanotröpfchen mit Einzelatomen oder -Molekülen zu dotieren, stellt man in einer solchen Zelle einen passenden Gasdruck oder Dampfdruck  $p$  her, bei dem die mittlere freie Weglänge der Länge  $L$  der Zelle entspricht:

$$p = \rho kT = \frac{kT}{\sigma L} \quad (1.8)$$

Hierbei ist der Aufsammel-Querschnitt  $\sigma$  näherungsweise gleich dem geometrischen Querschnitt für die mittlere Tröpfchengröße der Größenverteilung.

Bei entsprechend höherem Dampfdruck sammelt jeder Tropfen sukzessive mehrere Atome beziehungsweise Moleküle auf. Für einen Tropfenquerschnitt  $\sigma$  ergibt sich die Wahrscheinlichkeit  $P(n)$ , beim Durchflug durch eine Ofenzelle eine bestimmte Anzahl  $n$  an Monomeren aufzunehmen, aus der Poisson-Statistik:

$$P(n) = \frac{(\sigma\rho L)^n}{n!} e^{(-\sigma\rho L)} \quad (1.9)$$

Die aufgesammelten Teilchen besitzen in der Heliumumgebung eine hohe Mobilität und haben außerdem untereinander eine höhere Bindungsenergie als zu den Heliumatomen. Daher lagern sie sich zu Komplexen beziehungsweise Clustern zusammen, so dass die Helium-Nanotröpfchen schließlich mit Atom- oder Molekülclustern dotiert sind, deren Größe einer Poisson-Verteilung folgt. Diese Poisson-Verteilung lässt sich für die meisten Fremdteilchen gut experimentell verifizieren. Eine Ausnahme bilden allerdings Dotierungen, die an der Tropfenoberfläche lokalisiert sind, wie in Abschnitt 2.3 näher ausgeführt wird.

Ein Hauptfeld der Experimente mit dotierten Helium-Nanotröpfchen besteht in hochauflösender Spektroskopie an eingelagerten anorganischen und vor allem organischen Molekülen [SV01, TV04]. Beispiele reichen von  $\text{SF}_6$  [HMTV95] über Cyanoacetylen [RCC<sup>+</sup>99], Pentacen [HLTV02] und MePTCDI [WS05] bis zu Aminosäuren wie Tryptophan [LTV99]. Diese Beispiele umfassen als Spektralbereiche neben sichtbarem Licht auch Mikrowellen, Infrarot- und UV-Strahlung. Der Vorteil dieser Methode gegenüber Experimenten in der Gasphase besteht in der sehr niedrigen Temperatur, die durch den

Tropfen aufrechterhalten wird. Im Vergleich zu Matrixisolation in anderen Medien wie zum Beispiel festem Argon ist der Vorteil der geringe Einfluss der Heliumumgebung auf die Energieniveaus des Chromophors. Beides zusammen ermöglicht spektroskopische Untersuchungen mit einer für komplexe Moleküle ungewöhnlich hohen Auflösung [WS03, PTV02]. Umgekehrt können Messungen mit gut bekannten Molekülen genutzt werden, um die Eigenschaften der Tröpfchen selber zu untersuchen. Beispiele dafür sind die bereits angesprochenen Experimente zur Tropfentemperatur und zur Suprafluidität. Ein anderes breites Anwendungsfeld von Helium-Nanotröpfchen besteht in in der Möglichkeit, gezielt Cluster und molekulare Komplexe in (oder auf) den Tropfen wachsen zu lassen. Dabei ist es zum Beispiel aufgrund der niedrigen Gleichgewichts-Temperatur möglich, Nichtgleichgewichts-Konfigurationen wie lineare Ketten aus HCN-Molekülen zu präparieren [NM99]. Auch die Hochspin-Cluster, die aus Alkaliatomen auf Nanotröpfchen bevorzugt gebildet werden [SEHS95b, SCS04], zählen im Prinzip zu dieser Kategorie. Diese Hochspin-Cluster werden in Abschnitt 2.3.2 näher erläutert werden. Sie bilden den Ausgangspunkt für die in Kapitel 5 diskutierten Untersuchungen. Auch Cluster aus anderen Metallen, die innerhalb des supraflüssigen Helium gebunden sind, wurden bereits durch Agglomeration in Nanotröpfchen erzeugt. Insbesondere Silbercluster [RPD<sup>+</sup>04] aber auch  $Mg_N$  und  $Pb_N$  sind auf diese Weise bei tiefen Temperaturen untersucht worden.

Aus Experimenten mit Heliumtröpfchen und einzelnen Metallatomen lassen sich ebenfalls wichtige Erkenntnisse gewinnen. Ein Beispiel dafür sind Pump-Probe-Messungen an Alkaliatomen, die an die Oberfläche der Nanotröpfchen gebunden sind. Hier zeigt sich im zeitlichen Ablauf zum Teil die Reaktion der Helium-Oberfläche auf die Änderung der Elektronenverteilung [SMH<sup>+</sup>99], wie auch in Kapitel 4 näher ausgeführt wird. Weiterhin bilden Metall- und im Besonderen auch Alkaliatome Moleküle mit Helium, die nur in bestimmten angeregten Zuständen gebunden sind. Diese Exziplexe [DBSS04, SCS01], die Gegenstand von Kapitel 3 sind, werden auch als ein Modellsystem für chemische Reaktionen auf Heliumtröpfchen gesehen. Die Nutzung als Nanolaboratorium für chemische Reaktionen zwischen eingebetteten Molekülen ist eine weitere vielversprechende Anwendungsmöglichkeit für Heliumtröpfchen, die bisher noch ganz am Anfang steht.

## Kapitel 2

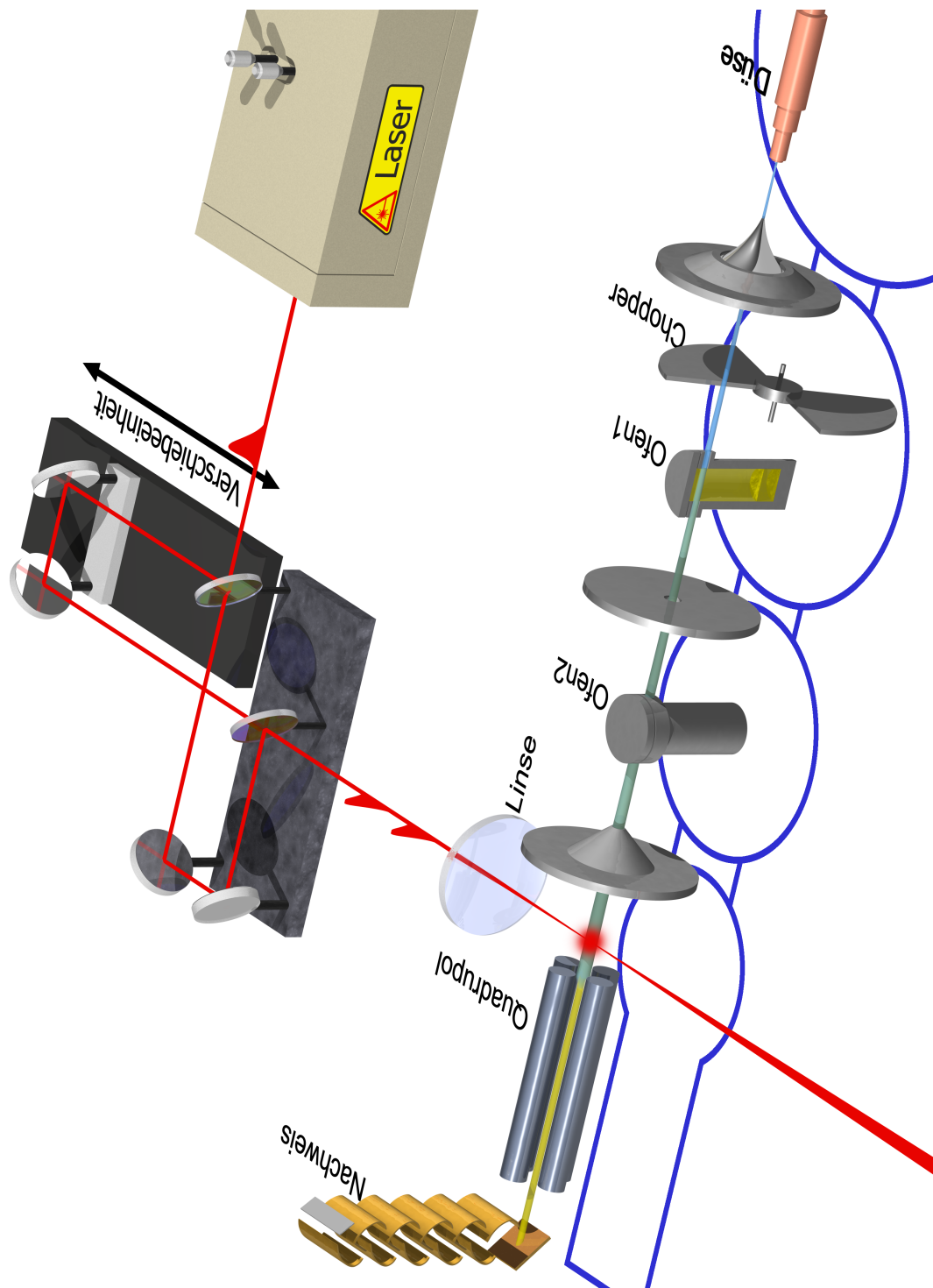
# Grundlagen der Experimente mit Alkalidotierungen

Die Pump-Probe-Experimente und Laserionisationsmessungen, die in den folgenden Kapiteln 3 bis 6 beschrieben werden, waren Teil einer Zusammenarbeit zwischen der Arbeitsgruppe Clusterphysik an der Universität Bielefeld, in der diese Arbeit erstellt wurde, und der Abteilung A2 des Max-Born-Institutes für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie (MBI). Die Messungen wurden in Berlin in den Labors des MBI an einem der Lasersysteme des Instituts durchgeführt.

### 2.1 Experimenteller Aufbau

Die wesentlichen Elemente des experimentellen Aufbaus sind in Abbildung 2.1 dargestellt: Ein Molekularstrahl (blau) mit den Helium-Nanotröpfchen wird in einer Düsenstrahlexpansion erzeugt und in einem von drei Verdampfungsöfen mit Alkaliatomen (gelb) dotiert. Auf den dotierten Strahl werden zwei senkrecht eingestrahelte Laserpulse (rot) fokussiert. Die dabei entstandenen Ionen weist ein Quadrupol-Spektrometer masseselektiv nach. Dieser Gesamtaufbau lässt sich in zwei Teilbereiche unterteilen: in die Molekularstrahlapparatur aus Quellenkammer, Ofenkammern und Massenspektrometer sowie den Laseraufbau aus Pulslaser, Verzögerungseinheit und Fokussierung.

Die Molekularstrahlapparatur gliedert sich ihrerseits in vier Vakuumkammern (in Abbildung 2.1 als blauer Umriss angedeutet), deren Funktionen im Folgenden näher beschrieben wird: Innerhalb der Quellenkammer wird Heliumgas ausgehend von einem hohen Stagnationsdruck durch eine kleine Düsenöffnung in eine Hochvakuum-Umgebung expandiert. Um eine Kondensation zu Nanotröpfchen (wie in Kap. 1 beschrieben) zu erreichen, werden die Düse und das Helium mittels einer Gifford-Mc Mahon-Kühlmaschine auf einer tiefen Temperatur gehalten. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente waren typische Parameter eine Düsentemperatur von 20 K und ein Stagnationsdruck von 80 bar bei einem Durchmesser der Düsenöffnung von  $5 \mu\text{m}$ . Aus dem Gas- und Tröpfchenstrom, der in der Überschall-expansion entsteht, schneidet ein Skimmer einen gerichteten Molekularstrahl heraus. In den beiden Ofenkammern, die sich an die Quellenkammer anschließen, durchquert der so gebildete Molekularstrahl insgesamt drei



**Abbildung 2.1:** Grundlegender Aufbau der Pump-Probe-Experimente. Der dritte Dotierofen (siehe Text) wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen.



Dotierungsöfen. Diese Konstruktion ermöglicht abwechselnden Betrieb mit verschiedenen Alkalimetallen ohne zwischenzeitigen Umbau. Diejenigen Dotierungsöfen, die für die jeweilige Messung in Betrieb sind, werden durch eine Strahlungsheizung (in Abbildung 2.1 nicht eingezeichnet) auf eine vorgewählte Temperatur aufgeheizt. Dadurch stellt sich im Inneren der Ofenzelle ein entsprechender Dampfdruck ein (im Schnittbild des 1. Ofens angedeutet).

Ein Helium-Nanotröpfchen, das den Ofen durchquert, sammelt einzelne Atome aus dem Alkalidampf auf. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Tropfen eine bestimmte Anzahl Atome aufsammelt, ergibt sich mit Hilfe der Poisson-Statistik aus der Teilchendichte im Ofen, der Durchfluglänge und dem Aufsammelquerschnitt des Tropfens, der im Wesentlichen dem geometrischen Querschnitt entspricht. Allerdings folgt die Anzahl der nach dem Ofendurchgang auf dem Tropfen verbliebenen Atome nicht ohne weiteres der Poisson-Statistik (siehe Abschnitt 2.3). In der vierten Vakuumkammer ist ein Quadrupol-Massenspektrometer untergebracht. Im Formationsraum dieses Massenspektrometers, in dem bei „Normalbetrieb“ per Elektronenstoß ionisiert wird, trifft schließlich der Laserstrahl auf den Molekularstrahl. Die Ionen, die bei der Wechselwirkung mit den Laserpulsen entstehen, werden von den Abzugsfeldern des Spektrometers beschleunigt und im Quadrupolfilter selektiert. Zum Nachweis dient eine Konversionsdynode, die das Ionen- in ein Elektronensignal umwandelt, in Kombination mit einem Sekundärelektronenvervielfacher.

Der Laser, der für die in dieser Arbeit wiedergegebenen Messungen verwendet wurde, war ein durchstimmbarer Titan:Saphir-Femtosekundenlaser (Spectra Physics 'Tsunami') ohne Nachverstärkung. Die relativ hohe Pulswiederholrate von circa 80 MHz, die der Resonatorumlaufzeit entspricht, hatte für einige Messungen Konsequenzen, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden. Nach [RP98] hat dieser Laser eine typische Pulsdauer von 85 fs, was bei rein fourierlimitierten Pulsen einer spektralen Breite von circa 8 nm entspräche [Sch98]. Aus der im Experiment aufgenommene Interferenzstruktur der Laserintensität ergibt sich allerdings eine Halbwertsbreite der Pulse von circa 140 fs (Abschnitt 2.2). Der Unterschied zur Angabe aus [RP98] ist zum Teil (ca. 20 fs) auf Dispersion in Linse und Fenstern zurückzuführen und zum Teil vermutlich darauf, dass die Lasereinstellungen nicht explizit auf kurze Pulslängen hin optimiert wurde. Der Aufbau der Verzögerungseinheit entspricht dem Prinzip eines Mach-Zehnder-Interferometers: Am ersten Strahlteiler wird jeder eintreffende Laserpuls in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Diese legen unterschiedliche Laufwege zurück und werden mit einem zweiten Strahlteiler wieder zusammengeführt. Die Wegstrecke des einen Pulses kann mit Hilfe einer kommerziellen Verschiebeeinheit variiert werden. Dadurch lässt sich die Verzögerungszeit (Delay  $\Delta t$ ) diese Teilpulses in Schritten von 0,225 fs um insgesamt 1,5 ns verändern. Der feststehende Teil des Mach-Zehnder Aufbaus, den der andere Teilpuls durchläuft, ist in etwa so dimensioniert wie der veränderliche Teil bei einer mittleren Einstellung der Verschiebeeinheit. Dadurch kann sowohl der eine Puls dem anderen um etliche hundert Picosekunden vorausgeschickt werden als auch umgekehrt. Ein solcher symmetrischer Betrieb der Delayeinheit wird angestrebt, um Asymmetrien in der Pump-Probe-Dynamik erkennen beziehungsweise kompensieren zu können, wie

## 2. Grundlagen der Experimente mit Alkalidotierungen

---

im folgenden Abschnitt noch weiter ausgeführt wird. Bei einem Aufbau vom Mach-Zehnder Typ geht natürlich am zweiten Strahlteiler im Fall zeitlich getrennter Pulse 50% der Pulsenergie in die komplementäre Richtung verloren. Außerdem führt bei überlappenden Pulsen die Interferenz dazu, dass der Anteil der Pulsenergie, der zum Experiment gelangt, stark mit  $\Delta t$  variiert. Andererseits ermöglicht diese Interferenz eine sehr genaue Justage des Überlapps der beiden Teilpulse bei  $\Delta t = 0$ . Die beiden Teilpulse laufen vom Ausgang der Verzögerungseinheit ausgehend kollinear weiter und werden über eine Spiegeloptik (nicht eingezeichnet) unter einem Winkel von etwa  $90^\circ$  auf den Molekularstrahl gelenkt. Eine Sammellinse fokussiert sie auf einen Punkt in der Wechselwirkungszone, wobei die Lage des Fokus auf ein maximales Ionisationssignal hin optimiert wird. Bei den meisten Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Linse mit 11 cm Brennweite (Messwert) verwendet.

Für die Mischclustermessungen (Kapitel 5 und 6) wurde der Aufbau aus Abbildung 2.1 leicht abgeändert: Der Mach-Zehnder-Aufbau wurde mit Hilfe einfacher Umlenkspiegel umgangen, um den ungeteilten Femtosekunden-Laserpuls zum Ionisieren verwenden zu können. Im Rahmen dieser Experimente sollte keine Pump-Probe-Dynamik aufgenommen werden, sondern Massenspektren. Der Laser wurde hier dennoch (allerdings nichtresonant) eingesetzt, da er bei den untersuchten Alkali-Systemen eine „schonendere“ Ionisation ermöglicht als ein Elektronenstoßionisator.

Die Datenaufnahme für den bis hierher geschilderten experimentellen Aufbau sowie die Elektronik der Verschiebeeinheit wurden zentral über ein Messprogramm auf einem PC angesteuert. Im Folgenden soll der Aufbau der Messelektronik kurz erläutert werden: Die Signale aus dem Ionennachweis werden zunächst über einen Vorverstärker geleitet und mittels eines Diskriminators gefiltert. Ein Einkanalzähler in Verbindung mit einem programmierbaren Gate registriert dann die Pulse aus dem Ausgang des Diskriminators. Dabei dient das Gate dazu, dass nur Signale innerhalb eines vorher festgelegten Messintervalls gezählt werden. Die Pulse, die während eines solchen Intervalls von typischerweise 250 ms aufgenommen werden, entsprechen einer einzigen Einstellung der Verzögerungsstrecke und so einem bestimmten  $\Delta t$ . Nach Ablauf dieser Zeit liest das Messprogramm den Zähler aus, stellt ihn auf Null zurück und lässt die Verschiebeeinheit eine neue Position anfahren. Mit diesem Delay wird erneut ein Messintervall lang gezählt. Im Endeffekt nimmt das Messprogramm Wertepaare von Verzögerungszeiten und zugehörigen Zählraten auf, da die Anzahl der registrierten Pulse intern noch durch die Länge des Zeitintervalls geteilt wird.

Zusätzlich zum eigentlichen Messsignal ist bei den meisten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen die mittlere Laserleistung registriert worden, die auf den Molekularstrahl einwirkte. Dazu wurde jenseits der Vakuumkammer, in der die Wechselwirkung stattfand, eine Photodiode angebracht. Das Messsignal von dieser Diode ist mittels eines Analog/Digital-Wandlers eingelesen worden, der während jedes Messintervalles mehrfach angesteuert wurde, um statistische Schwankungen herauszumitteln. Die Messung der jeweiligen Laserintensität zu jedem Delay ermöglichte unter anderem eine Verfolgung der Interferenzeffekte zwischen sich überlappenden Teilpulsen,

die im nächsten Abschnitt näher erläutert werden.

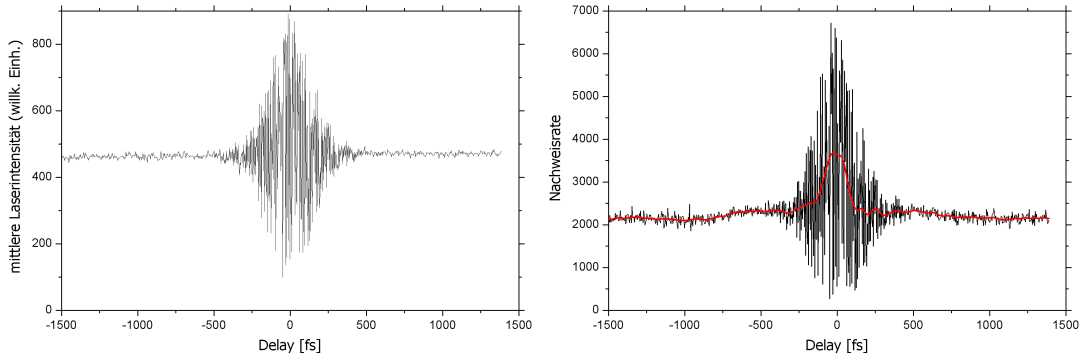
Im Rahmen der Massenspektren, die die Grundlage für Kapitel 5 und 6 bilden, gab es keine Verzögerungszeit als Messparameter. Stattdessen wurde die Spannung an einem Schreiberanalogausgang des Massenspektrometers gemessen, die proportional zur aktuell eingestellten Masse von 0 V bis 10 V durchgeföhren wird. Diese Spannung ist über einen weiteren Kanal des selben Analog/Digital-Wandlers eingelesen worden, der auch das Signal der Photodiode registrierte. Aufgrund der begrenzten Auflösung des A/D-Wandlers von  $\approx 5$  mV und der geringen Proportionalitätskonstante der Schreiberspannung von  $\approx 5 \frac{\text{mV}}{\text{amu}}$  lieferte dieser Messwert allerdings nur eine grobe Masseneichung.

## 2.2 Grundlagen zur Pump-Probe-Ionisation

Die in den Kapiteln 3 und 4 diskutierten Messungen beruhen auf einer Pump-Probe-Technik, die zum besseren Verständnis im Folgenden erläutert wird: Im Allgemeinen bezieht sich die Bezeichnung Pump-Probe auf einen zweistufigen Prozess, bei dem zunächst mit einem Laserpuls das zu untersuchende System in einen bestimmten Zustand präpariert wird. Die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes fragt man nach Ablauf einer Verzögerungszeit mit einem zweiten Laserpuls ab, der aus dem Zustand ein messbares Signal generiert. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeföhren Messungen führt jeweils ein Photon aus dem Pump-Puls bei Alkaliatomen auf Heliumtröpfchen zu einer Anregung  $nS \rightarrow nP$  vom Grundzustand ins erste angeregte Level. Aus dem Probe-Puls müssen zwei Photonen absorbiert werden, um ein angeregtes Alkaliatom zu ionisieren, so dass man das Ion nachweisen kann. In einem Zeitspektrum wird die Ionenrate in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Prozess aufgenommen. Dieses Zeitspektrum bildet dann die zeitliche Entwicklung des angeregten Zustandes ab, sofern sie eine Auswirkung auf das Ionensignal hat (z. B. die Bildung eines Exziplekes). Neben der Pump-Probe-Ionisation kann ein Atom auch direkt durch drei Photonen aus einem der Pulse ionisiert werden. Dieser Effekt trägt zu einem vom Delay unabhängigen Untergrundsignal bei.

Bei dem oben beschriebenen Aufbau handelt es sich um ein Ein-Farben-Experiment, da ja die beiden Laserpulse aus der Aufspaltung eines einzigen Pulses entstehen und so unter anderem die gleiche Frequenz aufweisen. Dies hat zur Folge, dass die Pump-Probe-Ionisation im Gegensatz zu einem Zwei-Farben-Experiment nicht von der Reihenfolge abhängt. Bei gleicher Intensität der beiden Pulse sollte ein  $\Delta t$  von zum Beispiel 3 ps die gleiche Signalrate erzeugen wie  $\Delta t = -3$  ps und so die Zeitspektren symmetrisch um  $\Delta t = 0$  sein. Allerdings treten in der Praxis häufig Asymmetrien aufgrund von Intensitätsunterschieden auf und weil die Strahlführung nicht über den gesamten Verschiebeweg exakt parallel gehalten werden kann. Die Zeitspektren, die in den folgenden Kapiteln präsentiert werden, sind auf positive Verzögerungszeiten reduziert, indem die Nachweisraten zwischen  $\Delta t$  und  $-\Delta t$  gemittelt wurden. Eine weitere Konsequenz aus der Aufspaltung in zwei Teilpulse sind die oben bereits erwähnten Interferenz-Effekte.

## 2. Grundlagen der Experimente mit Alkalidotierungen



**Abbildung 2.2:** Durch Interferenz bedingte Oszillation der (mittleren)Laserintensität nahe  $\Delta t = 0$  (links) und die Auswirkung auf die zugehörige Nachweisrate von K(rechts, mit Mittelung in rot). Aufgrund eines ungünstigen Verhältnisses zwischen Schrittweite ( $\approx 4$  fs) und Periodenlänge (2,56 fs) wird die Modulation nicht ideal wiedergegeben

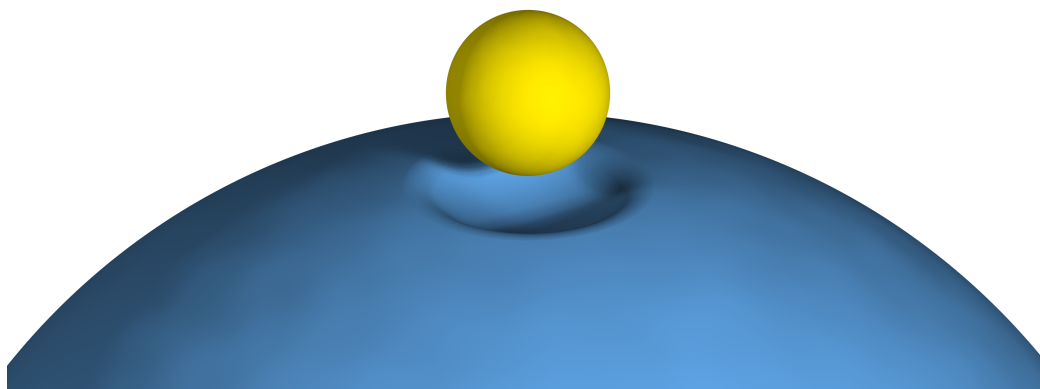
Wenn die beiden Wellenpakete, die ja untereinander eine feste Phasenbeziehung haben, sich zeitlich überlappen, oszilliert die gemessene Intensität beim Durchfahren von  $\Delta t$ . Die Periodenlänge dieser Oszillation in  $\Delta t$  entspricht dabei der Laser-Mittenfrequenz. Die Einhüllende des Interferenz  $I_I(\Delta t)$  lässt sich auf einfache Weise auf den Intensitätsverlauf  $I(t)$  eines einzelnen Pulses zurückführen:

$$I_I(\Delta t) = \frac{1}{\tau_r} \int_{-\frac{\tau_r}{2}}^{\frac{\tau_r}{2}} (I(t) + I(t + \Delta t))^2 d\Delta t, \quad (2.1)$$

wobei  $\tau_r$  die Wiederkehrdauer von Puls zu Puls ist. Hieraus ergibt sich für eine Pulsform  $I(t) \sim \text{sech}^2$  eine Halbwertsbreite für den Interferenzverlauf, die 2,5 mal so hoch ist wie die des Laserpulses. Die im Experiment gemessenen Halbwertsbreiten für  $I_I(\Delta t)$  liegen um 350 fs, woraus man eine Halbwertsbreite von  $I(t)$  von 140 fs ableiten kann.

Die mit  $\Delta t$  wechselnde Laserintensität führt zu ebensolchen Schwankungen in der Nachweisrate, die durch nichtlineare Effekte sogar im Allgemeinen stärker sind als beim Laserlicht (Abbildung 2.2). Dieser Interferenzeffekt stört nicht nur bei der Messung solcher Zeitentwicklungen des Anregungszustandes, die eine ähnliche Periodenlänge aufweisen (Quanteninterferenz – siehe Abschnitt RbHeQI). Dadurch dass bei einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Laserintensität und Ionenrate die Ausschläge weiter nach oben als nach unten gehen, wird auch die über etliche Perioden gemittelte Nachweisrate nach oben verzerrt. Dies behindert insbesondere die Untersuchung solcher Systeme, bei denen die charakteristischen Zeiten der Zeitentwicklung relativ kurz sind (z. B. KHe siehe Abschnitt 3.2).

Auch die hohe Wiederholrate, mit der die Laserpulse auf den Molekularstrahl treffen, hat einen besonderen Einfluss auf die Messergebnisse, der zum Verständnis der Messkurven berücksichtigt werden muss: Innerhalb der 12 ns von einem Laserpulspaar



**Abbildung 2.3:** Illustration der Oberflächenposition von Alkaliatomen auf Helium-Nanotröpfchen am (annähernd maßstabsgetreuen) Beispiel eines Natriumatoms auf einem  ${}^4\text{He}_{1000}$ -Tropfen

zum nächsten legen die Heliumtröpfchen nur circa  $6\ \mu\text{m}$  zurück. Daher wird jeder Nanotropfen mehrfach der Laserstrahlung ausgesetzt, während er den Fokus des Laserstrahls durchquert. Wenn ein Alkaliatom durch ein Paar von Teilpulsen zwar angeregt aber nicht ionisiert wurde, kann diese Ionisation durch eine der Hälften der nächsten Laserpulses erfolgen. Die spektrale Lebensdauer der im Rahmen dieser Arbeit wesentlichen Anregungszustände liegt in der Größenordnung  $10^{-8}\ \text{s}$ , so dass die Anregung mit einer erheblichen Wahrscheinlichkeit über die  $12\ \text{ns}$  erhalten bleibt. Solche Ionisationvorgänge liefern einen annähernd konstanten Untergrund für die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Zeitspektren. Aus diesem Grund beginnt zum Beispiel die Verzögerungszeitabhängigkeit für das Exziplekt  $\text{RbHe}$  (Abschnitt 3.1) nicht bei einer Nachweisrate von Null.

### 2.3 Alkalidotierungen auf Helium-Nanotröpfchen

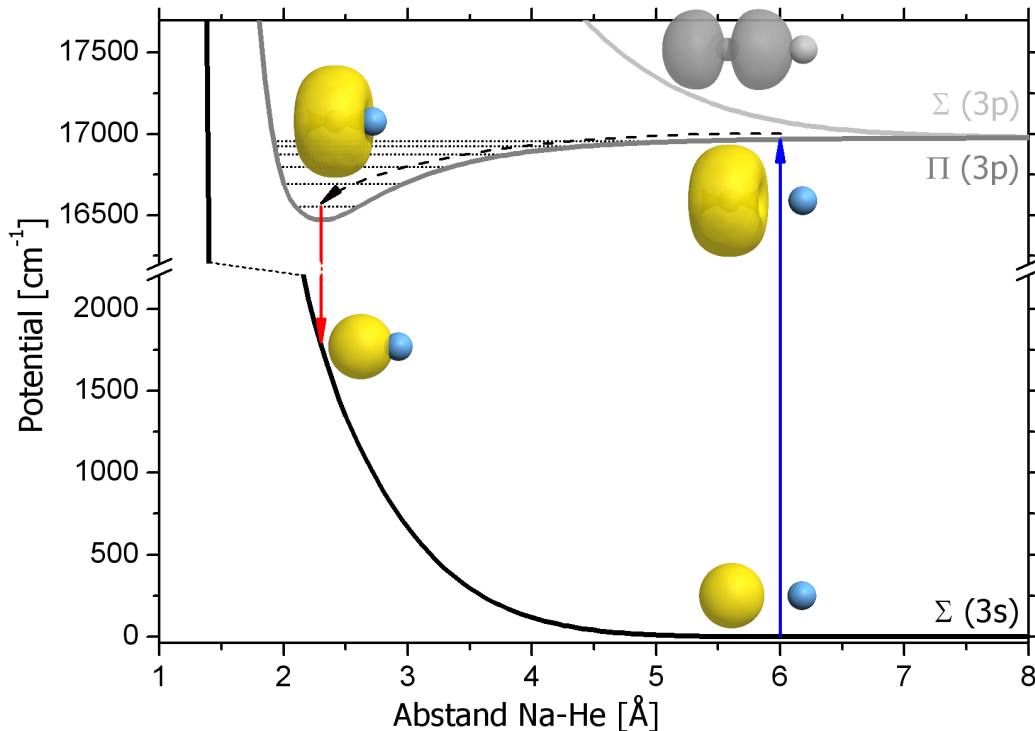
Unter den Chromophoren, mit denen Helium-Nanotröpfchen dotiert werden, nehmen die Alkalimetalle eine Sonderstellung ein. Die meisten Elemente (atomar oder molekular) und praktisch alle bisher untersuchten Verbindungen sind im Inneren des Tropfens gebunden und im Allgemeinen von einem Bereich erhöhter Heliumdichte umgeben (einem sogenannten Schneeball). Im Gegensatz dazu sitzen Alkaliatome, die vom Tropfen aufgesammelt wurden, in einer Mulde an der Oberfläche, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Alkaliatome, die in makroskopische Mengen flüssiges Helium eingebracht werden, sind sogar von einer Blase umgeben, aus der das Helium verdrängt wurde. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der starken Pauli-Abstoßung zwischen dem schwach gebundenen Valenzelektron eines Alkaliatoms und dem Helium, welches eine negative Elektronenaffinität besitzt. Dadurch haben die Paarpotentiale von Alkalis und Helium im Grundzustand ein noch schwächer ausgeprägtes Minimum als das Helium

Dimerpotential und es gibt keine gebundenen Zustände. Durch die Wechselwirkung mit mehreren Heliumatomen kommt jedoch eine Bindung des Alkaliatoms an den Tropfen zustande. Aktuelle Rechnungen [MAB<sup>+</sup>05] ergeben zum Beispiel für Na eine Bindungsenergie von  $6,5 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Muldentiefe von  $2,2 \text{ \AA}$ .

### 2.3.1 Grundlegende Eigenschaften

Die schwache Bindung an den Nanotropfen und die Oberflächenposition der Alkalis bedingt weitere einzigartige Eigenschaften: So führt beispielsweise eine Anregung  $nS \rightarrow nP$  eines Alkaliatoms im Allgemeinen letztlich zu dessen Ablösung vom Heliumtröpfchen. Entweder führt die sich ausdehnende Elektronenverteilung zu einer Pauli-Abstoßung gegenüber den Heliumatomen – siehe auch Kapitel 4 – man spricht hier von einem 'bound-free' Übergang. Diese Konfiguration entspricht einem  $\Sigma$ -Zustand des gedachten zweiatomigen Moleküls aus Alkaliatom und Heliumtröpfchen, wobei die Wahrscheinlichkeitsdichte des Valenzelektrons auf der Verbindungsachse konzentriert ist. Oder das Atom bildet mit einem oder mehreren Heliumatomen ein sogenanntes Exziplek (s. u.). Wie in Kapitel 3 diskutiert, wird aber dabei Vibrationsenergie frei und das Exziplek löst sich schließlich auch vom Tropfen. Da zumindest ein beträchtlicher Teil dieser desorbierten Chromophore den Molekularstrahl verlassen, verringert sich die Alkali-Intensität, die am Ende der Apparatur im Strahl nachweisbar ist. Dieses Verhalten kann man für sogenannte Strahlabschwächungs-Spektroskopie ausnutzen [CHSS98]. Weiterhin kann auch freiwerdende Bindungsenergie zur Desorption führen, wenn z.B. ein Tropfen (nacheinander) zwei Na-Atome aufgenommen hat und diese ein kovalentes  $\text{Na}_2$  Molekül bilden. Bei parallelen Spins der Valenzelektronen kommt andererseits nur eine schwache Bindung zustande und das Dimer verbleibt auf dem Nanotröpfchen. Die erstaunliche Eigenschaft, auf der Oberfläche von Heliumtröpfchen bevorzugt Hochspincluster zu bilden, wird im folgenden Abschnitt 2.3.2 detaillierter ausgeführt werden. Sie bildet die Grundlage für die Messungen, die in Kapitel 5 diskutiert werden.

Eine weitere interessante Eigenschaft von Alkaliatomen im Zusammenhang mit Helium ist die bereits erwähnte Bildung von Exzipleken – also Alkali-Helium-Molekülen, die nur in einem elektronisch angeregten Zustand gebunden sind. Speziell die ersten angeregten Zustände von Alkaliatomen (z.B.  $\text{Na } 3P$ ) können in einer  $\Pi$ -Konfiguration eine ausgeprägte van-der-Waals-Bindung mit einem Heliumatom eingehen. Anschaulich ist dabei das P-Orbital des Alkali-Valenzelektrons senkrecht zur Molekülachse orientiert. Dementsprechend setzt die Pauliabstoßung erst bei sehr viel geringeren Abständen ein und somit kommt die dispersive Anziehung stärker zum Tragen. Anhand des Potentialschemas von Na-He ist in Abbildung 2.4 die Abfolge von Absorption (blauer Pfeil), Exziplek-Bildung (gestrichelt) und rotverschobener Emission (rot) wiedergegeben. Die Bildung von Alkali-Helium-Exzipleken wurde erstmals von Dupont-Roc [DR95] und Kanorsky et al. [KWA<sup>+</sup>95] als Erklärung dafür postuliert, dass bei Li- Na- und K-Atomen in flüssigem Helium keine Fluoreszenz beobachtet werden konnte. Beide Modelle ergaben im ersten angeregten Zustand die Bildung eines Exziplekes aus 5 oder



**Abbildung 2.4:** Ausschnitt aus dem Potentialschema von Natrium-Helium-Paarpotentialen und Illustration der Bildung eines Exziplexes

6 Heliumatome mit einem Alkaliatom. Die in Abbildung 2.4 für ein Heliumatom dargestellte Annäherung von angeregtem und Grundzustand geht bei dieser Anzahl so weit, dass beiden Autoren ein strahlungsloser Übergang zumindest möglich erschien. Ein spektroskopischer Nachweis von Exziplexen gelang kurz nach diesen theoretischen Arbeiten Takami et al. [PHJ<sup>+</sup>96] am Beispiel von Silber-Atomen.

Anders als in der ausgedehnten Helium-Umgebung, wo sich die Anlagerung von Heliumatomen bis zur Sättigung fortsetzt, lösen sich Exziplexe, die auf Helium-Nanotröpfchen gebildet werden, (wie schon angedeutet) von der Oberfläche. Als freie Moleküle können sie dann durch ihre Emissionsspektren identifiziert werden [BTE01, RHLS00a]. Mit solchen Fluoreszenzmessungen wurden NaHe [RCH<sup>+</sup>97], KHe [RHLS00a] und RbHe [BTE01] als Hauptprodukte bei passender Anregung der entsprechenden Atome auf Heliumtröpfchen identifiziert. Sowohl in Photoionisationsexperimenten mit cw-Lasern an Na und Cs [Cun04, BMWS04], als auch mit Femtosekunden-Pump-Probe-Ionisation [SCS01, DBSS04] (und Kapitel 3) wurde ebenfalls die Bildung von Alkali-Helium-Exziplexen nachgewiesen. Dabei tritt vor allem das zweiatomige Molekül auf, und höhere Exziplexe werden in deutlich geringerer Menge nachgewiesen. Die Exziplexe NaHe<sub>N</sub> und KHe<sub>N</sub> [SCS01] wurden mit maximal N= 4 sowie RbHe<sub>N</sub> und CsHe<sub>N</sub> bis N= 2 beobachtet.

Alle bisher in diesem Abschnitt wiedergegebenen Erkenntnisse zu Alkalidotierungen

	unpolarisiert	voll polarisiert	Quelle
Cs <sub>2</sub>	3629 cm <sup>-1</sup>	267 cm <sup>-1</sup>	[FMD92]
Rb <sub>2</sub>	3875 cm <sup>-1</sup>	250 cm <sup>-1</sup>	[FMD92]
K <sub>2</sub>	4289 cm <sup>-1</sup>	254 cm <sup>-1</sup>	[LLS90]
Na <sub>2</sub>	5892 cm <sup>-1</sup>	174 cm <sup>-1</sup>	[MMDM93]
Na <sub>3</sub>	8200 cm <sup>-1</sup>	850 cm <sup>-1</sup>	[HCR <sup>+</sup> 96]
Na <sub>4</sub>	14259 cm <sup>-1</sup>	2903 cm <sup>-1</sup>	[SP88, VDS03]
Na <sub>5</sub>	19033 cm <sup>-1</sup>	3428 cm <sup>-1</sup>	[SP88, VDS03]

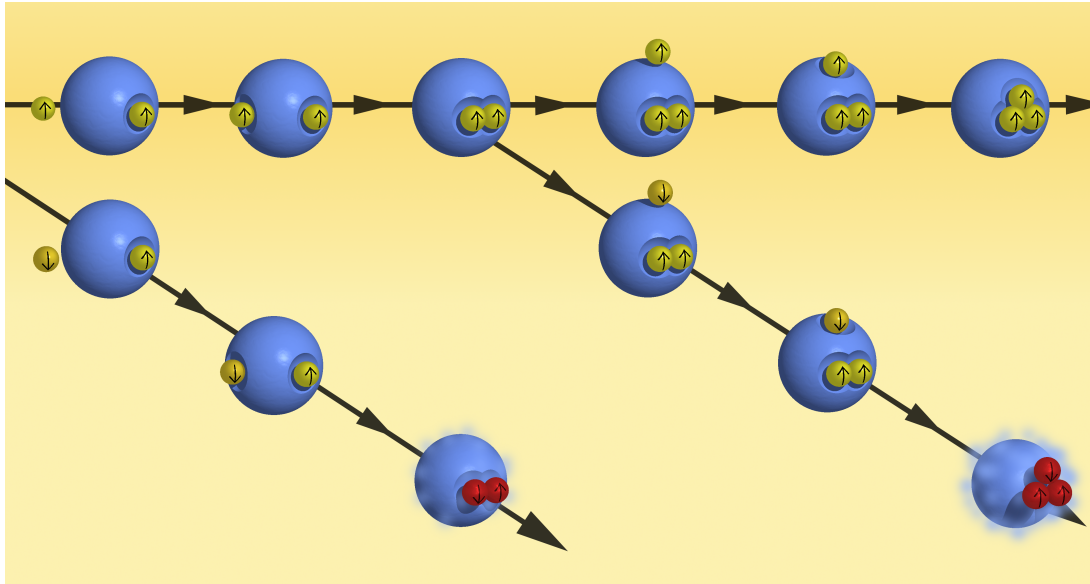
**Tabelle 2.1:** Vergleich der Bindungsenergien einiger kovalent gebundener (unpolarisierter) Alkalicluster mit den entsprechenden van der Waals gebundenen (vollständig spinpolarisierten) Spezies [SCS04]

auf Helium-Nanotröpfchen beziehen sich auf supraflüssige Tropfen des „normalen“ Isotops <sup>4</sup>He. Wie bereits in Kapitel 1 ausführlicher dargelegt, sind jedoch Nanotröpfchen aus <sup>3</sup>He nicht supraflüssig und haben auch ansonsten signifikant andere Eigenschaften. Andererseits zeigen nach aktuellen DFT-Rechnungen von Mayol et al. [MAB<sup>+</sup>05] Alkaliatome auf <sup>3</sup>He-Tropfen ein durchaus ähnliches Verhalten wie im Fall von <sup>4</sup>He: Trotz der geringeren Dichte und Bindungsenergie des Helium-3 sind sie in gleicher Weise in einer Mulde auf der Oberfläche gebunden. Der Abstand zum Muldenminimum ist nahezu derselbe wie bei <sup>4</sup>He und die Tiefe der Mulde ist zumindest nicht drastisch unterschiedlich. Die Anregungsspektren von Natrium auf <sup>3</sup>He [SBM<sup>+</sup>04], die O. Bünermann im Rahmen seiner Diplomarbeit [Bün03] mittels (cw-) laserinduzierter Fluoreszenz aufgenommen hat, stellen die ersten experimentellen Erkenntnisse bezüglich alkalidotierter Nanotröpfchen aus Helium-3 dar. Der gemessene spektrale Verlauf der Absorption ist im Wesentlichen der gleiche wie im Fall von <sup>4</sup>He. Allerdings fehlt im Spektrum mit <sup>3</sup>He eine markante „Schulter“, die im Fall von <sup>4</sup>He bei Energien unterhalb der atomaren Linien auftritt und bei der ein Zusammenhang mit der Suprafluidität vermutet wird. Als Teil der Gemeinschaftsexperimente am MBI wurden ebenfalls Messungen an alkalidotierten <sup>3</sup>He-Tropfen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in den folgenden Kapitel diskutiert.

### 2.3.2 Hochspincluster

Cluster aus Alkaliatomen, die auf Helium-Nanotröpfchen gebildet werden, unterscheiden sich zum Teil deutlich von „normalen“ Metallclustern aus Gasphasen-Experimenten. Während diese zumeist in einer Koexpansion von Trägergas und Metaldampf kondensieren, wobei Systeme mit hoher Bindungsenergie bevorzugt werden, ist die Situation auf Heliumtröpfchen genau umgekehrt: Wie schon zuvor erläutert, sind Alkaliatome nur schwach an das supraflüssige Helium gebunden und befinden sich auf der Oberfläche des Tropfens. Bei der Bildung von Clustern aus Alkaliatomen wird jedes Atom einzeln vom Heliumtröpfchen aufgesammelt und kann sich mit den schon vor-





**Abbildung 2.5:** Ablauf der Spinselektion bei der Bildung von Alkaliclustern auf Helium-Nanotröpfchen. Cluster mit gepaarten Spins verlassen aufgrund der freigesetzten Bindungsenergie vermehrt den Tropfen (siehe Text).

handenen Atomen verbinden, bevor ein neues aufgenommen wird. Kommt es dabei zu einer kovalenten oder metallischen Bindung, so wird zum Beispiel bei  $\text{Na}_2$  genug Energie frei, um circa 1200 Heliumatome abzdampfen. Aufgrund der geringen Bindungsenergie zwischen Alkalis und dem Helium führt diese Energiefreisetzung mit einer hohen Wahrscheinlichkeit dazu, dass die Cluster den Tropfen und so im Allgemeinen auch den Molekularstrahl verlassen. Im Falle paralleler Spins der Valenzelektronen können die Alkaliatome andererseits nur schwache Bindungen ausbilden. Ein solcher Cluster mit van der Waals-Charakter hat naturgemäß keine metallischen Eigenschaften und hätte bei einer Kondensation aus der Gasphase nicht genügend Bindungsenergie um stabil zu bleiben. Auf der Oberfläche von Helium-Nanotröpfchen allerdings bedeutet diese geringe Bindungsenergie einen Selektionsvorteil. Da die freiwerdende Bindungsenergie um den Faktor 5 bis 30 geringer ist als im kovalenten Fall (siehe Tabelle 2.1), müssen entsprechend weniger Heliumatome verdampft werden, um die Energie abzuführen. Dadurch ist auch die Wahrscheinlichkeit für eine Desorption vom Tropfen ungleich geringer als für die unpolarisierten Systeme. Insgesamt verbleiben also spinpolarisierte Alkalicluster bevorzugt auf dem Tropfen und können weiterwachsen, während solche mit gepaarten Spins bevorzugt abdampfen und dadurch im Allgemeinen auch aus dem Molekularstrahl verschwinden (Abbildung 2.5). Spektroskopische Messungen [SEHS95a] haben gezeigt, dass für Natrium bereits bei Dimeren die spinorientierten Triplets gegenüber den spingepaarten Singulets um ein Faktor  $\geq 100$  überwiegen. Bei Trimeren wurde eine sogar noch größere Bevorzugung des Quartett- gegenüber dem Doublett-Zustand beobachtet.

## 2. Grundlagen der Experimente mit Alkalidotierungen

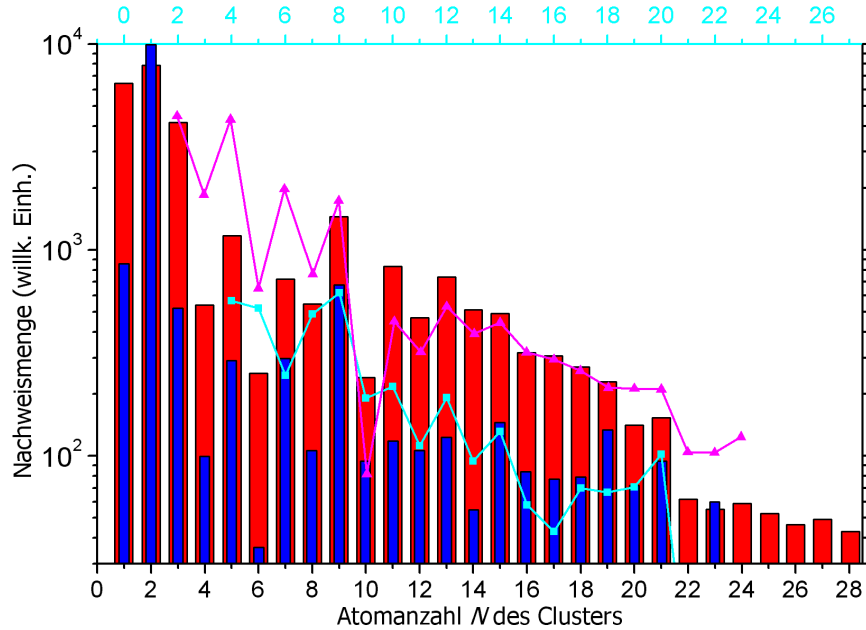
---

	Na 3p	K 4p	Rb 5p	Cs 6p
Feinstrukturaufspaltung $\Delta_{SO}$	17,2 cm <sup>-1</sup>	57,7 cm <sup>-1</sup>	237,6 cm <sup>-1</sup>	554,1 cm <sup>-1</sup>
	[NISa]		[Moo58a]	[Moo58b]

**Tabelle 2.2:** Vergleich der Spin-Bahn-Aufspaltung des ersten angeregten Zustands für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Alkalien

Die spinselektive Desorption bei der Dotierung von Helium-Nanotröpfchen mit Alkali-Clustern hat auch Auswirkungen auf die Dotierungsstatistik beziehungsweise die Anteile der einzelnen Clustergrößen im Strahl. Im Zuge der Bildung aus Einzelatomen kann es bei jedem Wachstumsschritt vorkommen, dass ein Atom mit „falschem“ Spin aufgesammelt wird, so dass der Cluster desorbiert und einen undotierten Heliumtropfen zurücklässt. Dieser kann nun, solange er noch den Ofen durchquert, wieder neu Alkaliatome aufsammeln. Im Endeffekt folgt dann die Größenverteilung der Cluster auf den Tröpfchen nicht mehr einer Poissonverteilung, wie es ohne Spinselektion zu erwarten wäre, sondern bevorzugt kleine Clustergrößen. Dieser Effekt wurde in einem Artikel von S. Vongehr und V. Kresin [VK03] näher betrachtet. Eine direkte Messung der Größenverteilung von Alkaliclustern, die auf Heliumtröpfchen gebildet wurden, ist allerdings nicht möglich. Ein massenempfindlicher Nachweis erfordert immer eine Ionisation und dabei wird eine ausgeprägte Fragmentation der Cluster beobachtet. Man kann jedoch die Abhängigkeit der Nachweisrate einer Clusterspezies vom Druck im Dotierungsofen ermitteln und mit der Theorie der Poisson-Statistik vergleichen. Während diese Methode bei Molekülen im Inneren der Heliumtröpfchen sehr erfolgreich angewandt wurden [WS03, Wew04], versagt sie bei Alkaliclustern größtenteils [Cun04, Cla05]. Dies ist wiederum ein Indiz für das spinselektive Clusterwachstum.

Die erwähnte Fragmentation ist auch einer der aussagekräftigsten Belege für die tatsächliche Existenz der Hochspincluster. Denn obwohl das Argument der Bindungsenergie sehr einleuchtend ist, wurde ein direkter (spektroskopischer) Nachweis der Hochspin-zustände bisher nur für Dimere [SEHS95b] und Trimere [HCR<sup>+</sup>96] geführt. Außerdem existiert ein Gegenargument, nach dem die Spin-Orbit-Kopplung eine vollständige Spinpolarisation in größeren Clustern zerstört. Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung sind die Eigenzustände des Spinoperators  $\mathbf{S}_z$  keine Energieeigenzustände mehr und somit zeitlich nicht konstant. Auch wenn die Molekülzustände der Hochspincluster aus s-Leveln ohne Bahndrehimpuls entstehen, unterliegen sie einer Spin-Bahn-Aufspaltung zweiter Ordnung [KTJ00], die von der Anzahl der beteiligten Atome abhängt. Andererseits sind die indirekten experimentellen Belege für das Auftreten von Hochspincluster eindeutig: Bereits in früheren Experimenten des Gemeinschaftsprojektes zwischen unserer Gruppe mit der Arbeitsgruppe A2 am Max-Born-Institut war die Bildung größerer Cluster aus Natrium und Kalium auf Heliumtröpfchen beobachtet worden [SCS04]. Im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Massenspektren (Abbildung 2.6) zeigen  $\text{Na}_N$ - und  $\text{K}_N$ -Cluster mindestens bis  $N = 21$  beziehungsweise  $N = 29$ , was bei kovalenten Bindungsenergien kaum zu erklären wäre. Dabei gilt es



**Abbildung 2.6:** Relative Häufigkeiten von  $K_N$ - (rote Balken) und  $Na_N$ -Clustern gebildet auf  ${}^4\text{He}$ -Nanotröpfchen (anhand der Peakhöhen aus Massenspektren). Zum Vergleich sind passend skalierte Ergebnisse von Messungen an freien Kalium- (magentafarbene Dreiecke) sowie Natriumclustern (cyanfarbene Quadrate) mit aufgetragen.

zu beachten, dass Natriumcluster bei der verwendeten Photonenenergie im allgemeinen mit deutlich geringerer Effektivität ionisiert werden als andere Alkalicluster. Nur dadurch und nicht aufgrund geringerer Stabilität sind sie schon bei geringerem  $N$  als die Kaliumcluster nicht mehr vom Untergrund zu trennen.

Diese Massenspektren belegen aber nicht nur die Bildung großer Cluster, sondern lassen auch sogenannte Fragmentationsmuster in der Häufigkeit der einzelnen  $Na_N$  und  $K_N$  erkennen: Cluster mit geradem  $N$  sind gegenüber ungeraden deutlich unterdrückt und nach  $N = 9$  beziehungsweise  $N = 21$  sinken die Nachweisraten erheblich ab. Diese Intensitätsmuster treten auf, wenn ionisierte Alkalicluster heiß genug sind um zu fragmentieren, also ihre Größe durch Abspaltung von Monomeren und Dimeren zu verringern. Sie spiegeln die Stabilitäten (Bindungsenergien) der Clusterionen wider und sind aus Experimenten an freien Clustern bekannt, bei denen diese im Zuge der Ionisation stark aufgeheizt wurden. In Abbildung 2.6 sind als Vergleichswerte (Magenta) solche Ergebnisse aus [BCR87] bezüglich freier Kaliumcluster aufgeführt. Der zweite Satz Vergleichsdaten (Cyan) entspricht der Häufigkeitsverteilung von neutralen Natriumclustern [Hee93], die in einer Koexpansion von Natriumdampf mit Argon gebildet wurden. Diese Daten sind allerdings um ein  $N$  nach oben verschoben in Abbildung 2.6 eingetragen. Bei der Kondensation der Alkalicluster spielen zwar die gleichen Stabilitätskriterien eine Rolle wie bei der Fragmentation. Entscheidend für den Verlauf der Bindungsenergie ist aber nicht die Anzahl an Atomen sondern an Valenzelektronen. Die-

se Eigenschaft ist durch die metallische Natur der Alkalicluster bedingt und lässt sich auf Basis des sogenannten Jellium-Modells [Eck84, Bra93] verstehen. Die Ionenrümpfe der Atome werden hierbei als gleichmäßig über den Cluster verteilte Ladungsdichte repräsentiert. In dem daraus resultierenden Potential besetzen die Valenzelektronen Zustände, die man wie bei Atomen nach Quantenzahlen  $n$  und  $l$  charakterisieren kann, wobei jedoch keine Einschränkung  $l < n$  gilt. Cluster, bei denen alle besetzten Zustände vollständig aufgefüllt sind – man spricht hier auch von einem Schalenabschluss – weisen eine besonders hohe Bindungsenergie auf. Sie sind daher erheblich stabiler als ihre um ein Atom größeren „Nachbarn“, was sich auch in der relativen Häufigkeit bei Fragmentation oder Kondensation widerspiegelt.

Im Gegensatz zum oben genannten Beispiel aus [BCR87], bei dem absichtlich wesentlich mehr Laserintensität als notwendig verwendet wurde, kann bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten der Ionisationsprozess selber die Cluster nicht massiv aufheizen. Nur ein Spinumklapp von einem hoch polarisierten in einen unpolarisierten Zustand setzt genügend Energie frei, um ausgeprägte Fragmentationsprozesse auszulösen. Dieser Umklapp und damit die Fragmentation wird durch die Multiphotonenionisation ausgelöst. Dabei löst sich außerdem durch die freigesetzte Energie der Cluster vom Heliumtropfen und kann erst so als unabhängiger Cluster nachgewiesen werden. Bei typischerweise 0,5 bis 1 eV kovalenter Bindungsenergie pro Atom in Alkaliclustern würde hingegen die Überschussenergie aus einer Dreiphotonen-Ionisation für eine Fragmentation eines *Niederspin*-Clusters nicht ausreichen.

Nach einer Mehrfachdotierung der Nanotröpfchen mit den Alkalien Rubidium und Cäsium wurden keine großen Cluster beobachtet. Die Nachweisraten nehmen im Fall von  $\text{Rb}_N$  schon nach  $N = 5$  und bei  $\text{Cs}_N$  nach  $N = 3$  sehr stark ab. Während bei großen Heliumtröpfchen noch Komplexe mit höherem  $N$  schwach nachweisbar sind, bricht die Größenverteilung der Cluster bei Verwendung mittelgroßer Tröpfchen geradezu ab. Dies zeigt, dass der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung durchaus greift, jedoch erst für die Alkali-Elementen, bei denen diese Wechselwirkung entsprechend stark ist (Tabelle 2.2).

Das Alkalimetall Lithium wurde in dieser Betrachtung bisher nicht berücksichtigt, da es in mancher Hinsicht einen Sonderfall darstellt. Rechnungen aus [VDS03] zeigen zum Beispiel, dass auch voll spinpolarisierte Zustände von Lithiumclustern relativ stark gebunden sind. Die Bindungsenergie pro Atom ist durchweg etwa viermal so hoch wie bei spinpolarisierten  $\text{Na}_N$  und damit nahe an den Werten der kovalenten Natriumcluster. Experimentell wurden bisher keine Lithiumcluster mit  $N > 3$  auf Helium-Nanotröpfchen beobachtet (siehe auch [SCS04], in dem das Thema Hochspincluster weiter ausdiskutiert wird).

## Kapitel 3

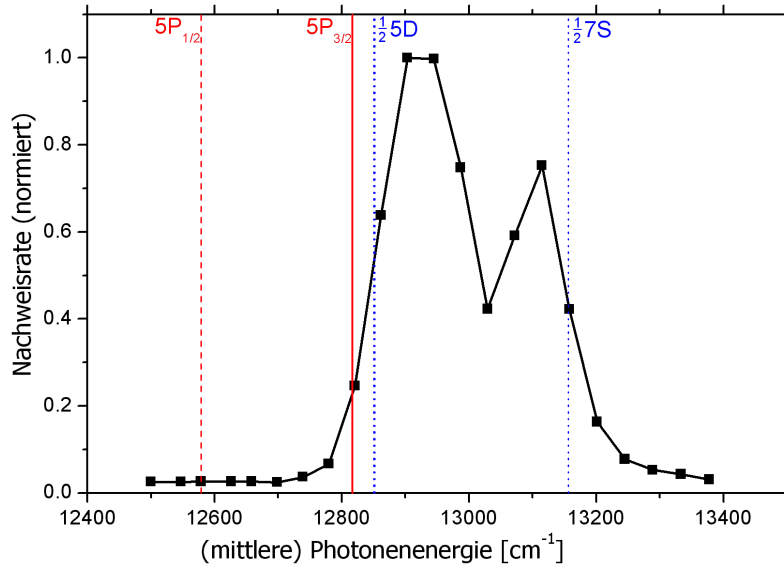
# Zeitverhalten der Exziplexe RbHe und KHe auf Helium-Nanotröpfchen

	Rubidium	Kalium
Grundzustand	[Kr]5s	[Ar]4s
Ionisationspotential	33691,02 cm <sup>-1</sup>	35009,81 cm <sup>-1</sup>
1. Anregungsstufe	5p P <sub>1/2</sub> 12578,96 cm <sup>-1</sup> P <sub>3/2</sub> 12816,56 cm <sup>-1</sup>	4p P <sub>1/2</sub> 12985,17 cm <sup>-1</sup> P <sub>3/2</sub> 13042,88 cm <sup>-1</sup>
Minimum des Alkali-Helium-Paarpotentials	3,3 Å -134 cm <sup>-1</sup>	2,8 Å -245 cm <sup>-1</sup>
Bindungsenergie an <sup>4</sup> He <sub>2000</sub>	7,71 cm <sup>-1</sup>	7,05 cm <sup>-1</sup>

**Tabelle 3.1:** Zusammenstellung einiger Angaben, die für die Entstehung der Exziplexe RbHe und KHe von Bedeutung sind. Die atomaren Energien für Rb sind aus [Moo58a], die für K aus [NISa], sowie die Exziplexe-Potentiale aus [Pas83] entnommen.

Die Tatsache dass Alkali-Helium-Exziplexe, die auf der Oberfläche von Helium-Nanotröpfchen gebildet werden, mit großer Wahrscheinlichkeit desorbieren und so einzeln nachweisbar sind, hat bereits eine ganze Reihe experimenteller Studien [RCH<sup>+</sup>97, RHLS00a, RHLS00b, BTE01, BMWS04] angeregt. Der zeitliche Ablauf der Entstehung von Exziplexen wurde jedoch lediglich in [RHLS00b] für NaHe und KHe untersucht, wobei die dort angegebene Auflösung von 20 ps noch als optimistisch anzusehen ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zeitentwicklung der Exziplexe RbHe, RbHe<sub>2</sub> und KHe mittels Pump-Probe-Ionisation mit einer Auflösung von  $\approx 0,1$  ps studiert. Kernpunkt dieser Experimente war der Vergleich der Exziplexe-Bildung auf <sup>4</sup>He-Nanotröpfchen mit dem gleichen Vorgang auf Basis von <sup>3</sup>He. In diesem Zusammenhang wurden erstmals Alkali-Helium Exziplexe mit dem Isotop Helium-3 nachgewiesen.

Die in Abschnitt 3.1.1 dargestellten Ergebnisse zum Vergleich der Bildungsdynamik von Rb<sup>4</sup>He und Rb<sup>3</sup>He wurden bereits in Form von [DBSS04] veröffentlicht. Einige Auszüge aus den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Messergebnissen zum Vergleich <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He sind auch in der Diplomarbeit von O. Bünermann [Bün03] wiedergege-



**Abbildung 3.1:** Spektraler Verlauf des RbHe Nachweissignals. Die eingezeichneten atomaren Linien entsprechen der Anregungsenergie vom Grundzustand zum jeweils angegebenen Level (bzw. der halben Energie für 2-Photonen Übergänge)

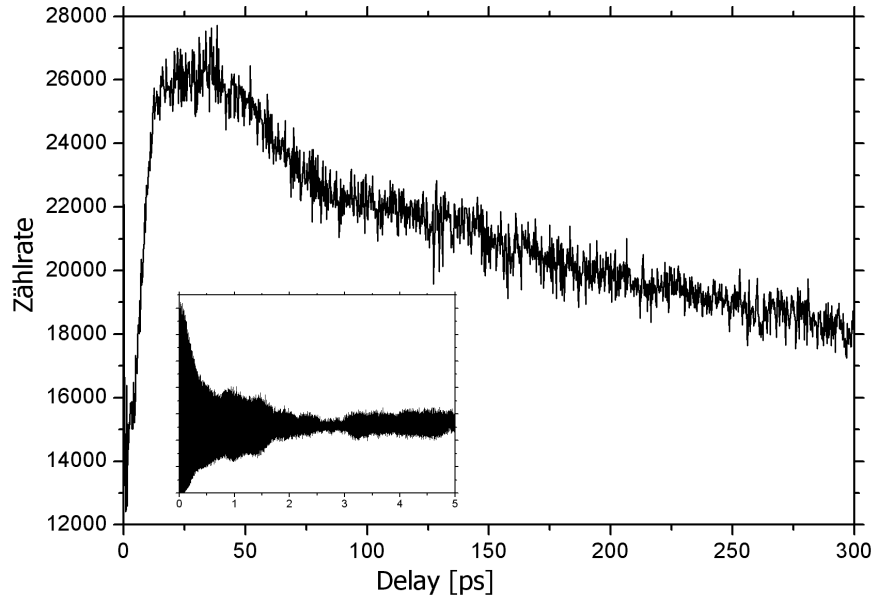
ben, der ebenfalls an diesen Experimenten beteiligt war.

### 3.1 Rubidium-Helium Exziplexe

Das System, das im Rahmen dieser Arbeit wohl die meiste Aufmerksamkeit erfahren hat, ist das Exziplex RbHe. Wie auch bei den anderen Alkalimetallen können sich aus einem Rubidiumatom, das auf einem Helium-Nanotröpfchen mit der passenden Frequenz angeregt wird, und Heliumatomen aus dem Tröpfchen Exziplexe  $\text{RbHe}_N$  bilden. Ebenfalls vergleichbar zu den anderen Alkalien wird dabei vor allem das zweiatomige Molekül RbHe nachgewiesen. Aus Massenspektren wie der in Abbildung 3.5 blau dargestellten Kurve und aus den mittleren Signalraten der Pump-Probe-Messungen ergibt sich ein Verhältnis der Nachweisraten  $\text{Rb}^4\text{He}:\text{Rb}^4\text{He}_2:\text{Rb}^4\text{He}_3$  von 1:0,074:0,02. Damit ist der Anteil höherer Exziplexe für Rubidium geringer als zum Beispiel bei Kalium [SCS04]. Da die Potentialtopftiefe des für die Exziplexe relevanten Paarpotentials  $A^2\Pi$  für RbHe wesentlich geringer ist als für KHe (Tabelle 3.1), ist dieses Verhalten jedoch nicht unerwartet.

#### 3.1.1 Bildungsdynamik und Vergleich $\text{Rb}^4\text{He} - \text{Rb}^3\text{He}$

Die Feinstrukturaufspaltung der ersten Anregungsstufe von Rubidium ist deutlich größer als die spektrale Breite des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Femtosekunden-



**Abbildung 3.2:** Pump-Probe-Dynamik von RbHe: Aufgetragen ist die Ionen-zählrate gegenüber der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen. Die Quanteninterferenzen, die im eingeschobenen Graphen zu erkennen sind, kann das volle Zeitspektrum auflösungsbedingt nicht wiedergeben.

lasers, so dass beide Komponenten getrennt angeregt werden können. In Übereinstimmung mit früheren Fluoreszenzmessungen [BTE01] und Modellrechnungen [RHLS00b] wurde bei den hier dargelegten Pump-Probe-Experimenten kein Exziplex im Bereich der  $D_1$ -Linie ( $5S \rightarrow 5P_{1/2}$ ) gefunden. Oberhalb der  $D_2$ -Linie ( $5S \rightarrow 5P_{3/2}$ ) zeigt die Frequenzabhängigkeit des Ionisationssignals auf der Masse von  $^{85}\text{Rb}^4\text{He}$  allerdings sogar zwei Maxima (Abbildung 3.1). Das Nebenmaximum bei  $13100\text{ cm}^{-1}$  kommt wahrscheinlich durch eine Zweiphotonenanregung  $5S \rightarrow 7S$  zustande und zeigt eine deutlich andere Dynamik. Das Hauptmaximum bei  $12900\text{ cm}^{-1}$  entspricht dem gesuchten  $5S \rightarrow 5P_{3/2}$  Übergang, ist aber gegenüber der atomaren Linie blauverschoben. Mit dieser Wellenlänge ( $775\text{ nm}$ ) wurde der größte Teil der Pump-Probe-Messungen zur Dynamik von RbHe durchgeführt. Ein typisches Zeitspektrum mit dieser Wellenlänge zeigt – wie in Abbildung 3.2 zu sehen – einen deutlichen Anstieg gefolgt von einem wesentlich langsameren Absinken der Ionenrate. Die Zeitskala, auf der sich dies abspielt, ist ausgesprochen lang im Vergleich zu anderen Systemen, die mit diesem experimentellen Aufbau untersucht wurden (siehe z. B. Abschnitt 3.2 und [Cla05]). Insbesondere um die Zeitcharakteristik für das Absinken der Zählrate auszumessen, musste der Verstellbereich der Verschiebeeinheit ungewöhnlich weit ausgereizt werden. Dabei stellte sich heraus, dass der Überlapp der beiden Laserpulse bei großen Verzögerungen ( $> 200\text{ ps}$ ) nicht mehr optimal war.

Die Zeitkonstanten von Anstieg und Abfall ergeben sich aus einer Anpassung einer geeigneten Funktion an die Messergebnisse. Da jedoch die resultierenden Zeiten von der

### 3. Exziplexe: RbHe und KHe

---

Art der Fitfunktion abhängen, benötigt die Auswahl einer geeigneten Funktion einige Vorüberlegungen: Alle in Frage kommenden Vorgänge (Bildung und Zerfall des Moleküls, Desorption...) sind durch statistische Wahrscheinlichkeiten bestimmt und somit durch Exponentialfunktionen charakterisiert. Also kann man vereinfachend annehmen, das das RbHe mit einer Rate  $R = R_0 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) = \frac{M_0}{\tau_1} \exp(-\frac{t}{\tau_1})$  gebildet wird und mit einer konstanten Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{\tau_2}$  zerfällt, auch wenn „Zerfall“ hier eher im übertragenen Sinne zu verstehen ist. Dabei ist  $M_0$  die Anzahl der bei  $t = 0$  vorhandenen Mutterzustände (Rb-Atome im geeigneten Zustand), aus denen das Exziplex RbHe gebildet wird. Es ergibt sich die Ratengleichung

$$\frac{dN}{dt} = R_0 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) - \frac{1}{\tau_2} N \quad (3.1)$$

wobei  $N$  die Anzahl der RbHe-Exziplexe ist. Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist dann

$$N(t) = R_0 \left[ \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \exp(-\frac{t}{\tau_1}) - k \cdot \exp(-\frac{t}{\tau_2}) \right] \quad (3.2)$$

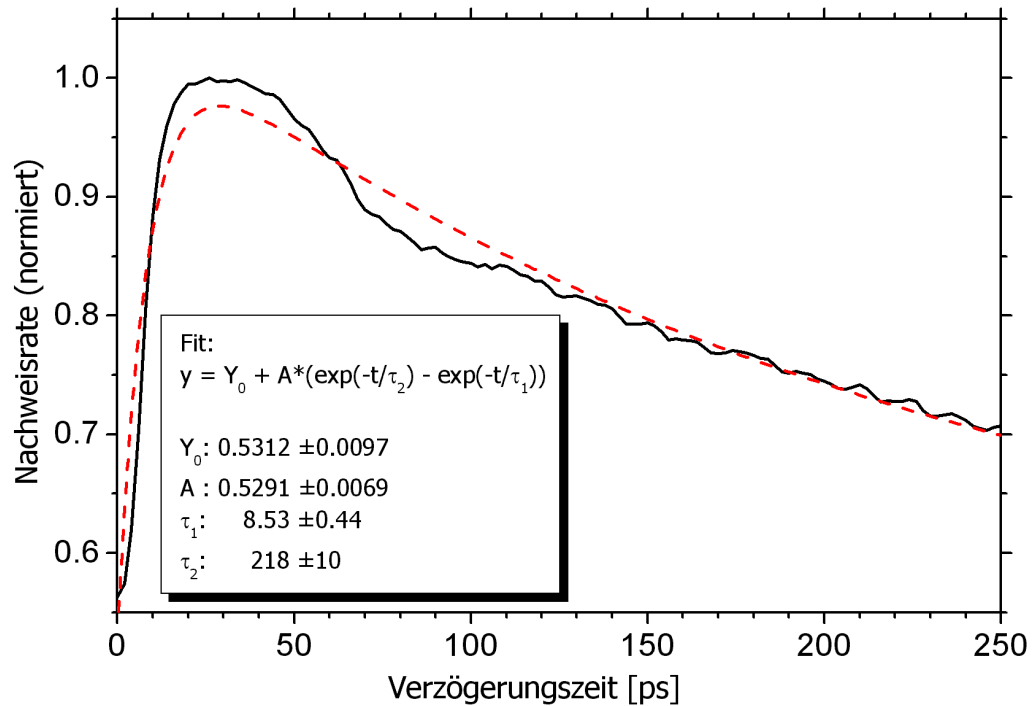
mit einer Konstante  $k$ , die im Prinzip frei wählbar ist. Um zu einer einer physikalisch sinnvollen Lösung mit  $N(0) = N(\infty) = 0$  im Sinne der angenommenen Bildungs- und Zerfallsprozesse zu gelangen, muss man jedoch  $k = \frac{\tau_1 \cdot \tau_2}{\tau_1 - \tau_2}$  setzen. Weiterhin erfordert eine Anpassung an die Messdaten, zusätzlich einen konstanten Offset  $N_0 = N(0) = N(\infty)$  einzuführen. Es ergibt sich eine Fitfunktion

$$N(t) = N_0 + A \left[ -\exp(-\frac{t}{\tau_1}) + \exp(-\frac{t}{\tau_2}) \right] \quad (3.3)$$

mit charakteristischen Zeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  für Bildung und Zerfall sowie einem Amplitudenfaktor  $A = \frac{R_0 \cdot \tau_1 \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} = \frac{M_0 \cdot \tau_2}{\tau_1 - \tau_2}$ . Die Anwendung dieser Fitfunktion auf das RbHe-Zeitspektrum liefert eine Anstiegszeit  $\tau_1 = 8,5 \pm 0,44$  ps bei einer Abfallzeit von  $\tau_2 = 218 \pm 10$  ps. Allerdings sind die aus der Anpassung an einen gemittelten Datensatz stammenden Fehlerangaben definitiv zu niedrig angesetzt. Die Genauigkeit für  $\tau_2$  wird durch den bereits angesprochenen verschlechterten Überlapp der Teilstrahlen bei hohen Verzögerungszeiten beeinträchtigt. Dieser apparative Effekt, der bei Zeiten  $\Delta t > 200$  ps zu einem zusätzlichen Absinken der Nachweisrate führt, erhöht die Fehlermarge  $\Delta \tau_2$  auf etwa 40 ps. Auf Basis der Wertestreuung zwischen den Originaldatensätzen und dem Einfluss, den die Unsicherheit für  $\tau_2$  auf die Anpassung für  $\tau_1$  hat, kann man  $\Delta \tau_1$  auf 0,7 ps ansetzen. Insgesamt kann man also als Ergebnisse für Rb<sup>4</sup>He  $\tau_1 = 8,5 \pm 0,7$  ps und  $\tau_2 = 218 \pm 40$  ps festhalten.

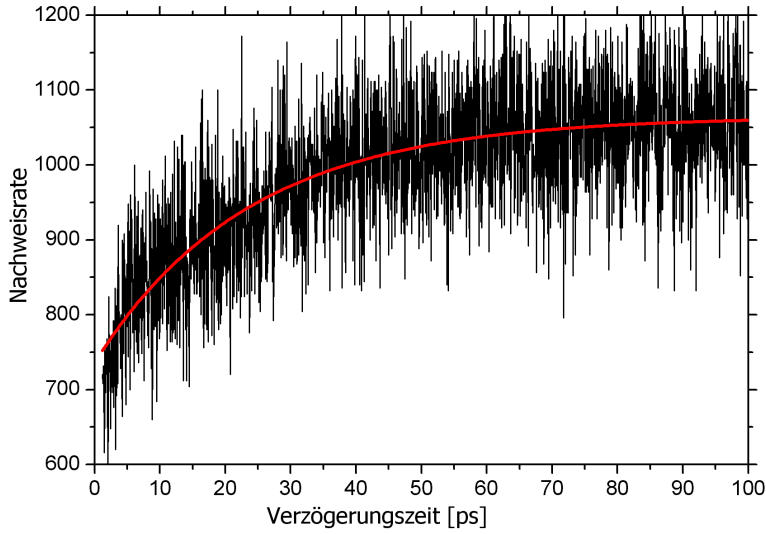
Anhand der bisher präsentierten Ergebnisse könnte man noch Zweifel an der Zuordnung von  $\tau_1$  als Bildungsdauer anmelden. Die Lösung der Ratengleichung ist nämlich grundsätzlich symmetrisch in  $\tau_1$  und  $\tau_2$ : Wenn  $\tau_2 < \tau_1$  ist, wechseln die Exponentialterme die Vorzeichen, so dass der Anstieg der Funktion von der Zerfallszeit bestimmt wird und der Abfall der Zeitcharakteristik des Bildungsprozesses folgt. Auf Basis zusätzlicher Daten kann man jedoch belegen, dass  $\tau_1$  die charakteristische Zeit für die Bildung des Exzplexes ist:





**Abbildung 3.3:** Anpassung der exponentiellen Fitfunktion (rot, siehe Text) an die Pump-Probe-Dynamik von RbHe. Die experimentelle Kurve ist aus mehreren Messungen gemittelt und geglättet.

- Das Signal des zweiten Exziplexes RbHe<sub>2</sub>, das in Abbildung 3.4 dargestellt ist, weist ebenfalls einen Anstieg mit einer annähernd exponentiellen Charakteristik auf. Ein exponentielles Absinken der Nachweisrate wie für RbHe wurde hier hingegen nicht beobachtet. Bei sehr hohen Verzögerungszeiten verringert sich zwar das Signal, dies ist jedoch ein rein apparativer Effekt aufgrund Verschlechterung des Überlapps der beiden Teilstrahlen. Für RbHe<sub>2</sub> ist also die Anstiegszeit von  $\tau = 23$  ps eindeutig auf die Bildung des Exziplexes zurückzuführen. Diese Bildungszeit ist etwas mehr als doppelt so hoch wie das in Abbildung 3.3 ermittelte  $\tau_1$ . Da man davon ausgehen kann, dass die Bildung von RbHe<sub>2</sub> schrittweise abläuft und sich das Paarpotential nach der Bildung des ersten Exziplexes kaum ändert, stützt dieses Ergebnis die Interpretation von  $\tau_1$  als Bildungszeit für RbHe.
- Die RbHe-Nachweisrate  $N(t)$  erreicht im zeitlichen Maximum  $N_{\max}$  circa 20% der Nachweisrate, die das reine Rb bei entsprechenden Messungen aufweist. Daten zu Leistungsabhängigkeit beziehungsweise Sättigung der Laserionisation belegen darüber hinaus, dass RbHe mit geringerer Wahrscheinlichkeit ionisiert wird als Rb. Danach kann man die Anzahl der im Maximum vorhandenen RbHe-Exziplexe auf 30% bis 40% der anfangs vorhandenen angeregten Rb-Atome abschätzen. Bei einer Vertauschung der Zeiten, wenn also das Exziplex schneller zerfallen

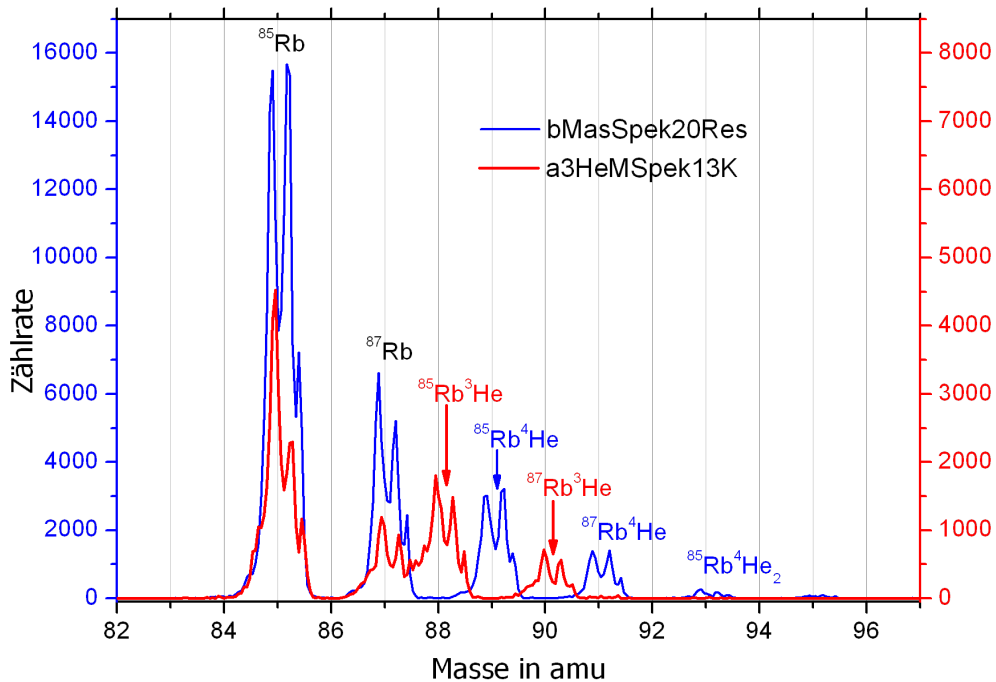


**Abbildung 3.4:** Bildungsdynamik des Exziplexes RbHe<sub>2</sub> (schwarz). Um die Bildungsdauer zu ermitteln wurde eine Exponentialfunktion  $N(t) = N_0 - A \cdot \exp(-\frac{t}{\tau})$  (rot) angepasst.

würde als es gebildet wird, könnte sich niemals so viel RbHe ansammeln. Aus der Ratenbilanz ergibt sich für diesen Fall ein  $N_{\max}$  von 4% der anfänglich angeregten Atome. Mit der intuitiven Reihenfolge, das heißt mit der kürzen Zeit als Bildungszeit, erhält man hingegen ein Verhältnis von 70%. Wenn man bedenkt, dass auch bei der günstigsten mittleren Laserwellenlänge nicht alle angeregten Rb-Atome in einer  $\Pi$ -Konfiguration (siehe Abschnitt 2.3.1) vorliegen, lässt sich dieser Wert mit den zuvor aus der Messung abgeschätzten 30 bis 40% vereinbaren.

Während sich also die Anstiegszeit  $\tau_1$  eindeutig der Bildung des Exziplexes zuordnen lässt, bleibt der physikalische Hintergrund von  $\tau_2$  im Unklaren. Man kann lediglich verschiedene denkbare Erklärungen ausschließen:

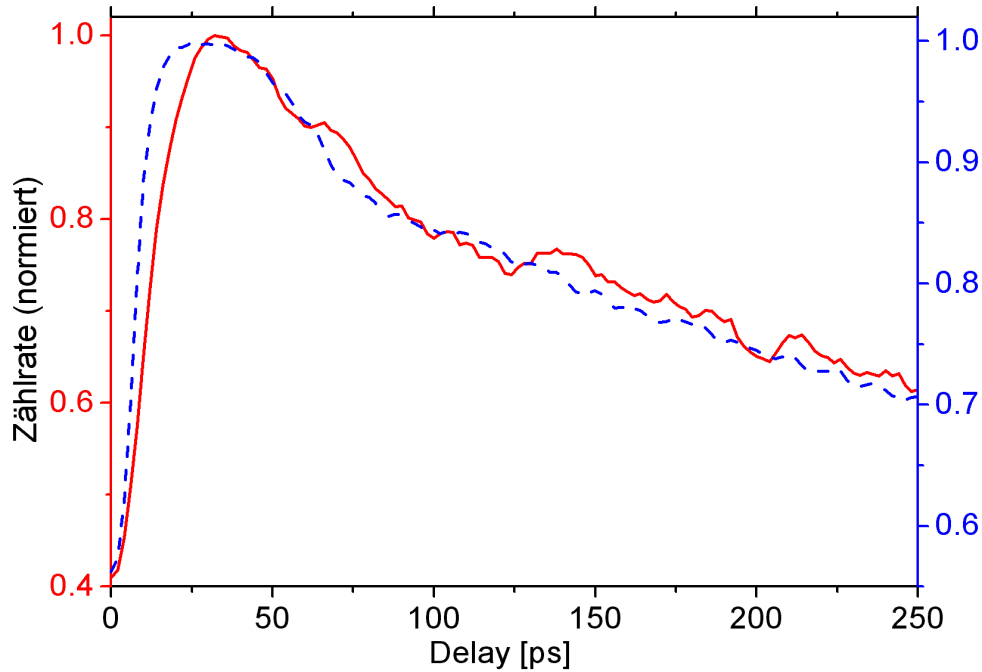
- Der Vergleich der RbHe<sub>2</sub>-Daten mit  $\tau_2$  zeigt, dass die Entstehung von RbHe<sub>2</sub> aus RbHe nicht als Erklärung für den „Zerfall“ des RbHe-Signals mit  $\tau_2$  in Betracht kommt. Angesichts der weitaus geringeren Nachweisrate von RbHe<sub>2</sub> gegenüber RbHe wird wahrscheinlich nur ein geringer Teil der RbHe-Exziplexe in RbHe<sub>2</sub> umgewandelt, so dass dieser Prozess in der Ratenbilanz keine Rolle spielt.
- Die Desorption des RbHe kommt als Grundlage für  $\tau_2$  ebenfalls nicht in Frage. Mit dem Ablösen vom Tropfen müsste sich die Ionisationswahrscheinlichkeit um circa eine Größenordnung verringern damit  $N(\infty) \approx N(0)$  wird.
- Der weiter schon mehrfach erwähnte verschlechterte Überlapp bei langen Delayzeiten führt zwar zu einer erhöhten Fehlermarge für  $\tau_2$ . Jedoch ist das exponentielle Absinken der Signalrate insbesondere in den ersten 200 ps zu ausgeprägt, um allein durch diesen apparativen Effekt erklärt zu werden.



**Abbildung 3.5:** Massenspektrum nach Femtosekunden-Laseranregung/ionisation von Rb auf  $^3\text{He}$ -Nanotröpfchen (rot) und im Vergleich dazu Spektrum mit  $^4\text{He}$ -Tröpfchen (blau). Die mittlere Laserwellenlänge beträgt  $775\text{ nm}$  ( $12900\text{ cm}^{-1}$ ).

Alle bisher in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zu RbHe bezogen sich auf Experimente mit Helium-4. Ein wesentlicher Aspekt der hier wiedergegebenen Untersuchungen ist jedoch der Vergleich zu Nanotröpfchen aus  $^3\text{He}$ , die nicht supraflüssig sind. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls Messungen zur Bildung von  $\text{Rb}^3\text{He}$  Exziplexe auf  $^3\text{He}$ -Tropfen durchgeführt, auch wenn die hohen Kosten von  $^3\text{He}$  den Umfang dieser Experimente sehr eingeschränkt haben. Dabei musste zunächst geklärt werden, ob sich aus Rb- und He-Atomen auf  $^3\text{He}$ -Tropfen vergleichbare Exziplexe bilden wie auf  $^4\text{He}$ . Hierzu wurden Massenspektren wie die in Abbildung 3.5 rot dargestellte Kurve aufgenommen. Darin zeigt sich im Verhältnis Rb:RbHe für  $^3\text{He}$  sogar ein etwas höherer Exziplex-Anteil als bei  $^4\text{He}$ , während das zweite Exziplex ( $\text{Rb}^3\text{He}_2$ ) nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Die Unterstrukturen in den Massenpeaks von Abbildung 3.5 sind auf ein technisches Problem am Massenspektrometer zurückzuführen, das im Zuge des Experimentes nicht behoben werden konnte.

Im Rahmen der Pump-Probe-Messungen mit  $^3\text{He}$  wurde eine grundsätzlich ähnliche Bildungs-Dynamik des Exziplexe RbHe beobachtet wie im Fall von  $^4\text{He}$ . Bei genauerer Betrachtung findet man allerdings, dass die Anstiegszeit mit  $^3\text{He}$  signifikant länger ist als mit  $^4\text{He}$  (Abbildung 3.6). Mit der gleichen Fitfunktion wie oben für  $\text{Rb}^4\text{He}$  und einer entsprechenden Fehlerabschätzung erhält man hier ein Ergebnis von  $\tau_1 = 11,6 \pm 1\text{ ps}$  und  $\tau_2 = 258 \pm 40\text{ ps}$ . Im Rahmen des erhöhten Unsicherheitsbereiches stimmen die Zei-



**Abbildung 3.6:** Die Pump-Probe-Dynamik der Exziplexe Rb<sup>3</sup>He (rot) und Rb<sup>4</sup>He (blau, gestrichelt) im Vergleich.

ten  $\tau_2$  für <sup>3</sup>He und <sup>4</sup>He noch überein. Der Unterschied in den Anstiegszeiten geht jedoch deutlich über die Fehlerabschätzung hinaus und ein Unterschied in den Bildungszeiten war auch zu erwarten – jedoch mit umgekehrten Vorzeichen. Bei einer vereinfachten Betrachtung des Bildungsprozesses erwartet man natürlich, dass die geringere Masse des <sup>3</sup>He eine schnellere Bewegung zum Rb-Atom hin ermöglicht, während andererseits das Potential nicht isopenabhängig ist. Aber die Messergebnisse widerlegen nicht nur diese heuristische Betrachtung. Auch Rechnungen nach dem im Folgenden beschriebenen Modell ergeben eine schnellere Bildung des Exziplexes mit <sup>3</sup>He.

Das bisher einzige Modell zur Erklärung der Bildungszeiten von Alkali-Helium-Exziplezen auf He-Nanotröpfchen wurde von Reho et al. veröffentlicht [RHLS00b]. Es basiert auf der semiklassischen Tunnelwahrscheinlichkeit durch eine Potentialbarriere, die sich aus der Überlagerung des Alkali-Helium Paarpotentials mit der Bindungsenergie des He-Atoms an den Tropfen ergibt. Mit diesem Modell konnten Reho et al. nicht nur die von ihnen experimentell gefundenen Bildungszeiten von NaHe und KHe (jeweils in beiden Feinstruktur-niveaus des 1. angeregten Zustandes) nachvollziehen. Es diente ihnen auch zur Vorhersage der Bildungszeiten von RbHe – mit dem Ergebnis, dass sich im  $\Pi_{1/2}(5P)$ -Zustand kein Exziplez bilden kann, weil die Tunnelzeit viel länger als die Strahlungslebensdauer ist. Wie weiter oben schon erwähnt, passt dies sowohl zu den experimentellen Ergebnissen unserer Gruppe als auch zu Messungen von Brühl et al. [BTE01]. Andererseits stimmen die in [RHLS00b] vorhergesagten 31 ps Bildungszeit nur

	$\rho$ [ $\text{\AA}^{-3}$ ]	$E_{\text{pot}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{\text{kin}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	P	$\nu_D$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
$^4\text{He}$	0,0219 [ST87]	14,99 [CB95]	9,95 [CB95]	0,011	$4,2 \cdot 10^{11}$
[RHLS00b]	0,218	16,72	11,78	0,031	$10^{12}$
$^3\text{He}$	0.0165 [ST87]	7.3	5.6 [SSPK85]	0.6	$3.0 \cdot 10^{11}$

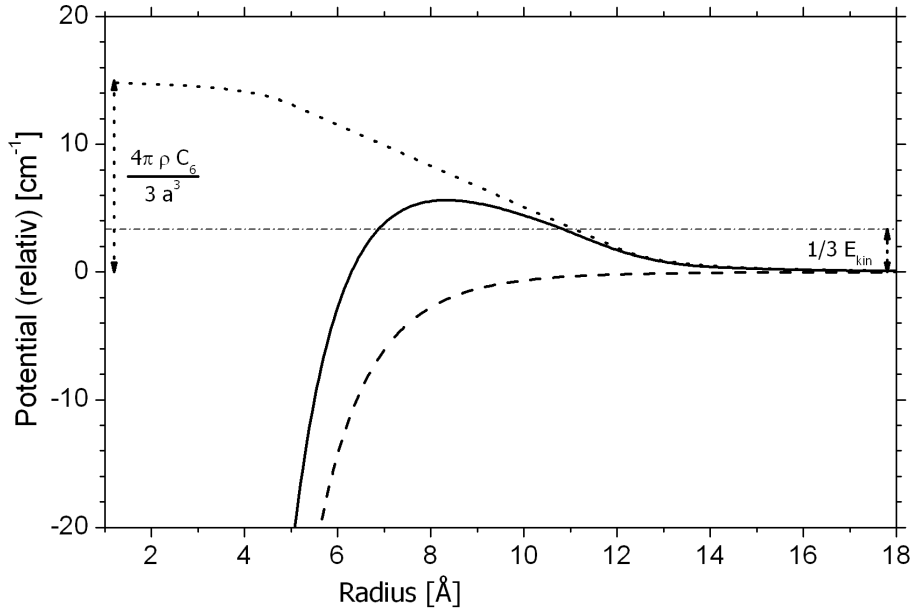
**Tabelle 3.2:** Auflistung der Parameterwerte für das Extraktionspotential (bzw. Tunnelmodell). Für  $^3\text{He}$  ergibt sich  $E_{\text{pot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{bind}}$  aus [SSPK85] und [DBOY87]. Im Fall des  $^4\text{He}$  wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht die originalen Werte aus [RHLS00b] verwendet, die zum Vergleich mit aufgelistet sind. Stattdessen sind die Daten aus aus Artikeln neueren Datums entnommen, in denen ein direkter Vergleich zu  $^3\text{He}$  gezogen wird ([SSPK85] und [DBOY87] finden sich in [CB00] wieder).

größenordnungsmäßig mit der von uns gemessenen Anstiegszeit 8,4 ps überein und bei KHe gibt es sogar deutliche Diskrepanzen, die in Abschnitt 3.2 noch näher besprochen werden.

Weil das Tunnelmodell wichtig für die Interpretation der in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse ist, soll es im Folgenden vergleichsweise ausführlich erläutert werden: Der Ausgangspunkt des Modells ist die Erkenntnis, dass ein He-Atom aus dem Tropfen herausgelöst werden muss, um ein Exziplex bilden zu können. Deshalb muss zu dem Alkali-Helium Paarpotential  $V_p(r)$  noch ein He-He<sub>N</sub>-Potential  $V_{\text{ex}}$  addiert werden, das die Bindungsenergie des Heliumatoms an den Tropfen widerspiegelt. Dieses Extraktionspotential wird aus einer vereinfachten Betrachtung der Atom-Tropfen-Bindung hergeleitet, die von Eichenauer und Le Roy für SF<sub>6</sub> in Argonclustern entwickelt wurde. Dabei wird das Atom (bei SF<sub>6</sub> das Molekül) als undurchdringliche Kugel mit Radius  $a$  und das Wechselwirkungspotential außerhalb der Kugel durch den  $r^{-6}$ -Term des Paarpotentials repräsentiert. Weiterhin wird der He-Tropfen (bzw. im Original der Ar-Cluster) als unendlich ausgedehnt und so die Oberfläche als eben angenommen – mit einem abrupten Übergang von voller Teilchendichte auf Null. Zumindest die Vereinfachung der unendlichen Tröpfchengröße ist durch die schnell abfallende  $r^{-6}$ -Anziehung gerechtfertigt. Auch hat das Dichteprofil eines Heliumtröpfchens auf der Symmetrieachse zwischen Tropfenzentrum und Alkaliatom eine Flankenbreite von nur  $\approx 1 \text{\AA}$ . Eine Integration in Kugelkoordinaten liefert schließlich eine relativ einfache analytische Form für das He-He<sub>N</sub>-Extraktionspotential:

$$V_x(h) = \begin{cases} -\frac{\pi\rho C_6}{6h^3} & \forall \quad h \geq a \\ -\frac{\pi\rho C_6}{3a^3} \cdot \left(2 + \frac{3h}{2a}\right) & \forall \quad a \geq h \geq -a \\ -\frac{4\pi\rho C_6}{3a^3} + \frac{\pi\rho C_6}{6|h|^3} & \forall \quad -a \geq h \end{cases} \quad (3.4)$$

Der Radius  $a$  muss hierbei so gewählt werden, dass die Gesamthöhe der Potentialstufe  $\frac{4\pi\rho C_6}{3a^3}$  der potentiellen Energie eines Heliumatoms weit innerhalb des Tropfens entspricht. Die Werte der einzelnen Parameter für  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Das Gesamtpotential  $V(r) = V_p(r) + V_{\text{ex}}(r_0 - r)$  – bei einem Abstand  $r_0$  zwischen der He-Oberfläche und dem Kern des Rb-Atoms – weist einen Potentialwall



**Abbildung 3.7:** Die Tunnelbarriere im Rb-He-He<sub>N</sub>-Potential (durchgezogene Linie) ergibt sich aus dem Rb-He-Paarpotential (gestrichelt) und einem vereinfacht modellierten He-He<sub>N</sub>-Potential (gepunktet). Ebenfalls eingezeichnet ist das Energieniveau  $E$ , auf dem der Tunnelvorgang stattfindet (Striche und Punkte)

auf (Abbildung 3.7), der eine schnelle Bildung des Exziplexes verhindert. Die Tunnelwahrscheinlichkeit durch den Wall wird dann semiklassisch nach der WKB-Näherung berechnet:

$$P = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \cdot \left| \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2mV(r) - E} \right| \right) \quad (3.5)$$

Das Energieniveau  $E$ , auf dem der Tunnelvorgang abläuft, wird in diesem Modell auf Basis der kinetischen Energie eines Heliumatoms in einer Heliumumgebung abgeschätzt: Aufgrund der Isotropieüberlegung, dass auf jede der 3 Raumrichtungen der gleiche Anteil der kinetischen Energie entfällt, wird  $E = V(\infty) + \frac{1}{3}E_{\text{kin}}$  angesetzt.  $E$  ist zusammen mit den beteiligten Potentials in Abbildung 3.7 eingezeichnet. Da der Tunneleffekt keine Zeitabhängigkeit enthält, sondern im Allgemeinen als instantan angesehen wird, liefert das Errechnen einer Tunnelwahrscheinlichkeit allein noch keine Zeitcharakteristik für die Exziplexbildung. Der Zeitfaktor wird in das Modell eingebracht durch eine „Frequenz von Tunnelversuchen“ – das heißt die Anzahl an Anläufen pro Zeiteinheit, die das He-Atom nimmt, um durch die Barriere zu gelangen – oder anders gesagt, wie häufig es gegen den Potentialwall prallt. Diese Frequenz wird mit der Debye-Frequenz des flüssigen Helium gleichgesetzt und in [RHLS00b] zu  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt.

Um zu einem besseren Verständnis der unerwarteten experimentellen Ergebnisse zu gelangen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem Tunnelmodell Rechnungen bezüglich

Rb<sup>3</sup>He und Rb<sup>4</sup>He durchgeführt. Analog zur Originalarbeit [RHLS00b] fanden RbHe-Potentiale von Pascale [Pas83] Verwendung, die unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Wechselwirkung modifiziert wurden. Die – hier wie auch in [RHLS00b] – verwendete Methode zur Einrechnung der Feinstruktur wurde von Takami et al. für Rechnungen zu AgHe-Exziplezen eingeführt [PHJ<sup>+</sup>96, JT97] und beruht selber auf früheren Arbeiten von Cohen und Schneider [CS74] über Neon. Unter der Annahme einer konstanten (nicht vom Kernabstand abhängigen) Feinstrukturaufspaltung haben Takami et al. eine Wechselwirkungsmatrix aufgestellt, die die Spin-Bahn-Kopplung in der ungekoppelten Basis berücksichtigt (vgl. Anhang B):

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} V_{\Sigma} & \frac{\sqrt{2}}{3}\Delta_{SO} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{3}\Delta_{SO} & V_{\Pi} - \frac{1}{3}\Delta_{SO} & 0 \\ 0 & 0 & V_{\Pi} + \frac{1}{3}\Delta_{SO} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Hierbei sind  $V_{\Sigma}$  und  $V_{\Pi}$  die Potentiale ohne Berücksichtigung des Spins und  $\Delta_{SO}$  die (atomare) Feinstrukturaufspaltung von  $237,65 \text{ cm}^{-1}$  für Rb(5p). Die Eigenwerte dieser Matrix liefern die Spin-Bahn gekoppelten Potentiale  $V_{\Sigma,1/2}$ ,  $V_{\Pi,1/2}$  und  $V_{\Pi,3/2}$ .

Als Ergebnis der Kopplung zeigt der Rb(5p <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>)He-Zustand bereits eine niedrige Potentialbarriere, die sich durch die Superposition mit dem Extraktionspotential soweit erhöht, dass es zu dem erwähnten Ausbleiben der Exziplexbildung in diesem Zustand kommt. Die Addition des Extraktionspotentials erfolgt wie oben beschrieben, wobei der Wert des Abstandes von der Heliumoberfläche  $r_0 = 8,5 \text{ \AA}$  aus [RHLS00b] übernommen wurde. Aufgrund von Rechnungen von Mayol et al. [MAB<sup>+</sup>05, May05], nach denen der Abstand von Rb und anderen Alkaliatomen zum Muldenminimum sich zwischen <sup>3</sup>He- und <sup>4</sup>He-Nanotröpfchen nicht wesentlich unterscheidet, ist der gleiche Wert für  $r_0$  auch im Fall von <sup>3</sup>He verwendet worden. Wie aus Tabelle 3.2 ersichtlich, sind in den hier besprochenen Vergleichsrechnungen zwischen Rb<sup>3</sup>He und Rb<sup>4</sup>He für <sup>4</sup>He nicht die Parameterwerte aus der Arbeit von Reho et al. verwendet worden. Stattdessen sind im Sinne besserer Vergleichbarkeit Werte verwendet worden, die entweder aus den auch für <sup>3</sup>He benutzten Literaturquellen stammen oder zumindest mit diesen in einem direkten Zusammenhang stehen.

Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen Tunnelbarriere und -wahrscheinlichkeit führen die anderen Eingangsparameter bei der Berechnung der Rb<sup>4</sup>He Bildungszeit zu einem noch höheren Wert für die Zeitdauer des Tunnelvorgangs. Dieser Wert von 220 ps stimmt entsprechend schlechter mit den gemessenen 8,5 ps überein. Im Fall des <sup>3</sup>He bewirkt die exponentielle Natur des Tunneleffekts eine um mehr als eine Größenordnung höhere Tunnelwahrscheinlichkeit im Vergleich zu <sup>4</sup>He. Der geringere Betrag der potentielle Energie im <sup>3</sup>He führt nämlich dazu, dass die Tunnelbarriere im Vergleich zu <sup>4</sup>He sowohl niedriger als auch schmaler ist. Auch die geringere kinetische Energie kompensiert diesen Effekt nicht und so liegt der errechnete Wert für  $\tau_1$  von 5,6 ps zwar in der selben Größenordnung wie der Messwert, ist jedoch viel *kleiner* als der für Rb<sup>4</sup>He. Letztendlich liefert somit auch die Modellrechnung keine Erklärung für die experimentell gefundene langsamere Bildung von Rb<sup>3</sup>He, sondern bekräftigt eher

### 3. Exziplexe: RbHe und KHe

	Ergebnisse dieser Arbeit		[RHLS00b]		
	Messwert	Theoriewert	Messwert	Theoriewert	
Rb <sup>4</sup> He 5p	P <sub>3/2</sub>	8,5 ps	220 ps	—	31 ps
	P <sub>1/2</sub>	nicht vorhanden	—	—	≫ τ <sub>rad</sub> <sup>a</sup>
Rb <sup>3</sup> He 5p	P <sub>3/2</sub>	11,6 ps	5,6 ps	—	—
K <sup>4</sup> He 5p	P <sub>3/2</sub>	0,15 ps <sup>b</sup>	—	50 ps	56 ps
	P <sub>1/2</sub>		—	7900 ps	8100 ps

**Tabelle 3.3:** Vergleich der gemessenen und errechneten Bildungszeiten für Alkali-Helium-Exziplexe zwischen den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Werte und Ergebnissen aus [RHLS00b].

<sup>a</sup> τ<sub>rad</sub>: Strahlungslebensdauer

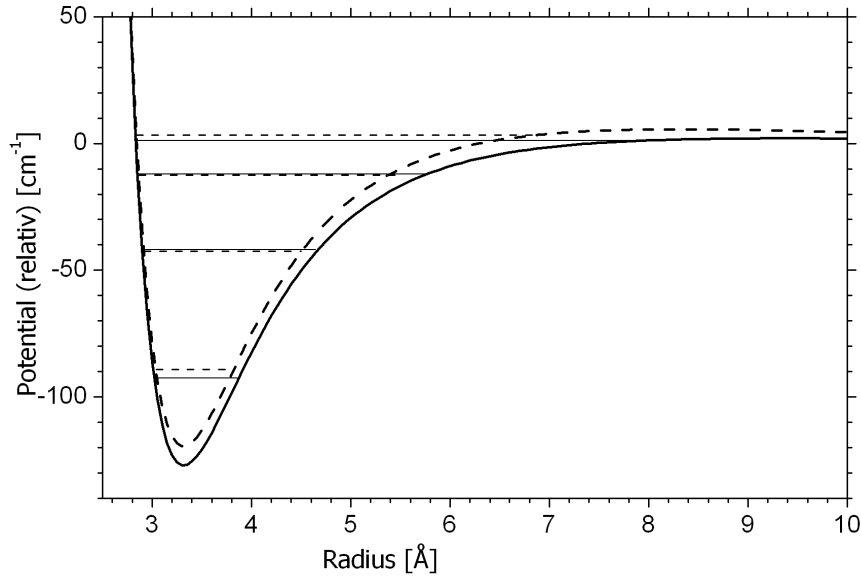
<sup>b</sup> gemeinsame Anregung beider Feinstrukturkomponenten – siehe Abschnitt 3.2

den Widerspruch zwischen Erwartung und Experiment.

Andererseits kann ein solches Modell auch nicht alle Effekte berücksichtigen, die bei der Exziplexbildung eine Rolle spielen. Dabei ist vor allem die Vibrationsrelaxation zu nennen, die nötig ist um ein gebildetes Molekül zu stabilisieren. Auf dem Energieniveau  $E$ , auf dem das Heliumatom in den Potentialtopf hineintunnelt, kann es ihn in gleicher Weise auch wieder verlassen. Theoretisch wäre es denkbar, dass nach einem Ablösen vom Tropfen – wodurch das He-He<sub>N</sub>-Potential wegfallen würde – das Exziplex mit gleicher Energie  $E$  in einer hoch angeregten Überlagerung aus Energieeigenzuständen weiterexistiert. In diesem Fall wäre jedoch unklar, wie ohne Übertragung von Energie auf den Heliumtropfen eine Desorption zustande kommen kann. Weiterhin gibt es experimentelle Belege für eine Vibrationsrelaxation bei Alkali-Helium-Exziplezen, die auf Helium-Nanotröpfchen gebildet wurden. Messungen der Emissionsspektren von RbHe [BTE01] sowie NaHe und KHe [RHLS00a] zeigen, dass die Besetzung der einzelnen Vibrationslevel zumindest gleich oder sogar im Grundzustand konzentriert ist. Diese Ergebnisse sind außerdem ein Indiz dafür, dass Relaxation und Desorption auf in etwa gleichen Zeitskalen ablaufen. Es liegt sogar nahe, dass das Ablösen des Exziplezes von der Tropfenoberfläche eine direkte Folge der Abgabe von Vibrationsenergie an den Tropfen ist. An dieser Stelle kann zwar über den genauen Mechanismus der Übertragung von Energie aus der Schwingung des RbHe auf die Anregungsfreiheitsgrade des Heliumtröpfchens nur spekuliert werden. Dennoch kann man als sicher annehmen, dass die verschiedenen Eigenschaften der beiden Heliumisotope dabei eine Rolle spielen. Zunächst einmal hat die Atommasse einen Einfluss auf die Vibrationslevel des Exziplezes selber. Weiterhin unterscheiden sich das supraflüssige <sup>4</sup>He<sub>N</sub> und das normalflüssige <sup>3</sup>He<sub>N</sub> in ihrem Spektrum verfügbarer Anregungen. Und schließlich sollte die extreme Wärmeleitfähigkeit der Supraflüssigkeit beim Transport der übertragenen Schwingungsenergien eine Rolle spielen.

Die Vibrationslevel der Exzipleze <sup>85</sup>Rb<sup>3</sup>He und <sup>85</sup>Rb<sup>4</sup>He wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des Programms 'LEVEL7.5' von R. J. Le Roy [LR02] berechnet. Wie





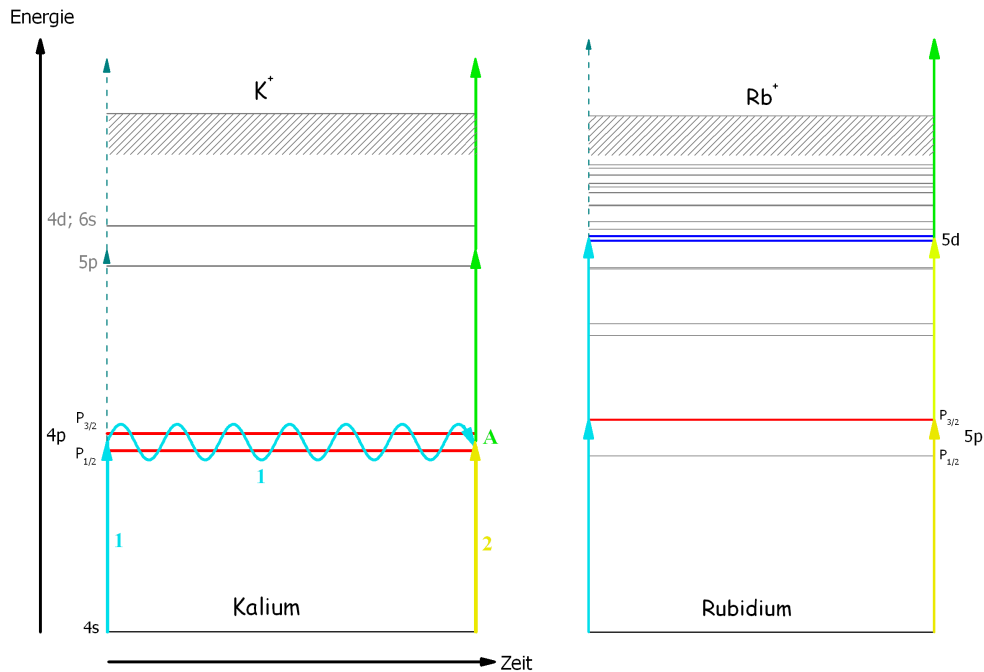
**Abbildung 3.8:** Schwingungslevel von  $\text{Rb}^4\text{He}$  (durchgezogen) und  $\text{Rb}^3\text{He}$  (gestrichelt) auf den entsprechenden He-Nanotröpfchen. Die Niveaus wurden berechnet mit 'LEVEL7.5' auf Grundlage der  $\text{Rb-He-He}_N$ -Potentiale aus dem Tunnelmodell

in Abbildung 3.8 zu sehen, führt die Anharmonizität der Potentiale dazu, dass sich jeweils bereits die ersten beiden Vibrationsabstände deutlich voneinander unterscheiden. Im Gegensatz dazu sind die Unterschiede zwischen  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  viel geringer, als man aufgrund des Massenverhältnisses erwarten würde. Auch die Dispersionskurven des normalflüssigen  $^3\text{He}$  und des supraflüssigen  $^4\text{He}$  unterscheiden sich nicht so stark wie man erwarten könnte. Vergleicht man die Abbildungen 1.2 und 1.3 aus Kapitel 1, so wird deutlich, dass sich trotz struktureller Unterschiede beide Kurven im selben Energiebereich bewegen. Sogar die maximale Zustandsdichte bei  $^3\text{He}$  liegt zwischen den beiden Peaks (Roton und Maxon) der Zustandsdichte bei  $^4\text{He}$ . Weiterhin liegen diese Energien zwar in der gleichen Größenordnung wie die Vibrationsabstände der jeweiligen  $\text{RbHe}$  Exziplexe, aber eine ausgesprochene Resonanz bei einem der Isotope tritt nicht auf. Was bleibt ist also der Effekt der nahezu unendlichen Wärmeleitfähigkeit der Supraflüssigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit ist zwar eine makroskopische Größe, aber trotzdem sollte auch in einem Fall wie der „Vibrationskühlung“ des  $\text{RbHe}$  der schnelle Abtransport der Energie eine Rolle spielen.

### 3.1.2 Quanteninterferenzen bei $\text{Rb}^4\text{He}$

In den Messkurven der Zählrate von  $\text{RbHe}$  in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit treten Oszillationen des Signals mit einer Periodendauer von wenigen Femtosekunden auf (Abbildung 3.10). Diese sogenannten Quanteninterferenzen sind als Resultat einer

### 3. Exziplexe: RbHe und KHe



**Abbildung 3.9:** links: Illustration der Quanteninterferenz am Beispiel von Kalium. Die Pfade 1 (cyan) und 2 (gelb) interferieren an Punkt A, so dass sich die Zeitentwicklung innerhalb von Pfad 1 in der Ionisation widerspiegelt (siehe Text).

rechts: Leveldiagramm für die Quanteninterferenz bei Rubidium.

Die Feinstrukturabstände der relevanten Zustände sind jeweils überhöht dargestellt

Anregung mit zwei untereinander kohärenten Laserpulsen bereits aus Gasphasenexperimenten an zum Beispiel  $I_2$  [SCM<sup>+</sup>91], Na [PWSB04], Cs [BNBG97] und K [BBN<sup>+</sup>98] bekannt. Das Phänomen beruht auf einer Überlagerung verschiedener quantenmechanischer Phasen und kann entsprechend der Interferenz von Lichtwellen verstanden werden: Die einfachste Vorstellung zum Verständnis der Quanteninterferenz betrachtet die Vorgänge von Anregung und Ionisation analog zum klassischen Doppelspaltexperiment. Dies ist in Abbildung 3.9 (links) am relativ einfachen Beispiel von Kalium illustriert. Die Kaliumatome können zum einen mit dem Pump-Puls in eine Überlagerung aus den beiden Feinstrukturniveaus des 4p-Zustandes angeregt und mit dem Probe-Puls ionisiert werden (Pfad 1). Zum anderen können sowohl Anregung als auch Ionisation entweder mit dem ersten (gestrichelt) oder dem zweiten Teilpuls (Pfad 2) erfolgen. Im Hinblick auf die Ionisation sind die Pfade 1 und 2 ununterscheidbar und interferieren miteinander.

In einer quantenmechanisch fundierteren Betrachtungsweise präpariert der erste Teilpuls das System in eine kohärente Überlagerung von Energieeigenzuständen

$$|\Psi_a\rangle = \sum_j a_j |\psi_j\rangle, \quad (3.7)$$

wobei die quantenmechanischen Phasen von der optischen Phase des Lichtfeldes bestimmt werden. Die zeitliche Entwicklung der Zustände  $|\psi_j\rangle$  erfolgt nach der Schrödinger-Gleichung für stationäre Zustände

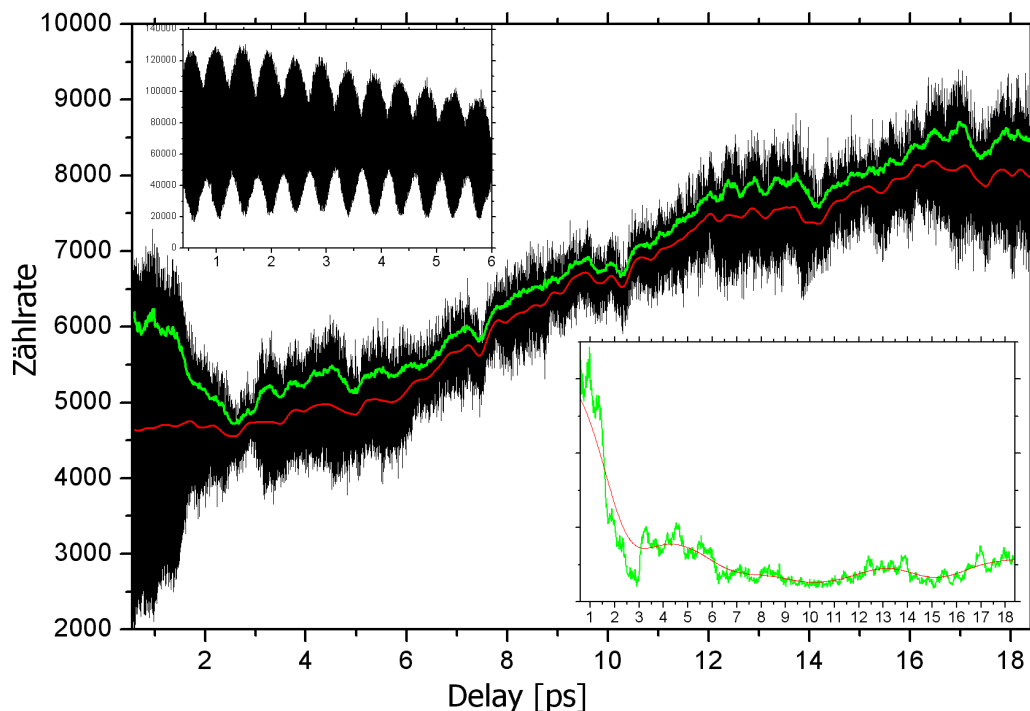
$$\mathbf{H}|\psi_j\rangle = |\psi_j\rangle \exp(i\frac{E_j}{\hbar}t) \quad (3.8)$$

entsprechend ihrer energetischen Position. Der zweite Puls erzeugt schließlich eine gleichartige Mischung von Eigenzuständen und die  $|\psi_j\rangle$  überlagern sich unter Berücksichtigung der inzwischen akkumulierten Phasendifferenz. Auch diese Vorstellung ist allerdings noch vereinfachend und lässt außer acht, dass das System nach dem ersten Puls nicht mehr im Ausgangszustand ist. Eine korrekte, jedoch wenig anschauliche Behandlung der Quanteninterferenz auf Basis der zeitabhängigen quantenmechanischen Störungstheorie findet sich in [PWSB04].

In der Literatur wird vielfach davon ausgegangen, dass es zu einer Überlagerung von mindestens zwei Anregungszuständen kommen muss, damit im Experiment eine Quanteninterferenz beobachtet werden kann. Anhand der Anregung des 4s-Zustandes von Natrium in einem nichtresonanten Zwei-Photonen-Prozess haben Präckelt et al. [PWSB04] dieses Phänomen jedoch auch an einem einzelnen Anregungszustand demonstrieren können. Allerdings ist in diesem Fall – und ebenso bei den anderen angesprochenen Untersuchungen an Alkaliatomen – nicht geklärt, inwiefern eine kohärente Überlagerung aus dem Grundzustand und den angeregten Zuständen für die beobachteten Quanteninterferenzen von Bedeutung ist.

Bei den Experimenten, die im Rahmen dieser Arbeit mit Rubidiumatomen auf Heliumnanotröpfchen durchgeführt wurden, sind ergänzend zu den Messungen bezüglich RbHe auch auf der Masse des Rubidiumatoms Quanteninterferenzen beobachtet worden. Die einzeln nachgewiesenen Rb-Atome resultieren aus einer  $\Sigma$ -Anregung (Abschnitt 2.3.1, die zu einer schnellen Desorption des Rubidiums führt. Bezüglich der Quanteninterferenzen verhalten sich diese Atome praktisch wie in der Gasphase. An der im Einschub zu Abbildung 3.10 dargestellten Interferenzstruktur (aufgenommen mit 775 nm mittlerer Laserwellenlänge) sind drei Anregungszustände beteiligt, wie in Abbildung 3.9 (rechts) illustriert wird. Dies sind ein Feinstrukturniveau  $P_{3/2}$  des 5p-Zustandes sowie die beiden Feinstrukturkomponenten des Zustandes 5d, dessen Anregungsenergie annähernd doppelt so hoch liegt. Dabei entspricht die Schwebung, wie sie im Einschub zu Abbildung 3.10 zu sehen ist, der Differenz von  $70 \text{ cm}^{-1}$  zwischen der doppelten Anregungsenergie für 5p  $P_{3/2}$  und der einfachen für 5d. Die zusätzliche Schwebung mit der Feinstrukturaufspaltung des 5d-Zustandes von nur  $2,96 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 11 \text{ ps}$ ) findet sich in anderen Messungen mit einem größeren Delaybereich ebenfalls wieder.

Im Exziplex RbHe ist der Grundzustand nicht gebunden sondern repulsiv, steht also für eine Quanteninterferenz nicht zur Verfügung. Andererseits hat das Molekül im gebundenen angeregten Zustand  $^2\Pi_{3/3}(5P)$  mehrere Vibrationslevel, wie schon in Abschnitt 3.1.1 dargelegt wurde. Auch in den  $\Pi$ - und  $\Delta$ -Zuständen, die dem atomaren 5d-Term entsprechen, ist das Exziplex gebunden, so dass diese an der Quanteninterferenz beteiligt sein können. Anhand des Vergleiches in Abbildung 3.10 kann man sehen,

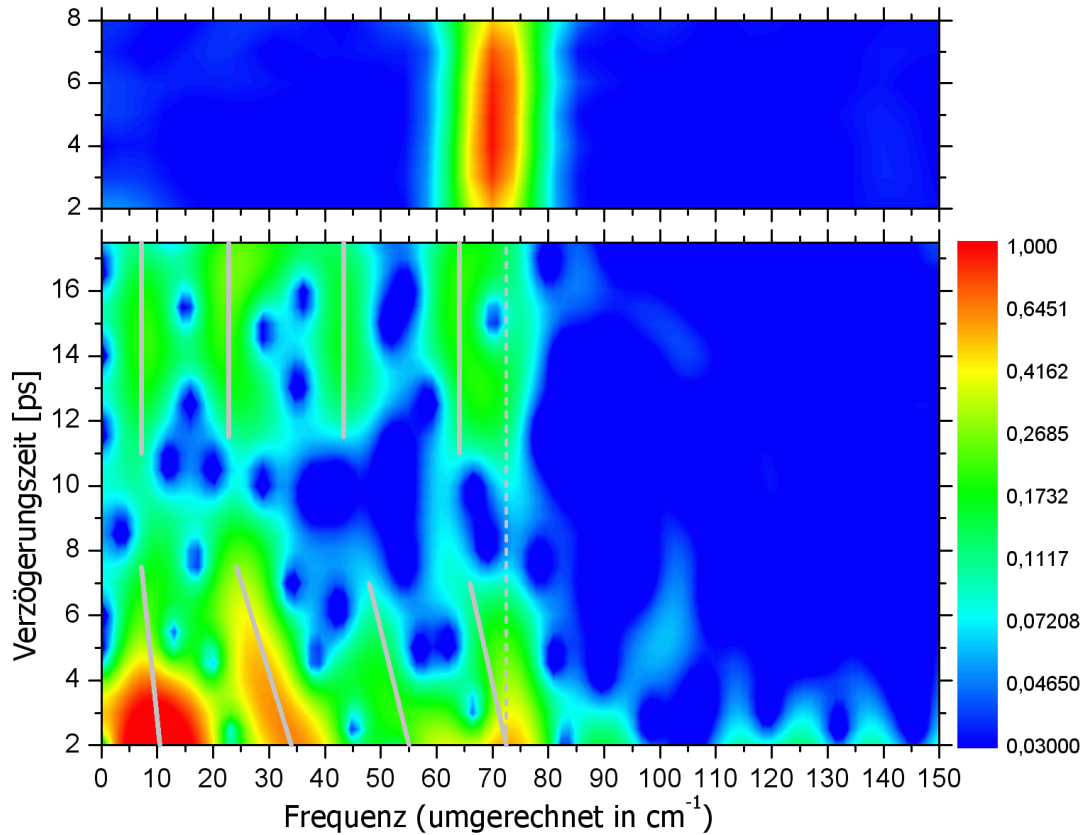


**Abbildung 3.10:** Quanteninterferenz im Rubidium-Helium Exziplex. Die links oben eingeschobene Graphik zeigt zum Vergleich den gleichen Effekt bei tröpfchengetragenen Rubidiumatomen. Der Einschub rechts unten gibt die Amplitudenfunktion wieder. Die Methode zur Ermittlung dieser Amplitude wird zusätzlich im Haupt-Graphen illustriert (siehe Text)

dass die Quanteninterferenzen im RbHe-Signal eine wesentlich komplexere Struktur aufweisen als beim Atom. Darin spiegeln sich die Vibrationszustände des Exziplexes wider.

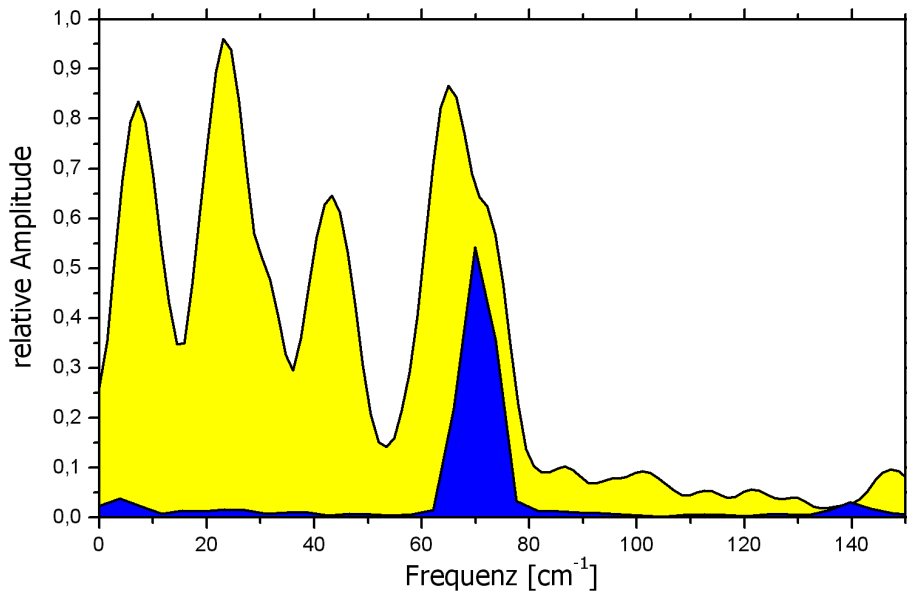
Eine direkte Analyse der beteiligten Frequenzen durch eine Fouriertransformation des Signals erwies sich im Zuge der Auswertung dieser Daten als unmöglich. Der Grund dafür ist eine messtechnische Unzulänglichkeit: Beim Durchfahren der Verzögerungsstrecke (siehe Kapitel 2.1) treten Ungenauigkeiten bezüglich des Anfahrens beziehungsweise der Messung der Verzögerungszeit auf. Dadurch kommt es in den Messkurven zur Quanteninterferenz zu scheinbaren Schwankungen der Periodendauer, die sich wiederum in der Fourieranalyse als statistische Schwankungen, Verbreiterung oder Verdoppelung eines Peaks niederschlagen. Dieser Effekt kann in zukünftigen Experimenten durch Interferenzmessungen kompensiert werden. Für die bisherigen Ergebnisse fehlen aber solche Messdaten.

Allerdings enthält auch der Verlauf der Schwingungsamplitude – also die Schwebung – eine Information über Differenzen zwischen den beteiligten Frequenzen. Diese Amplitudenfunktion wird durch die geringen scheinbaren Periodenschwankungen nicht wesentlich beeinflusst. Daher wurde zur Analyse der RbHe-Quanteninterferenzen deren Amplitudenfunktion wie in Abbildung 3.10 angedeutet ermittelt und für eine Fourier-



**Abbildung 3.11:** Spektrogramme der Amplitudenkurve (Abb. 3.10) der Quanteninterferenz für RbHe (unten) und zum Vergleich Rb (oben). Das Verfahren und die eingezeichneten Trendlinien sind im Text näher erklärt.

transformation aufbereitet: Zunächst ist der allgemeine Intensitätsverlauf durch eine Mittellinie (rot) angenähert worden. Dann wurde die Schwingung als Absolutbetrag der Differenz zwischen den Messwerten und der Zentral-Linie dargestellt. Eine Mittelung dieser Werte über mehrere Schwingungsperioden liefert dann ein Maß für die Amplitude der Schwingung, in dem nicht nur die Extrema sondern alle Punkte berücksichtigt sind. Um diese Amplitudenkurve, die im rechten Einschub zu Abbildung 3.10 dargestellt ist, einer Fouriertransformation unterziehen zu können, musste schließlich noch eine Mittellinie des Amplitudenverlaufs (rot) abgezogen werden. Eine detaillierte Analyse der resultierenden Kurve enthüllt, dass die beteiligten Frequenzen nicht über den gesamten gemessenen Delaybereich konstant sind. Daher wurde ein Spektrogramm der Amplitudenfunktion angefertigt [Anm2], das in Abbildung 3.11 einer gleichartigen Aufbereitung des Rb-Signals gegenübergestellt ist. Ein solches Spektrogramm besteht aus einer Serie von Fouriertransformationen, wobei jeweils nicht der gesamte Datensatz sondern nur ein zeitliches Intervall transformiert wird. Für die Aufbereitung der Rb-He-Amplitude wurden überlappende Intervalle von 3 ps Breite mit einer Verschiebung von Intervall zu Intervall von 0,5 ps gewählt. In Abbildung 3.11 entspricht jeder horizontale Strei-

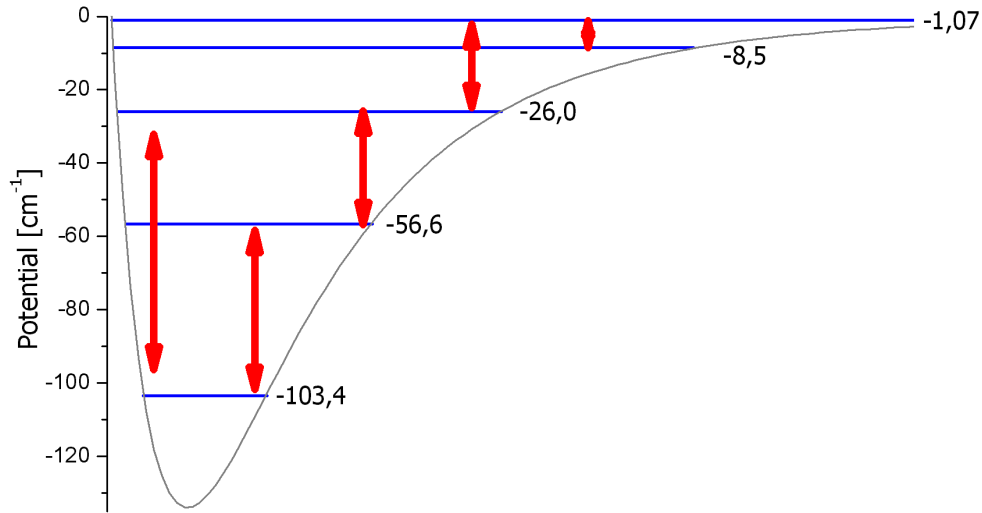


**Abbildung 3.12:** Fourieranalyse der Schwebung der RbHe-Quanteninterferenz (gelb) – gewonnen aus dem Bereich 10-17,5 ps in Abbildung 3.11 – sowie eine ähnliche Analyse für Rb (blau)

fen von 0,5 ps der Fouriertransformation eines Intervalls, wobei die Intervallmitte als y-Koordinate fungiert.

In dem Spektrogramm der Amplitudenfunktion sind fünf dominante Schwebungsfrequenzen zu erkennen, die als Orientierungshilfe zusätzlich mit Trendlinien hervorgehoben sind. Weiterhin fällt ein Bereich um 10 ps auf, in dem die Amplitudenkurve flach verläuft (vgl. Abb. 3.10 unten) und somit die Schwebungen nur schwach ausgeprägt sind. Oberhalb dieser Zone bleiben alle Schwebungsfrequenzen praktisch konstant, während sich unterhalb dieses „Blackouts“ die ersten vier Frequenzen deutlich mit ansteigender Verzögerungszeit verringern. Die fünfte Schwebungsfrequenz lässt keine solche Veränderung erkennen. Allerdings könnte diese auch in der Überlagerung mit der vierten Frequenz untergehen. Darüber hinaus liegt die fünfte Frequenz nahe an der Schwebungsfrequenz des Rb-Atoms (Abbildung 3.10) und lässt sich möglicherweise auf dieser Basis erklären.

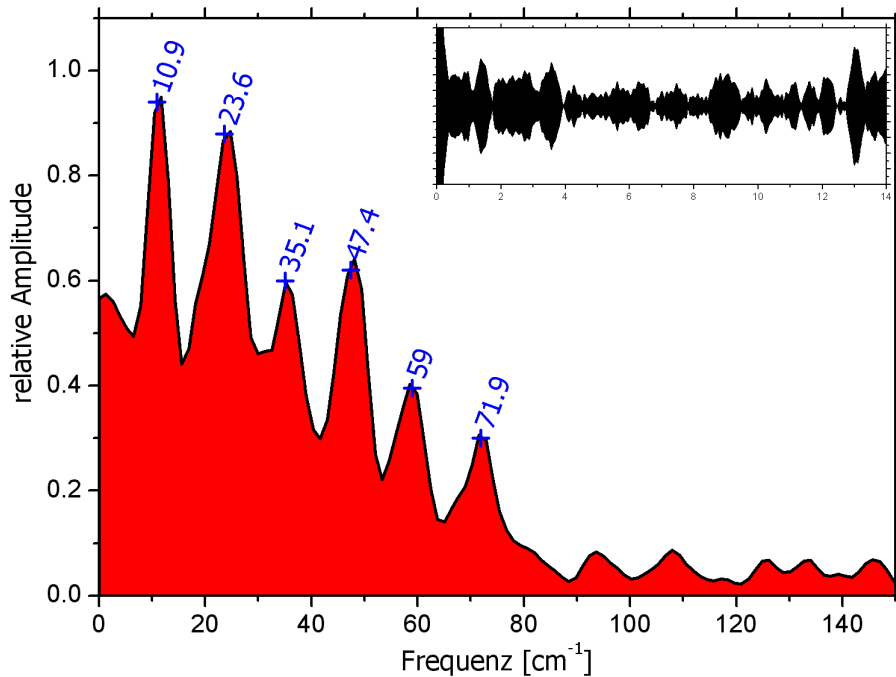
Die Entwicklung der anderen vier Frequenzen kann man hingegen auf die Dynamik des Exziplexes zurückführen: Solange sich das RbHe noch auf dem Heliumtropfen befindet, beeinflussen die anderen Heliumatome das RbHe-Potential, wie anhand von Abbildung 3.7 zu erkennen ist. Auch wenn der genaue Einfluss dieses veränderten Potentials auf alle beteiligten Zustände im Rahmen dieser Arbeit nicht zu ermitteln ist, kann man mit Sicherheit von einer Veränderung der Abstände ausgehen. Interessanterweise liegen die beobachteten Frequenzänderungen in der selben Größenordnung wie die Bindungsenergie einer Rb-Atoms an den Heliumtropfen von  $7,7 \text{ cm}^{-1}$  (He<sub>2000</sub>). Mit dem Ablösen des Exziplexes vom Tropfen gehen die Positionen der Vibrationslevel in die des freien



**Abbildung 3.13:** Graphischer Vergleich zwischen den Schwebungsfrequenzen aus Abb. 3.11 und den errechneten RbHe Vibrationszuständen (vgl. Abb. 3.8)

Moleküls über und verändern sich danach nicht mehr. In Abschnitt 3.1.1 wurde dargestellt, dass die charakteristische Zeitskala für die Desorption des RbHe nahe an der für seine Bildung liegen muss. Der Übergang zwischen veränderter freier Schwingung findet nach Abbildung 3.11 irgendwo zwischen 8 ps und 11 ps Verzögerungszeit statt und die Bildungszeit für Rb<sup>4</sup>He wurde bereits zuvor mit  $8,5 \pm 0,7$  ps ermittelt. Somit ist die in der Quanteninterferenz beobachtete Dynamik mit der Zeitentwicklung des Gesamtsignals konsistent.

Als weiterer Test der aus der Amplitudenfunktion der RbHe-Quanteninterferenz gewonnenen Daten kann man die Schwebungsfrequenzen mit den Vibrationsleveln vergleichen, die bereits im Zusammenhang mit der Exziplixbildung mit dem Programm 'LEVEL7.5' [LR02] ermittelt wurden. Zu diesem Zweck ist aus dem RbHe-Spektrogramm in Abbildung 3.11 ein Bereich von 10 ps bis 17,5 ps zu einem einzelnen Fourierspektrum aufsummiert worden, das in Abbildung 3.12 mit einer Fourieranalyse der Rb-Schwebung verglichen ist. Eine Anpassung an die RbHe-Daten mit Gaußpeaks gleicher Breite ergibt 6 Beiträge mit 7,2, 22,8, 31,0, 43,4, 64,1 und 72,4  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Energien – abgesehen von der letzten, die nicht eindeutig dem Exziplix zuzuordnen ist – sind in Abbildung 3.13 mit den Vibrationsleveln des RbHe- $\Pi_{3/2}$ -Zustandes verglichen. Trotz einiger guter Übereinstimmungen ist dieser Vergleich jedoch nur qualitativer Natur. Die Frequenzen, die an der Quanteninterferenz in Abbildung 3.10 beteiligt sind, entsprechen Übergängen zwischen diesen Schwingungszuständen und den entsprechenden Leveln eines oder mehrerer elektronischer Zustände, die zum atomaren 5d-Zustand korrespondieren. Die in diesem Abschnitt untersuchte Modulation entsteht wiederum aus den Differenzen zwischen diesen Übergangsfrequenzen. Allerdings ähneln zum Beispiel die Vibrationslevel, die sich aus dem RbHe- $\Pi(5D)$ -Potential von Pascale [Pas83] ergeben, den oberen 4 Leveln des RbHe- $\Pi_{3/2}(6P)$ -Zustandes, so dass der Vergleich in



**Abbildung 3.14:** Simulation der RbHe-Quanteninterferenz (kleiner Graph) und Fourieranalyse der resultierenden Amplitudenmodulation

Abbildung 3.13 durchaus berechtigt ist.

Mit dem Programm 'LEVEL7.5' kann man aber nicht nur die Vibrationslevel der elektronischen Molekülzustände des RbHe berechnen, sondern auch Franck-Condon-Faktoren für Übergänge zwischen diesen Leveln. Auf dieser Basis ist als weitere Vergleichsmöglichkeit zwischen Theorie und Experiment die Modulation der Quanteninterferenz von RbHe simuliert worden: Es wurden 140 Frequenzen und Franck-Condon-Faktoren für die Übergänge zwischen den Vibrationsleveln des  $\Pi_{3/2}(6P)$ -Zustandes und denen der Zustände  $\Sigma_{1/2}(6D)$ ,  $\Pi_{1/2}(6D)$ ,  $\Pi_{3/2}(6D)$ ,  $\Delta_{3/2}(6D)$  und  $\Delta_{5/2}(6D)$  gefunden. Die Überlagerung dieser Frequenzen in Form von Sinusfunktionen mit den Franck-Condon-Faktoren als Amplitude ergab die Modulation, die im Einschub in Abbildung 3.14 dargestellt ist. Der groß dargestellte Graph in Abbildung 3.14 ist eine Fouriertransformation der Amplitudenfunktion dieser Überlagerung und somit der Analyse aus Abbildung 3.12 vergleichbar. Eine Anpassung mit Gaußfunktionen ergibt hier Frequenzen von 10,9, 23,6, 35,1, 47,4, 59,0 und 71,9  $\text{cm}^{-1}$ . In diesem Vergleich sind die Übereinstimmungen mit der Messung ebenfalls nur grob, denn auch diese Simulation gibt die Verhältnisse im realen RbHe nicht exakt wieder: Zum einen sind lediglich die Franck-Condon-Faktoren als Gewichtung berücksichtigt worden, da weder die Dipolmomente für die elektronischen Übergänge noch die Besetzung der Schwingungszustände bekannt war. Zum anderen geht es bei der Schwebung praktisch um Differenzen von Differenzen zwischen Vibrationsleveln, so dass selbst kleine Ungenauigkeiten in den zugrunde liegenden Potentialen aus [Pas83] zu merklichen Verschiebungen in den Modula-



tionsfrequenzen führen können. Insofern ist die qualitative Übereinstimmung zwischen Abbildung 3.14 und Abbildung 3.12 ein echtes Indiz für einen Zusammenhang zwischen der beobachteten Modulation und den betrachteten Übergängen.

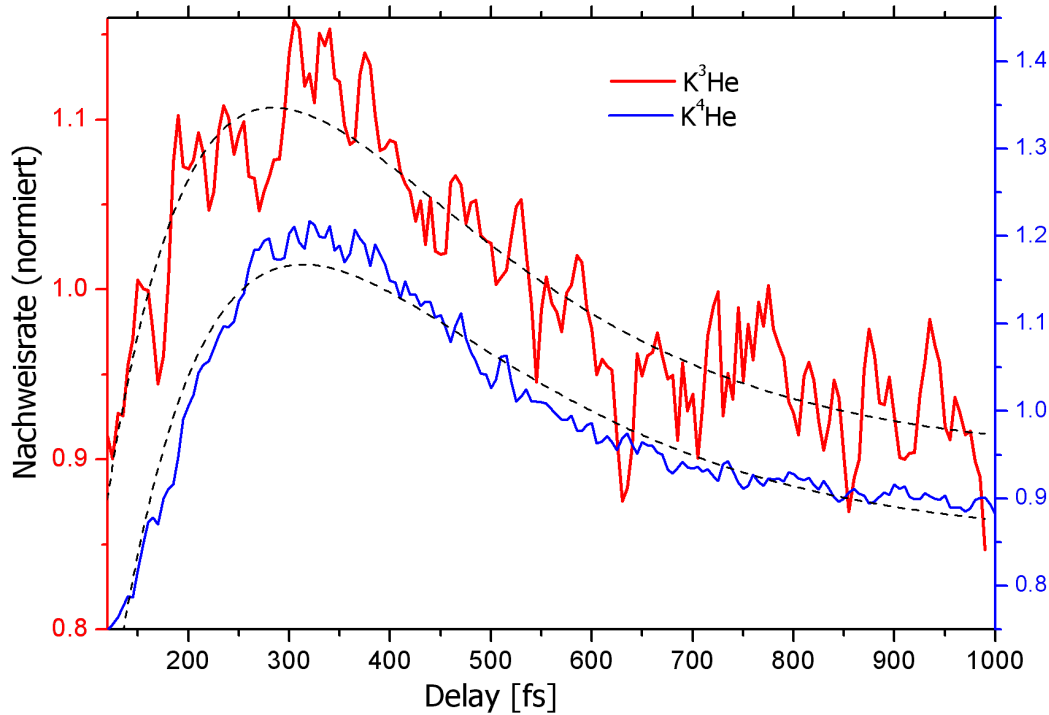
Insgesamt kann man sagen, dass sich die aus der Quanteninterferenz von RbHe gewonnenen Daten recht gut auf Basis der Schwingungszustände des Exziplexes erklären lassen. Die Dokumentation der zeitlichen Entwicklung dieser Schwingungen in Abbildung 3.11 ist für ein instabiles Molekül wie RbHe bisher in der Literatur ohne Beispiel.

### 3.2 Dynamik von $K^3He$ im Vergleich zu $K^4He$

Im Gegensatz zu den schweren Alkalien Rb und Cs ist bei Kalium die Feinstruktur-Aufspaltung der ersten Anregungsstufe (siehe Tabelle 3.1) mit  $57,7 \text{ cm}^{-1}$  kleiner als die spektrale Breite des 'Tsunami' Femtosekundenlasers von circa 8 nm. Somit können die Feinstrukturkomponenten auf Basis des in Abschnitt 2.1 beschriebenen experimentellen Aufbaus nicht einzeln angeregt beziehungsweise getrennt voneinander untersucht werden. Dementsprechend weist der spektrale Verlauf des Ionisationssignals bei Messungen mit Kalium auf Helium- Nanotröpfchen in diesem Experiment nur einen einzigen Peak auf, dessen Maximum zwischen den Linien des freien Atoms liegt. Dies gilt sowohl für einen Ionennachweis auf der Masse eines Kaliumisotops, als auch für das Exziplex KHe. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pump-Probe-Messungen bezüglich KHe sowohl mit  $^4He$  als auch mit  $^3He$  durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Die Messungen wurden allerdings nicht auf dem Maximum der Ionenrate bei 770 nm durchgeführt, sondern mit einer mittleren Wellenlänge von 775 nm ( $12900 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei dieser Anregungsfrequenz ist der Kontrast  $\frac{N_{\max} - N_{\min}}{N_{\max} + N_{\min}}$  für das Zeitspektrum merklich höher, auch wenn die mittlere Zählrate geringer ist.

Für das Isotop Helium-4 besteht die Abhängigkeit der KHe-Zählrate von der Verzögerungszeit in einem ähnlichen Ansteigen und Absinken der Intensität wie bei RbHe. Dementsprechend wird auch hier der Verlauf als Bildung und Zerfall des Exziplexes interpretiert. Allerdings sind im Vergleich zum Rubidium die charakteristischen Zeiten um etwa zwei Größenordnungen kürzer. Dadurch wird die Exziplex-Dynamik zu Beginn teilweise von dem Effekt der interferierenden Laserpulse überlagert, der in den ersten 150 fs die mittlere Nachweisrate nach oben verfälscht (Abbildung 2.2).

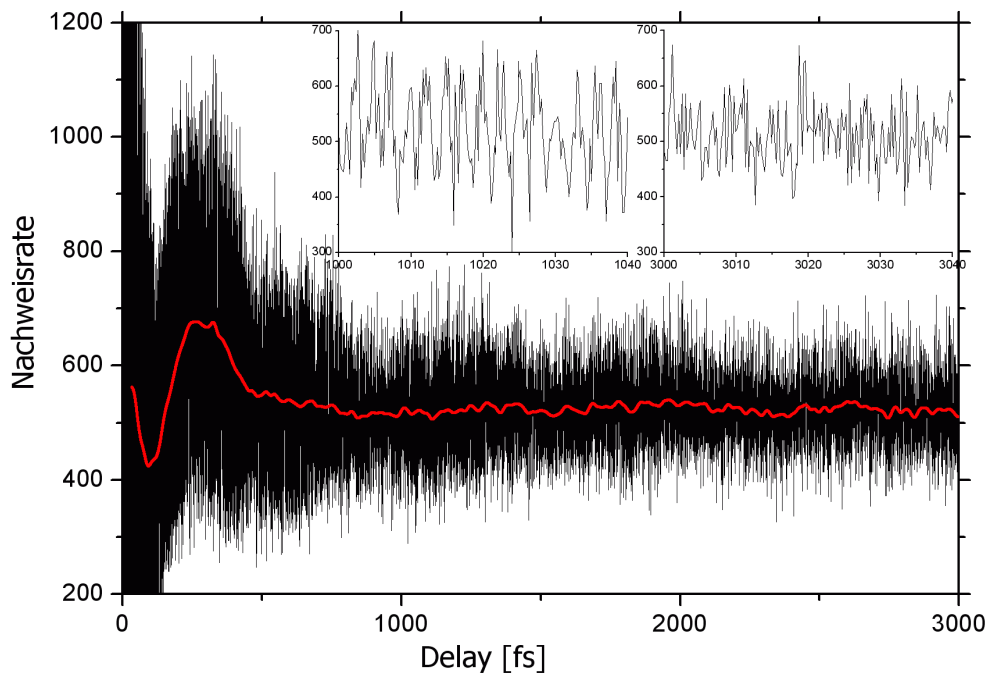
Ähnlich wie bei RbHe wurden die charakteristischen Zeiten für die KHe-Dynamik durch anpassen einer Doppelexponentialfunktion ermittelt. Dabei musste allerdings mit  $I = I_0 + A \cdot \left( \exp(-\frac{t}{\tau_2}) - c \cdot \exp(-\frac{t}{\tau_1}) \right)$  ein zusätzlicher Skalierungsfaktor  $c$  eingeführt werden, da für das KHe-Signal  $I(0) \neq I(\infty)$  ist. Im Gegensatz zum Rubidium-Exziplex unterscheiden sich hier die Zeiten für Anstieg und Abfall  $\tau_1$  und  $\tau_2$  kaum, was bei der Anpassung zu Konvergenzproblemen führt. Daher wurde die Zeit  $\tau_2$  auf 170 fs festgelegt, was als bestmöglicher Schätzwert sowohl mit der Dynamik von  $K^4He$  als auch der von  $K^3He$  verträglich ist. Mit dieser Vorgehensweise erhält man aus dem Fit an die  $K^4He$ -Messkurve in Abbildung 3.15 eine Anstiegszeit  $\tau_1$  von  $152 \pm 7 \text{ fs}$ . Diese Bildungs-



**Abbildung 3.15:** Pump-Probe-Messungen bezüglich der Bildung des Exziplexes KHe auf  $^4\text{He}$ - (blau) und  $^3\text{He}$ -Nanotröpfchen (rot) sowie Fitkurven (jeweils gestrichelt). Die Messkurven sind jeweils auf den Mittelwert des Bereiches 120 fs bis 990 fs normiert. Die linke Skala gilt dabei für  $^3\text{He}$  und die rechte für  $^4\text{He}$ .

dauer unterscheidet sich erheblich von den Werten aus [RHLS00b] (siehe Tabelle 3.3). Allerdings liegt der dort angegebene Wert von  $\tau_1 = 56$  ps für die  $P_{3/2}$ -Komponente im Rahmen des Auflösungsvermögens der verwendeten Messtechnik und ist somit prinzipiell noch mit  $\tau_1 = 152$  fs verträglich. Darüber hinaus sind die Messungen und Rechnungen aus [RHLS00b] für jeweils eine Feinstrukturkomponente durchgeführt worden, während bei den hier vorgestellten Messungen beide Komponenten kohärent angeregt werden.

Die Pump-Probe-Dynamik von  $K^3\text{He}$ , zeigt eine sehr ähnliche Abhängigkeit (ebenefalls in Abbildung 3.15) von der Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen wie bei dem „normalen“ Isotop  $^4\text{He}$ . Wie man am Rest-Rauschen auch nach der Glättung noch erkennen kann, sind allerdings die absoluten Zählraten bei weitem geringer als in der Vergleichsmessung mit Helium-4. Dies liegt in den Expansionsbedingungen von 13 K mit nur 20 bar ( $^3\text{He}$ ) gegenüber 21 K 80 bar ( $^4\text{He}$ ) begründet, die trotz ähnlicher Tröpfchengrößen sehr unterschiedliche Intensitäten liefern. Weiterhin wird anhand der beiden Skalen deutlich, dass auch der Kontrast der Pump-Probe-Dynamik bei der Messung mit Helium-3 geringer ist. Die charakteristischen Zeiten unterscheiden sich allerdings nur wenig. Die Anpassung aus Abbildung 3.15 an die  $K^3\text{He}$ -Messkurve wurde mit



**Abbildung 3.16:** Quanteninterferenz bei  $K^4He$ . Die rote Linie zeigt den mittleren Verlauf der Nachweisrate an. Die eingeschobenen Graphiken verdeutlichen das Abklingen der Quanteninterferenz: Während bei 1 ps noch deutlich eine harmonische Schwingung zu erkennen ist, besteht die annähernd gleiche Amplitude bei 3 ps im Wesentlichen aus Rauschen.

der oben beschriebenen Doppelpotentialfunktion durchgeführt, wobei auch hier die Zeit  $\tau_2$  auf 170 fs festgelegt wurde. Als Anstiegszeit  $\tau_1$  ergibt sich aus diesem Fit ein Wert von  $147 \pm 15$  fs. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen also die charakteristischen Zeiten für die Pump-Probe-Dynamik bei der Bildung von  $K^4He$ - und  $K^3He$ -Exziplethen überein.

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 4 könnte man auf die Idee kommen, dass auch die in Abbildung 3.15 dargestellte Pump-Probe-Dynamik von  $KHe$  auf eine Dynamik der Heliumumgebung zurückzuführen ist, die sich auf die Ionisationswahrscheinlichkeit auswirkt. Ein solcher Effekt konnte jedoch ausgeschlossen werden, nachdem für Kalium ähnliche Berechnungen durchgeführt wurden wie in Kapitel 4 für Cäsium. Die Niveaus, die im Fall des Kalium dem virtuellen Zwischenzustand für die Zweiphotonenionisation aus der ersten Anregung am nächsten liegen, sind  $4P$  und  $3D$ . Bei beiden Zuständen ist die errechnete energetische Verschiebung durch die Heliumumgebung in allen Drehimpulsprojektionen viel geringer als der Abstand zur Resonanz.

Bei den Messungen bezüglich der Dynamik der Exziplethe  $K^4He$  und  $K^3He$  wurde – ähnlich wie bei  $RbHe$  – der Effekt der Quanteninterferenz beobachtet. Im Gegensatz zu  $RbHe$  wird eine harmonische Oszillation der Ionenrate für  $KHe$  nur bei geringen Verzögerungszeiten beobachtet, wie anhand der Ausschnittvergrößerungen in Abbil-

dung 3.16 demonstriert wird. Sie nimmt annähernd exponentiell ab mit einer mittleren Lebensdauer von  $650 \pm 50$  fs ( $\text{K}^4\text{He}$ ). Eine Fouriertransformation der Quanteninterferenz ergibt sowohl für  $\text{K}^4\text{He}$  als auch für  $\text{K}^3\text{He}$  annähernd die Anregungsfrequenz. Eine genauere Analyse ist sowohl aufgrund der kurzen Lebensdauer als auch bedingt durch die bereits zuvor beschriebenen Ungenauigkeiten in der Verzögerungszeit nicht möglich. Die hier im Zusammenhang mit KHe beobachtete Quanteninterferenz wurde in [BBN<sup>+</sup>98] für freie Kaliumatome beschrieben. In frühen Experimenten mit Kalium auf Helium-Nanotröpfchen [SMH<sup>+</sup>99] ist dieser Effekt ebenfalls beobachtet worden, jedoch sind diese Messungen ohne Massenselektion durchgeführt worden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte bei Messungen auf der Masse des Kaliumatoms (vgl. Abb. 2.2) – im Gegensatz zum KHe-Exziplex – keine Quanteninterferenz festgestellt werden. Dies ist um so erstaunlicher, weil beim Atom der Grundzustand an der Oszillation beteiligt sein kann, während im Exziplex der Grundzustand stark repulsiv ist und sich zum Beispiel zwischen den Umkehrpunkten des  $\Pi_{3/2}$ -Vibrationsgrundzustandes um  $900\text{ cm}^{-1}$  verändert. Zwar ist bekannt, dass Quanteninterferenzen empfindlich auf eine Sättigung des optischen Übergangs reagieren, aber aufgrund der geringen Nachweisraten in Abbildung 2.2, kann ein solcher Effekt ausgeschlossen werden. Im Rahmen dieser Arbeit kann keine Erklärung für die Tatsache angeboten werden, dass bei KHe nicht jedoch auf der Masse des Atoms Quanteninterferenzen beobachtet wurden.

### 3.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend muss man sagen, dass auch nach den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen und Rechnungen die Bildungsdynamik der Exziplexe RbHe und KHe nicht voll verstanden ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an RbHe mittels Pump-Probe-Ionisation ergaben charakteristische Zeiten  $\tau_1$  für die Entstehung des Exziplexes von 8,5 ps für das Isotop  $^4\text{He}$  und 11,6 ps für  $^3\text{He}$ . Auf Basis eines aus [RHLS00b] entnommenen semiklassischen Tunnelmodells, das zumindest für verzögert gebildete Alkali-Helium-Exziplexe die experimentellen Befunde gut reproduziert, wurden Rechnungen zum  $^4\text{He}$ - $^3\text{He}$ -Isotopeneffekt bei RbHe durchgeführt. Das Ergebnis von  $\tau_1 = 220$  ps für  $\text{Rb}^4\text{He}$  liegt jedoch weit ab vom Messwert und 5,6 ps für  $\text{Rb}^3\text{He}$  gibt zumindest im Vergleich eine falsche Zeitreihenfolge wieder. Die Tatsache, dass das Tunnelmodell zwar hohe Bildungsdauern gut, kurze  $\tau_1$  jedoch schlecht reproduziert, führte zu der Erkenntnis, dass bei der Entstehung stabiler Exziplexe die Relaxation in stationäre Vibrationszustände eine gewichtige Rolle spielt. Die Vibrationslevel von  $\text{Rb}^4\text{He}$  und  $\text{Rb}^3\text{He}$  wurden mit dem Programm 'LEVEL7.5' [LR02] errechnet, eine Resonanz mit Bereichen hoher Zustandsdichte in den Dispersionskurven von  $^4\text{He}$  und  $^3\text{He}$  konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die vorhandenen Informationen insbesondere über den Transfer von Vibrationsenergie zwischen Exziplex und Tropfen reichen nicht aus, um ein Modell der Exziplex-Entstehung zu formulieren, das die Vibrationsrelaxation mit

einbezieht.

In den Quanteninterferenzen von  $\text{Rb}^4\text{He}$ , die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls gemessen wurden, fanden sich die Vibrationszustände des Exziplexes wieder. Zwar lieferte die Fourieranalyse des Messsignals messtechnisch bedingt keine verwertbaren Ergebnisse, mit der Analyse der Amplitudenfunktion konnte aber ein brauchbarer Ersatz gefunden werden. Die aus einem so gewonnenen Spektrogramm gefundenen Differenzfrequenzen lassen sich auf die Vibrationslevel der elektronischen Molekülzustände des Exziplexes zurückführen. Auch für die Bildungsdauer des  $\text{Rb}^4\text{He}$  von 8,5 ps existiert in dem Spektrogramm eine ungefähre Entsprechung.

Die Messungen zur Pump-Probe-Dynamik von  $\text{K}^4\text{He}$  und  $\text{K}^3\text{He}$  ergaben keinen signifikanten Isotopeneffekt. In beiden Fällen spielen sich Bildung und „Zerfall“ des Exziplexes auf einer vergleichsweise kurzen Zeitskala im Bereich weniger hundert Femtosekunden ab. Aufgrund geringer Unterschiede zwischen der Anstiegszeit  $\tau_1$  und der Abfallzeit  $\tau_2$  musste letzter auf 170 fs festgelegt werden, um sinnvolle Resultate zu erhalten. Mit  $\tau_1 = 152 \pm 7$  fs für  $\text{K}^4\text{He}$  und  $147 \pm 15$  fs für  $\text{K}^3\text{He}$  lässt sich im Rahmen der Fehlergrenzen kein Unterschied feststellen.

## Kapitel 4

# Das System Cs@He<sub>N</sub>

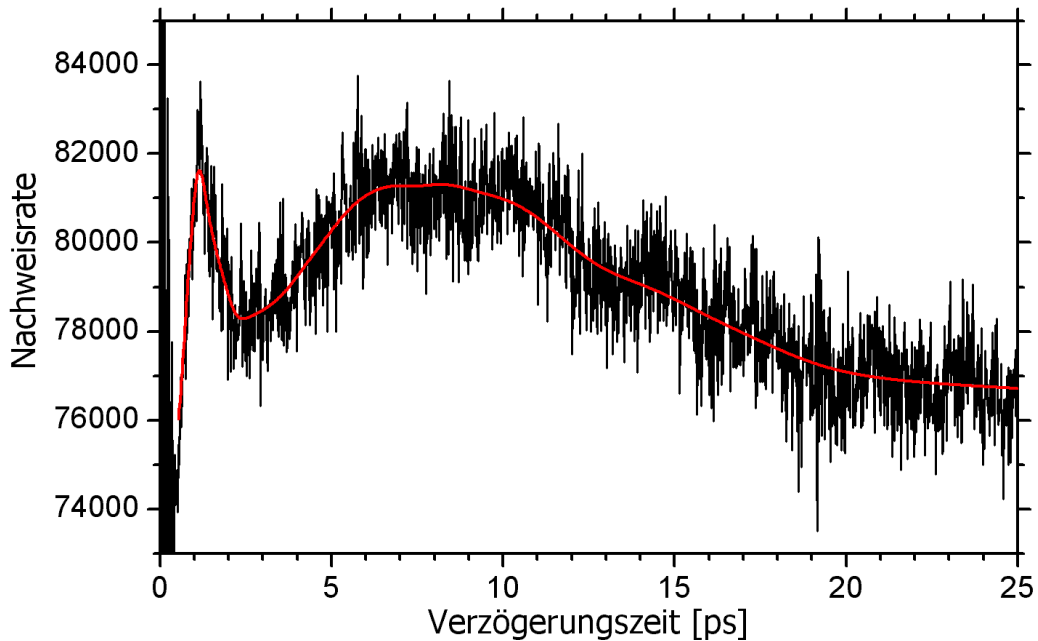
Grundzustand	[Xe]6s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	
Ionisierungspotential	31406,47 cm <sup>-1</sup>	[WS87]
1. Anregungsstufe	6p P <sub>1/2</sub> 11178,24 cm <sup>-1</sup> P <sub>3/2</sub> 11732,35 cm <sup>-1</sup>	[Moo58b]
Minimum des Alkali-Helium-Paarpotentials	3,5 Å -112 cm <sup>-1</sup>	[Pas83]
Bindungsenergie an <sup>4</sup> He <sub>2000</sub>	4,32 cm <sup>-1</sup>	[May05]

**Tabelle 4.1:** Einige Eigenschaften von Cäsium.

Cäsium ist unter den Alkalimetallen, die stabile Isotope aufweisen, dasjenige mit der größten Kernladungszahl. Es hat innerhalb dieser Gruppe von Elementen die geringste erste Anregungsenergie mit der größten Feinstrukturaufspaltung und hat von allen bekannten Elementen das niedrigste Ionisierungspotential. Das Metall Cäsium ist möglicherweise der einzige Festkörper, der von <sup>4</sup>He bei 0 K nicht makroskopisch benetzt wird [BGH<sup>+</sup>03, CCD<sup>+</sup>93] – der Kontaktwinkel ist > 0, weil die Anziehung der Heliumatome untereinander stärker ist als zum Cs-Substrat. Andererseits können Cäsiumatome von Helium-Nanotröpfchen aufgenommen werden. Sie sind wie alle Alkaliatome in einer Mulde auf der Oberfläche des Tropfens gebunden, wobei zum Beispiel die Bindungsenergie zu einem Tropfen aus 2000 <sup>4</sup>He-Atomen nach aktuellen Rechnungen 4,32 cm<sup>-1</sup> beträgt [May05]. Weiterhin können auch Cäsiumatome mit einzelnen Heliumatomen aus dem Nanotröpfchen Exziplexe bilden. Diese CsHe-Komplexe wurden in Messungen mit cw-Lasern bereits experimentell nachgewiesen [BMWS04], ein Nachweis mittels Femtosekunden Pump-Probe-Spektroskopie steht aber bisher noch aus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zur Pump-Probe-Ionisation von Cäsiumdotierungen auf Heliumtröpfchen durchgeführt. Die Messungen konzentrierten sich dabei auf die Zählrate der ionisierten Einzelatome <sup>133</sup>Cs<sup>+</sup> und Laserfrequenzen im Bereich des Übergangs 6s → 6p P<sub>3/2</sub>. Frühere Messungen aus der Kooperation unserer Gruppe mit dem Max-Born-Institut zeigten eine Zeitstruktur des Pump-Probe-Signals, in der sich vor allem die Reaktion der Heliumumgebung auf die Anregung des Cäsium widerspiegelt.

Bei der Anregung vom 6s- in den 6p-Zustand dehnt sich die Elektronenverteilung des



**Abbildung 4.1:** Beispiel für die Pump-Probe-Dynamik von Cäsium auf Helium-Nanotröpfchen ( ${}^4\text{He}_N$   $N \approx 7000$ ; rot: Trendlinie)

Cäsium aus, und übt somit eine Pauli-Abstoßung auf die Heliumatome des Tropfens aus. Umgekehrt kann man aufgrund der Wechselwirkung mit dem Helium nicht mehr von reinen atomaren Zuständen des Cäsiums ausgehen. In einer stark vereinfachten molekülphysikalischen Betrachtung behandelt man das System  $\text{Cs}@He_N$  zunächst als zweiatomiges Molekül aus dem Cäsiumatom einerseits und dem Tropfen andererseits [SHC<sup>+</sup>96]. Entsprechend den möglichen Projektionen des Bahndrehimpulses auf die „Molekülachse“ ergeben sich aus einem atomaren P-Zustand eine  $\Sigma$ - und eine  $\Pi$ -Orientierung. In der  $\Sigma$ -Konfiguration dehnt sich die Elektronenverteilung vor allem senkrecht zur Oberfläche aus und übt eine starke Abstoßung auf die Heliumumgebung aus. Bei einer  $\Pi$ -Anregung erstreckt sich das P-Orbital hauptsächlich parallel zur Oberfläche. Die repulsive Wechselwirkung ist dementsprechend minimal. Durch die starke Wechselwirkung mit dem Helium ist die Absorption der  $\Sigma$ -Konfiguration gegenüber der atomaren Linie zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben und verbreitert. Vor allem aber verdrängt die Abstoßung einen Teil der Helium-Dichteverteilung aus der Umgebung des Cs-Atoms. Dadurch weicht zum einen das Helium zurück, zum anderen werden durch die plötzlich einsetzende Abstoßung auch Oberflächen- und Volumenschwingungen angeregt. Die Dynamik der Heliumumgebung beeinflusst auf eine Weise, die weiter unten in diesem Kapitel noch spezifiziert werden wird, die Ionisationswahrscheinlichkeit des Cäsium und wird so im Pump-Probe-Signal abgebildet. Ein „typisches“ Cs-Zeitspektrum, das bei einer mittleren Tröpfchengröße von 7000 Atomen aufgenommen wurde ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Es zeigt ein relativ schmales Maximum bei etwa einer Picosekunde und ein wesentlich breiteres um circa 8 ps.

Im Idealfall sollte eine Analyse des Pump-Probe-Signals Rückschlüsse auf die beteiligten Tröpfchenschwingungen ermöglichen. Dafür muss man jedoch zunächst die Zusammenhänge zwischen den Veränderungen in der Heliumumgebung und der Ionisationswahrscheinlichkeit des Cäsium verstehen lernen.

Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Aspekte der Wechselwirkung zwischen dem Cäsiumatom und Helium-Nanotröpfchen untersucht. Der eine Aspekt war der Einfluss, den die mittlere Tröpfchengröße auf die im Cäsiumsignal sichtbare Dynamik hat. Größere Tropfen weisen zum Beispiel mehr Schwingungsmoden auf und der energetische Abstand der Moden untereinander ist geringer als bei kleinen Tropfen. Der andere Aspekt bezog sich, wie bei einigen der Messungen im Zusammenhang mit RbHe, auf den Vergleich zwischen den supraflüssigen Heliumtröpfchen aus <sup>4</sup>He und den normalflüssigen aus <sup>3</sup>He. Das Spektrum der Elementaranregungen von <sup>3</sup>He unterscheidet sich von dem des <sup>4</sup>He, so dass auch hier ein Effekt auf das Ionisationssignal zu erwarten war. Sämtliche Messungen wurden mit einer Zentralwellenlänge von 847,5 nm – also mit 11800 cm<sup>-1</sup> leicht blauverschoben gegenüber der atomaren Linie – durchgeführt, um den Anteil an Σ-Anregungen zu maximieren.

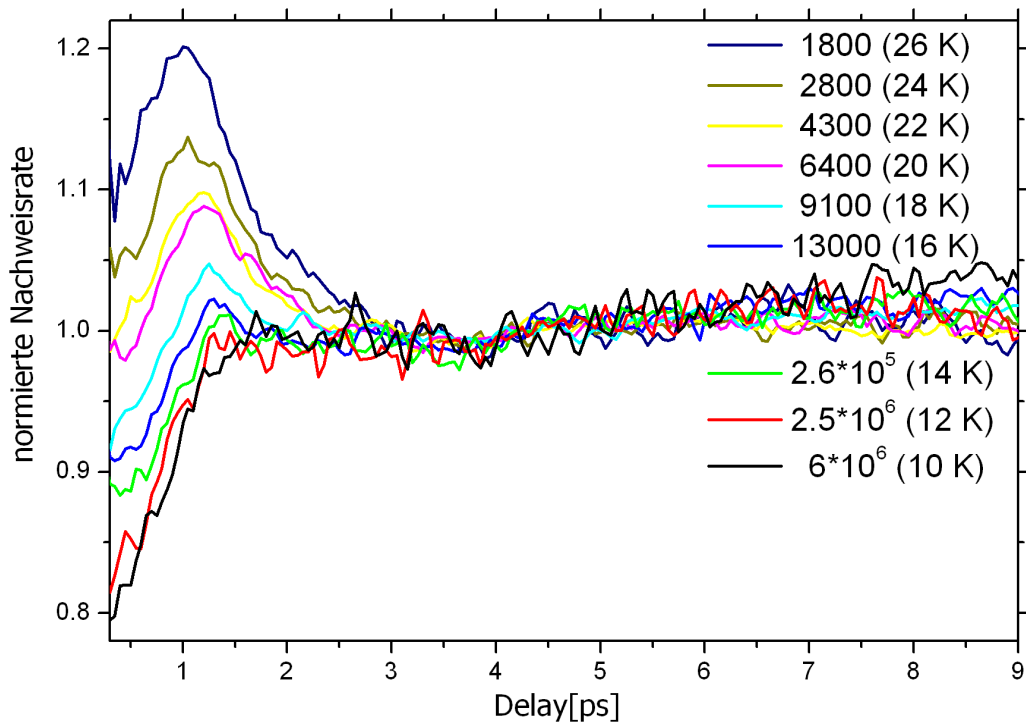
### 4.1 Tröpfchengrößenabhängigkeit

Um die Dynamik des Systems Cs@<sup>4</sup>He<sub>N</sub>, die sich im Pump-Probe-Signal widerspiegelt, besser verstehen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Abhängigkeit des Signals von der mittleren Tröpfchengröße untersucht. In einer Reihe von Messungen ist der Verlauf der Ionen-Zählrate gegenüber der Verzögerungszeit aufgenommen worden, wobei man von Messung zu Messung die Temperatur der Heliumdüse variiert hat und alle anderen Parameter festhielt. Als Erklärungsansatz für die experimentellen Befunde wurde zunächst ein vereinfachtes Modell der Abläufe entwickelt. Darüber hinaus sind, basierend auf den Cs-He-Paarpotentiale von Pascale [Pas83] und Heliumdichteverteilungen [May05], Berechnungen zum Einfluss der Heliumdynamik auf die Ionisationswahrscheinlichkeit des Cäsium durchgeführt worden.

#### 4.1.1 Messergebnisse

Der Zeitverlauf des Pump-Probe-Signals von Cäsium auf Helium-4 ändert sich erheblich mit der Tröpfchengröße beziehungsweise der Düsentemperatur wie in Abbildung 4.2 deutlich zu sehen ist. Dabei ist allerdings die Normierung vergleichsweise willkürlich, da die Zeitspektren nicht bis zu einer endgültigen Asymptote gemessen wurden. Bei vergleichsweise geringen mittleren Tröpfchengrößen durchläuft die Nachweisrate nahe 1 ps Verzögerungszeit ein Maximum und sinkt im weiteren Verlauf auf einen annähernd konstanten Wert, der geringer ist als nahe  $\Delta t = 0$ . Mit steigender Tröpfchengröße ist das Maximum zunehmend schwächer ausgeprägt und die Differenz zwischen den Zählraten

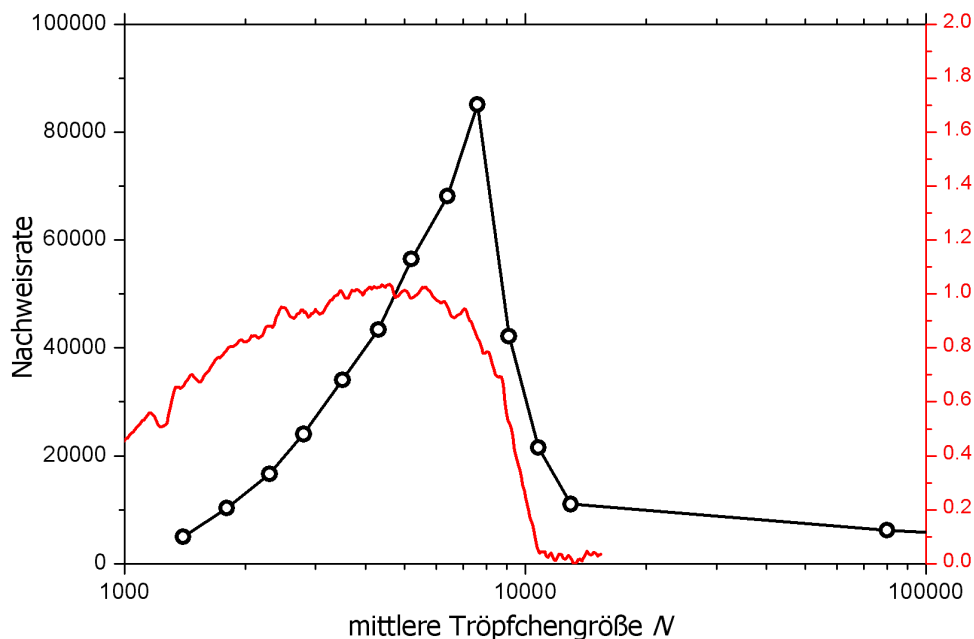




**Abbildung 4.2:** Verzögerungszeitabhängigkeit des Pump-Probe-Signals von  $\text{Cs@He}_N$  bei verschiedenen Düsentemperaturen – und somit Tröpfchengrößen. Die Signale sind jeweils auf den Mittelwert des Bereiches 3 ps bis 5 ps normiert.

bei hohen Zeiten und bei  $\Delta t = 0$  wandert von negativen Werten ins Positive. Bei den ausgesprochen großen Tröpfchen, die unter überkritischen Expansionsbedingungen (Abschnitt 1.2) entstehen, verzeichnet man einen reinen Anstieg des Signals. Dieser endet allerdings in dem gleichen Zeitbereich abrupt, in dem bei höheren Düsentemperaturen das Maximum liegt. Der zweite Peak aus Abbildung 4.1 liegt bei den Messungen aus diesem Abschnitt gerade am Ende des Delaybereiches. Aus diesem Grund sowie bedingt durch seine geringe Amplitude ( $\approx 3\%$ ) ist er in Abbildung 4.2 praktisch nicht zu erkennen und fällt auch aus den weiteren Betrachtungen heraus.

Das eigentliche Ziel bei der Auswertung solch einer Messung muss es sein, aus dem beobachteten Verhalten der Ionisationsraten auf die tatsächlich ablaufenden dynamischen Prozesse auf dem Tropfen zu schließen. Allerdings bildet der Zeitverlauf der Nachweisrate nicht direkt eine Dynamik des Heliums oder des Cäsiumatoms ab. Nur solche Prozesse, die die Ionisationswahrscheinlichkeit in irgendeiner Form verändern, können einen Einfluss auf das Messsignal haben. Daher muss eine Modellvorstellung zum Verständnis der Dynamik immer Effekte wie zum Beispiel ein verändertes Überlappintegral oder die Verschiebung eines nahezu resonanten Zwischenzustands beinhalten. Mit der hier verwendeten Photonenenergie ist der Ionisationsschritt  $\text{Cs}^*(6P) \rightarrow \text{Cs}^+$  für ein einzelnes Cäsiumatom ein nichtresonanter Zwei-Photonen-Prozess. Die virtuelle Zwischenstufe



**Abbildung 4.3:** Vergleich der Ionisationsraten (schwarz; gemittelt über alle Werte von 0,4 ps bis 10 ps) in den oben gezeigten Pump-Probe-Spektren mit einer Messung der laserinduzierten Fluoreszenz von Cs@He<sub>N</sub> (rot)

liegt circa  $700 \text{ cm}^{-1}$  unter dem nächsten atomaren Niveau 8S. Hierbei ist jedoch ein möglicher Einfluss der Heliumumgebung auf die angeregten Zustände des Cäsiumatoms noch nicht berücksichtigt.

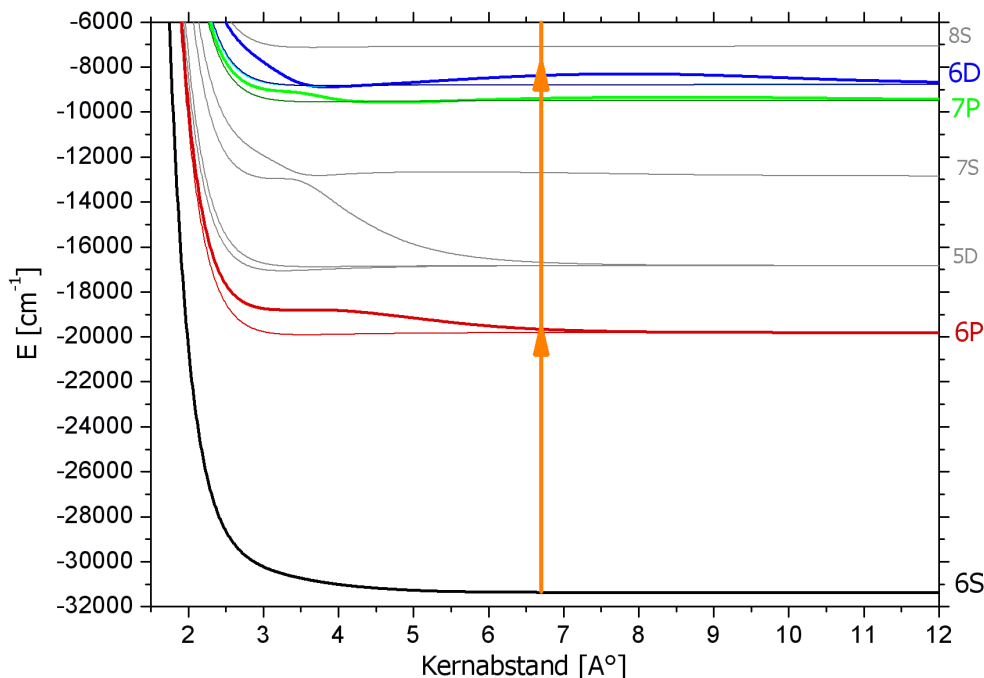
In Abbildung 4.3 wird die Abhängigkeit der mittleren Cs-Nachweisrate (schwarze Linie mit Messpunkten) von der Tröpfchengröße mit einer Fluoreszenzmessung (rot) verglichen. Diese Vergleichskurve entspricht der laserinduzierten Fluoreszenz von Cäsiumatomen auf Helium-Nanotröpfchen und wurde mit einem cw-Laser bei  $11738 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen [Bün04]. Sie bildet somit spezifisch die Anzahl der Atome ab, die in den  $6p(P_{3/2})$ -Zustand angeregt wurden und wird nicht von dynamischen Effekten beeinflusst. Die Abhängigkeit von der mittleren Tröpfchengröße hängt hier neben der Dotierungswahrscheinlichkeit vor allem mit der Anzahl an Heliumtröpfchen zusammen (Abschnitt 1.2). Der Vergleich der beiden Kurven in Abbildung 4.3 deutet stark auf einen Resonanzeffekt bei der Pump-Probe-Ionisation des Cäsium hin. Zum einen ist das Maximum des Signals zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Zum anderen ist dieses Maximum deutlich „spitzer“ als in der anderen Kurve. Beides zusammen deutet auf eine resonante Verstärkung der Ionisation hin, wobei diese Resonanz eine Abhängigkeit von der Tröpfchengröße zeigt. Also muss zumindest einer der molekularen Zustände, die durch die Anwesenheit des Heliumtröpfchens aus den atomaren Zuständen des Cäsiumatoms entstehen, nicht nur bis zur Resonanz verschoben sein. Sondern diese Verschiebung gegenüber dem Atomniveau ist auch von der Tröpfchengröße abhängig. Dieses Bild könnte auch einige der Beobachtungen aus den Pump-Probe-Messungen

erklären:

Bei großen Heliumtröpfchen bewirkt die Dynamik, die durch die Anregung ausgelöst wird, dass sich der Abstand vom ersten angeregten zu einem höheren Zustand der Energie der Photonen annähert. Für hohe Düsentemperaturen hingegen ist dieser Abstand am Ende der Zeitentwicklung weiter von der Resonanz entfernt als zu Beginn. Unter der Voraussetzung, dass sich die Niveaus immer in dieselbe Richtung bewegen (nach „unten“ – siehe nächster Abschnitt), muss irgendwo dazwischen das System die Resonanz überqueren. Dies entspricht dem Maximum, welches einige, aber nicht alle Kurven aufweisen. Die zeitliche Verschiebung des Maximums zu höheren Zeiten bei größeren Tröpfchen ist in dieser Modellvorstellung dadurch zu erklären, dass der Abstand, den das verschobene Niveau bei  $t = 0$  von einer Resonanz mit der Photonenenergie aufweist, mit der Tröpfchengröße zunimmt. Die Resonanz wird mit zunehmendem Abstand entsprechend später und schließlich gar nicht mehr durchlaufen. Die einzige Eigenschaft der Messkurven, die diesem Ansatz widerspricht, ist der geringe Kontrast zwischen minimalen und maximalen Nachweisraten innerhalb einer Kurve von höchstens 20%. Beim Durchlaufen einer Resonanz wäre ein deutlich ausgeprägteres Verhältnis zu erwarten, wie es sich auch in der Temperaturkurve aus Abbildung 4.3 andeutet. Auch ein möglicher Verbreiterungseffekt aufgrund zum Beispiel der breiten Tröpfchengrößen-Verteilung (siehe Kapitel 1) oder der Frequenzbreite des Laserpulses von etwa  $150 \text{ cm}^{-1}$  kann diese Diskrepanz nicht völlig auflösen. Um zu einem detaillierteren Verständnis der Vorgänge zu gelangen und diesen scheinbaren Widerspruch aufzulösen, wurden daher im Rahmen dieser Arbeit Modellrechnungen zum Einfluss der Heliumumgebung auf die Lage der elektronischen Anregungen des Cäsium durchgeführt.

#### 4.1.2 Modellrechnungen

Der Ausgangspunkt der Potentialberechnungen sind die Cs-He Paarpotentiale von J. Pascale [Pas83], die in Abbildung 4.4 aufgetragen sind. Die Pfeile, die der mittleren Photonenenergie des Lasers entsprechen, sind hier bei einem Abstand eingetragen, den Dichtefunktionalrechnungen [MAB<sup>+</sup>05, May05] als Gleichgewichtsabstand zwischen einem Cäsiumatom und der Oberfläche eines Heliumtröpfchens ausweisen. Dies ist gewissermaßen der Minimalabstand  $R_{\min}$  zwischen dem Cs-Atom und einem beliebigen Heliumatom aus dem Tropfen. Wie man sieht, gibt es für ein freies Cäsiumatom keinen resonanten Zwischenzustand für die Zwei-Photonen-Ionisation aus dem 6p-Zustand. Dies trifft auch zu, wenn sich im Abstand  $R_{\min}$  ein einzelnes Heliumatom befindet. In der Situation auf dem Tropfen erfährt das Cs-Atom aber Wechselwirkungen mit vielen Heliumatomen, die sich im wesentlichen einfach addieren. Dadurch könnte sich zum Beispiel der  $\Sigma(6D)$ -Zustand (in Abb. 4.4 als dickere blaue Linie eingezeichnet) so weit verschieben, dass er zu einem resonanten Zwischenzustand wird. Das Ziel der Potentialberechnungen war es, diese Einflüsse quantitativ zu erfassen, um so letztlich die experimentellen Befunde erklären zu können. Im Folgenden werden die verwendete

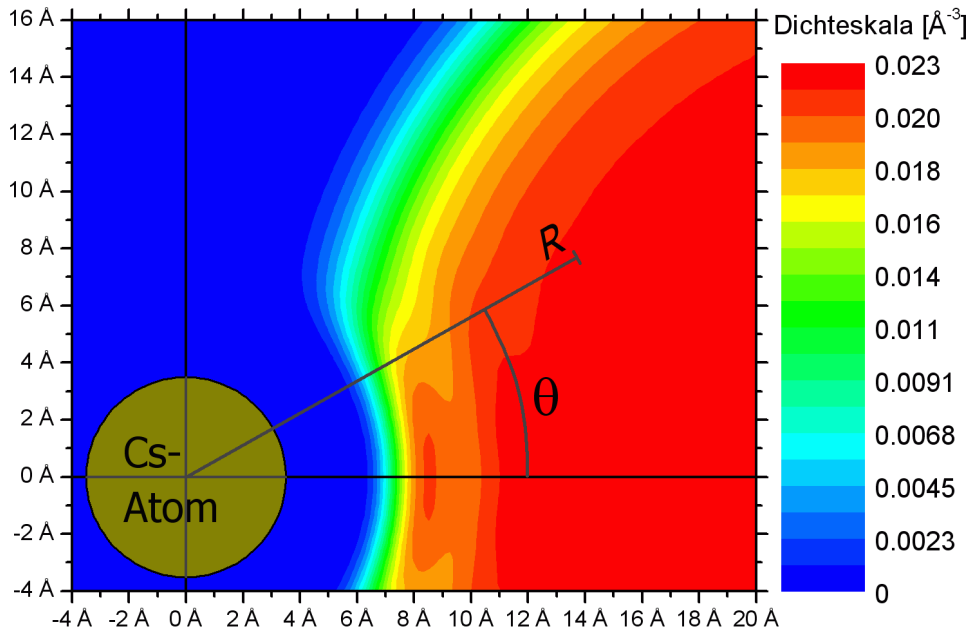


**Abbildung 4.4:** CsHe-Paarpotentiale nach J. Pascale. Die für die weiteren Berechnungen wichtigen Potentiale sind farblich markiert.

ten Methoden kurz skizziert bevor die Ergebnisse diskutiert werden. Eine detaillierte Beschreibung ist in Anhang B zu finden.

In den Potentialberechnungen wurde die Wechselwirkung zwischen dem Cäsiumatom und dem Helium-Nanotröpfchen mit einer linearen Superposition von Cs-He-Paarwechselwirkungen angenähert. Neben den Paarpotentialen von Pascale gingen dabei auch Heliumverteilungen aus den schon erwähnten Dichtefunktionalrechnungen von R. Mayol et al. [MAB<sup>+</sup>05, May05] ein, die für diesen Zweck freundlicherweise zu Verfügung gestellt wurden. An einem Ausschnitt aus einer dieser Dichteverteilungen ( $Cs@^4He_{1000}$ ) ist in Abbildung 4.5 das verwendete Koordinatensystem illustriert. Die Paarpotentiale aus Abbildung 4.4 sind nur vom Abstand  $R$  abhängig, die Orientierung ergibt sich eindeutig aus der Drehimpulsprojektion ( $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ ). In der Situation aus Abbildung 4.5 kann man jedoch nicht für beliebiges  $\theta$  immer von zum Beispiel einem  $\Sigma$ -Zustand ausgehen. Daher wurde für die Berechnungen ein Verfahren aus [AWY<sup>+</sup>97] adaptiert, um die richtungsquantisierten Molekülzustände in beliebig gedrehte Koordinatensysteme überführen zu können. Die angewendete Methode beruht auf drehimpulsspezifischen Drehmatrizen [Zar88]. Sie liefert schließlich winkel- und abstandsabhängige Potentialmatrizen, deren Integration die Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen des „zweiatomigen Moleküls“  $Cs-He_N$  und den entsprechenden atomaren Leveln lieferte.

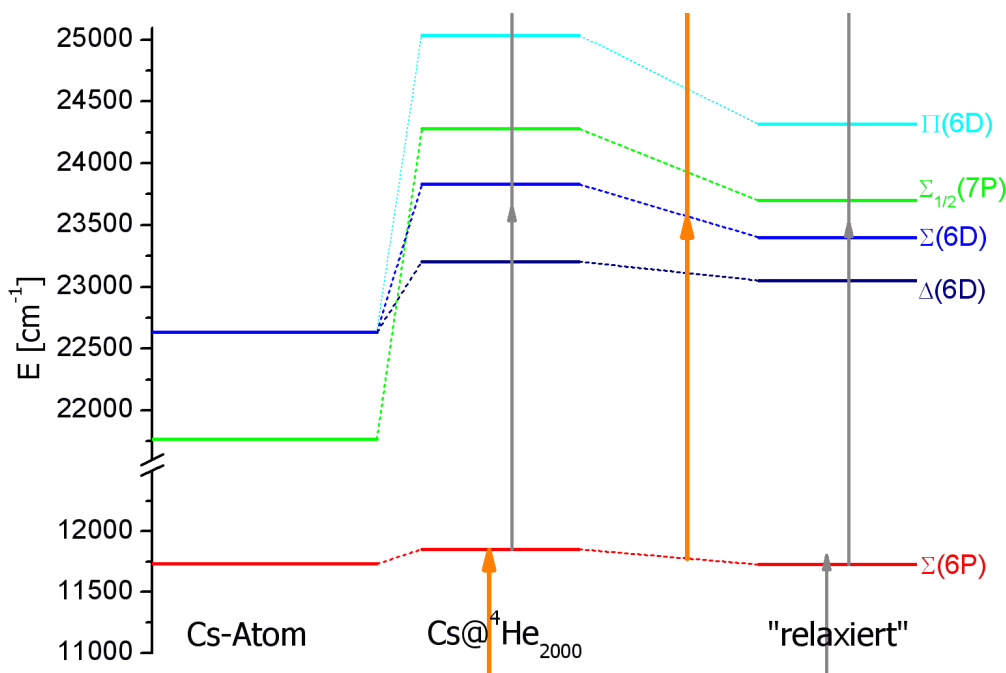
Diese Niveaushiftungen sind jedoch für den  $\Sigma(6P)$ -Zustand, in dem sich die Heli-



**Abbildung 4.5:** Koordinatensystem für die Potentialberechnungen

umdynamik abspielt, kleiner als die Feinstrukturaufspaltung, so dass für dieses Niveau die Spin-Bahn-Kopplung explizit berücksichtigt werden musste. Bei den Zuständen  $\Sigma(7P)$ ,  $\Sigma(6D)$ ,  $\Pi(6D)$  und  $\Delta(6D)$ , die als Kandidaten für eine Verschiebung zu einem resonanten Zwischenzustand in Frage kommen, überwiegt die Wechselwirkung mit dem Helium insgesamt die Spin-Bahn-Kopplung. Der Übergang  $6p \rightarrow 7p$  ist zwar als atomarer Dipolübergang verboten. Da aber im molekularen Zusammenhang die atomaren Auswahlregeln nicht ohne weiteres gelten, ist dieser Zustand in den weiteren Rechnungen mit berücksichtigt worden. Um aus den feinstrukturlosen  $\Sigma(6P)$ - und  $\Pi(6P)$ -Potentialkurven aus [Pas83] die Potentiale mit Feinstruktur zu berechnen, wurde ein Rechenverfahren aus [CS74] benutzt, auf dem auch die Kopplungsmatrix von Takami et al. in Gleichung 3.6 beruht. Unter Berücksichtigung des geänderten Gesamtdrehimpulses  $J$  konnte mit dem so gewonnenen  $\Sigma_{1/2}(6P)$ -Potential in gleicher Weise weitergerechnet werden wie für die reinen Bahnzustände.

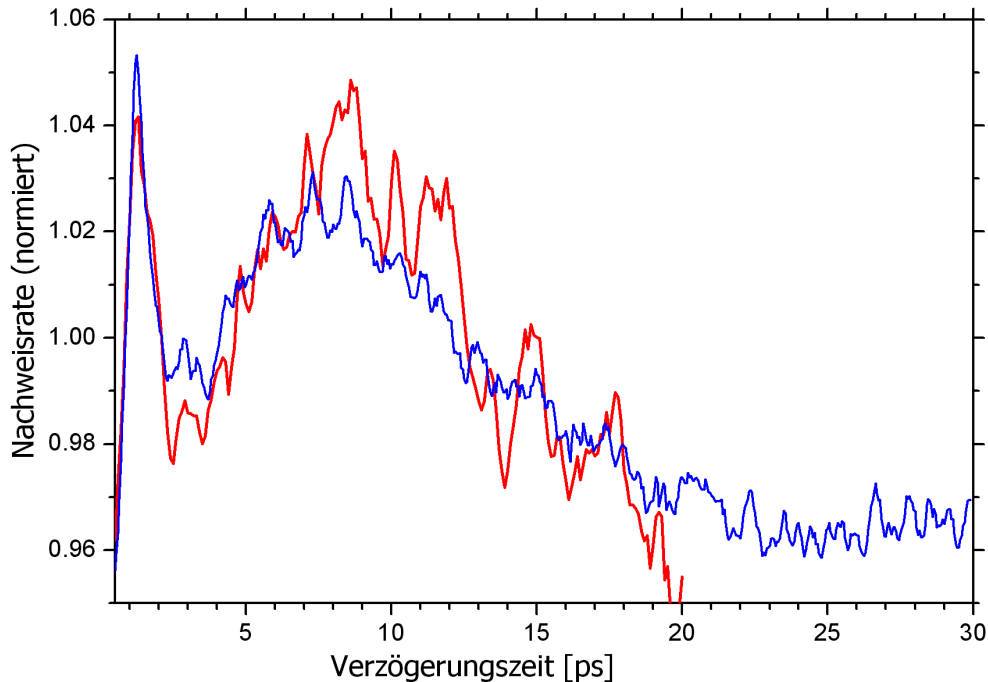
Die Zahlenwerte der Ergebnisse aus den Potentialberechnungen sind in Anhang B in Tabelle B.1 aufgelistet. Einen Überblick über die Resultate bietet die graphische Aufbereitung der Werte für  $\text{Cs}@^4\text{He}_{2000}$  in Abbildung 4.6. Die Niveaus im mit „ $\text{Cs}@^4\text{He}_{2000}$ “ bezeichneten Bereich entsprechen der Konfiguration (He-Verteilung und relative Cs-Position) aus den Dichtefunktionalrechnungen. In dieser Konfiguration kommt keiner der Zustände als resonanter Zwischenzustand in Frage. Die Abstoßung zwischen dem Cäsiumatom und dem Helium im  $\Sigma_{1/2}(6P)$ -Zustand ist an der energetischen Verschiebung nach oben zu erkennen. Die Relaxation, bei der die Heliumoberfläche infolge der Abstoßung zurückweicht, ist in den Berechnungen dadurch simuliert worden, dass die  $R$ -



**Abbildung 4.6:** Illustration der Ergebnisse aus den Rechnungen zum Einfluss der Heliumumgebung auf die Cs-Niveaus. Beim „ $\Sigma_{1/2}(7P)$ “ ist die Verschiebung aus den Potentialrechnungen (ohne Spin-Orbit) auf das atomare 7p  $P_{1/2}$ -Niveau bezogen.

Integration erst bei einem Abstand  $R = 9 \text{ \AA}$  begonnen wurde. Die entsprechenden Energien sind im mit „relaxiert“ bezeichneten Bereich aufgetragen. Auch hier ist keine Resonanz zu verzeichnen. Allerdings liegt der Abstand des  $\Sigma_{1/2}(6P)$ - zum  $\Sigma(6D)$ -Zustand anfangs oberhalb der Photonenenergie und nach der simulierten Relaxation darunter. Dies entspricht genau dem Durchlaufen einer Resonanz, die als mögliche Erklärung für die Messergebnisse bereits postuliert worden war. Insofern reproduzieren die Potentialberechnungen einen der experimentellen Befunde. Die experimentell beobachtete starke Abhängigkeit von der Tröpfchengröße findet sich jedoch in den Ergebnissen der Rechnungen nicht wieder. Die gleichen Berechnungen wie für Cs@<sup>4</sup>He<sub>2000</sub> wurden auch mit einer Konfiguration durchgeführt, die sich aus Dichtefunktionalrechnungen für 1000 Heliumatome und ein Cäsiumatom ergibt. Der Vergleich der Ergebnisse mit  $N = 2000$  und mit  $N = 1000$  (Tabelle B.1) zeigt, dass der Abstand des  $\Sigma_{1/2}(6P)$ - zum  $\Sigma(6D)$ -Zustand praktisch nicht von der Tröpfchengröße abhängt. Dies hängt damit zusammen, dass die Wechselwirkung mit dem Helium im  $\Sigma(6D)$ -Zustand um  $\theta = 0$  konzentriert ist (vgl. Abb. B.1). Im Wesentlichen verändert sich aber mit der Tröpfchengröße nur der Winkel zwischen der Mulde um das Alkaliatom und der ungestörten Oberfläche.

Insgesamt muss man sagen, dass die hier dargestellten Rechnungen die Messergebnisse nicht hinreichend erklären können. Möglicherweise ist bei einer so starken Wechselwirkung (energetische Verschiebung zum Teil  $> 2000 \text{ cm}^{-1}$  siehe Tabelle B.1) die Addition des gesamten Molekülpotentials aus Paarpotentialen nach Gleichung B.1 zu sehr ver-

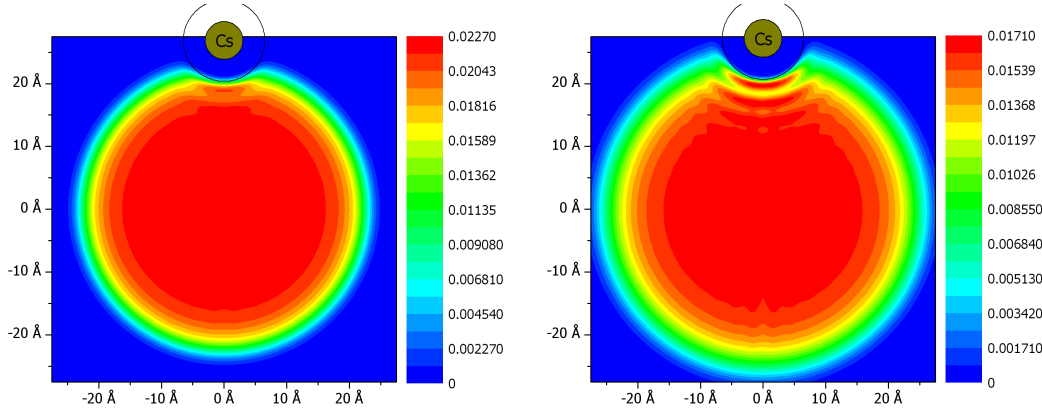


**Abbildung 4.7:** Vergleich zwischen den Pump-Probe-Messungen von Cs auf  ${}^3\text{He}_N$  (rot, 13 K 20 bar) und auf  ${}^4\text{He}_N$  bei Expansionsbedingungen von 19 K, 80 bar (blau). Beide Kurven sind jeweils auf den Mittelwert des Bereiches 0,4 ps bis 20 ps normiert

einfacht. Darüber hinaus ist in einem Molekül strenggenommen der Bahndrehimpuls  $J$  keine gute Quantenzahl mehr. Daher könnte, ebenfalls aufgrund der erheblichen Wechselwirkung, die Anwendung der  $J$ -spezifischen Drehmatrizen nicht korrekt sein.

## 4.2 Vergleich ${}^3\text{He} - {}^4\text{He}$

Die Pump-Probe-Verläufe, die für den Vergleich  $\text{Cs}@{}^3\text{He}_N \leftrightarrow \text{Cs}@{}^4\text{He}_N$  aufgenommen wurden, sind anders als die bisher vorgestellten Messungen bis hin zu 20 ps beziehungsweise 30 ps gemessen worden (Abbildung 4.7). Die Expansionsbedingungen von 19 K 80 bar ( ${}^4\text{He}$ ) sowie 13 K 20 bar ( ${}^3\text{He}$ ) entsprechen für beide Kurven annähernd einer mittleren Tröpfchengröße von 5000 Atomen. Auf den ersten Blick sind die beiden Zeitspektren fast deckungsgleich. Das Pump-Probe-Spektrum mit  ${}^3\text{He}$  weist also nicht nur ähnliche Maxima und Minima auf wie bei  ${}^4\text{He}$ , sondern die Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die zeitliche Lage und Höhenverhältnisse der Extrema. Die Dynamik des Systems, die sich in dieser Abhängigkeit des Ionisations-Signals von der Verzögerungszeit zwischen den Teilpulsen widerspiegelt, ist noch nicht detailliert verstanden, wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt wurde. Dementsprechend lässt sich auch keine eindeutige Fitfunktion angeben, um die charakteristischen Zeiten der beiden Spektren genauer zu vergleichen. Daher wurde für eine Anpassung entsprechend der augenschein-



**Abbildung 4.8:** Gegenüberstellung der Dichteverteilungen von <sup>4</sup>He- (links) und <sup>3</sup>He-Nanotropfchen (rechts) aus je 1000 Atomen jeweils mit einem Cäsiumatom in einer Konfiguration mit minimierter Energie [May05]. Die Falschfarbenskalen für die Heliumdichte sind jeweils in Teilchen pro Kubikangström angegeben.

lichen Form der Verzögerungszeitabhängigkeit willkürlich ein Ansatz mit zwei stark gedämpften Sinusfunktionen gewählt:

$$I(t) = I_0 + I_1 \cdot \sin\left(\frac{t - T_{01}}{\tau_1}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_1 \cdot \sin\left(\frac{t - T_{02}}{\tau_2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.1)$$

Die Wahl einer gleichen Zeitkonstante für Sinus und exponentielle Dämpfung erleichtert hierbei die Anpassung und ein anderes Verhältnis als 1:1 liefert auch keine genauere Annäherung an die Messwerte. Die Anpassungen an die Messkurven mit der genannten Funktion sind in Abbildung 4.9 zu sehen. Um besser vergleichbare Zeiten  $\tau_1$  zu erhalten, wurde für beide Fits die zeitliche Verschiebung  $T_{01}$  der ersten Sinusfunktion bei Null festgehalten. Trotzdem werden die Fitparameter der ersten Teilfunktion von der zweiten beeinflusst, so dass die tatsächlichen Unsicherheiten deutlich größer anzusetzen sind als die Fehlerangaben aus der Fitroutine. Die Zeiten, die sich aus dem Fit ergeben sind:  $\tau_1 = 1,196 \pm 0,010$  ps und  $\tau_2 = 5,698 \pm 0,061$  ps für <sup>4</sup>He und  $\tau_1 = 1,175 \pm 0,018$  fs und  $\tau_2 = 6,18 \pm 0,26$  ps für <sup>3</sup>He. Der Vergleich der Anpassungen für <sup>3</sup>He und <sup>4</sup>He in Abbildung 4.9 zeigt, dass im Fall von <sup>4</sup>He der erste Peak wesentlich schlechter nachvollzogen wird als bei <sup>3</sup>He. Dies deutet darauf hin, dass zwar die mit dem Fit ermittelten Zeiten im Rahmen der Fehlergrenzen gleich sind, aber der erste Peak für <sup>3</sup>He breiter ist. Insofern stimmen die Kurven für <sup>4</sup>He und <sup>3</sup>He doch nicht ganz so gut überein, wie es in Abbildung 4.7 scheint.

Im Zuge der Modellrechnungen, die im vorangegangenen Abschnitt eingeführt wurden, wurde auch für Helium-3 die energetische Verschiebung der Cäsium-Level durch die Heliumumgebung untersucht. Analog zu den Rechnungen mit <sup>4</sup>He sind die <sup>3</sup>He-Ergebnisse in Abbildung 4.10 graphisch aufbereitet. Wie man anhand dieser Auftragung sehen kann, läuft für <sup>3</sup>He im Gegensatz zu <sup>4</sup>He der  $\Sigma(6D)$ -Level eher aus dem Resonanzbereich heraus (und ebenso  $\Delta(6D)$ ). Andererseits überquert das  $\Sigma(7P)$ -Niveau den Resonanzbereich, wenn man die energetische Verschiebung, die sich aus den Rechnungen ergibt,



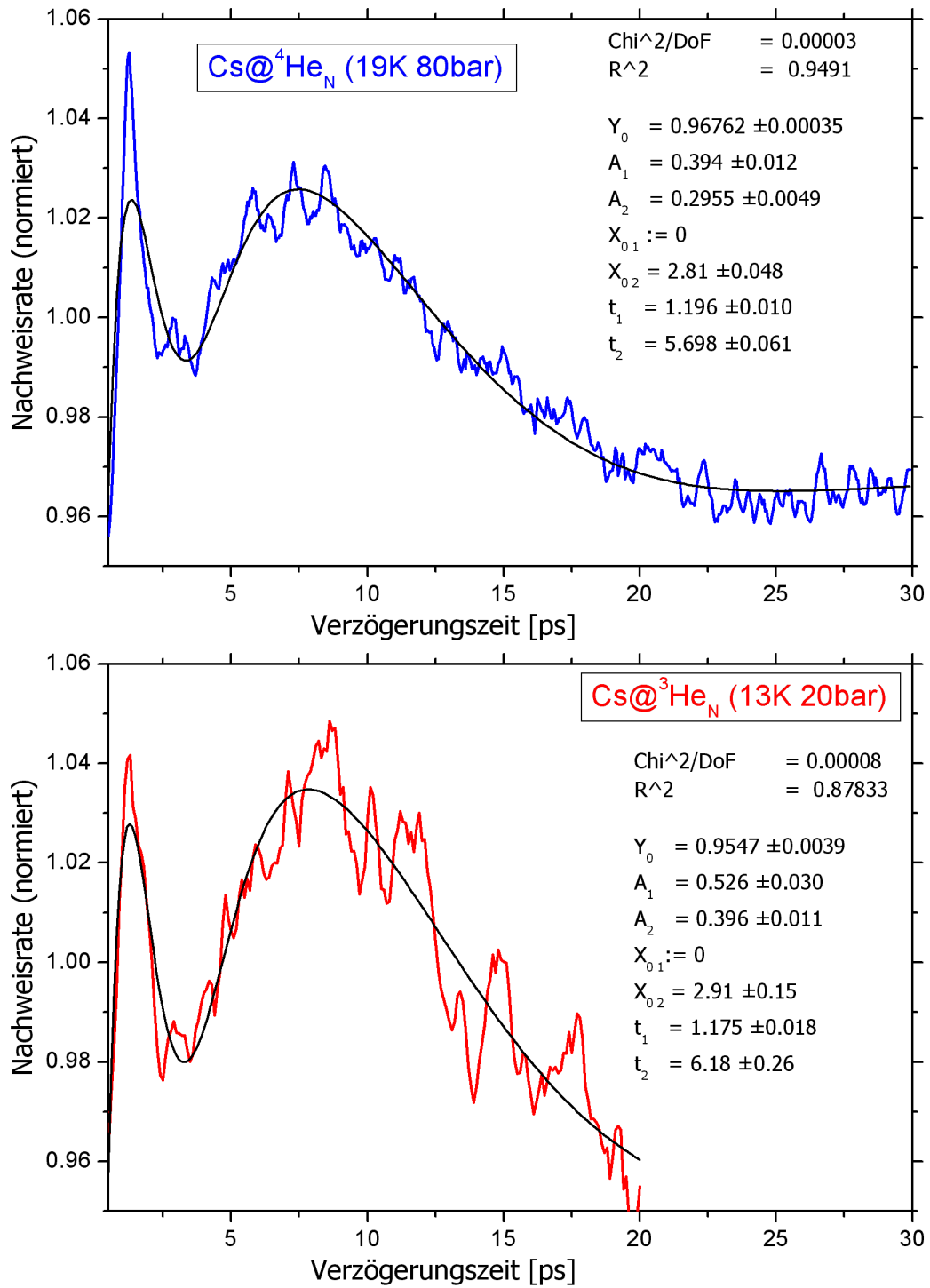
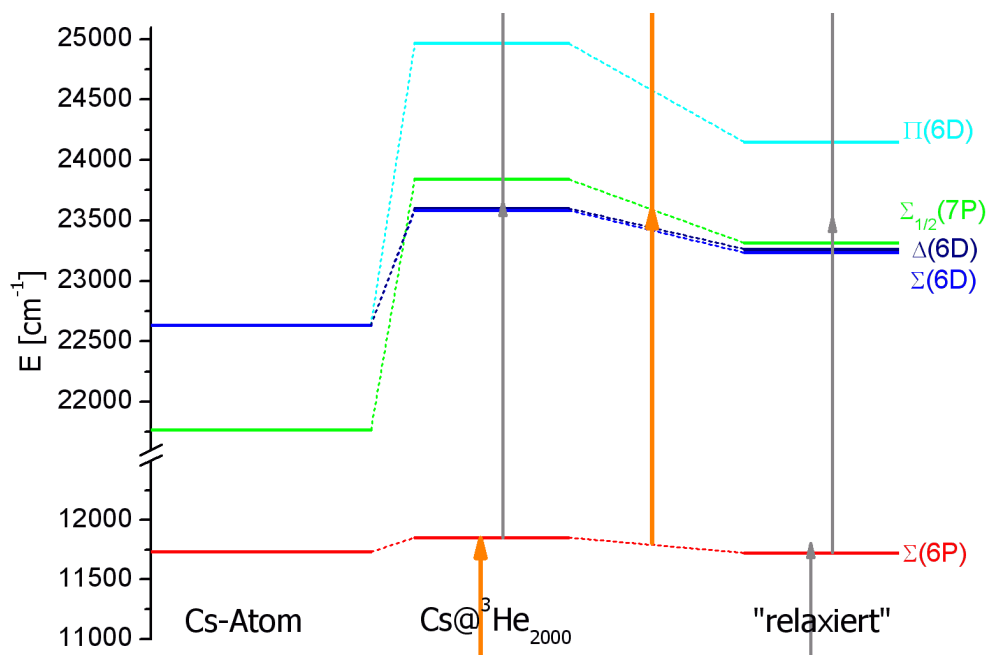


Abbildung 4.9: Fits der Messungen mit  $^4\text{He}$  (oben) und  $^3\text{He}$  (unten)



**Abbildung 4.10:** Illustration der Ergebnisse aus den Rechnungen zum Einfluss von  ${}^3\text{He}_{2000}$  auf die Cs-Niveaus

auf die  $P_{1/2}$ -Feinstrukturkomponente bezieht. Es erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich, dass dieser Effekt nahezu den gleichen Zeitablauf der Ionisationswahrscheinlichkeit erzeugen soll, wie für  ${}^4\text{He}$ . Daher bleibt auch für den Vergleich  $\text{Cs}@{}^4\text{He}_N - \text{Cs}@{}^3\text{He}_N$  nur die Schlußfolgerung, dass die hier durchgeführten Modellrechnungen nicht exakt genug sind, um die Messergebnisse erklären zu können.

### 4.3 Fazit

Anhand des Ionisationssignals von Cäsiumatomen auf Heliumtröpfchen wurden in einem Pump-Probe-Experiment die Reaktionen der Heliumoberfläche auf eine elektronische Anregung des Cäsium untersucht. Die gemessenen Verzögerungszeit-Abhängigkeit und deren Änderung mit der Tröpfchengröße lassen auf eine Resonanz schließen, die sich sowohl mit der Verzögerungszeit als auch mit dem Tropfenradius verschiebt. Es stellte sich heraus, dass der wesentliche Faktor zur Interpretation der beobachteten Dynamik der Einfluss der Heliumumgebung auf die Energieniveaus des Cs-Atoms ist. Bezüglich dieses Effektes wurden Rechnungen mit einem Modell durchgeführt, das auf linearer Superposition von Alkali-Helium Paarpotentialen und Drehtransformationen von Drehimpulszuständen beruht. Die Ergebnisse der Modellrechnungen konnten eine sich dynamisch verschiebende Resonanz reproduzieren. Um die im Experiment beobachtete Tröpfchengrößen-Abhängigkeit nachzubilden oder Rückschlüsse auf die zugrunde liegende Heliumdynamik zuzulassen, stellte sich das Modell jedoch als zu grob heraus.

Die Pump-Probe-Dynamik von Cäsiumatomen auf  $^3\text{He}$ -Nanotröpfchen ähnelt der mit  $^4\text{He}$ -Tröpfchen sehr. Die  $^3\text{He}$ -Kurve ließ sich mit einer  $^4\text{He}$ -Kurve fast zur Deckung bringen, welche in etwa derselben mittleren Atomanzahl im Tröpfchen entspricht. Hierzu wurden ebenfalls Rechnungen im Rahmen des erwähnten Modells durchgeführt, die die Übereinstimmung jedoch nicht reproduzieren konnten.

Zukünftige Messungen mit höheren Verzögerungszeiten sollten zusätzliche Erkenntnisse über die größenabhängige Dynamik erbringen können. Vor allem ist zum besseren Verständnis der Vorgänge aber eine exaktere theoretische Modellierung notwendig, die allerdings über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Es ist jedoch möglich, die DFT-Methode, mit der die in diesem Kapitel verwendeten Dichteverteilungen errechnet wurden, auf eine Dynamik in angeregten Zuständen anzuwenden. Vor kurzem wurden erste statische Dichteverteilungen in Anwesenheit eines angeregten Alkaliatoms simuliert [May05] und eine Erweiterung der statischen DFT-Rechnungen auf dynamische Phänomene ist zumindest prinzipiell durchführbar (vgl. z. B. [MT99]).

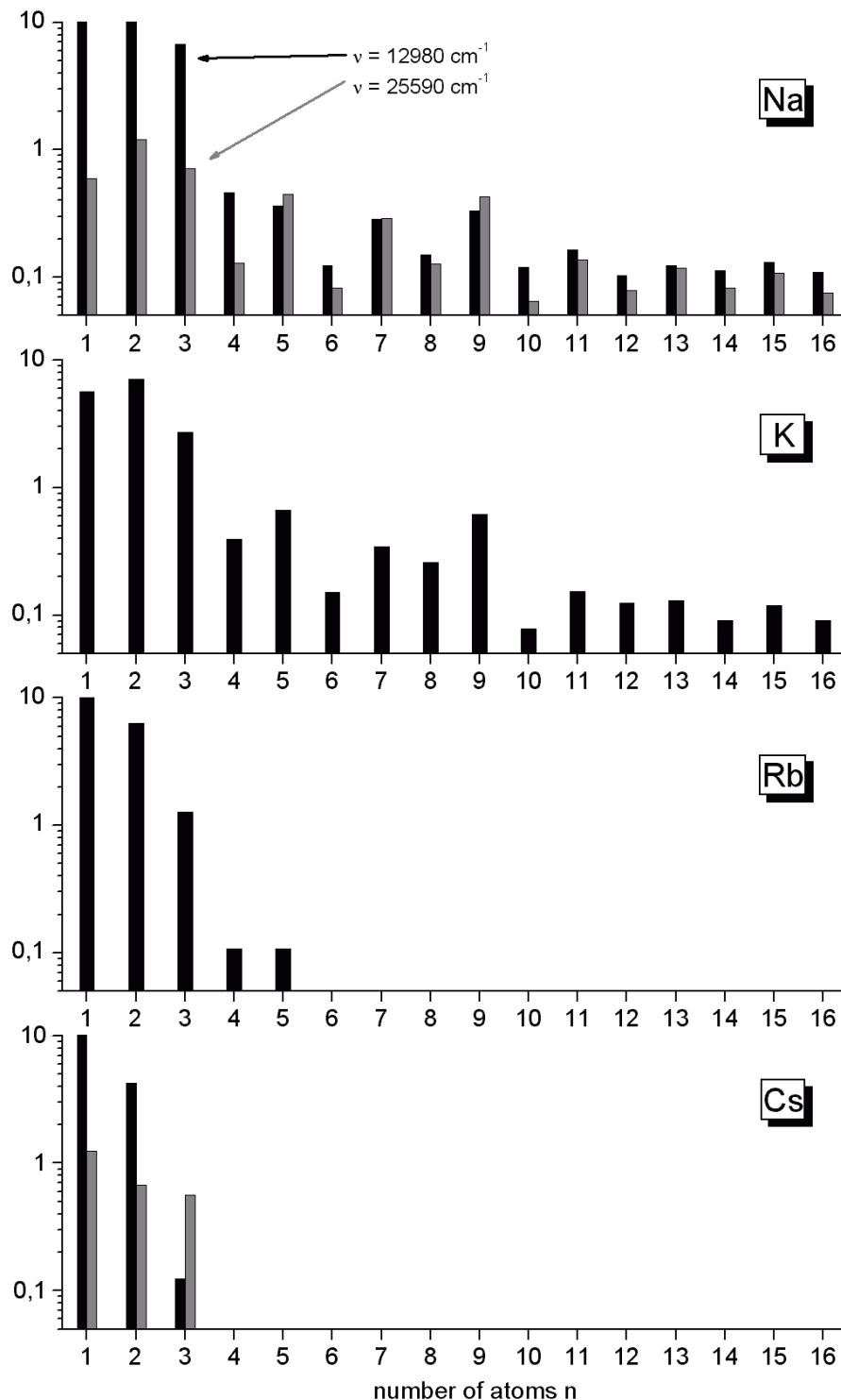
## Kapitel 5

# Bildung und Stabilität von Mischclustern aus zwei Alkalimetallen auf He-Nanotröpfchen

Anwendungen von sogenannten Nanomaterialien erfahren in letzter Zeit zunehmendes öffentliches Interesse. Für das Verständnis solcher Systeme, die sich aufgrund ihrer begrenzten Größe nicht mehr wie ein klassischer Festkörper verhalten, liefern Untersuchungen an Metall- und Halbleiterclustern wichtige Erkenntnisse. So wurde mittels Photoelektronenspektroskopie bei Magnesium- und Quecksilberclustern das Einsetzen metallischer Eigenschaften bei Größen von 18 [TZXB02] beziehungsweise 400 [BFC98] Atomen beobachtet. Alkalicluster dienen aufgrund ihrer relativ einfachen elektronischen Struktur – mit nur einem Valenzelektron pro Atom, welches schon bei Clustern aus wenigen Atomen stark delokalisiert ist – vielfach als Modellsystem für Metallcluster.

Wie schon in Abschnitt 2.3.2 erläutert wurde, zeigen bezüglich der Bildung von Clustern auf Helium-Nanotröpfchen die „schweren“ Alkalis ein deutlich anderes Verhalten als die „leichten“. Anhand des Vergleichs aus [SCS04] in Abbildung 5.1 wird dies hier noch einmal deutlich gemacht. Natrium und Kalium bilden Hochspincluster, die noch mit  $N \geq 16$  Atomen stabil genug sind, um nachgewiesen zu werden. Hingegen führen Spin-Bahn-Effekte schon bei Hochspincomplexen aus relativ wenigen Rb- oder Cs-Atomen zu einem spontanen Spinumklapp, so dass  $\text{Rb}_N$  und  $\text{Cs}_N$ -Cluster bisher nur bis  $N = 5$  beziehungsweise  $N = 3$  nachgewiesen werden konnten. Neben der Spin-Bahn-Wechselwirkung könnten auch delokalisierte Elektronenzustände zu einer spontanen Depolarisation führen. Bisher ist jedoch noch ungeklärt, zu welchem Grad die Valenzelektronen in Hochspin-Alkaliclustern an den Einzelatomen lokalisiert sind und inwiefern dies von der Clustergröße und -zusammensetzung abhängt.

Auf Basis der Ergebnisse mit reinen Clustern ergab sich die Frage nach der Stabilität von Gemischen: Wenn man einen Helium-Nanotropfen zum Beispiel zunächst mit  $N$  Natriumatomen und dann  $M$  Cäsiumatomen dotiert, bildet sich daraus ein  $\text{Na}_N\text{Cs}_M$ -Cluster, oder zerstört die starke Spin-Bahn-Kopplung der Cäsiumatome den Natrium-



**Abbildung 5.1:** Vergleich zwischen den „leichten“ Alkalis Na bzw. K und den „schweren“ Rb sowie Cs bezüglich der Clusterbildung auf  $^4\text{He}$ -Nanotröpfchen (aus [SCS04])

cluster? Reicht eventuell sogar ein Atom der „schweren“ Alkalien, um einen Hochspincluster aus „leichten“ Alkaliatomen zu depolarisieren und so zu fragmentieren?

Um die Bildung und Stabilität von solchen Alkali-Alkali-Mischclustern auf Heliumtröpfchen zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Messreihen mit entsprechenden Doppeldotierungen aufgenommen. Diese Experimente sind im Rahmen zweier getrennter Messkampagnen durchgeführt worden, die zum Teil deutlich unterschiedliche Messergebnisse hervorbrachten, wie in Abschnitt 5.2 ausgeführt wird. Diese beiden Kampagnen unterschieden sich auch in der Methodik, die angewandt wurde um die Effekte der Mischdotierung zu untersuchen. Während im Rahmen der Messzeit in 2002 einzelne ausgewählte Kombinationen von Ofentemperaturen und somit Dotierungskonzentrationen angefahren wurden, sind in der zweiten Messzeit 2003 nach einer bestimmten Systematik Reihen von Messungen mit schrittweise veränderter Dotierung durchgeführt worden:

Dabei wurde bei allen Reihen zunächst einer der drei im Experiment zur Verfügung stehenden Dotieröfen (siehe Kapitel 2.1) auf eine Temperatur geheizt, die für eine gewählte  $N$ -fache Dotierung adäquat erschien. In dieser Konfiguration ist jeweils ein erstes Massenspektrum als Grundlage für Vergleiche aufgenommen worden. Als nächstes hat man einen der beiden anderen Öfen (mit einem anderen Alkalimetall) soweit aufgeheizt, dass der Dampfdruck einer mittleren Dotierung von deutlich weniger als einem Atom pro Tropfen entsprach und ein zweites Massenspektrum gemessen. In der Folge wurde weiter immer abwechselnd eine neue Temperatur eingestellt und eine entsprechende Massenverteilung gemessen. Nach Erreichen der höchsten sinnvollen Temperatur im zweiten Ofen ist die Messreihe umgekehrt fortgesetzt worden: Bei einer konstanten Dotierung in diesem Ofen wurde der Dampfdruck des anderen Alkalimetalls, der zu Anfang gleich gehalten worden war, durch abkühlen schrittweise heruntergefahren. Auf diese Weise erhielt man zwei Serien mit variierender Dotierungskonzentration des einen Elements bei konstanter Aufnahme des anderen Elements durch die Heliumtröpfchen. Dadurch konnte der jeweilige Einfluss der beiden Alkalisorten auf die sich ergebenden Clustergrößen und -kombination besser ermittelt werden als bei einer Einzelmessung mit „optimaler“ Doppeldotierung.

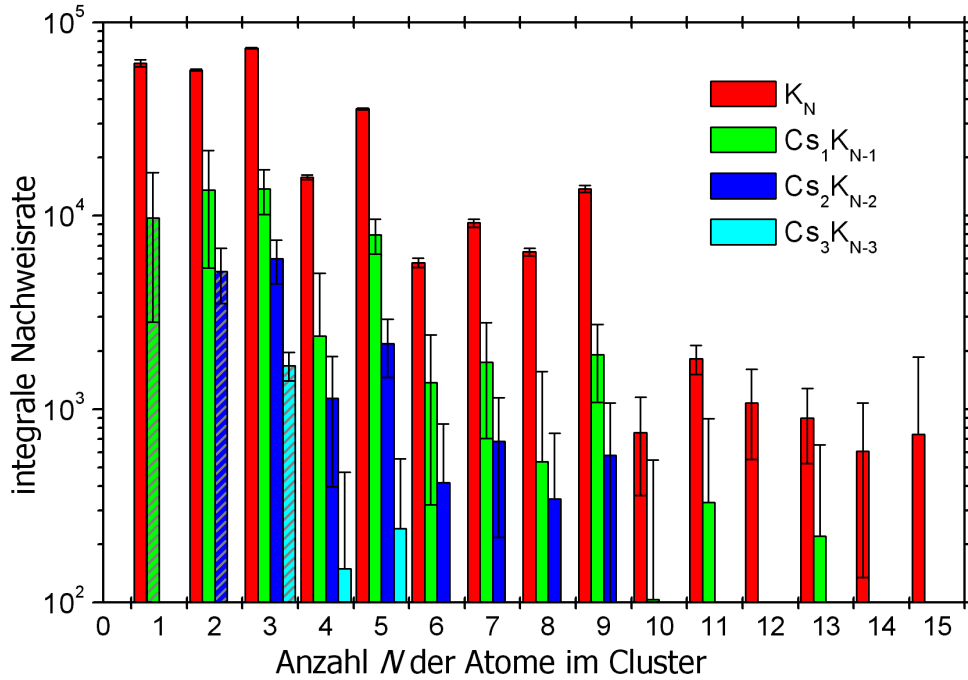
Im Gegensatz zu den Pump-Probe-Experimenten wurden für die in diesem Kapitel besprochenen Messungen die Pulse des Lasers nicht in zwei Teilpulse aufgespalten. Man kann zwar erwarten, dass die größeren Cluster eines Alkali-Elements breite Absorptionen aufweisen, die sich nur wenig mit der Clustergröße ändern. Dennoch erscheint es unmöglich ein ganzes Massenspektrum gleichmäßig resonanzverstärkt zu ionisieren. Kombinationen aus verschiedenen Alkalien verschärfen dieses Problem zusätzlich. Daher sind für alle Experimente bezüglich der Mischcluster zur Ionisation die vollständigen Femtosekunden-Laserpulse auf den Tröpfchenstrahl fokussiert worden. Bei allen diesen Messungen war der Laser auf eine möglichst kurze Wellenlänge abgestimmt. Alle hier wiedergegebenen Messergebnisse sind entweder mit einer Zentralwellenlänge  $\approx 744$  nm ( $13440$  cm $^{-1}$ , Messzeit 2003) oder  $\approx 760$  nm ( $13160$  cm $^{-1}$ , 2002) erzielt worden. Dies geschah auf Basis früherer Experimente mit Alkaliclustern auf Heliumtröpfchen, die im Infrarotbereich einen allgemeinen Anstieg der Ionenraten mit steigender Photonen-

energie und keine spezifischen Resonanzen bei besonders kurzen Wellenlängen ergaben. Aus dem gleichen Grund, also um trotz nichtresonanter Drei-Photonen-Ionisation noch möglichst gute Nachweisraten zu erzielen, wurde die Brennweite für die Fokussierung so gering wie möglich gewählt.

Die Massenspektren mit Natriumclustern zeigen Beispiele, wie einzelne resonant überhöhte Ionisationswahrscheinlichkeiten Massenspektren verfälschen können (siehe Abschnitt 5.3).

## 5.1 Kalium und Cäsium

Am Beispiel der Alkalicluster, die auf Helium-Nanotröpfchen bei Dotierung sowohl mit Kalium- als auch mit Cäsiumatomen gebildet werden, soll hier zunächst einmal auf Methoden und Grenzen der Auswertung eingegangen werden. Zwar sind diese Messergebnisse ausschließlich im Rahmen der Messzeit 2003 gewonnen worden, dennoch sind die im Folgenden geschilderten Auswertungsmethoden und Grenzen der Auswertung exemplarisch für alle Ergebnisse, die in diesem Kapitel dargelegt werden. Zur Aufbereitung der Massenspektren wurde zunächst eine Liste der Massen aller möglichen Alkalicluster  $K_N-MCs_M$  erstellt. Dann wurden bei allen Massenspektren der Messreihe für jede Kombination die Zählraten in einem Bereich von einer atomaren Masseneinheit um die jeweilige Masse aufsummiert. Dabei musste noch die Isotopenverteilung des Kalium mit einem Gewichtungsfaktor berücksichtigt werden: Natürliches Kalium besteht aus 93,3 %  $^{39}\text{K}$  und 6,7 %  $^{41}\text{K}$ . In Clustern aus  $N-M$  Kaliumatomen sind alle möglichen Massenkombinationen der Isotope entsprechend einer Binomialverteilung vorhanden. Die Anwendung der Methode auch auf Massenspektren ohne Cäsiumdotierung brachte ein generelles Problem der Mischcluster-Experimente zutage: Wenn man nur die Hauptisotope  $^{39}\text{K}$  und  $^{133}\text{Cs}$  betrachtet, sollten keine Kombinationen mit zufällig gleicher Masse existieren. In der Praxis werden aber für einzelne Mischclustermassen schon erhebliche Zählraten bei praktisch reiner Kaliumdotierung beobachtet (z. B.  $1972\text{ s}^{-1}$   $\text{Cs}_1\text{K}_3$  gegenüber  $3576\text{ s}^{-1}$  bei voller Cs-Dotierung). Neben der schon angesprochenen Isotopenprogression, durch die sich auch reine Kaliumclustermassen über einen weiten Bereich verteilen, liegt dies an Verunreinigungen. Zum Beispiel treten Komplexe  $K_N\text{H}_2\text{O}$  und  $K_{N-1}(\text{KOH})$  auch in vermeintlich reinen Kalium-Massenspektren auf, wie in Kapitel 6 näher ausgeführt wird. Um die angesprochenen Untergrundeffekte zu berücksichtigen war es zum Teil nötig, Differenzen zwischen den Nachweisraten zu bilden. Dazu wurde zunächst ermittelt, um welchen Faktor die Nachweisraten der reinen  $K_N$ - und  $\text{Cs}_N$ -Cluster (die proportional zum Untergrund sein sollten) bei Mischdotierung geringer sind als bei reiner Dotierung. Die Massenspektren mit reiner Kaliumbeziehungsweise Cäsium-Dotierung wurden mit den so ermittelten Faktoren gewichtet und von einem Spektrum mit Mischdotierung abgezogen. Dabei ist von den Intensitäten der reinen Kalium-Cluster natürlich nur das reine Cäsium-Massenspektrum abgezogen worden und umgekehrt. Da für die meisten betroffenen Massen nicht klar ist, inwie-



**Abbildung 5.2:** Auftretende Mischcluster bei Dotierung mit Cäsium und Kalium. Aufgetragen sind die integralen Nachweisraten (siehe Text) der Cluster  $K_{N-M}Cs_M$  von  $M = 0$  (jeweils links, rot) bis  $M = 3$  (rechts, cyan). Die reinen Cs-Cluster ( $M = N$ ) innerhalb dieser Reihen sind zur Unterscheidung schraffiert dargestellt.

weit sich die Untergrund-Zählraten mit zunehmender Dotierung verändern, sind die abgezogenen Werte auch als Fehlermarge berücksichtigt.

Abbildung 5.2 gibt einen Überblick über die auftretenden  $K_{N-M}Cs_M$ -Cluster. Die integralen Nachweisraten der reinen Kaliumcluster stammen aus einem Massenspektrum, das bei Temperaturen von  $105^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$  für den Cäsium- beziehungsweise den Kaliumofen aufgenommen wurde. Die Untergrenze der logarithmischen Skala für die Nachweisraten ist auf der Basis von allgemeinen Untergrundzählraten bei 100 pro Sekunde und Peak gewählt worden. Die erwähnten Ofentemperaturen entsprechen grob gerechnet Dotierungskonzentrationen von im Mittel 13 K-Atomen pro Heliumtröpfchen ( $160^\circ\text{C}$ ) und 11 ( $105^\circ\text{C}$ ) beziehungsweise 0,5 ( $60^\circ\text{C}$ ) Cs-Atomen.

Wie man sieht, sind die Nachweisraten der reinen Cäsium-Cluster (schraffiert) deutlich kleiner, als die der reinen  $K_N$ . Dieser Unterschied ist im Wesentlichen auf verschiedene Ionisationseffektivitäten zurückzuführen. Im Gegensatz dazu sollten sich Mischcluster mit Kaliumanteil ähnlich gut ionisieren lassen wie reine Kaliumcluster. Daher ist anzunehmen, dass bereits die Komplexe  $K_1Cs_1$   $K_2Cs_1$  und  $K_1Cs_2$ , die ähnlich häufig nachgewiesen werden wie die entsprechenden Cs-Monomere und -Dimere, tatsächlich seltener vorkommen. Zusätzlich zu den Unsicherheiten bezüglich der Ionisationswahrscheinlichkeiten begrenzen die bereits angesprochenen Untergrundeffekte aufgrund zufällig

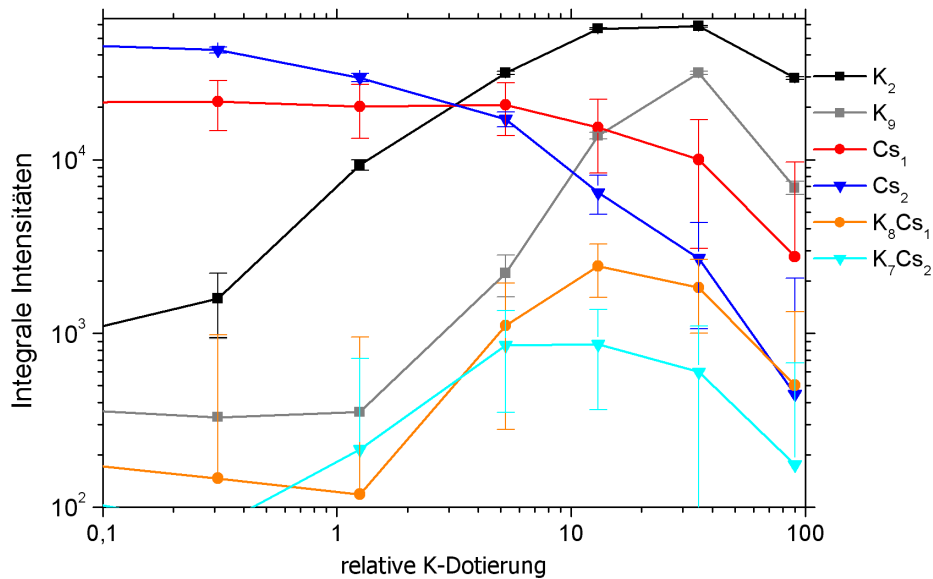


gleicher Massen die Aussagekraft der gewonnenen Daten. Außerdem sind die Massenspektren in der Erwartung, dass nur sehr kleine Mischcluster auftreten, lediglich bis 600 amu aufgenommen worden. Von daher ist das jeweilige Ende (das höchste  $N$ ) der Serien  $K_{N-1}Cs_1$ ,  $K_{N-2}Cs_2$  und  $K_{N-3}Cs_3$  durch diese Massengrenze gegeben und nicht durch die Eigenschaften der Mischcluster. Trotz dieser Einschränkungen lassen sich anhand der vorhandenen Daten eine Reihe von Aussagen treffen:

- Die Mischcluster mit einem und zwei Cäsiumatomen zeigen ähnliche fragmentationsbedingte Intensitätsmuster wie die reinen Kaliumcluster. Insbesondere betrifft dies eine geringere Nachweisrate bei geradem gegenüber ungeradem  $N$ , speziell für  $N = 4; 6; 8$ . Bei den  $K_{N-1}Cs_1$  ist ebenfalls eine Stufe in den Intensitäten von  $N \leq 9$  nach  $N > 9$  zu erkennen. Die Muster sind vergleichbar zu den  $K_N$  mit der selben Gesamtzahl an Alkaliatomen, nicht jedoch zu solchen mit der gleichen Anzahl Kaliumatome. Diese Erkenntnis war auch die Grundlage für die Auftragung nach Atomanzahl in Abbildung 5.2.
- Mischcluster mit einem Cäsiumatom konnten sicher bis  $N = 9$  nachgewiesen werden. Mit einer gewissen Unsicherheit aufgrund des Untergrundproblems sind sie sogar bis zur Massengrenze bei  $N = 13$  vorhanden.
- Kombinationen  $K_{N-2}Cs_2$  findet man eindeutig mit bis zu sieben Atomen. Mit Unsicherheitsfaktor wurden sie ebenfalls bis zur Obergrenze der Massenspektren beobachtet, die in dieser Serie bei  $K_7Cs_2$  liegt.
- Solche Cluster, die aus 3 Cäsiumatomen und zusätzlichen Kaliumatomen zusammengesetzt sind findet man zwar in Abbildung 5.2. Sie stehen jedoch unter dem Vorbehalt sehr großer Fehlerbalken.
- $K_1Cs_4$ , der einzige Mischcluster mit vier Cäsiumatomen der im gemessenen Massenbereich liegt, konnte nicht nachgewiesen werden (hier nicht dargestellt).
- Tendenziell sinken die Nachweisraten der Mischcluster  $K_{N-M}Cs_M$  ( $N, M > 0$ ) stärker mit steigender Atomanzahl  $N$  als die der reinen Kaliumcluster. Der Unterschied ist umso größer, je höher die Anzahl  $M$  an Cäsiumatomen ist.

Zwar sinken auch die Nachweisraten der reinen  $Cs_M$ -Cluster mit steigendem  $M$ , dies ist jedoch nicht durch zu geringe Cäsiumdotierung bedingt. In einem Massenspektrum aus dieser Messreihe, das bei gleicher Cäsiumdotierung aber praktisch ohne Kalium aufgenommen wurden, kommt  $Cs_3$  vergleichbar häufig vor wie  $Cs_1$  und das Dimer  $Cs_2$  ist sogar intensiver.

Um solchen Effekten nachgehen zu können, sind die Reihen mit verschiedenen Temperaturen und entsprechend verschiedenen Dotierungskonzentrationen aufgenommen worden. Naturgemäß können hier nicht die Intensitätsverläufe aller 37 in Abbildung 5.2 sichtbaren  $K_{N-M}Cs_M$ -Kombinationen bei wechselnder Kalium- sowie Cäsiumdotierung



**Abbildung 5.3:** Abhängigkeit einiger der (integralen) Nachweisraten von der Kalium-Dotierungskonzentration bei konstanter Dotierung mit Cäsium

wiedergegeben werden. Daher beschränkt sich Abbildung 5.3 auf eine repräsentative Auswahl an Nachweisraten. Auf der Abszisse ist dabei anstelle der Temperatur ein Maß für die Dotierung mit Kalium abgetragen, um die einzelnen Punkte besser einordnen zu können. Die Umrechnung von gemessener Ofentemperatur in Dotierung beruht auf der Dampfdruckkurve des Kalium und ist auf die Entsprechung  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\approx 1 \cdot \frac{\text{Atom}}{\text{Tropfen}}$  kalibriert. Diese Entsprechung wiederum beruht auf früheren Experimenten mittels laserinduzierter Fluoreszenz, die mit einer baugleichen Apparatur durchgeführt wurden. Das ganze Umrechnungsverfahren liefert lediglich Richtwerte, da es keine Korrektur auf Basis der mittleren Tröpfchengröße enthält und weder die Größenverteilung noch das Schrumpfen der Tropfen beim Dotierungsprozess berücksichtigt. Andererseits ist die umgerechnete Temperaturskala wesentlich anschaulicher als die ursprünglich gemessenen Ofentemperaturen.

Anhand von Abbildung 5.3 wird auch noch einmal das Untergrundproblem der zufällig gleichen Massen deutlich, aufgrund dessen zum Beispiel die Nachweisraten von  $K_9$  und  $K_8Cs_1$  bei geringer Kalium-Dotierung konstant sind. Vor allem aber kann man erkennen, dass nicht nur die Raten von  $Cs_2$  stärker mit ansteigender Kaliummenge absinken als  $Cs_1$ . Auch Kombinationen wie  $K_7Cs_2$  verlieren früher an Intensität als entsprechende Cluster mit einem Cäsiumatom. Wenn man über alle Mischcluster mit mindestens einem Kaliumatom und einem beziehungsweise zwei Cäsiumatomen summiert (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet) zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Daraus kann man schließen, dass Kalium-Cäsium-Mischcluster, die auf Heliumtröpfchen gebildet werden, durch die Cäsiumatome destabilisiert werden. Der Effekt wird umso stärker, je mehr Cäsiumatome vorhanden sind. Auch die Tatsache, dass kei-

ne nennenswerten Mengen an Mischclustern mit  $K_{N-3}Cs_3$  ( $N - 3 > 0$ ) nachgewiesen wurden, stützt diese Aussage. In diesem Zusammenhang muss noch auf die Reihenfolge der Dotierung eingegangen werden. Im Rahmen der hier vorgestellten Messungen wurden die Heliumtropfen zunächst (in der ersten Ofenkammer) mit Cäsium und später mit Kalium dotiert.

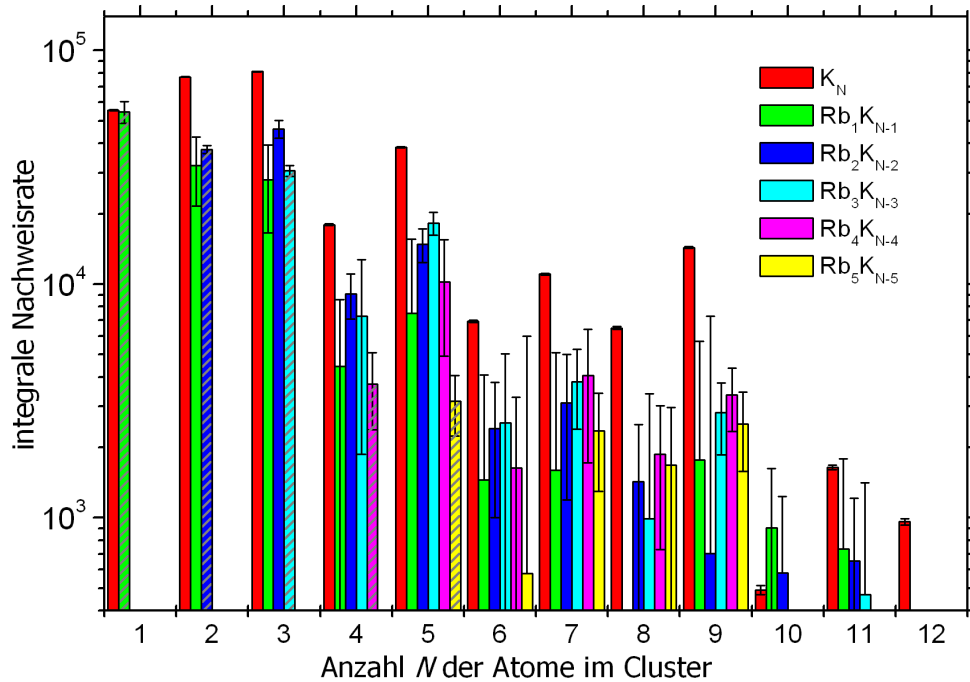
## 5.2 Kalium und Rubidium

Bezüglich der Bildung von Alkali-Mischclustern aus Kalium und Rubidium wurden im Rahmen dieser Arbeit insgesamt drei Messreihen durchgeführt. Nach den Ergebnissen der ersten Messzeit im Jahr 2002 schien bei einer Dotierung mit zunächst Rubidium und dann Kalium die Kaliumdotierung das Rubidium regelrecht vom Heliumtröpfchen zu verdrängen. Es wurden nur in geringem Maße Mischcluster nachgewiesen, die darüber hinaus keinem erkennbaren Stabilitätsschema folgten. Um den Einfluss der Dotierungsreihenfolge zu untersuchen, der sich in diesen ersten Ergebnissen andeutete, wurden im Rahmen der zweiten Kampagne 2003 Messungen mit einer umgekehrten Reihenfolge der Dotierung durchgeführt. Dabei wurden zum einen wesentlich größere Nachweisraten an Mischclustern beobachtet als im Rahmen der ersten Messzeit. Zum anderen wiesen diese Mischclusterverteilungen – genauso wie die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Cs/K-Mischcluster – ähnliche Stabilitätsstrukturen auf wie die reinen Kaliumcluster mit gleicher Atomanzahl.

Aufgrund der Diskrepanz zwischen den Ergebnissen dieser ersten beiden Messungen wurde im Rahmen der Messzeit 2003 noch eine weitere, dritte Messreihe durchgeführt, deren Ergebnisse im großen und ganzen mit der zweiten übereinstimmen. Diese Ergebnisse werden weiter ausführlicher dargestellt. Die Resultate der beiden vorangegangenen Messreihen sind in Anhang A dokumentiert.

Die großen Unterschiede zwischen den Messergebnissen aus 2002 und 2003 lassen sich zumindest ansatzweise mit dem Einfluss der Tröpfchengröße auf die Clusterbildung erklären. In 2003 wurde mit deutlich tieferen Temperaturen und entsprechend größeren Heliumtröpfchen gemessen als im Rahmen der Messzeit 2002. Größere Tropfen können mehr Energie aufnehmen und auch aus den in Abschnitt 2.3.2 erwähnten  $Na_2$ - und  $Na_3$ -Messungen ist bekannt, dass mit steigender Tröpfchengröße mehr der kovalent gebundenen Oligomere auf dem Tropfen verbleiben können. In den reinen Rubidium-Clusterspektren, die begleitend zu allen Messungen aufgenommen wurden, ist bei den Messungen 2002  $Rb_5$  gerade noch nachweisbar, während bei der dritten Messreihe (2003)  $Rb_7$  noch deutlich erkennbar ist. Da der Rb-Druck im Ofen in beiden Fällen für eine vielfache Dotierung ausreichte, kann dies kein Effekt der Dotierungswahrscheinlichkeit sein, sondern ist durch die unterschiedliche „Kühlkapazität“ der Tröpfchen bedingt. Man kann davon ausgehen, dass auch die Stabilität der Mischcluster durch die Tröpfchengröße beeinflusst wird.

Um die Ergebnisse der oben erwähnten ersten Messreihe zu überprüfen, wurde in der



**Abbildung 5.4:** Alkali-Mischcluster, die bei Dotierung mit zunächst Rubidium und dann Kalium gebildet wurden (Messzeit '03).

dritten Messreihe, deren Ergebnisse hier präsentiert werden, wieder zunächst mit Rubidium und dann mit Kalium dotiert. Die relativen Häufigkeiten der dabei nachgewiesenen reinen- und Mischcluster sind aus Abbildung 5.4 abzulesen. Die aufgetragenen integralen Nachweisraten entsprechen – ebenso wie bei den anderen gleichartigen Graphen in diesem Kapitel – einer Differenz zwischen den Werten aus einem Massenspektrum mit „optimaler“ Mischdotierung und jeweils einem Spektrum mit reiner Rubidium- beziehungsweise reiner Kaliumdotierung. Die Obergrenze des aufgenommenen Massenbereiches betrug bei diesen Messungen 600 amu. Dementsprechend waren als massereichste Kombinationen  $Rb_1K_{13}$ ,  $Rb_2K_{11}$ ,  $Rb_3K_8$ ,  $Rb_4K_6$ ,  $Rb_5K_4$  und  $Rb_6K_2$  nachweisbar. Wie an den Fehlerbalken (gewonnen aus den reinen Massenspektren) in Abbildung 5.4 zu erkennen ist, spielen bei diesen Messungen wiederum Untergrundeffekte eine nicht unerhebliche Rolle. Zum Beispiel lässt der Fehlerbalken der Kombination  $Rb_2K_7$  sowohl eine Rate Null zu, als auch die Möglichkeit einer besonders hohen Intensität, wie sie bei  $N = 9$  zu erwarten wäre.

Diese Unsicherheiten sind zwar im Einzelfall nicht zu vernachlässigen, beeinträchtigen jedoch das Gesamtbild kaum: Es werden in erheblichen Mengen Mischcluster  $K_{N-M}Rb_M$  nachgewiesen. Die Anzahl an Rubidiumatomen in diesen Clustern reicht mindestens bis  $N = 5$ , mit einem gewissen Unsicherheitsfaktor sogar bis  $N = 6$ . Wie schon im Fall der Dotierung mit Kalium und Cäsium zeigen sich die typischen Eigenschaften durch Fragmentation bestimmter Größenverteilungen von positiv ionisierten Alkaliclustern:

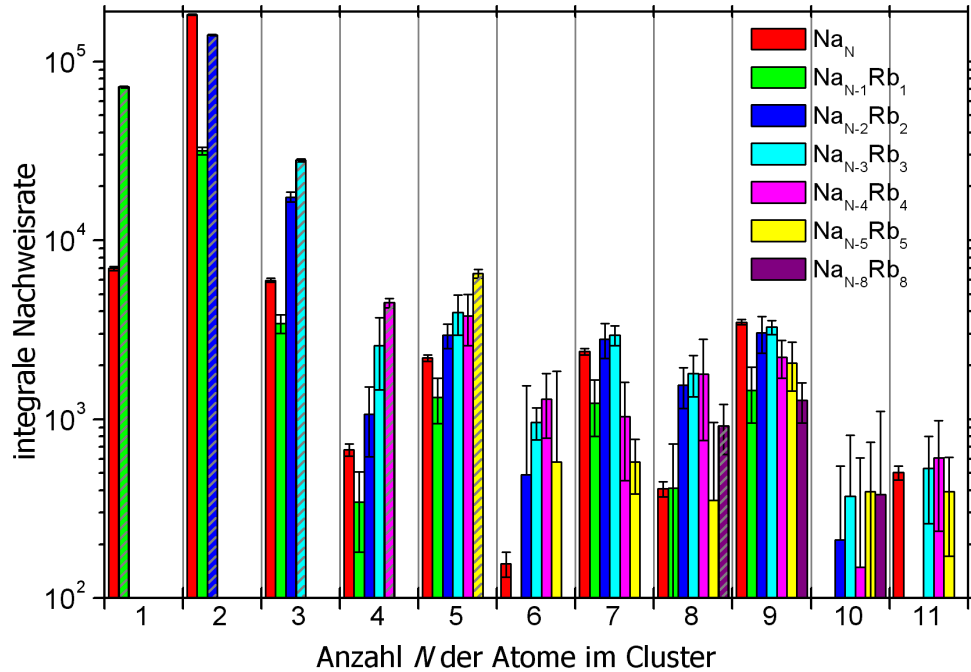
Cluster mit ungeradem  $N$  sind tendenziell bevorzugt und der elektronische Schalenabschluss bei  $N = 9$  manifestiert sich in deutlich geringeren Raten jenseits dieser Grenze. Weiterhin lässt sich aus Abbildung 5.4 erkennen, dass sich die Intensitäten in den Mischcluster-Reihen stärker mit ansteigendem  $N$  verringern als in der Vergleichreihe der reinen Kaliumcluster. Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch Rubidium die Mischcluster destabilisiert. Der Effekt ist jedoch deutlich schwächer als bei der Kombination Cäsium-Kalium, da zumindest in dieser einen Messreihe Cluster mit fünf Rubidiumatomen und bis zu vier Kaliumatomen nachgewiesen wurden.

Anhand der in Abbildung 5.4 dargestellten Messergebnissen konnte – bedingt durch die Obergrenze von 600 amu – die Bildung von Mischclustern mit mehr als 6 Rb-Atomen nicht ausgeschlossen werden. Daher ist zum Abschluss der Messkampagne 2003 eine ergänzende Einzelmessung mit einem erweiterten Massenbereich in der Dotierungsreihenfolge Kalium, Rubidium durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser erneuten Messung sind in Anhang A dokumentiert. Sie bestätigen im wesentlichen die hier aufgeführten Resultate: Kombinationen mit mehr als fünf Rubidiumatomen wurden lediglich vereinzelt festgestellt, so dass dies näherungsweise als Obergrenze für die Bildung von Rubidium-Kalium-Mischclustern auf Helium-Nanotröpfchen gelten kann. Ein signifikanter Effekt der Dotierungsreihenfolge auf die vorhandenen Mischcluster konnte anhand der verschiedenen Messungen mit Kalium und Rubidium letztlich nicht festgestellt werden.

## 5.3 Natrium und Rubidium

Von den verwendeten Alkali-Atomen haben die reinen Komplexe aus Natrium ( $\text{Na}_N$ ) im Allgemeinen die geringste Ionisationswahrscheinlichkeit. Das kovalent gebundene Natriumdimer weist jedoch gerade in dem verwendeten Wellenlängenbereich einen Dipolübergang auf. Obwohl bekannt ist, dass im Tröpfchenstrahl viel weniger Singulett- als Triplett-Dimere vorkommen, ist die Ionenrate von  $\text{Na}_2$  in den Massenspektren aufgrund dieser Resonanz höher, als alle anderen zusammen.

Ebenso wie bei der Dotierungsreihenfolge Rubidium-Kalium wurde für die Kombination Natrium-Rubidium im Rahmen der Messkampagne 2003 zusätzlich zu einer Messreihe mit schrittweise variierten Temperaturen noch eine Einzelmessung durchgeführt. Diese hatte wiederum einen erweiterten Massenbereich und wurde durch Massenspektren mit reiner Dotierung ergänzt, so dass man die schon mehrfach erwähnten Untergrundeffekte berücksichtigen kann. Die Daten aus diesem Einzelvergleich haben aufgrund der höheren Massengrenze und geringerer Untergrundraten eine größere Aussagekraft als die entsprechenden Ergebnisse aus der Temperaturreihe. Sie sind daher an Stelle des Vergleichs aus den systematischen Dotierungsverläufen in Abbildung 5.5 aufgetragen. Entsprechend der geringen Ionisierungswahrscheinlichkeit der meisten reinen Natriumcluster sind deren Nachweisraten erheblich geringer als die der Rubidiumcluster und bei vielen  $N$  sogar geringer als die der Mischcluster. Dabei kann man annehmen,



**Abbildung 5.5:** Ergebnisse der Mischclustermessungen mit Natrium und Rubidium. Die Kombinationen  $\text{Na}_{N-6}\text{Rb}_6$  und  $\text{Na}_{N-7}\text{Rb}_7$  sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

dass sich  $\text{Na}_{N-M}\text{Rb}_M$ -Kombinationen ähnlich gut ionisieren lassen wie die reinen  $\text{Rb}_N$ . Daher sind wahrscheinlich die tatsächlich auftretenden Mengen Mischcluster auch bei dieser Alkalikombination geringer als die der reinen Cluster aus den „leichten“ Alkaliatomen. Weiterhin sinkt das Intensitätsverhältnis zwischen den  $\text{Na}_{N-M}\text{Rb}_M$  und den entsprechenden Natriumclustern  $\text{Na}_N$  mit zunehmender Clustergröße  $N$ . Dies kann man Indiz dafür werten, dass auch in der Kombination Natrium/Rubidium das Rubidium auf die Mischcluster destabilisierend wirkt. Ein Einbruch der Mischclusterintensitäten ab einer bestimmten Anzahl an Rubidiumatomen konnte hingegen auch im Rahmen des erweiterten Massenbereiches nicht festgestellt werden. Die Obergrenze der Massenspektren schließt noch Cluster mit acht Rubidiumatomen und bis zu zwei Natriumatomen mit ein. Die Kombination  $\text{Na}_1\text{Rb}_8$  konnte noch eindeutig und  $\text{Na}_2\text{Rb}_8$  mit Unsicherheiten nachgewiesen werden. Allerdings ist im Mischmassenspektrum auch der reine  $\text{Rb}_8$ -Cluster nachweisbar. Und in dem Massenspektrum, das direkt im Anschluss mit gleichen Expansionsbedingungen bei reiner Rubidiumdotierung aufgenommen wurde, sind ebenfalls Rubidiumcluster bis  $N = 8$  enthalten. Also bedeutet der Nachweis der Kombination  $\text{Na}_1\text{Rb}_8$  nicht, dass zusätzliche Natriumatome einen Rubidiumcluster stabilisieren können. Letztlich wurden, wie auch bei den anderen Kombinationen,  $\text{Na}_{N-M}\text{Rb}_M$ -Cluster mit maximal der gleichen Rubidiumanzahl  $N$  nachgewiesen wie die reinen Rubidiumcluster. Die Beobachtung von  $\text{Rb}_N$  bis  $N = 8$  scheint zunächst den früheren Messungen aus Abbildung 5.1 zu widersprechen. Diese Diskrepanz lässt sich jedoch – ebenso wie die Unterschiede zwischen den einzelnen Rubidium/Kalium-

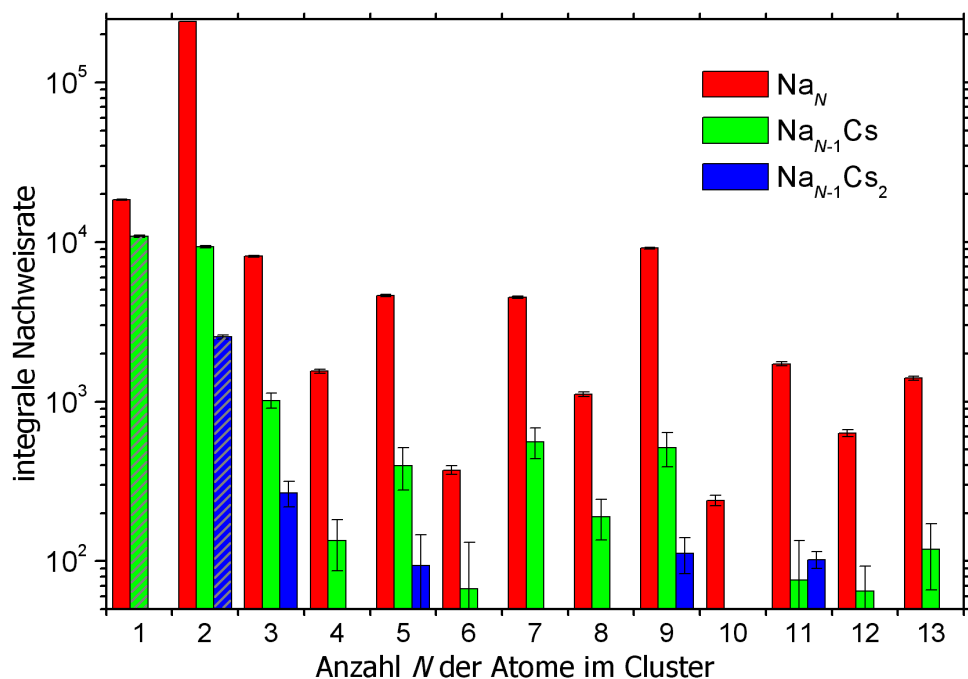
Messreihen – mit dem Einfluss der Tröpfchengröße auf die Bildung grosser Alkalicluster erklären.

## 5.4 Natrium und Cäsium

Alkalicluster, die sich auf Helium-Nanotröpfchen aus Natrium- und Cäsiumatomen bilden, wurden ausschließlich im Rahmen der ersten Messkampagne im Jahr 2002 untersucht. Bei diesen Messungen durchflogen die Heliumtröpfchen jeweils zunächst eine mit Natrium gefüllte Ofenzelle und dann einen Cäsiumofen. Es wurden zwar Massenspektren bei verschiedenen Alkali-Temperaturen aufgenommen, jedoch sind keine systematischen Messreihen zur Dotierungsabhängigkeit durchgeführt worden. Weiterhin erwiesen sich die Nachweisraten der Mischcluster innerhalb der Massenspektren als ausgesprochen gering. Daher wurde eine geänderte Messmethode eingeführt, bei der mit dem Massenspektrometer eine Reihe ausgewählter Massen gezielt angefahren wurden, statt ein durchgehendes Massenspektrum aufzunehmen. Auf diese Weise konnte die Gesamtanzahl der registrierten Ionen einer Masse um circa eine Größenordnung gesteigert und so entsprechend schwächere Signale nachgewiesen werden. Andererseits hat diese Methode auch gewisse Nachteile: Zunächst einmal verliert man natürlich Informationen, wenn man kein vollständiges Massenspektrum aufnimmt. Insbesondere konnte hier, bedingt durch die Möglichkeiten des Massenspektrometers, lediglich bei 64 ausgewählten Massen gemessen werden. Daher war es zum Beispiel nicht möglich, zum Vergleich Untergrundzählraten „zwischen den Massen“ aufzunehmen. Darüber hinaus wiesen bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen die Massenpeaks keine so gleichmäßige Form, wie sie zu erwarten wäre. Dieses Verhalten lässt sich deutlich an den RbHe-Massenspektren aus Abbildung 3.5 ablesen. Für Messungen, bei denen einzelnen Massen angefahren werden, lässt sich daraus eine Fehlermarge von  $\pm 25\%$  des Messwertes abschätzen. Im Rahmen der im Jahr 2003 durchgeführten Messungen wurde diese Technik nicht mehr angewandt, da dort auch in vollständigen Massenspektren hinreichende Zählraten erzielt wurden.

Für die Aufbereitung der in Abbildung 5.6 dargestellten Daten wurden die Zählraten einer Mischcluster-Messung mit einzeln angefahrenen Massen mit einem Massenspektrum bei reiner Natriumdotierung verglichen. Die aufgetragenen integrierten Nachweisraten entsprechen für die Mischcluster und die reinen Cäsiummassen der Differenz der Werte aus der Mischclustermessung und ihren Entsprechungen aus dem Massenspektrum. Die abgezogenen Werte wurden um einen Faktor 25 hochskaliert, der aus dem Verhältnis zwischen den Intensitäten der Natriumcluster der beiden Messungen stammt.

Mischcluster mit einem Cäsiumatom sind nach diesen Daten noch mindestens bis zu  $N = 13$  nachweisbar. Auch bei  $N = 17$  (hier nicht zu sehen) wurden noch Cluster festgestellt. Wie auch bei den anderen Kombinationen von Alkalimetallen, die in diesem Kapitel behandelt werden, zeigt die Reihe  $\text{Na}_{N-1}\text{Cs}_1$  ein Fragmentationsmuster mit erhöhter Stabilität für ungerade Atomzahlen. Die Nachweisraten der Mischcluster lie-



**Abbildung 5.6:** Ergebnisse der Mischclustermessungen mit Natrium und Cäsium. Die Ofentemperaturen während dieser Messung entsprechen rechnerisch einer Dotierung mit 16 Natrium- und 8 Cäsiumatomen.

gen aber dabei durchweg eine Größenordnung unter denen der entsprechenden reinen Natriumcluster. Dieses Verhältnis verstärkt sich zudem leicht mit zunehmendem  $N$ . Unter den Mischclustern mit zwei Cäsiumatomen liegt lediglich die Kombination mit einem Natriumatom deutlich über der Nachweisgrenze, während solche mit  $N = 5, 9, 11$  kaum nachweisbar sind. Das Cäsiumtrimer konnte in den Mischclustermessungen nicht nachgewiesen werden. Von den beiden Mischclustern mit drei Cs-Atomen, die in der Messung Berücksichtigung fanden, liegt der eine ( $\text{Na}_2\text{Cs}_3$ ) an der Nachweisgrenze und der andere ( $\text{Na}_1\text{Cs}_3$ ) hat in der Differenz eine negative Rate. Als Ergebnis kann man festhalten, dass bereits ein oder zwei Cäsiumatome einen Mischcluster mit Natriumatomen deutlich destabilisieren und keine stabile Kombination mit drei Cäsiumatomen gebildet werden kann.

Zur Bewertung der hier präsentierten Messergebnisse bezüglich Natrium-Cäsium-Mischdotierung muss man noch die experimentellen Bedingungen berücksichtigen. Ebenso wie die Teilergebnisse zur Kombination Rb/K aus dem Jahr 2002 wurden die Na/Cs-Messungen bei vergleichsweise geringen Tröpfchengrößen durchgeführt. Zusätzlich war die Cäsiumdichte im Dotierofen geringer als bei den K/Cs-Messungen zu Abbildung 5.2. Daher kann man annehmen, dass auch hier unter experimentellen Bedingungen mit größeren Heliumtröpfchen mehr Mischcluster auftreten würden.



## 5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das generelle Verhalten der Dotierungskombinationen, die in diesem Kapitel untersucht wurden, lässt sich wie folgt zusammenfassen: Wenn man Nanotröpfchen aus Helium-4 sowohl mit Natrium- oder Kaliumatomen als auch mit Rubidium oder Cäsium dotiert, bilden sich Alkali-Mischcluster. Diese Alkalikombinationen  $A_{1N-M}A_{2M}$  fragmentieren nach nichtresonanter Photoionisation in ähnlicher Weise wie reine  $K_N$ - oder  $Na_N$ -Cluster, so dass eine gerade Anzahl Valenzelektronen bevorzugt wird. Im Allgemeinen sind die Mengen der nachgewiesenen Mischcluster geringer als die der reinen Na- beziehungsweise K-Cluster mit gleicher Atomanzahl. Die maximale Anzahl  $M$  an Rb- oder Cs-Atomen, mit der jeweils noch Mischcluster nachgewiesen werden, entspricht in etwa der maximalen Atomzahl in reinen Rubidium- beziehungsweise Cäsium-Clustern. Da also eher die Anzahl der „schweren“ Alkaliatome als die Gesamtanzahl  $N$  der limitierende Faktor für die Mischcluster ist, scheint die in Abschnitt 2.3.2 angesprochene Spin-Bahn-Aufspaltung zweiter Ordnung und nicht eine Delokalisation der Elektronenzustände der dominierende Effekt zu sein. Eine weitere Erkenntnis aus den hier dargestellten Messergebnissen ist, dass sowohl das maximale  $M$  als auch die Gesamtmenge an nachgewiesenen Mischclustern erheblich von der Tröpfchengröße abhängen. Daraus ergibt sich auch ein lohnender Ansatz für mögliche weiterführende Experimente. Durch systematische Messungen zur Abhängigkeit der Bildung von reinen und gemischten Alkaliclustern könnte man wichtige zusätzliche Informationen zur Stabilität der Hochspinsysteme gewinnen.

## Kapitel 6

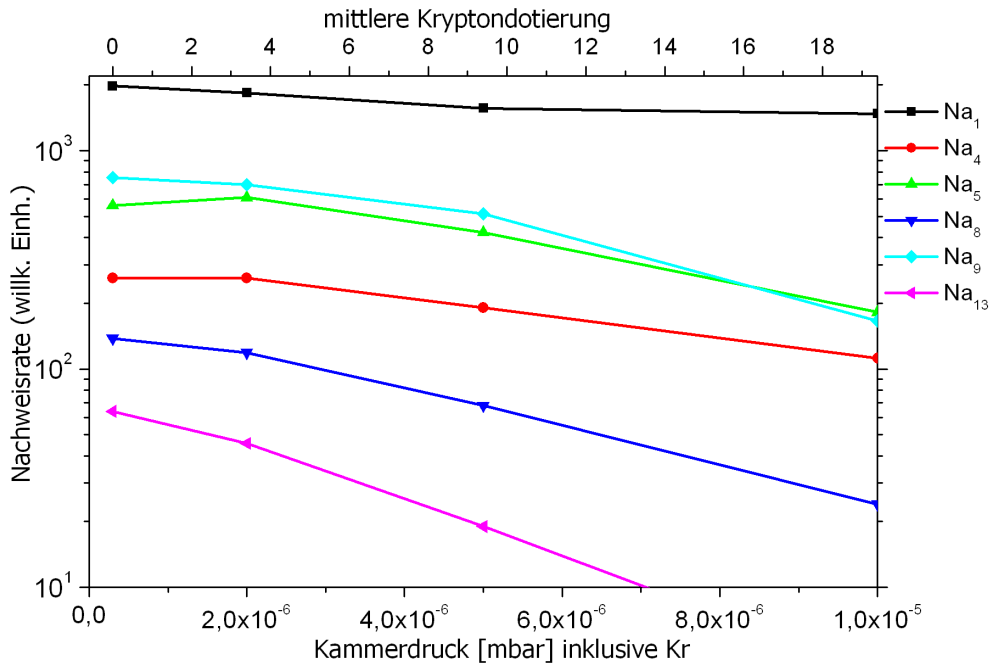
# Alkalicluster auf Heliumtröpfchen unter Einfluss von Fremddotierungen

	Potentialminimum He	Potentialminimum Na
Helium	$7,6 \text{ cm}^{-1} @ 2,97 \text{ \AA}$ [AJM95]	$1,2 \text{ cm}^{-1} @ 6,4 \text{ \AA}$ [Pat91]
Natrium	$1,2 \text{ cm}^{-1} @ 6,4 \text{ \AA}$ [Pat91]	$174 \text{ cm}^{-1} @ 5,2 \text{ \AA}$ [MMDM93]
Krypton	$21,2 \text{ cm}^{-1} @ 3,7 \text{ \AA}$ [TT03]	$65,4 \text{ cm}^{-1} @ 5,0 \text{ \AA}$ [Pat91]
Wasser	$11-35 \text{ cm}^{-1} @ 3,1-3,6 \text{ \AA}$ [CCR03]	$2260 \text{ cm}^{-1}$ [SHTH88]*
Sauerstoff	$20-28 \text{ cm}^{-1} @ 3,2-3,6 \text{ \AA}$ [GS00]	

**Tabelle 6.1:** Übersicht über die verschiedenen Bindungsenergien zwischen den in diesem Abschnitt behandelten Fremdatomen bzw. -Molekülen und Helium bzw. Natrium. Alle Angaben beziehen sich auf nichtreaktive Bindungen (polar oder van der Waals), insbesondere gilt der Wert für die Na-Na Bindung für das Triplett. Für  $\text{H}_2\text{O}$ -He und  $\text{O}_2$ -He sind die Bereiche angegeben, über die sich die Minima  $V_{\min}(R)$  in Abhängigkeit vom Winkel erstrecken. Der Eintrag mit \* bezieht sich auf eine Bindungsenergie statt auf eine Potentialtopftiefe

Eine der besonderen Möglichkeiten, die Experimente in beziehungsweise auf Helium-Nanotröpfchen bieten, ist das Studium chemischer Reaktionen bei sehr tiefen Temperaturen in einer praktisch inerten Umgebung. Die in vorangegangenen Abschnitten dieser Arbeit behandelten Bildungen von Exziplekten und Hochspin-Alkaliclustern können dazu bereits als erste Beispiel dienen.

Auf den folgenden Seiten werden weitere Experimente zum Themenkreis der Reaktionen auf Heliumtröpfchen vorgestellt. Diese Messungen drehen sich allgemein um die Fragestellung, ob und in welcher Form Fremddotierungen der Nanotröpfchen dort gebildete Alkalicluster beeinflussen beziehungsweise mit ihnen reagieren. Mit Fremddotierungen sind dabei zunächst einmal alle Atome und Moleküle gemeint, die nicht zu den Alkalien (und zum Helium) zu rechnen sind. Im Einzelnen sind dies hier: Krypton, das mit Alkaliatomen eine weitaus stärkere van der Waals Bindung eingeht als Helium; Wasser, das in makroskopischen Mengen bei Zimmertemperatur sehr heftig mit Alkalimetallen reagiert; Sauerstoff, der mit vielen Stoffen stark exotherme Reaktionen



**Abbildung 6.1:** Nachweisraten verschiedener Natriumcluster bei Kryptoneinlass in Abhängigkeit vom Druck. Als Druck ist die Anzeige des Kaltkathoden-Vakuummeters in der 2. Ofenkammer angegeben. Der Hintergrundsdruck von  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar wurde nicht abgezogen. Die obere Skala zur Anzahl aufgenommenener Kryptonatome beruht auf einer Abschätzung der mittleren Tröpfchengröße (siehe Text)

zeigt, aber unter den gleichen Bedingungen nicht so spontan mit Alkalien reagiert wie Wasser. Bei allen diesen Fremddotierungen ist zu beachten, dass sie auch gegenüber den Heliumatomen eine erheblich höhere Bindungsenergie aufweisen als Alkaliatome. Die entsprechenden Zahlenwerte – soweit bekannt – sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Aufgrund dieser stärkeren Anziehung zum Helium sind Kr, H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> im Inneren der Nanotröpfchen gebunden, während Alkaliatome und auch deren Hochspin-Cluster eine Oberflächenposition einnehmen. Daher ist ein Kontakt oder sogar eine Reaktion nicht selbstverständlich.

## 6.1 Natriumcluster bei Zusatzdotierung mit Krypton

Wie Helium ist Krypton ein Edelgas und somit chemisch inert. Seine Polarisierbarkeit ist (mit 13,3 gegenüber 1,65 (a.u.) [GSB95]) jedoch wesentlich höher, so dass es einer stärkeren van der Waals Wechselwirkung unterliegt. Dadurch kann es zwischen Natrium- und Kryptonatomen zu einer erheblich stärkeren Bindung kommen als zwischen He und Na (im Grundzustand). Im Zusammenhang mit Na-Clustern kann man ein ähnliches Verhalten annehmen. Daher war im Vorfeld der hier vorgestellten Mes-

## 6. Alkalicluster mit Fremddotierungen

---

sungen erwartet worden, Kombinationen der Form  $\text{Na}_M\text{Kr}_I$  in den Massenspektren zu finden, wenn man die Heliumtröpfchen mit sowohl Natrium als auch Krypton dotiert. Für diese Messungen wurde die zweite Ofenkammer als Gaszelle genutzt. Über ein Dosierventil wurde Krypton eingeleitet und so ein passender Gasdruck bis  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar aufgebaut. Vor dem Durchqueren dieser Gaszelle fand im Ofen der ersten Ofenkammer die Dotierung der Nanotröpfchen mit Natrium statt. Die Ofentemperatur von  $232^\circ\text{C}$  wurde dabei so gewählt, dass man einen hohen Anteil an  $\text{Na}_9$  erzielte ohne den Tröpfchenstrahl bereits deutlich abzuschwächen. Der sonstige Aufbau dieses Experimentes ist bereits in Abschnitt 2.1 dieser Arbeit dargelegt worden. In gleicher Weise wie bei den Experimenten mit Alkali-Alkali-Mischclustern, geschah die Ionisation mit einem nicht aufgeteilten Puls bei circa 760 nm.

Unabhängig vom Krypton-Druck zeigen sich in den Massenspektren keine der erwarteten Kombinationsmassen. Verfolgt man wie in Abbildung 6.1 die Entwicklung, die die Ionenintensitäten der einzelnen Natriumcluster mit steigendem Kryptondruck nehmen, so zeigt sich ein relativ einheitliches Bild: Im Wesentlichen nehmen alle Intensitäten mit steigendem Druck ab. Dabei ist die Abschwächung um so ausgeprägter, je größer ein Natriumcluster ist. Um dieses Verhalten bewerten zu können, muss man zunächst den Bezug zwischen der Druckskala und der Anzahl der Kryptonatome herstellen, die von einem Heliumtropfen aufgenommen werden. Für die in diesem Experiment vorherrschenden Expansionsbedingungen von 19 K Düsentemperatur bei 60 bar Stagnationsdruck ergibt sich aus Abbildung 1.4 eine mittlere Tröpfchengröße von circa 6000 He-Atomen. Wenn man den hier verwendeten Durchmesser der Düsenöffnung von  $10 \mu\text{m}$  (gegenüber  $5 \mu\text{m}$  bei den Daten aus Abb. 1.4) als linearen Faktor berücksichtigt, gelangt man zu einem mittleren geometrischen Querschnitt von circa  $8000 \text{ \AA}^2$ . Bei einer effektiven Länge der Kammer von circa 50 cm entspricht somit ein Druck von  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar einer Dotierung mit im Mittel einem Atom. Nach dieser Dotierungsskala, die in Abbildung 6.1 als zusätzliche Abszisse erscheint, werden im Mittel bis zu 19 Kr-Atome von den Tröpfchen aufgenommen. Für die Tatsache, dass trotzdem keine  $\text{Na}_M\text{Kr}_I$ -Kombinationen in den Massenspektren auftauchen, sind im wesentlichen zwei Erklärungen denkbar: Entweder kommen keine van der Waals-Komplexe aus Natrium- und Kryptonatomen zustande, weil sich die Kr-Atome im Inneren des Tropfens aufhalten. Oder es bilden sich Komplexe, die jedoch nach der Ionisation zerfallen.

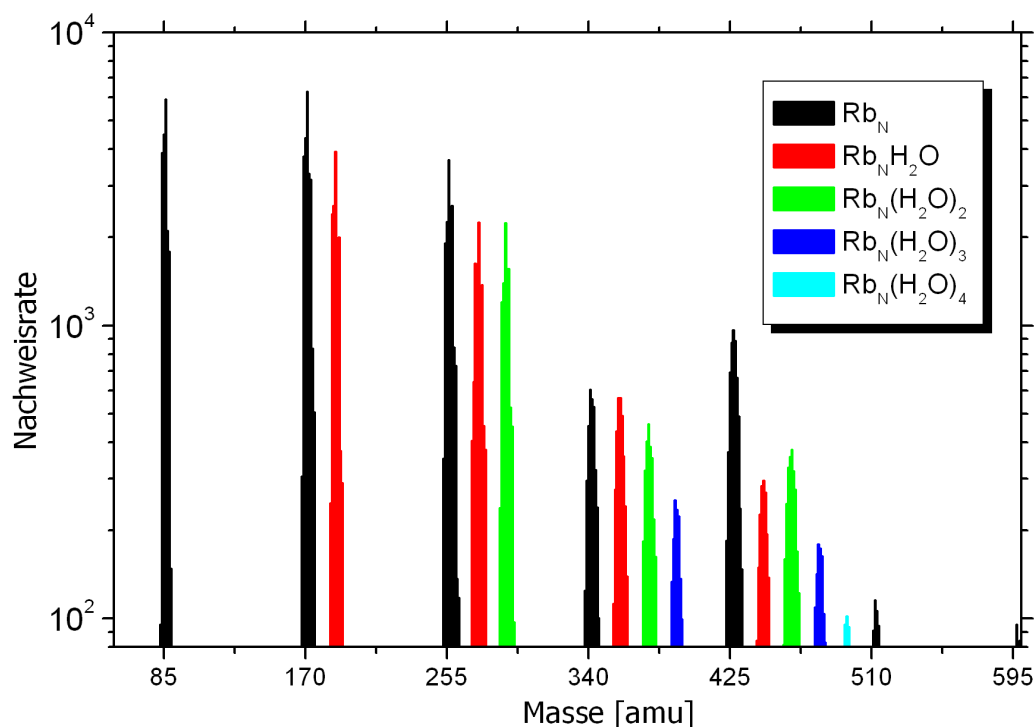
In Bezug auf Verringerung der  $\text{Na}_M$ -Nachweisraten jedenfalls scheint nach Abbildung 6.1 der Kryptondruck nur wie ein schlechtes Vakuum zu wirken. Die Abhängigkeit der Abschwächung von der Größe der Natriumcluster lässt sich mit der Größenverteilung der Nanotröpfchen erklären: Zwar ist die Dotierung sowohl mit Natrium als auch mit Krypton im Wesentlichen ein statistischer Prozess, die Dotierungswahrscheinlichkeit aber skaliert direkt mit dem geometrischen Tröpfchenquerschnitt. Die größten Tröpfchen, auf denen sich bevorzugt große Na-Cluster bilden, werden aufgrund ihres hohen geometrischen Querschnitts bereits bei geringerem Kryptondruck abgelenkt oder zerstört.

## 6.2 Alkalicluster mit Wasser

In makroskopischen Dimensionen reagieren Alkalimetalle sehr heftig mit Wasser nach der Reaktionsgleichung  $2A + 2H_2O \rightarrow 2AOH + H_2$ . Allerdings muss für diese Reaktion, wie für die meisten chemischen Reaktionen, eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Darüber hinaus ist die Reaktionsdynamik im mikroskopischen Maßstab, also mit wenigen Alkali-Atomen und Wassermolekülen, viel komplexer als die einfache Reaktionsgleichung vermuten lässt. Reaktionen von Alkalien mit Wasser wurden bereits früher in Molekularstrahl-Experimenten untersucht, wenn auch nicht bei sehr tiefen Temperaturen. Die meisten dieser Studien beschäftigten sich mit Phänomenen der Lösung von einzelnen Natriumatomen in Wasser beziehungsweise mehreren Wassermolekülen (siehe z.B. [Bob01] und Zitate darin). Ein einzelnes Natriumatom reagiert nämlich nicht mit Wassermolekülen [BBR<sup>+</sup>98] und auch bei den Reaktionen von Na-Oligomeren in Wasserclustern spielen Lösungseffekte eine Rolle [BS98, Bob01, SB05]. Einen weiteren Ansatz bilden Experimente, bei denen Reaktionen schon während der Clusteraggregation ablaufen. In einer Aggregationsquelle wird normalerweise ein Material verdampft, mit einem Edelgas als Stoßpartner vermischt, und die Mischung so stark abgekühlt, dass eine Kondensation einsetzt. In Experimenten, die in [Mar84] und [BCLT99] veröffentlicht worden sind, wurden dem Trägergas Stoffe (unter anderem Wasser) hinzugefügt, die vor oder während der Clusterbildung mit dem jeweils verdampften Alkalimetall reagierten. Die beiden genannten Veröffentlichungen behandeln zwar Cluster aus Alkalien und Wasser nur als eines von mehreren Themen, treffen jedoch einige Aussagen, die hier von Interesse sind: Alkalireiche Cluster stellen sich als Mischcluster aus Alkali und Alkalihydroxyd der Form  $A_M^+(AOH)_P$  dar. Sie zeigen ähnliche, durch die Bindungsenergie der Ionen bedingte, Fragmentationsmuster wie reine Alkalicluster mit gleichem  $M$ . Insbesondere sind Cluster mit ungeradem  $M$  verstärkt in den Massenspektren vertreten. Zumindest nach [BCLT99] zeigen auch alkaliarme Cluster  $Na^+(NaOH)_P$  eine alternierende Häufigkeit, wobei gerade  $P$  bevorzugt werden.

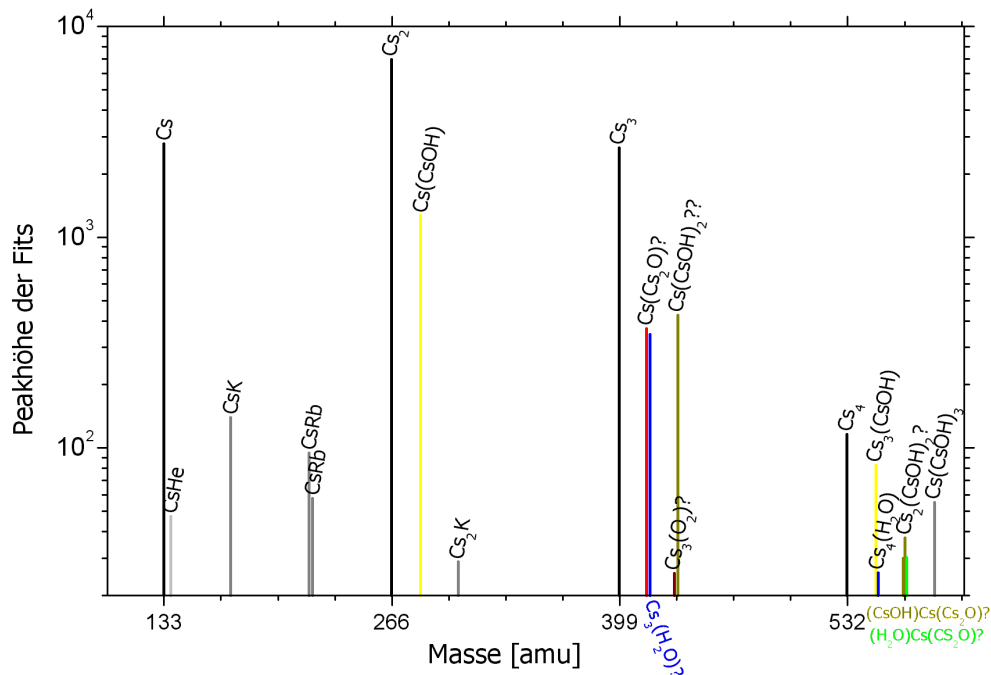
Bei den Messungen, die im Folgenden vorgestellt werden, wurde nicht gezielt Wasser in die Vakuumapparatur eingebracht. Vielmehr war bei allen Experimenten genug Wasserdampf im Hintergrundgas vorhanden, dass ein Teil der Nanotröpfchen  $H_2O$ -Moleküle aufgesammelt hat. Dieser Effekt trat verstärkt auf, wenn die Ofenkammern kurz zuvor der Luft ausgesetzt waren und so Luftfeuchtigkeit an den Oberflächen adsorbiert war. Diese nicht gezielte Zusatzdotierung hat den Nachteil, dass keine quantitativen Aussagen über das Ausmaß der Wasserdotierung möglich sind. Man kann allerdings aus den gefundenen Intensitätsverhältnissen als grobe Schätzung ableiten, dass in keinem der Experimente die mittlere Dotierung mit Wasser deutlich über 0,5 lag.

Das augenfälligste Ergebnis der Messungen mit Wasserzusatzdotierung von mit Alkaliclustern dotierten Helium-Nanotröpfchen kann – wie in Abbildung 6.2 – am Beispiel von Rubidium besonders gut erläutert werden. Wenn man zunächst einmal nicht zwischen OH und  $H_2O$  unterscheidet, erhält man ein einfaches Bild mit „Wasseranlagerungen“ an Rubidiumclustern. Es tauchen jedoch nur solche Kombinationen auf, in



**Abbildung 6.2:** Massenspektrum bei Mischdotierung mit Rubidium und Wasser. Die einzelnen Komponenten sind nach Anzahl der „Wasser“-Anlagerungen farblich hervorgehoben. Aufgrund der Auftragung kann man hier nicht zwischen Wasser mit 18 amu und OH-Gruppen mit 17 amu unterscheiden.

denen mehr Rb-Atome als „Wassermoleküle“ vorhanden sind. Obwohl dieses Verhalten hier am Beispiel des Rubidium aufgezeigt wurde, findet es sich ebenso bei den anderen untersuchten Alkalien Natrium, Kalium und Cäsium. Allerdings lassen sich die „Wasseranlagerungen“ bei keinem der anderen Alkalis so weit verfolgen wie bei Rb. In den Massenspektren mit Na und K kommt es schon sehr früh zu Überschneidungen zwischen den „Wasserprogressionen“ der einzelnen Alkalicluster. Weiterhin sinkt bei den hier gegebenen Verhältnissen die Wahrscheinlichkeit für eine  $P$ -fache Dotierung mit Wasser zum Teil drastisch mit steigendem  $P$ . Aus den angeführten Gründen lässt sich die Aussage, dass immer ein „überschüssiges“ Alkaliatom vorhanden sein muss, für Kalium maximal bis  $P = 3$  und für Natrium maximal bis  $P = 2$  untermauern. Im Fall des Cäsium reichen die Massenspektren nur unwesentlich weiter als 600 amu, eine Kombination mit 4 Cs-Atomen und 4 „Wasseranlagerungen“ kann aber noch mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden. Als Erklärung dafür, dass keine Komplexe mit mindestens der gleichen Anzahl „Wasseranlagerungen“ wie Alkaliatomen beobachtet wurden bietet sich die Bindungsposition der Komplexe auf beziehungsweise in dem Heliumtropfen an. Wie schon im Zusammenhang mit Tabelle 6.1 ausgeführt, sind Wassermoleküle sehr viel stärker an das Helium gebunden als die Alkalien und halten sich



**Abbildung 6.3:** Peakhöhen der Massen bei Mischdotierung mit Cs und H<sub>2</sub>O. Die vermutliche Zusammensetzung der entsprechenden Cluster ist mit angegeben

deshalb im Inneren der Nanotröpfchen auf. Wenn sich ein Komplex aus einem an der Oberfläche befindlichen Alkalichuster und H<sub>2</sub>O-Molekülen aus dem Inneren bildet, wird dieser ab einer gewissen relativen Anzahl an Wassermolekülen „hineingezogen“. Ein Chromophor im Inneren eines Heliumtröpfchens lässt sich zwar photoionisieren, aber das Ion bleibt im Tropfen und ist so nicht mehr massenselektiv nachweisbar. Insofern lassen sich die Messergebnisse dadurch erklären, dass alle Komplexe mit mindestens gleich vielen Wassermolekülen wie Alkaliatomen innerhalb der Heliumtröpfchen die energetisch günstigste Position einnehmen. Allerdings sind in diesem einfachen Bild noch keine Fragmentationseffekte berücksichtigt.

Eine genauere Analyse der Massenspektren enthüllt kompliziertere Verhältnisse als in dem einfachen Bild der „Wasseranlagerungen“. Einige der Massenpeaks sind gegenüber den Massen der reinen Alkalichuster tatsächlich um 18 amu beziehungsweise Vielfache davon verschoben. Diese Cluster kann man wirklich als Alkalichuster mit nichtreaktiv angelagerten Wassermolekülen verstehen. Es treten jedoch auch Massen mit Differenzen von 16 amu und 17 amu in einem Fall sogar von 19 amu auf. Ebenso sind Kombinationen wie zum Beispiel 33 amu oder 35 amu vertreten. Ein erstes Beispiel für die Vielfalt der Kombinationen gibt die Auswertung eines Massenspektrums mit Cäsium und Wasser als Dotierungen der Nanotröpfchen, die in Abbildung 6.3 aufgetragen ist.

An dieser Stelle muss zum besseren Verständnis kurz auf die Methode eingegangen werden, die dieser und den folgenden Auswertungen zugrunde liegt: Als Maß für die

Zählrate zu einem Peak eines Massenspektrums wurde die Amplitude eines Gaußprofils genommen, das an den Peak angepasst wurde. Da sich häufig mehrere Peaks überlappten, wurde in diesen Fällen eine Serie von Gaußprofilen angepasst, wobei der Abstand mit 1 amu oder 2 amu und die Breite entsprechend dem Wert für einen Einzelpeak vorgewählt wurden. Für die Auswertungen bezüglich Rubidium und Kalium, die jeweils zwei Hauptisotope besitzen, mussten noch die Isotopenprogressionen der Alkalicluster berücksichtigt werden: Die beiden Isotope sind entsprechend einer Binomialverteilung auf Basis ihrer relativen Häufigkeit in den Clustern vertreten. So ist zum Beispiel die natürliche Isotopenzusammensetzung von Rubidium 72,17 %  $^{85}\text{Rb}$  und 27,83 %  $^{87}\text{Rb}$  [NISb], so dass nur 37,6 % der  $\text{Rb}_3$ -Cluster die Masse 254,74 amu haben, aber 43,5 % die Masse 256,73 und so weiter. Die Entflechtung solcher Isotopenprogressionen, zum Beispiel für  $\text{Rb}_3 + 16$  amu und  $+ 18$  amu, war vielfach nur „nach Augenmaß“ möglich, so dass die Ergebnisse entsprechend ungenau sind.

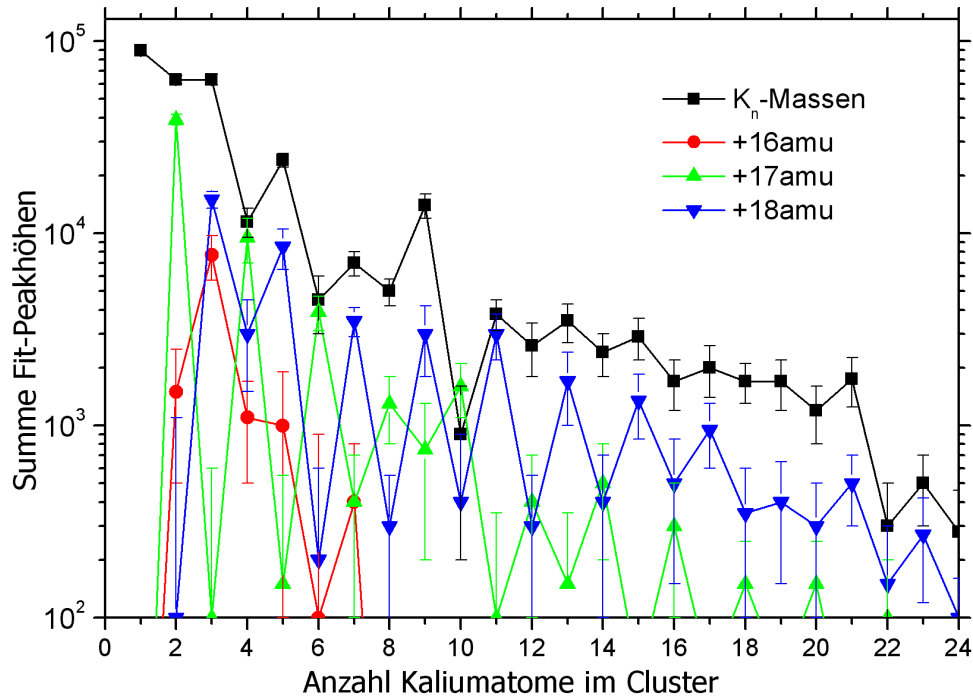
Eine Auflistung der in Kombination mit Rubidium gefundenen Massen ist in Tabelle A.1 in Anhang A wiedergegeben. Sämtliche Kombinationen, die bei Cs auftreten, finden sich auch dort wieder, es kommen jedoch noch weitere hinzu. Weiterhin muss zur Bewertung der auftretenden Massen gesagt werden, dass in dem Hintergrundgas, aus dem die Wasserdotierung stammt, auch Stickstoff und Sauerstoff vertreten sind. Während sich keine Kombinationen mit Stickstoffmassen in den Massenspektren finden, könnten Reaktionen mit  $\text{O}_2$  ebenso als Erklärung für einige der vorhandenen Massen herangezogen werden, wie Reaktionen mit Wasser unter völliger Abspaltung des Wasserstoff.

Wenn man sich in der Auswertung auf solche Cluster beschränkt, in denen nur OH-Gruppen oder nur  $\text{H}_2\text{O}$ -Anlagerungen vertreten sind, ergibt sich ein erheblich einfacheres und klareres Bild.

- Cluster mit einer OH-Gruppe treten ausschließlich mit einer geraden Anzahl Alkaliatome auf.
- Komplexe, in denen zwei OH-Gruppen auftreten, zeigen ebenfalls eine gerade-ungerade Alternierung. Diese ist jedoch invertiert, so dass hier ungerade Alkalizahlen bevorzugt werden.
- Sowohl Kombinationen mit einem als auch solche mit zwei Wassermolekülen bevorzugen ebenfalls ungerade Anzahlen.

Diese Aussagen werden untermauert, wenn man Mischdotierungen aus Kalium und Wasser in die Betrachtung miteinbezieht. Bei diesen Messungen lassen sich zwar nur Komplexe mit maximal zwei „Wasseranlagerungen“ eindeutig identifizieren, aber zum Ausgleich dafür kann man diese bis hin zu Kaliummengen von 20 und mehr Atomen verfolgen. Die Ergebnisse einer solchen Analyse sind in den Abbildungen 6.4 und 6.5 dargestellt. Diese Graphen geben zwar nur die Ergebnisse einer Messung wieder, aber Analysen weiterer Messungen zeigen (bei geringerem Wassergehalt) ein ähnliches Verhalten. Selbst die ungewöhnlichen Intensitäten von  $\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{K}_8(\text{KOH})$ , die dem allgemeinen Trend zuwiderlaufen, finden sich dort wieder.

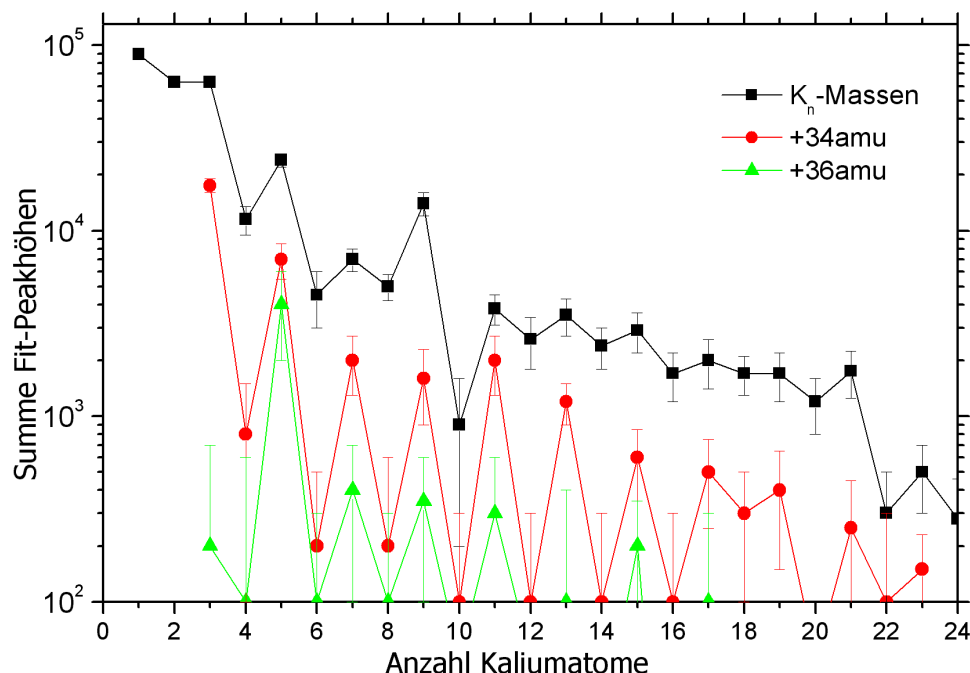




**Abbildung 6.4:** Vergleich der Häufigkeit von reinen Alkaliclustern und Clustern mit einer OH-Gruppe bzw. einem Wassermolekül bei Mischdotierung mit Kalium und Wasser

Das oben aufgezeigte Verhalten alternierender Häufigkeiten von Mischclustern aus Alkaliatomen mit OH-Gruppen beziehungsweise Wassermolekülen lässt sich auf Basis der Stabilitäten der Clusterionen erklären: Wie schon in Abschnitt 2.3.2 dargelegt, fragmentieren reine Alkalicluster, die auf Heliumtröpfchen gebildet werden, nach der Ionisation und zeigen so ein Intensitätsmuster entsprechend der Bindungsenergie der erzeugten Ionen. Hauptsächlich kommt dies in einer größeren Häufigkeit von Clusterionen mit einer geraden Anzahl Valenzelektronen und somit einer ungeraden Anzahl an Alkaliatomen zum Ausdruck. Dieses Verhalten findet sich bei den Mischclustern wieder, deren Masse gegenüber den reinen Alkaliclustern um 18 amu beziehungsweise 36 amu verschoben ist. Dies rechtfertigt noch einmal die Klassifizierung dieser Komplexe als Alkalicluster mit angelagerten Wassermolekülen, die in diesem Abschnitt bereits benutzt wurde. Sie entspricht den oben angeführten Ergebnissen mit Wasserclustern [SHTH88, BBR<sup>+</sup>98, Bob01, SB05]. Allerdings zeigen diese Mischcluster im Detail nicht das gleiche Fragmentationsmuster wie die entsprechenden reinen Alkalicluster, so dass anscheinend die Wasseranlagerungen das Stabilitätsverhalten beeinflussen.

Die alternierende Häufigkeit der Komplexe mit Massendifferenz 17 amu und 34 amu lässt sich in ähnlicher Weise verstehen, wenn man diese als Alkalicluster mit Anlagerungen aus Alkalihydroxiden versteht. Auch diese Interpretation wurde für die Einteilung der Mischcluster in diesem Unterabschnitt bereits verwendet. Sie entspricht den Ergebnissen aus [BCLT99] bezüglich Aggregation in reaktiver Atmosphäre. Für diese



**Abbildung 6.5:** Kaliumcluster mit 2 „Wasseranlagerungen“ im Vergleich mit reinen Kaliumclustern. Bedingt durch die Kompensation der  $^{39}\text{K}$ - $^{41}\text{K}$ -Isotopenprogression sind die Fehlerbalken für die Differenzmasse 36 amu z.T. größer als der entsprechende Wert.

Komplexe lässt sich auch eine eindeutigere Erklärung anführen, warum sie nur mit einem „Alkaliüberschuß“ nachgewiesen wurden: Die Ionisationspotentiale von Alkalihydroxiden sind sehr viel höher als die reiner Alkalien, so dass für die Laserionisation immer mindestens ein ungebundenes Alkaliatom zur Verfügung stehen muss.

Dieses Argument lässt sich jedoch auf das Verhalten der Alkalichuster mit angelagerten Wassermolekülen nicht anwenden. In diesen Fällen bleibt das oben angeführte Positionsargument die einzige Erklärung.

Unabhängig von Überlegungen bezüglich der Stabilität und Ionisierbarkeit der einzelnen Komplexe werfen die hier wiedergegebenen experimentellen Ergebnisse einen weiteren Fragenkomplex auf: Wodurch kann bei so tiefen Temperaturen, wie sie der Heliumtropfen aufrechterhält, überhaupt eine Reaktion zwischen Alkali und Wasser zustande kommen? Wieso scheinen schon so kleine Komplexe wie  $\text{Na}(\text{NaOH})$  zu reagieren? Und wie kommt es, dass Cluster mit nur einem Hydroxidmolekül gleich häufig sind, wie solche mit zwei  $\text{NaOH}$ ?

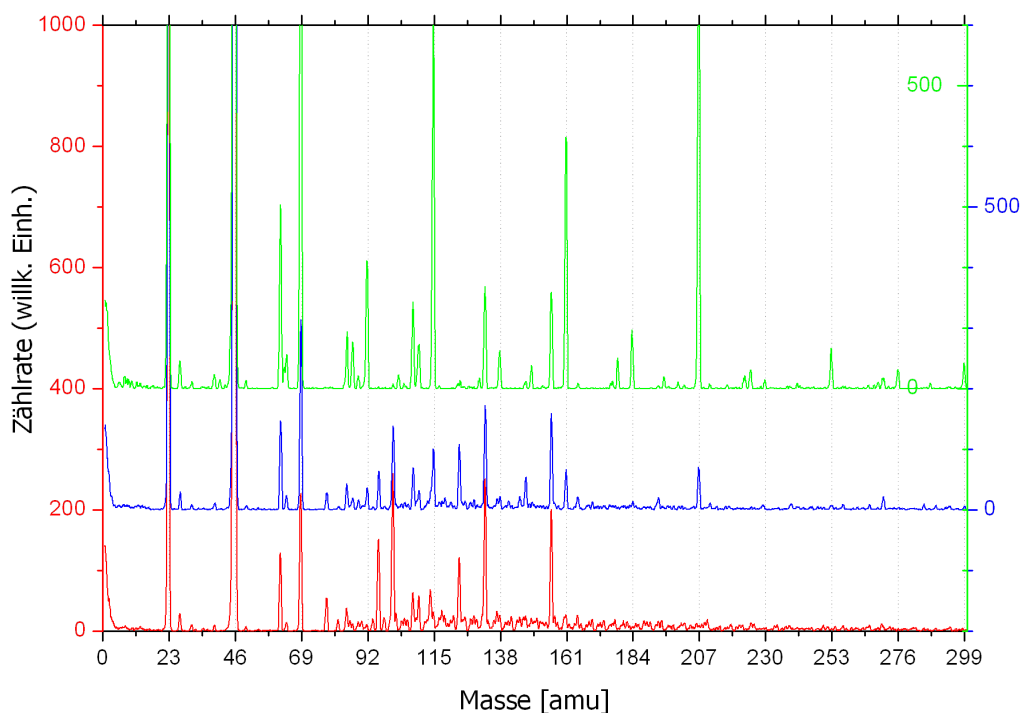
Nach [BL96] besteht für die Reaktion  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow (\text{NaOH})_2 + \text{H}_2$  eine Reaktionsbarriere von  $1,56 \text{ eV}$  ( $12600 \text{ cm}^{-1}$ ), während bei den typischen Tröpfchentemperaturen  $kT \approx 0,26 \text{ cm}^{-1}$  ist. Die Aktivierungsenergie sinkt zwar aufgrund von Solvatationseffekten deutlich mit steigender Anzahl an Wassermolekülen, aber deren Anzahl ist in den hier wiedergegebenen Messungen stark beschränkt. Die Höhe der Barriere verringert

sich ebenfalls, wenn mehr Alkaliatome beteiligt sind. Das „kleinste“ Reaktionsprodukt, das im Rahmen dieser Arbeit festgestellt wurde, ist jedoch  $\text{Na}(\text{NaOH})$  mit nur zwei Na-Atomen. Weiterhin geht man allgemein davon aus, dass sich die Hydroxide nur paarweise bilden, weil dann als Nebenprodukt  $\text{H}_2$  mit einer Bindungsenergie von 2,26 eV ( $18200 \text{ cm}^{-1}$ ) [WA78] entsteht. Auch in den experimentellen Arbeiten [BS98, Bob01] werden ebenfalls ausschließlich Reaktionsprodukte mit geraden Anzahlen von NaOH erwähnt. In [SB05] andererseits werden  $\text{Na}^+(\text{NaOH})$  und  $\text{Na}^+(\text{NaOH})_3$  als die einzigen nachgewiesenen Komplexe mit ungerader Hydroxidzahl beschrieben und dies mit ionisationsbedingter Fragmentation von  $\text{Na}(\text{NaOH})_2$  beziehungsweise  $\text{Na}(\text{NaOH})_4$  erklärt. Für die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Messergebnisse könnte eine ausgeprägte Fragmentation der Cluster nach erfolgter Reaktion zumindest das Auftreten von Komplexen mit wenigen Alkaliatomen erklären. Die Hydroxid-Bildung ist eine ausgesprochen exotherme Reaktion, wie man am oben genannten Beispiel  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow (\text{NaOH})_2 + \text{H}_2$  mit 1,22 eV ( $9840 \text{ cm}^{-1}$ ) Überschussenergie sehen kann. Allerdings sollte bei diesen Fragmentationsprozessen die Abspaltung eines einzelnen NaOH-Moleküls aus einem Paar von Hydroxiden erheblich weniger wahrscheinlich sein, als die eines Na-Atoms. Nach [BBM00] liegt nämlich die Bindungsenergie in einem  $(\text{NaOH})_N$ -Cluster im Bereich von 2 eV pro Molekül, während kleinere  $\text{Na}_M$ -Cluster in etwa mit 0,5 eV pro Atom gebunden sind [Bre94]. Auch wenn diese Angaben nicht direkt auf gemischte Cluster anwendbar sind, wird die grundsätzliche Tendenz erhalten bleiben.

Der einzige Mechanismus, der ausreichend Energie sowohl zum Überwinden einer Reaktionsbarriere als auch für eine ausgeprägte Fragmentation liefern kann, ist auch in diesem Fall ein Übergang von Hochspin-Systemen zu kovalent gebundenen Alkaliclustern. Bei  $\text{Na}_4$  liefert dieser Prozess beispielsweise bereits 1,4 eV (Tabelle 2.1). Diese Spin-Umklapp wird jedoch erst durch den Laserpuls ausgelöst, der bei den Messungen im Rahmen dieses Kapitels die Cluster auch gleich ionisiert. Dementsprechend können die Reaktionen mit Wasser ebenfalls erst nach der Ionisation stattfinden.

### 6.3 $\text{Na}_M@^4\text{He}_N$ unter Einfluss von $\text{O}_2$

Obwohl Sauerstoff mit den meisten Substanzen stark exotherm reagieren kann, sind diese Verbrennungsreaktionen aufgrund der starken Doppelbindung im  $\text{O}_2$ -Molekül im Allgemeinen durch eine hohe Reaktionsbarriere gehemmt. Auch Alkalimetalle oxidieren zum Beispiel an trockener Luft, die Reaktion ist jedoch deutlich weniger heftig als die von Alkali mit Wasser. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch der Frage nachgegangen, ob und in welcher Form Alkalicluster unter den besonderen Bedingungen auf Helium-Nanotröpfchen mit Sauerstoff reagieren. Schon vor einigen Jahren hatten Experimente mit Hilfe reaktiver Streuung in gekreuzten Strahlen [GLP<sup>+</sup>95, BBR<sup>+</sup>97] hohe Reaktionswahrscheinlichkeiten für Reaktionen von Alkaliclustern mit jeweils einem Sauerstoffmolekül ergeben. Dabei waren sowohl Dioxide als auch große Mengen an Monoxiden aus Reaktionen der Form  $\text{Na}_M + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_{N-x}\text{O} + \text{Na}_x\text{O}$  beobach-



**Abbildung 6.6:** Vergleich der Massenspektren (in gestaffelter Darstellung) von Na-Clustern auf He-Nanotröpfchen bei unterschiedlicher Zusatzdotierung mit Sauerstoff. Das zuoberst aufgetragene Spektrum ist ohne Zugabe von Sauerstoff bei einem Druck an Hintergrundgas von  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar (mit unbekanntem Sauerstoffanteil) aufgenommen worden. Die weiteren Messungen entsprechen (von oben nach unten)  $7 \cdot 10^{-7}$  und  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar Druck bei Einleitung von reinem Sauerstoff.

tet worden. Allerdings stand in diesen Experimenten eine Kollisionsenergie im Bereich von  $0,25 \text{ eV}$  ( $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) als Aktivierungsenergie für die Reaktion zur Verfügung, während die Helium-Nanotröpfchen eine tiefkalte Umgebung darstellen.

Die Messungen bezüglich Mischdotierung mit Na und  $\text{O}_2$  wurden mit dem gleichen experimentellen Aufbau durchgeführt wie im Zusammenhang mit Krypton. Das heißt, Sauerstoff wurde kontrolliert in die zweite Ofenkammer eingelassen. Auf diese Weise sind, bei konstanter Dotierung der Heliumtröpfchen mit Natrium, Massenspektren für verschiedene Drücke/Dotierungskonzentrationen von  $\text{O}_2$  aufgenommen worden. Bereits eine direkte Gegenüberstellung der Massenspektren wie in Abbildung 6.6 lässt den Einfluss des Sauerstoffs erkennen. Auch schon bei geringer Zugabe von  $\text{O}_2$  verringern sich die Nachweisraten der meisten Natriumcluster drastisch, ohne dass eine entsprechende Zunahme der Ionenraten auf Monoxid- oder Dioxidmassen erkennbar wäre. Lediglich ein breites Untergrundsignal zwischen circa 90 und 200 amu steigt mit erhöhter Sauerstoffdotierung an. Dieses lässt sich jedoch kaum in Einzelpeaks auflösen und enthält keine identifizierbaren Natriumoxide. Zur Bewertung der Ergebnisse muss man noch

die im Zusammenhang mit Krypton getroffene Abschätzung berücksichtigen, nach der ein Druck von circa  $10^{-6}$  mbar im Mittel einer einfachen Dotierung gleichkommt. In diesem Zusammenhang erscheinen die Intensitätsveränderungen bei nur  $4 \cdot 10^{-7}$  mbar Sauerstoffzugabe besonders dramatisch. Für eine genauere Analyse wurden die Massenspektren über einen Bereich von einer atomaren Masseneinheit um die jeweilige Masse von möglichen  $\text{Na}_M^-$ ,  $\text{Na}_M\text{O}$ - beziehungsweise  $\text{Na}_M\text{O}_2$ -Clustern integriert. Die Ergebnisse zeigen eine geringe Abnahme der Nachweisraten von  $\text{Na}_1$  und  $\text{Na}_2$ , während alle weiteren  $\text{Na}_M$  erheblich abgeschwächt werden und zwar um so stärker, je höher  $M$  ist. Eine Steigerung der Ionenrate konnte bei keinem Monoxid festgestellt werden. Lediglich die Dioxide  $\text{Na}_2\text{O}_2$  bis  $\text{Na}_5\text{O}_2$  verzeichnen eine signifikante Zunahme ihrer Intensitäten bei Zugabe von Sauerstoff. Diese Nachweisrate erreichen jedoch nie die Größenordnung der „verschwundenen“ Natriumcluster.

Für die beobachteten Effekte gibt es im Wesentlichen drei mögliche Erklärungsansätze:

1. Die „verschwundenen“ Natriumcluster werden in die beobachteten Oxide  $\text{Na}_2\text{O}_2$  bis  $\text{Na}_5\text{O}_2$  umgewandelt. Dabei wäre die sehr viel geringere Nachweisrate der Produkte auf eine entsprechend geringere Ionisierungseffektivität, begründet durch höhere Ionisationspotentiale, zurückzuführen.

Diese Erklärung erscheint unwahrscheinlich, da sich die Ionisationspotentiale zumindest der Natrium-Monoxide kaum von denen der reinen Metallcluster unterscheiden [DPC84]. Weiterhin ist zumindest für Cäsium bekannt, dass die Dioxide  $\text{Cs}_3\text{O}_2$  bis  $\text{Cs}_{14}\text{O}_2$  ebenfalls ähnliche Ionisationsschwellen zeigen, wie die entsprechenden Monoxide und reinen Metallcluster [Mar94].

2. Es werden nichtreaktive Natrium-Sauerstoff-Komplexe gebildet, bei denen die Anziehung zwischen  $\text{O}_2$  und He die Pauliabstoßung zwischen den Heliumatomen und den Valenzelektronen der Natriumatome überwiegt. Cluster mit einer solchen Wechselwirkung zum Helium würden ins Innere des Tröpfchens wandern und wären auch nach einer Ionisation nicht mit dem Massenspektrometer nachzuweisen.

Dagegen spricht zum einen, dass immerhin gewisse Mengen  $\text{Na}_M\text{O}_I$ -Cluster nachgewiesen wurden, die sich also bei der Photoionisation nicht innerhalb eines Heliumtröpfchens aufgehoben haben können. Zum anderen tritt ein deutlicher Verlust an  $\text{Na}_9$ -Intensität bereits bei einer mittleren Dotierungsrate von circa 0,5  $\text{O}_2$ -Molekülen pro Nanotröpfchen auf. Es erscheint unwahrscheinlich, dass ein einzelnes Sauerstoffmolekül neun Natriumatome „hineinziehen“ können soll.

3. Das hier beobachtete Reaktionsverhalten hängt – wie schon verschiedene andere Messergebnisse aus dieser Arbeit – mit der Bevorzugung von Hochspinzuständen bei der Bildung von Alkaliclustern auf Helium-Nanotröpfchen zusammen.

Die Argumente bezüglich dieser Hypothese werden im Weiteren näher ausgeführt.

Wie schon im Zusammenhang mit Natrium-Wasser-Reaktionen auf Heliumtröpfchen, so stellt sich auch bei Reaktionen mit Sauerstoff die Frage, wie in einer Tieftemperaturum-

gebung eine Reaktionsbarriere überwunden werden kann. Auch hier scheint die Energie, die in Hochspinzuständen gespeichert ist, die einzige denkbare Möglichkeit. Weiterhin kann die Verringerung der integralen Ionenraten aus den Massenspektren auf Basis der Hochspincluster mit dem Effekt der Strahlabschwächung erklärt werden. Sauerstoff als paramagnetisches Gas kann bekanntermaßen die Spinpolarisation eines Stoßpartners zerstören [ABI<sup>+</sup>81]. Es ist daher anzunehmen, dass auch bei Hochspin-Alkaliclustern auf Helium-Nanotröpfchen der Kontakt mit Sauerstoff einen Spin-Umklapp in einen kovalent gebundenen Zustand herbeiführt. Bei einem solchen Zusammenbrechen der Spinpolarisation wird so viel Bindungsenergie frei, dass der Cluster mit hoher Wahrscheinlichkeit vom Heliumtröpfchen desorbiert. Da die Geschwindigkeit, mit der sich ein desorbiertes Chromophor vom Tropfen entfernt, hoch genug ist und die Richtung zufällig, verlassen die desorbierten Atome und Cluster zu einem großen Teil den Tröpfchenstrahl. Ein solcher Abschwächungseffekt der im Strahl vorhandenen Clusterintensitäten aufgrund von Spinumklapp-Prozessen, die durch Sauerstoff ausgelöst werden, könnte den beobachteten Verlust an integraler Nachweisrate erklären.

### 6.4 Resümee

Die in diesem Kapitel dargestellten Experimente bezüglich der Reaktionen von Alkaliclustern mit Fremddotierungen auf Helium-Nanotröpfchen zeigten eine ganze Reihe unerwarteter Ergebnisse. Bei der Mischdotierung von Heliumtröpfchen mit Natriumatomen und Krypton wurden keinerlei der erwarteten Alkali-Krypton-Mischcluster beobachtet. Die Krypton-Atmosphäre, die die Tropfen durchquerten um Kryptonatome aufzunehmen, scheint im Endeffekt nur die Intensität des Tröpfchenstrahls abzuschwächen. Allerdings kann nicht ganz ausgeschlossen werden, dass van der Waals-Komplexe zustande kommen, die später im Zuge der Fragmentation alle Kryptonatome einbüßen. Ausgehend von der makroskopischen Reaktivität von Alkalien mit Wasser, konnte man beim Zusammentreffen von Wassermolekülen mit Alkaliclustern auf Helium-Nanotröpfchen eine vollständige chemische Umsetzung erwarten. Im Experiment wurde zwar ein breites Spektrum von Reaktionsprodukten gefunden, aber zu einem etwa gleichen Anteil sind auch nichtreaktive Komplexe aus intakten Wassermolekülen und Alkaliclustern nachgewiesen worden. Dieses Ergebnis kann man im Zusammenhang mit früheren Gasphasenexperimenten sehen, nach denen für Reaktionen von Alkalien mit Wasser im mikroskopischen Maßstab eine Mindestanzahl von 3 Alkaliatomen und 6 Wassermolekülen erforderlich ist. Im Detail wurde festgestellt, dass sowohl bei den reaktiven wie auch bei den nichtreaktiven Komplexen nur solche mit einer Überzahl an Alkaliatomen gegenüber den „Wasser“-Gruppen nachweisbar sind. Dies lässt sich für Cluster aus Alkaliatomen und OH-Gruppen mit dem hohen Ionisationspotential von Alkalihydroxiden begründen. Weiterhin ergab die Auswertung der Massenspektren, dass Komplexe mit H<sub>2</sub>O und solche mit zwei Hydroxyl-Gruppen vor allem mit einer ungeraden Anzahl an Alkaliatomen und solche mit einer OH-Gruppe mit einer geraden Anzahl auftreten.

Darüber hinaus wurden hier im Gegensatz zu den meisten der erwähnten Gasphasenexperimenten in erheblichen Mengen Cluster mit einer ungeraden Anzahl an Hydroxiden nachgewiesen. Beide Ergebnisse sprechen für eine ausgeprägt Fragmentation nach der Ionisation, wobei die Überschussenergie aus einem Spinumklapp der Alkalicluster von einem Hochspin- in einen kovalenten Zustand stammt. Alles spricht dafür, dass auch die chemischen Reaktionen erst nach dieser massiven Aufheizung stattfinden.

Im Vergleich zur Kombination Alkalis/Wasser konnte man aus makroskopischer Sicht für die Wechselwirkung mit Sauerstoff eine geringere Reaktivität erwarten. Die experimentellen Ergebnisse weisen einerseits nur in geringem Maß Reaktionsprodukte aus Natrium und Sauerstoff auf. Andererseits sinkt die Anzahl der nachgewiesenen reinen Natriumcluster schon bei geringer Sauerstoffzugabe dramatisch ab. Ein Erklärungsansatz, der für diese Beobachtungen gefunden wurde, beruht auf den paramagnetischen Eigenschaften von  $O_2$  sowie der Tatsache, dass die Wechselwirkung mit paramagnetischen Substanzen eine Spinpolarisation zerstören kann. Wenn der Kontakt mit Sauerstoff einen Spinumklapp im Alkalicluster herbeiführt, wird in der Folge nicht nur eine chemische Reaktion möglich, sondern der Cluster desorbiert auch vom Tropfen und entfernt sich aus dem Strahl.

Letztlich kann man also auch die Reaktivität der Alkalicluster auf Helium-Nanotröpfchen nur im Zusammenhang damit verstehen, dass sie bevorzugt in Hochspinzuständen entstehen.

## Kapitel 7

# $^3\text{He}$ -Spinechostreuung an undotierten $^4\text{He}$ -Nanotröpfchen

Die Schwingungsanregungen von Helium-Nanotröpfchen unterteilt man üblicherweise in Volumenschwingungen und solche, die sich im Wesentlichen an der Oberfläche abspielen. Die Volumenmoden von  $^4\text{He}$ -Tröpfchen liegen nahe der Dispersionskurve von makroskopischem Helium-II (vgl. Abb. 1.2). Sie wurden von Hartmann et al. [HMT<sup>+</sup>96] als Phononenflügel zu einer elektronischen Anregung von Glyoxal experimentell nachgewiesen. Die *Ripplonen* genannten Oberflächenanregungen sind bisher lediglich aus der Theorie (z. B. [CK95]) bekannt. Sie sind sehr viel schwieriger nachzuweisen als die Volumenschwingungen, zumal sie deutlich geringere Anregungsenergien aufweisen. Vor allem aber können die meisten Chromophore, da sie sich im Inneren des Tropfens aufhalten, nicht mit den oberflächengebundenen Ripplonen wechselwirken. Die Alkali- und Erdalkali-Dotierungen wiederum, die an oder nahe der Oberfläche gebunden sind, weisen deutlich verbreiterte Spektren auf, in denen die Oberflächenanregungen untergehen.

Mit Streuexperimenten sollte der Nachweis der Ripplonen möglich sein, sofern man dabei eine ausreichend hohe Energieauflösung erreichen kann. Die Methode der  $^3\text{He}$ -Atomstrahl-Spinechostreuung, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird, besitzt eine außergewöhnlich hohe Auflösung von 10 neV. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Experiment mit Spinecho-Streuung von  $^3\text{He}$ -Atomen an  $^4\text{He}$ -Nanotröpfchen durchgeführt, um deren Oberflächenanregungen nachzuweisen. Zur Interpretation der Streuwinkel-Verteilungen sind Simulationen auf Basis der quantenmechanischen Streutheorie erstellt worden.

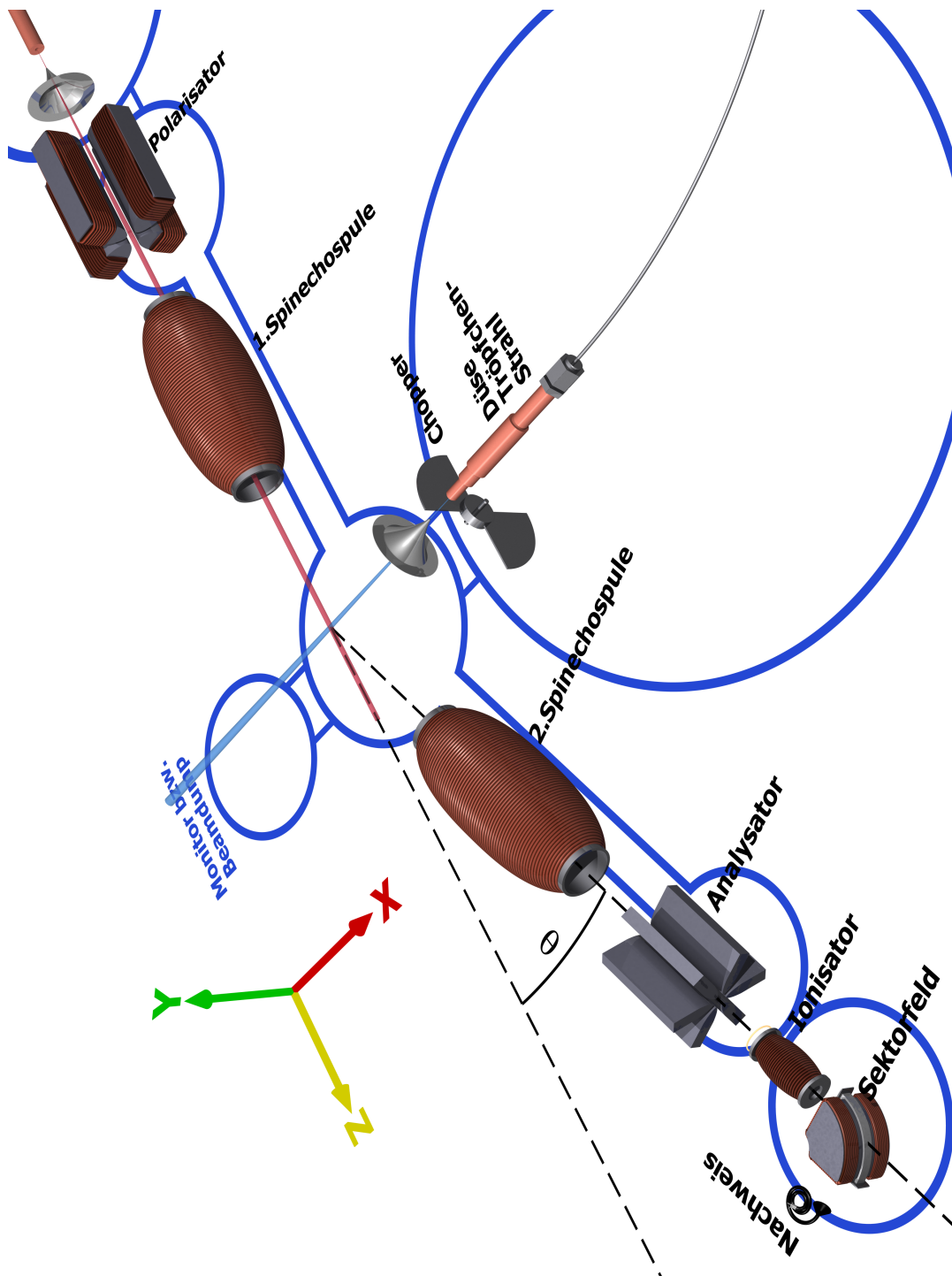
Das Experiment war ein Gemeinschaftsprojekt mit der Arbeitsgruppe um Dr. Maarten de Kieviet am physikalischen Institut der Universität Heidelberg und fand in diesem Institut statt. Ein Teil der experimentellen Ergebnisse sind bereits in der Diplomarbeit von Markus Reetz-Lamour [RL01] veröffentlicht worden.



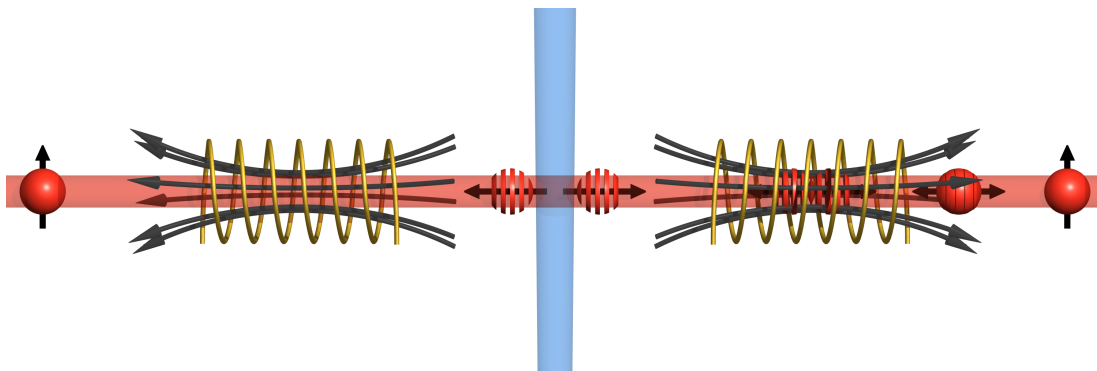
## 7.1 Aufbau und Grundlagen des Experimentes

Der experimentelle Aufbau, der in Abbildung 7.1 dargestellt ist, entspricht einer Kreuzstrahlanordnung aus dem Heidelberger  $^3\text{He}$ -Spinecho-Spektrometer und unserer Tröpfchenstrahlquelle. Der Primärstrahl (in Abbildung 7.1 rötlich) besteht dabei aus spinpolarisierten  $^3\text{He}$ -Atomen und der Sekundärstrahl aus  $^4\text{He}$ -Nanotröpfchen aber zum Teil auch aus  $^4\text{He}$ -Atomen, die nicht kondensiert sind. Das  $^3\text{He}$ -Spinecho-Spektrometer lässt sich unterteilen in einen Quellenbereich, den Polarisator, zwei Flugrohre mit den Spinechomagneten, die Streukammer, einen Analysator und den Detektor. Der  $^3\text{He}$ -Strahl wird im Quellenbereich in einer mit flüssigem Helium gekühlten Düse erzeugt und mit Skimmer und Kollimator präpariert. Die Quellenbedingungen liegen dabei im Übergangsbereich zwischen effusiver und Düsenstrahlexpansion und ergeben eine Strahlgeschwindigkeit für den Primärstrahl von  $200 \pm 20 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Der Polarisator aus einem Quadrupol-Elektromagneten und einem transversalen Führungsfeld selektiert und fokussiert die gewünschte Spinkomponente. Nach dem Passieren des Polarisators läuft der  $^3\text{He}$ -Strahl nahezu parallel und ist zu circa 80% in  $\pm x$ -Richtung polarisiert [RL01]. Im ersten Flugrohr durchfliegen die spinpolarisierten  $^3\text{He}$ -Atome zunächst einen Übergangsbereich zwischen Führungs- und Spinechofeld, der lang genug ist um einen diabatischen Wechsel der Quantisierungsrichtung zu erreichen: Durch einen „Null-Feld-Übergang“ mit  $\omega_L \sim B \approx 0$  ( $\omega_L$ : Larmorfrequenz) drehen sich die Spins nicht mit der Feldrichtung. Dann passieren sie das erste Flugrohr mit der ersten Spinechospule, gefolgt von einem weiteren Nullfeldübergang in den Streubereich. Sofern die Spule ein Magnetfeld erzeugt, dreht dieses die Spinausrichtung – gegebenenfalls bis hin zum Verlust der Polarisation (siehe unten). Im Anschluß an die Streukammer folgt das zweite Flugrohr, das zum ersten symmetrisch aufgebaut ist, und somit die zweite Spinechospule. Der Analysator zwischen zweitem Flugrohr und Detektor besteht aus einem Führungsfeld und einem Hexapol-Permanentmagneten. Dieser Analysator selektiert in ähnlicher Weise wie der Polarisator, indem er die  $^3\text{He}$ -Atome – je nach ihrer Spinpolarisation in  $x$ -Richtung – fokussiert beziehungsweise defokussiert. Im nachfolgenden Detektorsystem werden die einfliegenden Teilchen zunächst mit einem besonders auf hohe Ionen-Ausbeute hin konstruierten Elektronenstoßaufbau ionisiert und dann beschleunigt. Ein Sektorfeldmagnet selektiert die Ionen nach ihrer Masse, um Fremdteilchen wie  $^4\text{He}^+$  oder  $\text{H}_2^+$  auszufiltern. Die durchgelassenen  $^3\text{He}$ -Ionen mit einem geringen Untergrundsignal an  $\text{HD}^+$  werden schließlich mit einem Einkanal-Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen. Ein ganzer „Arm“ des Spinecho-Spektrometers, der das zweite Flugrohr, den Analysator und den Detektoraufbau umfasst, kann um eine Achse parallel zur Symmetrieachse der Streukammer geschwenkt werden, um unter dem Winkel  $\theta$  gestreute  $^3\text{He}$ -Atome nachzuweisen.

Die Quelle für  $^4\text{He}$ -Nanotröpfchen, die hier verwendet wurde, entspricht dem bereits in den Abschnitten 1.2 und 2.1 dargelegten Prinzip: Helium wird ausgehend von hohem Druck bei niedrigen Temperaturen durch eine  $10 \mu\text{m}$  durchmessende Öffnung ins Vakuum expandiert, wobei die Gasatome zu Nanotröpfchen kondensieren. Zwischen der



**Abbildung 7.1:** Aufbau des Spinecho-Streuxperimentes. Das Schema der Vakuumpappatur ist als blauer Umriss angedeutet. Das Koordinatensystem und der Streuwinkel  $\Theta$  sind zum besseren Verständnis mit eingezeichnet.



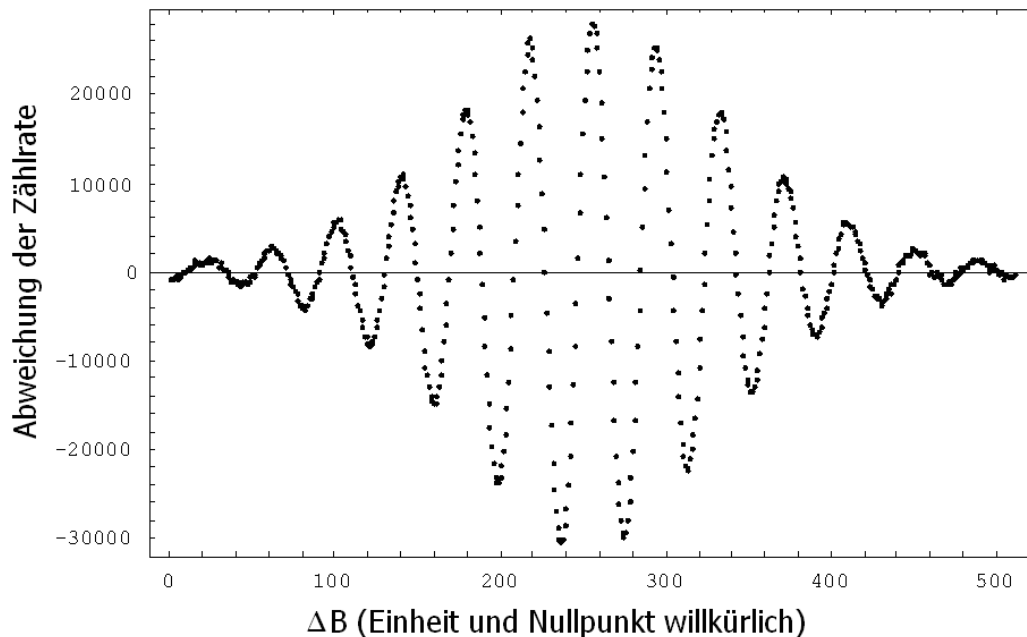
**Abbildung 7.2:** Prinzip des Spinechos in quantenmechanischer Betrachtungsweise (siehe Text).

Düse und dem Skimmer, der aus der Expansion einen Molekularstrahl herauspräpariert, war in dem hier wiedergegebenen Aufbau noch ein Chopper eingebaut. Dieser unterbrach den Tröpfchenstrahl bei einer Frequenz von 13 Hz mit einem An/Aus-Verhältnis von 1:1, um mit einer Differenzmethode das durch den Strahl gestreute Signal vom Hintergrund trennen zu können. Dazu wurde das Messsignal aus dem Detektor über Vorverstärker und Diskriminator einem Dualzähler zugeleitet, der mit einem Trigger-signal – aus einer Lichtschranke am Chopper – angesteuert wurde. Auf diese Weise konnte mit dem einen Kanal des Zählers das Streusignal ohne und in dem anderen das Signal mit Tröpfchenstrahl verarbeitet werden. Nur durch ein solches Lock-In-Verfahren konnte das Streusignal vom Untergrund getrennt werden, insbesondere weil nur bei geringen Streuwinkel und somit in den Ausläufern der Primärstrahls ein Streusignal zu erwarten war.

Die Technik mittels Spinecho hohe Energieauflösungen in Streuexperimenten zu erreichen wurde ursprünglich für Neutronenstreuung [Mez72] eingeführt. Das  $^3\text{He}$ -Spinechoexperiment von Dr. de Kieviet [KDS<sup>+</sup>95] war die erste Anwendung dieser Methode auf Streuexperimente mit Atomen. Im Folgenden soll das grundlegende Prinzip der Atomstrahl-Spinecho-Streuung kurz skizziert werden. Detailliertere Betrachtungen zu diesem Thema finden sich zum Beispiel in [RL01] und [Sch96], in denen auch ausführlicher auf den Aufbau des Experimentes eingegangen wird.

Halbklassisch betrachtet führt bei einem Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen mit Polarisation in x-Richtung ein Magnetfeld, das parallel zur z-Achse ist, zu einer Präzession um die z-Richtung mit  $\omega_L = \frac{\mu \cdot B}{\hbar}$ . Passiert nun ein Molekularstrahl aus spinpolarisierten Atomen ein entsprechendes Magnetfeld, so kommt es aufgrund der Geschwindigkeitsverteilung und der daraus folgenden Verteilung der Durchflugzeiten zu einer Auffächerung der Spins. Nach einem entsprechend hohen Feldintegral  $I_B = \int B ds$  ist der Strahl sogar unpolarisiert, kann aber die ursprüngliche Polarisation zurückgewinnen, wenn er ein entgegengesetztes Feld vom gleichen integralen Betrag durchläuft.

Quantenmechanisch betrachtet prägt das Magnetfeld dem Spin eine neue Quantisie-



**Abbildung 7.3:** Spinrotationskurve (um  $B_0 = 0$ ) des Primärstrahls

rungsachse auf und trennt so das Wellenpaket in zwei (kohärente) Teilamplituden mit Spin in  $+z$ - bzw.  $-z$ -Richtung. Aufgrund des Feldgradienten wird diejenige Teilwelle, deren Spinausrichtung gegenüber der Magnetfeldrichtung antiparallel ist, beim Eintritt in das Magnetfeld beschleunigt und beim Austritt abgebremst. Da sich der parallele Anteil invers verhält, kommt es zu einem räumlichen und zeitlichen Versatz der beiden Teilwellen. Überschreitet der Abstand die Kohärenzlänge der Teilwellen, so hat man praktisch zwei getrennte Wellenpakete mit  $\pm z$ -Spins und keine Polarisation in  $x$ -Richtung mehr. Man kann jedoch die originale Spinausrichtung wiederherstellen, sofern man die beiden Wellenpakete ohne Veränderung ihrer relativen Phase wieder zusammenbringt, indem sie ein entgegengesetztes Feld mit  $-I_B$  durchlaufen. Der Vorgang ist in Abbildung 7.2 bildlich dargestellt.

Wenn die Atome zwischen der ersten und der zweiten Magnetfeldpassage durch einen Stoßprozess ihre Geschwindigkeit verändern, muss das zweite Magnetfeld gegenüber dem ersten verstimmert werden um die Polarisation wiederzugewinnen. Mit einer verringerten Geschwindigkeit zum Beispiel erhöht sich die Aufenthaltsdauer im Magnetfeld und die Feldstärke müsste entsprechend verringert werden. Werden die beiden Teilwellen aufgrund ihres zeitlichen Abstandes verschieden beeinflusst, so kann die Polarisation vollständig verloren gehen.

In der Praxis werden mit dem Spinechospektrometer Abfolgen von Spinechokurven aufgenommen. Jede Kurve gibt für ein Grundmagnetfeld  $B_0$  den Verlauf des (polarisations-sensitiven) Nachweissignals in Abhängigkeit der Magnetfeldverstimmung  $\Delta B$  wieder. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 7.3 dargestellt, wobei man hier von einer Spinrotationskurve spricht, weil  $B_0 = 0$  ist. Jede der Oszillationen der Kurve entspricht im

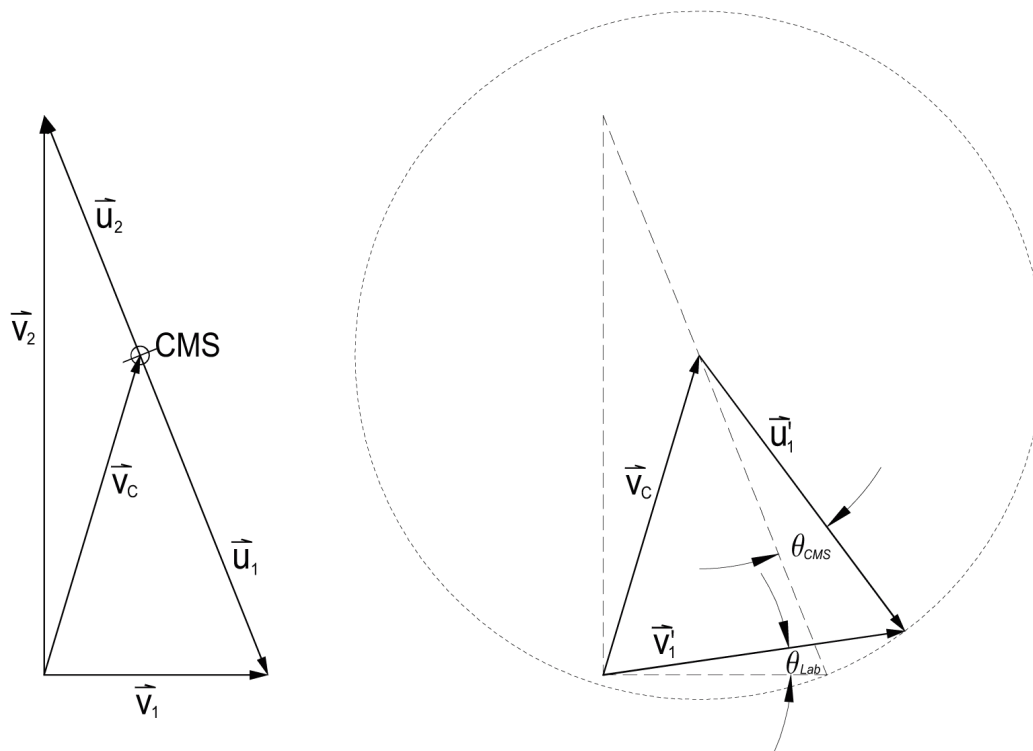
halbklassischen Bild einer Umdrehung des x-Spins um die z-Achse. Die Veränderungen dieser Kurve mit steigendem  $B_0$  ermöglicht die Bestimmung von diskreten Energieverlusten beziehungsweise -gewinnen bei der Streuung. Zusätzlich liefert der generelle Verlust von Polarisation mit steigender Spinechozeit – dem auseinanderziehen der beiden Teilwellenpakete – eine Information über zeitliche Abläufe.

Das Spinechospektrometer wurde für die Untersuchung von Oberflächensystemen konstruiert [Lan98, Her00], es wurden jedoch auch schon Streumessungen an gezielt eingelassenen Gasen durchgeführt [Haf99]. Ein früherer Versuch zur Spinecho-Streumessung von  $^3\text{He}$  an  $^4\text{He}$ -Nanotröpfchen [Her00] führte zu dem Ergebnis, daß die (Tröpfchen-)Strahlintensität im Kreuzungsbereich maximiert werden muss, da sonst die Streuraten zu gering sind, um bei der hohen Winkelauflösung des Experimentes noch verwertbare Zählraten zu erreichen. Daher wurde der neue Streuaufbau für die in diesem Kapitel wiedergegebenen Experimente speziell so konzipiert, das die Nanotröpfchen-Quelle in so geringem Abstand zur Kreuzungszone wie möglich montiert ist.

## 7.2 Streutheorie

Bei der Auswertung der Ergebnisse eines Streuexperimentes muss man die Kinematik des Streuprozesses berücksichtigen. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Transformationen zwischen dem Labor-Koordinatensystem und dem Ruhesystem des gemeinsamen Massenschwerpunktes aller an einem Stoßprozess beteiligten Teilchen. Zu den Ergebnissen des im vorangegangenen Abschnitt geschilderten Experiments wurden quantenmechanische Streurechnungen durchgeführt (Abschnitt 7.3). Im Folgenden werden die Grundlagen zum Verständnis der Streukinematik sowie der quantenmechanischen Streutheorie angesprochen.

Die Kinematik eines Streuprozesses lässt sich am besten an Hand des zugehörigen Newtondiagramms veranschaulichen. Abbildung 7.4 entspricht der Situation der Streuung an Gasatomen aus dem Tröpfchenstrahl bei 25 K Düsentemperatur. Die Atome im Primärstrahl haben eine Geschwindigkeit von  $200 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  bei einer Masse von 3 amu und die im Sekundärstrahl  $500 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  bei  $m = 4$  amu. Das Schwerpunktsystem CMS liegt auf dem Verbindungsvektor und teilt diesen im Verhältnis  $m_1:m_2$ , wobei es natürlich näher an dem schwereren Stoßpartner liegt. Es gilt:  $\vec{u}_1 = \vec{v}_1 - \vec{v}_C$  und  $\vec{u}_2 = \vec{v}_2 - \vec{v}_C$ . Da im CMS der Gesamtimpuls Null ist, kann das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Teilchen sich durch den Stoßprozess nicht ändern. Bei einer elastischen Kollision – also Erhaltung der kinetische Gesamtenergie – bleibt somit der Geschwindigkeitsbetrag des Primärstrahlteilchens konstant. Nach dem Stoß liegt also der Endpunkt des Geschwindigkeitsvektors  $\vec{u}'_1$  auf einem Kreis um den Ursprung des Schwerpunktsystems. Wie man auch in Abbildung 7.4 sieht, bleibt der Geschwindigkeitsbetrag im Laborsystem im Allgemeinen nicht erhalten.  $\theta_{Lab}$  und  $v'_1$  ergeben sich aus den CMS-Werten anhand der Vektoraddition:  $\vec{v}'_1 = \vec{v}_C + \vec{u}'_1$ . Wenn Energieüberträge auftreten, wie es

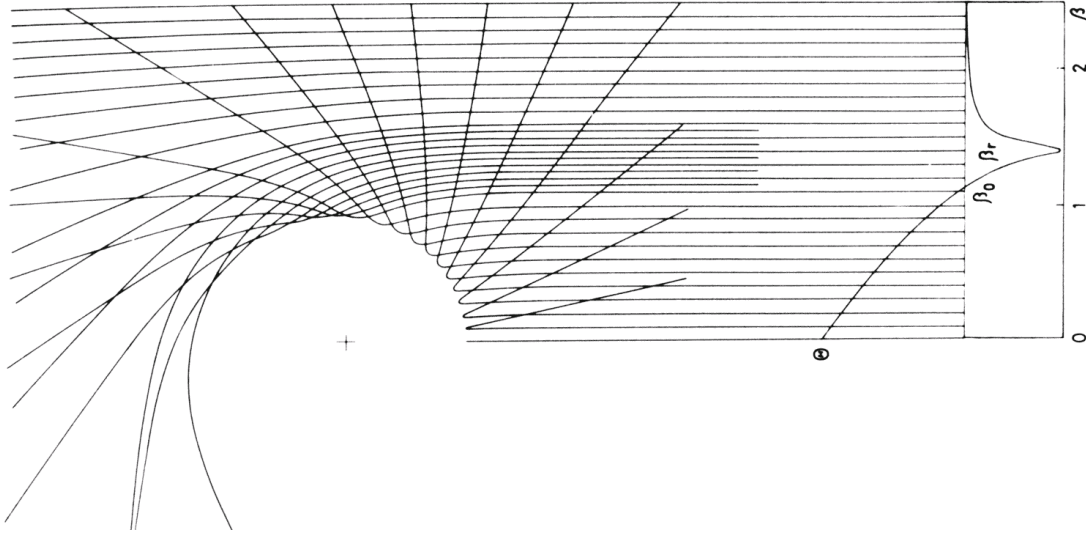


**Abbildung 7.4:** Newtondiagramme vorher/nachher für die Atomstreuung  $\cong 25$  K

in dem hier behandelten Experiment ja nachgewiesen werden sollte, ist der Kreis für  $u_1'$  entsprechend kleiner oder größer. Im Rahmen der in Abschnitt 7.3 beschriebenen quantenmechanischen Streurechnungen wurde allerdings zur Vereinfachung immer ein elastischer Prozess vorausgesetzt.

Die Situation von zwei Streupartnern, die im CMS aufeinander zu und schließlich wieder voneinander weg fliegen, lässt sich auf ein Einteilchenproblem reduzieren. Dann betrachtet man ein Quasiteilchen mit reduzierter Masse  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ , das sich mit der Anfangsgeschwindigkeit  $u = |\vec{v}_{1,CMS}| + |\vec{v}_{2,CMS}|$  in einem Potential bewegt, welches auf den Schwerpunkt zentriert ist. Das Potential ist dabei das Paarpotential der beiden Stoßpartner untereinander und der Abstand des Quasiteilchens vom Ursprung des Potentials ist der der beiden realen Teilchen untereinander. Auf dieser Basis kann man zum einen klassisch die Trajektorien berechnen um die Ablenkung in Abhängigkeit vom Stoßparameter  $b$  zu ermitteln. Der Stoßparameter ist der Abstand, in dem die Teilchen ohne das Potential aneinander vorbeifliegen würden. Zum anderen kann man auch quantenmechanisch oder in halbklassischer Näherung die Streuamplituden aus den Wellenfunktionen gewinnen.

Im Gegensatz zu klassischen Trajektorienrechnungen kann man in der quantenmechanischen Betrachtung kein einzelnes Streuteilchen nach Ort und Impuls verfolgen, sondern müsste stattdessen mit Wellenpaketen rechnen. Zur Vereinfachung geht man aber von



**Abbildung 7.5:** Klassische Trajektorienverfolgung und Ablenkfunktion aus [Pau79]

einer ebenen Welle aus, was einem monoenergetischen Strahl von unbegrenzter Ausdehnung entspricht. Mit diesem Ansatz

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}[(\vec{p} \cdot \vec{r}) - E t]\right) = \Psi_k\left(\vec{r} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right)\right) \quad (7.1)$$

erhält man eine zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\left[\nabla^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) + k^2\right] \Psi_k(\vec{r}) = 0 \quad (7.2)$$

mit  $k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} E}$ . Diese Gleichung ist der Ausgangspunkt der sogenannten stationären Streutheorie. Zu großen Entfernungen hin muss sich aus der Lösung der Schrödingergleichung eine Überlagerung der einfallenden Welle und einer gestreuten Welle mit winkelabhängiger Amplitude ergeben:

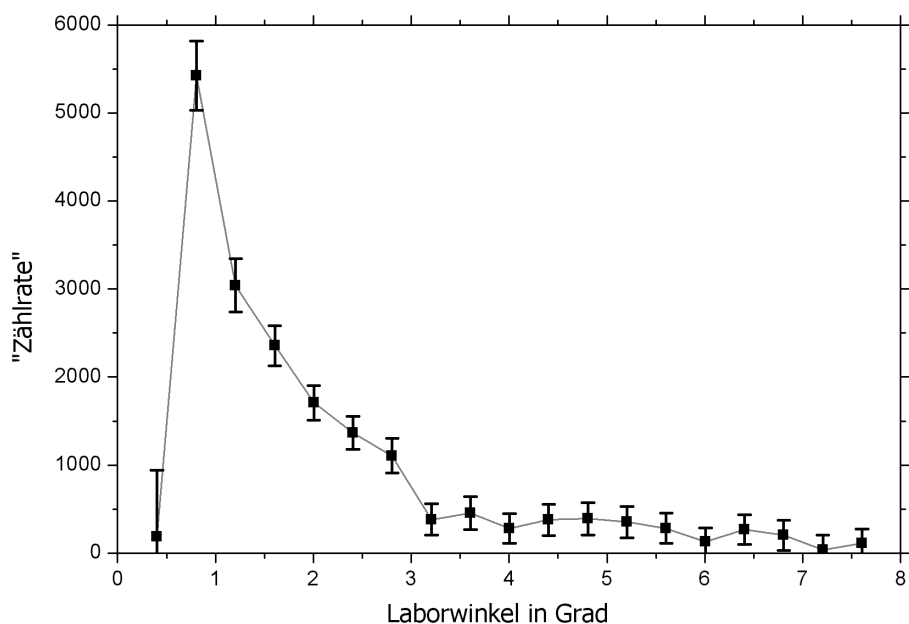
$$\Psi_k(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta, \phi) = \Psi_0 + \Psi_s \quad (7.3)$$

Für sphärisch symmetrische Potentiale entfällt die  $\phi$ -Abhängigkeit und  $\Psi_k(r)$  lässt sich nach Legendrepolynomen und damit nach Drehimpulskomponenten entwickeln:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \left(\frac{\alpha_l}{kr}\right) \chi_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (7.4)$$

Die Radialteile  $\chi_l(r)$  der Wellenfunktion kann man mit Differentialgleichungen bestimmen, die sich mit diesem Ansatz aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ergeben:

$$\frac{d^2 \chi_l}{dx^2} + \left[A^2 - BU(x) - \frac{l(l+1)}{x^2}\right] \chi_l = 0 \quad (7.5)$$



**Abbildung 7.6:** (gemittelte) Winkelverteilung der Differenzzählrate (siehe Text) bei 25 K Düsentemperatur

mit reduzierten Größen  $A = kr_m$  und  $B = \frac{2\mu\epsilon r_m^2}{\hbar^2}$  sowie  $r_m$ : Minimumsabstand und  $\epsilon$  Tiefe des Potentials.  $\chi_l$  nähert sich für große  $r$  einer Sinusfunktion  $\sin(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l)$  an. Dabei repräsentiert  $\delta_l$  den Einfluss des Streupotentials und ermöglicht die Berechnung der Streuamplitude

$$f(\theta) = -\frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)[S_l(k) - 1]P_l(\cos\theta) \quad \text{mit} \quad S_l(k) = e^{i\delta_l(k)} \quad (7.6)$$

und damit die Bestimmung des differentiellen Streuquerschnittes  $\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$ .  $S_l(k)$  nennt man die Streumatrix.

### 7.3 Messungen und Streurechnungen

Mit Hilfe der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Differenz-Zählmethode wurden zum einen Winkelverteilungen der Streuintensität und zum anderen Spinrotationskurven ( $B_0 = 0$ ) aufgenommen. Dabei war allerdings nur bei ausgesprochen kleinen Streuwinkeln (im Laborsystem) eine nennenswerte Differenz-Zählrate zu verzeichnen (vgl. Abb. 7.6). Aufgrund der Ausläufer des sehr viel intensiveren Primärstrahls waren die Einzel-Zählraten mit beziehungsweise ohne Tröpfchenstrahl hier um ein Vielfaches höher als die Differenz. Dieses schlechte Signal-Rausch-Verhältnis schlägt sich auch in den Fehlerbalken nieder, die in Abbildung 7.6 mit aufgetragen sind. Die schlechte Statistik beeinflusste ebenfalls die Datenaufnahme für die Spinrotationskurven. Reguläre



Spinecho-Messungen kamen gar nicht zustande, da schon bei sehr geringen  $B_0 \neq 0$  der Polarisations-Kontrast also die Amplitude in den Oszillationen beim Durchfahren von  $\Delta B$  zusammenbrach. Dieses Verhalten war jedoch nicht auf die Probleme mit der Zählrate zurückzuführen, sondern auf den Verlust der Kohärenz zwischen den beiden Teil-Wellenpaketen eines Teilchens. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Helium-Nanotröpfchen wurde bereits bei geringem zeitlichen Versatz die zweite Teilwelle nicht mehr am selben Potential gestreut wie die erste. Als Ergebnisse aus dem Streuexperiment blieben also die Streuverteilungen, anhand derer man Rückschlüsse auf den Streupartner ziehen kann, sowie die Spinrotationskurven, mit denen man die Geschwindigkeit der gestreuten Teilchen ermitteln kann. Die Auswertung der Spinrotation wurde von M. Reetz-Lamour im Rahmen seiner Diplomarbeit [RL01] durchgeführt. Aufgrund der erheblichen Unsicherheitsfaktoren waren die Ergebnisse sowohl mit elastischen wie mit inelastischen Streuprozessen verträglich.

Zur Auswertung der Streuverteilungen wurden im Rahmen dieser Arbeit Simulationen auf Basis der quantenmechanischen Streutheorie durchgeführt. Ein früherer Ansatz, die Rechnung mit einem semiklassisch nach JWKB-Näherung arbeitenden Programm auszuführen, erwies sich als unzureichend. Die Näherung setzt nämlich voraus, dass die Änderung des Potentials im Maßstab der lokalen Wellenlänge klein sein muss im Vergleich zur kinetischen Energie:  $\frac{1}{k(E-V)} \left| \frac{dV}{dr} \right| \ll 1$  [Pau79]. Im hier betrachteten Streuexperiment liegt jedoch  $k^{-1}$  in der Größenordnung der Breite der Potentialmulde und die Stoßenergie in der der Mulden-Tiefe. Zur Berechnung theoretischer Streuverteilungen war also eine voll quantenmechanische Behandlung unabdingbar.

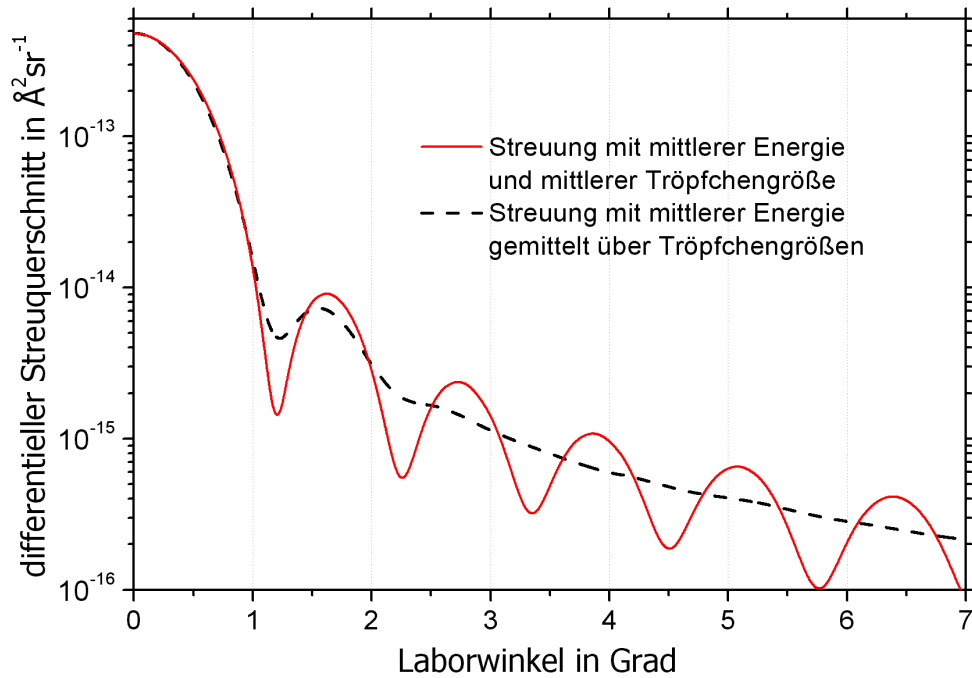
Dazu wurden zunächst die Streumatrizen  $S_l(k)$  mit Hilfe des Programms MOLSCAT [HG94, GIS] von Jeremy M. Hutson und Sheldon Green ermittelt. Das Programm ist vornehmlich dazu geschrieben, um integrale Streuquerschnitte für die möglichen Endzustände bei rotations- und vibrations-inelastischer Molekülstreuung zu errechnen. Die Streumatrizen, die in einem Zwischenschritt berechnet werden, können jedoch gesondert ausgegeben werden. Diese Streumatrizen wurden für weitere eigene Berechnungen benutzt, um zu den differentiellen Streuverteilungen zu gelangen. Bei den Berechnungen mittels MOLSCAT wurde der einfachste Kollisionstyp: 'atom - linear rigid rotor scattering' gewählt und durch Angabe eines sphärisch symmetrischen Potentials und die Einschränkung  $J_{\max} = 0$  des 'rotors' für die Atom-Atom Streuung beziehungsweise die Atom-Nanotröpfchen Streuung angepasst. Als Streupotentiale für die Berechnungen mit MOLSCAT können im Prinzip beliebige Potentialfunktionen in den Quellcode des Programms eingefügt werden, solange diese bestimmte Randbedingungen erfüllen. Für die Rechnungen zur Streuung des  $^3\text{He}$ -Primärstrahles an  $^4\text{He}$ -Atomen aus dem Tröpfchenstrahl oder dem Hintergrundgas wurde das He-He-Paarpotential von Aziz et al. [AJM95] benutzt. Auf Basis dieses HeHe-Potentials wurden zunächst auch eigene  $^4\text{He}_N$ - $^3\text{He}$ -Potentiale durch Integration über Helium-Dichteverteilungen erstellt. Es erwies sich allerdings, dass die Form des Potentials im Gegensatz zum effektiven Tropfenradius keinen wesentlichen Einfluss auf die quantenmechanisch errechnete Streuverteilung hat. Aus diesem Grund sowie zwecks besserer Vergleichbarkeit und Parame-

trisierung wurden alle weiteren Rechnungen zur Streuung an Nanotröpfchen auf Basis eines Potentialmodells von Gspann [GV79] durchgeführt, wie es in [BK96] für Argon-Cluster beschrieben ist. Das Gspann-Modell beruht auf einem klassischen Lennard-Jones-Potential, das über eine homogene Clusterdichte gemittelt (integriert) wurde:

$$V_N(r) = N \frac{4\varepsilon r_0^6}{(r^2 - R_G^2)^3} \left[ \frac{r_0^6 (r^6 + \frac{21}{5}r^4 R_G^2 + 3r^2 R_G^4 + \frac{1}{3}R_G^6)}{(r^2 - R_G^2)^6} - 1 \right] \quad (7.7)$$

Dabei ist  $R_N = \left(\frac{3N}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$  der Clusterradius,  $R_G = R_N - R_1$ ,  $m$  die Masse eines Atoms,  $\rho$  die Teilchendichte sowie  $r_0$  und  $\varepsilon$  der Nulldurchgang und die Tiefe des Atom-Atom-Paarpotentials. Für  $\varepsilon$  und  $r_0$  wurde die Werte aus dem Aziz-Potential übernommen. Um eine bessere Anpassung an die Eigenschaften eines (supraflüssigen und nicht festen)  ${}^4\text{He}$ -Tröpfchens zu erreichen und Probleme bei der Berechnung durch MOLSCAT zu vermeiden, wurde für die Streurechnungen das Gspann-Modell leicht modifiziert. Das Gspann-Potential divergiert bei  $r = R_G$  und ist für  $r < R_G$  nicht definiert. Stattdessen wurde hier für alle  $r < 1.01R_G$  ein konstantes Potential  $V_N(r) = V_N(1.01R_G)$  angenommen.

Aus den mit MOLSCAT errechneten Streumatrizen wurden mit Hilfe eines Scriptes in Mathematica<sup>®</sup> [WRI] Rohversionen der Streuwinkel-Verteilungen gewonnen. Die Verteilungen, die sich für die Streuung an Atomen ergaben, waren im Rahmen des hier betrachteten Winkelbereichs relativ breit und strukturlos. Daher wurden hier keine Verbreiterungseffekte berücksichtigt sondern nur für die im Zusammenhang mit der Auswertung wichtigen Stoßenergien jeweils eine Winkelverteilung ausgerechnet und in das Laborsystem transformiert. Im Gegensatz dazu weist jede der Streuwinkel-Verteilungen, die für die Streuung an Nanotröpfchen mit einem Radius bei einer Energie gewonnen wurden, ausgeprägte Detailstrukturen auf (Abbildung 7.7). Weiterhin tritt bei dieser Streuung neben den üblichen kinetischen Einflüssen, wie zum Beispiel der Geschwindigkeitsverteilung in Primärstrahl, zusätzlich die Größenverteilung der Heliumtröpfchen als Verbreiterungseffekt auf. Daher wurden hier alle wesentlichen Mechanismen, die die Strukturen „verschmieren“ können, bei der Berechnung der endgültigen Streuwinkel-Verteilungen berücksichtigt. Beispielsweise wurden für eine Simulation der Streuung an Nanotröpfchen, die bei 25K Düsentemperatur entstanden sind, S-Matrizen und Winkelverteilungen zu 14 Radien  $R_G$  von 43 Å bis 82 Å bei 9 Energien von 29.6 bis 45.6  $\text{cm}^{-1}$  erstellt. Als bestimmender Verbreiterungseffekt stellte sich die große Breite der Heliumtröpfchen-Größenverteilung heraus. Ausgehend von der Näherung, dass der Schwerpunkt des Streusystem aus  ${}^3\text{He}$  und  ${}^4\text{He}_N$  mit dem Tropfen-Schwerpunkt zusammenfällt, kann die Größenverbreiterung unabhängig von den kinetischen Effekten berechnet werden. Dementsprechend wurden als erster Schritt die (CMS-)Winkelverteilungen, die zu verschiedenen Tropfenradien aber jeweils gleichen Energien gehören, zusammengefasst. Dazu wurde eine Log-Normalverteilung (Gleichung 1.4) aus 100 Punkten mit passendem  $\bar{N}$  und entsprechender Breite erstellt. Dann wurde zu jeder Größe aus der Größenverteilung anhand des zugehörigen Radius zwischen



**Abbildung 7.7:** Effekt der Nanotröpfchen-Größenverteilung.

den Verteilungen, die ja nur für gewisse Radien gerechnet worden waren, interpoliert. Die Mittelung über die Tröpfchengrößenverteilung verwischt bereits einen Großteil der Strukturen in den Streuwinkel-Verteilungen. Die Schwankungen in kleinem Winkelmaßstab, wie sie nur in der ungemittelten Kurve von Abbildung 7.7 noch zu sehen sind, sind sogenannte Diffraktionsoszillationen. Diese Strukturen mit  $\Delta\theta \approx \frac{\lambda}{2r_0}$  sind ein Analogon zur Beugung an einer Kreisblende.

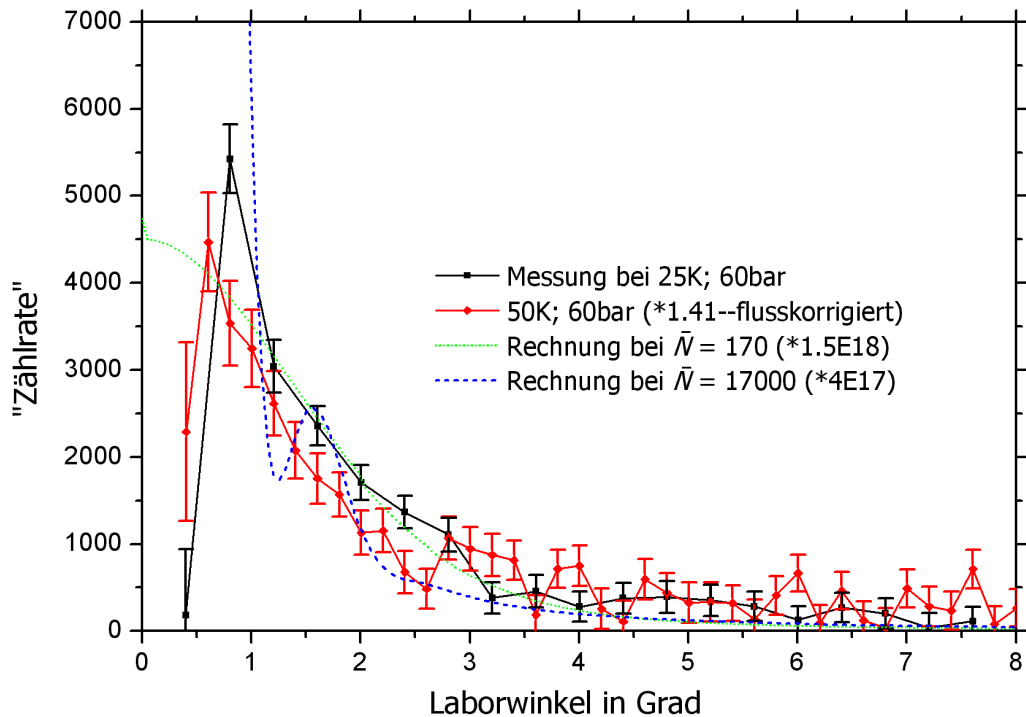
Während der Einfluss der Nanotröpfchen-Größenverteilung näherungsweise einzeln berücksichtigt werden kann, verschmieren die Geschwindigkeits- und Winkelbreiten der Strahlen nicht nur die Winkelverteilungen im Center of Mass System, sondern beeinflussen auch die Transformation ins Laborsystem. Die Winkelbreite des (im Polarisator fokussierten) Primärstrahls ist kleiner als die Auflösung des Detektors von circa  $0.15^\circ$ . Sie fällt somit bei einer Auflösung der Rechnungen von  $0.05^\circ$  und einer Breite des Sekundärstrahls von etwa  $1.5^\circ$  kaum ins Gewicht und wurde in diesen Rechnungen nicht berücksichtigt. Für die Geschwindigkeitsbreiten von Primär- und Sekundärstrahl sowie die Winkelbreite des Sekundärstrahls wurden hingegen Gaußverteilungen angenommen mit Halbwertsbreiten von 20% und 10% der mittleren Geschwindigkeiten sowie 0.02 rad. Die Geschwindigkeitsbreiten sind übliche Werte aus Charakterisierungen der jeweiligen Strahlen und die Winkelbreite entspricht der Strahlgeometrie bei einer 0.4 mm Skimmeröffnung in 15 mm Abstand von der nahezu punktförmigen Düse. Für jede Kombination aus 55 Primärstrahl-Geschwindigkeiten, 53 Sekundärstrahl-Geschwindigkeiten und 21 Sekundärstrahlwinkeln wurde schließlich die Kollisionsenergie errechnet. Dann

wurde zu dieser Energie für alle CMS-Winkel (0 bis  $7^\circ$  in Schritten von 0.05) aus den oben beschriebenen Rechnungen durch Interpolation zwischen den gerechneten Energien ein differentieller Streuquerschnitt ermittelt. Aus dem CMS-Winkel ergab sich mit den Geschwindigkeiten und dem Sekundärstrahlwinkel durch die Transformation der entsprechende Laborwinkel. Anhand dieses Laborwinkels wurde der Wert in eine Klasseinteilung aus Laborwinkeln (0 bis  $7.5^\circ$  in Schritten von 0.05) einsortiert und mit einem Gewichtungsfaktor der Summe für diesen Laborwinkel hinzugefügt. Die Gewichtung ergibt sich dabei aus den Gauß-Gewichten der einzelnen Parameter (Winkel und Geschwindigkeit).

Ausgehend von den schon recht strukturlos gewordenen größengemittelten Streuwinkelverteilungen bewirkte die Berücksichtigung der Geschwindigkeits- und Winkelbreiten keine ausgeprägte zusätzliche Verflachung. Auch der Effekt der Transformation ins Laborsystem ist nur eine geringfügige Verzerrung. Dies liegt zum einen an den kleinen Ablenkwinkeln um die es hier geht, zum andern aber daran, dass der Schwerpunkt des Gesamtsystems (annähernd) auf dem Nanotröpfchen liegt. Bei den Rechnungen zur Atomstreuung liefert die Labortransformation hingegen eine deutliche Stauchung der Verteilungen. Die (später ergänzten) Streurechnungen zur Streuung an kleinen Heliumtröpfchen ( $\bar{N} \approx 100$  s.u.) wurden ebenso wie die zur Atomstreuung ohne Berücksichtigung von Geschwindigkeits- und Winkelbreiten transformiert. Die Gründe dafür sind sowohl das Fehlen feiner Winkelstrukturen bei geringen Tropfenradien als auch vor allem die oben dargelegte Erkenntnis, dass die massenbedingte Verbreiterung überwiegt.

Im Experiment wurden die Winkelverteilungen immer bei  $B_0 = 0$  gemessen. Dabei wurden für jeden berücksichtigten Winkel eine Einzel- und die Differenzzählrate sowohl mit  $\Delta B = 0$  als auch mit einem relativ hohen  $\Delta B$  aufgenommen. Der Unterschied zwischen den beiden  $\Delta B$ -Werten liefert eine Information über die Polarisation. Zum Vergleich mit den Streurechnungen sind allerdings nur die Differenzzählraten für  $\Delta B = 0$  herangezogen worden. Abbildung 7.8 zeigt den Vergleich zweier Messkurven inklusive Fehlerbalken mit zwei (passend hochskalierten) rechnerischen Winkelverteilungen. Aufgrund der schlechten Statistik sind keine Aussagen über Detailstrukturen möglich. Manche der ursprünglichen Messkurven schienen lokale Minima zu belegen. Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken und vor allem durch Vergleich mit Winkelverteilungen, die zu anderer Zeit mit vergleichbaren Bedingungen gemessen wurden erwies sich dies jedoch nicht als stichhaltig. Ein erstaunliches Ergebnis der Messungen war, dass die Winkelverteilungen mit 25 K Düsentemperatur sich nicht eindeutig von denen mit 50 K unterscheiden. Dabei wurden die 50 K-Messungen als Vergleich mit reiner Streuung am Gasstrahl durchgeführt, da man bei diesen Bedingungen keine Nanotröpfchen erwartet hatte. Neuere Erkenntnisse [Toe01] weisen jedoch darauf hin, dass auch bei relativ hohen Düsentemperaturen Heliumtröpfchen gebildet werden, die jedoch aufgrund ihrer geringen Größe (z. B.  $N \approx 100$ ) mit den meisten üblichen Methoden – insbesondere per Dotierung – nicht nachweisbar sind.

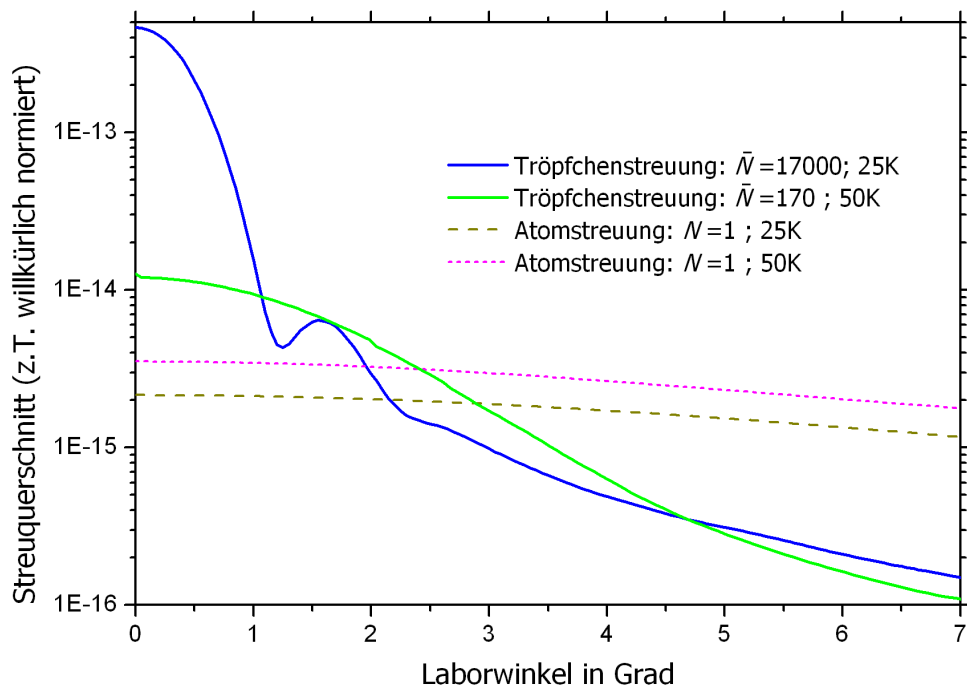
Der Vergleich zwischen den gerechneten Kurven mit  $\bar{N} = 170$  und mit  $\bar{N} = 17000$  zeigt,



**Abbildung 7.8:** Vergleich zwischen Messungen und Streurechnungen für Nanotröpfchen

dass im Rahmen der erheblichen Fehlerbalken beide ab etwa  $1^\circ$  mit den Messergebnissen verträglich sind. Bei kleinen Winkeln, wo sich die gerechneten Kurven stark voneinander und den Messungen unterscheiden, liefert allerdings die Messmethode irreführende Ergebnisse. Der Abfall des Messsignals hin zu kleinen Ablenkwinkeln setzt sich in der Tat sogar zu negativen Ergebnissen fort. Bei  $0^\circ$  – also im Primärstrahl – ergibt die im Experiment angewandte Methode der Differenzzählung eine circa dreiprozentige Verringerung der Gesamtzählrate durch den Tröpfchenstrahl und somit ein stark negatives Differenzsignal. Diese Differenz ist die Intensität, die insgesamt aus den Primärstrahl herausgestreut wird. Aufgrund des extremen Intensitätsunterschiedes zwischen den ungestreuten Atomen und dem Streusignal wirkt sich das Abschwächungssignal noch bis weit in die Flanken aus. Der Nulldurchgang hin zu positiven Differenzsignalen liegt (mit Unterschieden zwischen den Messungen) bei einem Mehrfachen der Halbwertsbreite des Primärstrahls (bzw. der Detektorakzeptanz) und auch bei höheren Winkeln ist das Streusignal noch mit einer zusätzlichen Unsicherheit behaftet.

Somit lassen sich aus dem Vergleich der Rechnungen mit den gemessenen Winkelverteilungen keine Aussagen über Tröpfchengrößen ableiten. Hingegen zeigt sich eindeutig, dass eine Streuung an Nanotröpfchen vorliegen muss. Im Vergleich zu den Winkelverteilungen, die für die Streuung an Heliumtröpfchen errechnet wurden, verlaufen die Kurven bei der Streuung an Atomen aus dem Sekundärstrahl erheblich flacher. Im hier betrachteten Winkelbereich ist zum Beispiel die Streuintensität für 25 K Düsentemperatur fast



**Abbildung 7.9:** Vergleich der Streuung an Nanotröpfchen beziehungsweise an Atomen

konstant. Auch die höhere Stoßenergie von  $39\text{ cm}^{-1}$  statt  $21\text{ cm}^{-1}$  bei 50 K macht da keinen wesentlichen Unterschied. Um bei der Atomstreuung (Potentialminimum bei  $2.97\text{ \AA}$ ) auf ähnliche Verhältnisse zu kommen wie bei der Streuung an kleinen Heliumtröpfchen ( $N \approx 170 \Rightarrow R_N \approx 13\text{ \AA}$ ), müsste  $k$  um einen Faktor 4.4 größer sein. Das wiederum würde aufgrund der geringeren reduzierten Masse eine um den Faktor 7.7 höhere Kollisionsgeschwindigkeit erfordern. Auch eine Streuung am Hintergrundgas, dessen Druck ja zum Teil mit dem Tröpfchenstrahl korreliert ist, kommt aus diesem Grunde nicht in Betracht. Die mittlere quadratische Geschwindigkeit von  ${}^4\text{He}$  bei 300 K liegt mit  $1368\frac{\text{m}}{\text{s}}$  nicht einmal doppelt so hoch wie die Düsenstrahlgeschwindigkeit bei 50 K. Außerdem gibt es bei der Streuung an Hintergrundgas kein definiertes Streuzentrum wie bei einer Kreuzstrahlanordnung. Die Stöße finden stattdessen zumindest auf der ganzen Länge der Streukammer und vielleicht auch bis in die Flugrohre hinein statt. Auch wenn die Akzeptanzfunktion des Detektors für Ereignisse außerhalb der Achse nicht bekannt ist, kann man davon ausgehen, dass keine auflösbaren Winkelverteilungen zustande kämen.

## 7.4 Fazit

Mit dem in diesem Kapitel dargestellten Spinecho-Streuexperiment konnten zwar die Oberflächenanregungen von Helium-Nanotröpfchen nicht nachgewiesen werden. Den-

noch erbrachte es auswertbare Ergebnisse in Form von Spinrotationskurven, aus denen M. Reetz-Lamour die de Broglie-Wellenlängen der gestreuten Atome ermittelte [RL01], sowie Winkelverteilungen der gestreuten Intensität. Als Vergleich zu diesen experimentellen Streuwinkel-Verteilungen wurden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit die theoretisch zu erwartenden differentiellen Streuquerschnitte für die  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}_N$ -Streuung ermittelt. Zu diesem Zweck sind detaillierte Streurechnungen auf Basis der quantenmechanischen Streutheorie durchgeführt worden, wobei mehrere verschiedene Verbreiterungsmechanismen zu berücksichtigen waren. Als dominanter unter diesen Effekten stellte sich die Größenverteilung der Helium-Nanotröpfchen heraus, durch die die Diffraktions-Oszillationen fast völlig aus den errechneten Kurven herausgemittelt werden. Daher – und bedingt durch die erheblichen Fehlerbalken bei den Messergebnissen – konnte aus dem Vergleich zwischen Theorie und Experiment keine mittlere Tröpfchengröße bestimmt werden. Jedoch belegt dieser Vergleich, dass tatsächlich eine Streuung an Nanotröpfchen und nicht nur an Gasatomen stattfand. Damit wurde die prinzipielle Durchführbarkeit einer solchen Studie bewiesen, auch wenn man zur praktischen Realisierung noch eine Methode benötigt, um die kurze Aufenthaltsdauer der Heliumtröpfchen in der Wechselwirkungszone zu kompensieren. Hierfür wurden bisher zwei mögliche Lösungen vorgeschlagen: Zum einen könnte man die Wellenpakete der beiden Spinkomponenten nicht nur longitudinal sondern auch transversal separieren. Zum anderen existieren verschiedene Ansätze, die Helium-Nanotröpfchen abzubremsen und so die Verweildauer zu erhöhen.

# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Aspekte der Eigenschaften von Helium-Nanotröpfchen und ihrer Dotierungen untersucht. Die Bildung der Exziplexe RbHe und KHe auf Heliumtröpfchen wurde mittels Pump-Probe-Ionisation in Echtzeit studiert, wobei der Hauptaugenmerk auf dem Einfluss des verwendeten Heliumisotops lag. Die Experimente mit Cäsiumatomen auf der Tröpfchenoberfläche zielten auf die Aufklärung der Relaxationsdynamik der Oberfläche unter Beachtung sowohl von Isotopen als auch von Größeneffekten. Anhand der Massenspektren von Alkali-Mischclustern, die auf den Nanotropfen gebildet wurden, ist der Einfluss von Alkaliatomen mit höherer Kernladungszahl auf die Stabilität der Cluster untersucht worden. Weitere Massenspektren, die bei Mischdotierung mit Alkaliatomen und entweder Krypton, Sauerstoff oder Wasser aufgenommen wurden, sollten den Einfluss der tiefkalten Heliumumgebung auf die Reaktivität der Alkalicluster klären. Das letzte der in dieser Arbeit wiedergegebenen Experimente schließlich war auf den Nachweis der Oberflächenanregungen der Heliumtröpfchen mittels Spinechostreuung gerichtet.

Aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Pump-Probe-Messungen zur Entstehung des Exziplexes RbHe auf Helium-Nanotröpfchen, die bereits in [DBSS04] veröffentlicht worden sind, ergaben sich Bildungsauern von 8,5 ps für Rb<sup>4</sup>He und 11,6 ps für Rb<sup>3</sup>He. Auch die Anwendung eines aus der Literatur [RHLS00b] entnommenen Tunnelmodells konnte die unerwartete Zeitreihenfolge nicht erklären. Diese Diskrepanz führte zu der Erkenntnis, dass der zeitliche Ablauf der Exziplexbildung sehr wesentlich von der bisher noch nicht verstandenen Vibrationsrelaxation bestimmt wird. Eine direkte Fourieranalyse der ebenfalls untersuchten Quanteninterferenzen von RbHe stellte sich als wenig aussagekräftig heraus. Stattdessen wurde mit der Analyse der Amplitudenfunktion ein brauchbarer Ersatz geschaffen und so eine zumindest qualitative Übereinstimmung zwischen den beobachteten Differenzfrequenzen und den errechneten Vibrationsleveln festgestellt. Im Fall des Exziplexes KHe ergab der Vergleich <sup>3</sup>He–<sup>4</sup>He keinen signifikanten Isotopeneffekt. Die charakteristischen Zeiten für den Anstieg und das Absinken des Signals liegen allerdings hier so nahe beieinander (nahe 150 fs), dass die Fehlermargen einen möglichen geringen Isotopeneffekt überdecken würden. Bei der Pump-Probe-Ionisation von Cäsiumatomen auf <sup>4</sup>He-Nanotröpfchen zeigte sowohl die gesamte Ionisationsrate als auch die Kurzzeit-Dynamik eine erhebliche Abhängigkeit von der (mittleren) Tröpfchengröße. Das beobachtete Verhalten ließ sich zumindest qualitativ durch eine Modellvorstellung erklären, die eine Relaxation der Heliumoberfläche mit der Verschiebung der Energieniveaus des Cäsium durch den He-



liumtropfen verbindet. Rechnungen mit einem Potentialmodell auf Basis linearer Superposition von Paarpotentialen ergaben ein Resonanzverhalten, das ansatzweise der gemessenen Dynamik entspricht. Das Modell erwies sich jedoch als zu grob, um die Abhängigkeit von der Tröpfchengröße zu reproduzieren. Ebenfalls nicht nachvollziehen konnte das Modell den auch bei diesem System angestellten Vergleich der Isotope. Während im Experiment eine fast völlige Übereinstimmung zwischen der Dynamik mit  $^3\text{He}$  und der mit  $^4\text{He}$  festgestellt wurde, betont das Modell eher die Unterschiede. Insgesamt ergaben diejenigen Pump-Probe-Messungen, die sich mit dem Vergleich von  $^3\text{He}$  zu  $^4\text{He}$  beschäftigten, ein erstaunlich gleiches Verhalten der Systeme mit Helium-3 gegenüber den entsprechenden mit Helium-4.

Eine wesentliche Erkenntnis aus den Experimenten bezüglich (Hochspin-)Clustern aus zwei Alkalimetallen ist der erhebliche Einfluss, den die Größe der Heliumtröpfchen auf die Stabilität der Cluster hat. Obwohl dieser Einfluss die Vergleichbarkeit der Messungen einschränkt, konnten eine Reihe von Gemeinsamkeiten im Stabilitätsverhalten der Mischcluster festgestellt werden: Alkalicluster, die sowohl aus einem der leichten Alkaliatome Na oder K als auch aus einem der schweren Rb oder Cs bestehen, zeigen in den Massenspektren ähnliche Fragmentationsmuster wie die reinen  $\text{Na}_N$ - beziehungsweise  $\text{K}_N$ -Cluster. Je höher die Anzahl der schweren Alkaliatome im Cluster ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sie bis zum Nachweis „überleben“ und umso geringer auch die Wahrscheinlichkeit große Cluster anzutreffen. Obwohl es keine scharfe Grenze gibt, ist die Menge an schweren Alkaliatomen in den Mischclustern in etwa auf die gleiche Anzahl beschränkt wie in Clustern, die ausschließlich aus Rubidium beziehungsweise Cäsium bestehen.

Im Zuge der Experimente mit Alkaliclustern und Fremddotierungen auf Helium-Nanotröpfchen konnten bei gemischter Dotierung mit Natrium und Krypton keine kryptonhaltigen Komplexe nachgewiesen werden. In der Kombination mit Wassermolekülen zeigten hingegen alle untersuchten Alkalien eine große Vielfalt an Reaktionsprodukten. Dass dabei nur Komplexe mit mehr Alkaliatomen als  $\text{H}_2\text{O}$ -Anlagerungen oder OH-Gruppen auftraten, konnte lediglich für die Hydroxyl-Komplexe eindeutig auf Basis der Ionisierungsenergie erklärt werden. Die bei den Alkali-Wasser- und Alkali-Alkalihydroxid-Clustern beobachteten Fragmentationsmuster lassen zusammen mit einer hohen Aktivierungsenergie darauf schließen, dass die Reaktionen erst nach dem Spinumklapp und nicht bereits im kalten Cluster ablaufen. Bei der Mischdotierung von Heliumtröpfchen mit Alkaliatomen und Sauerstoff wurden nur in geringem Maße Reaktionsprodukte beobachtet. Stattdessen senkten schon geringe  $\text{O}_2$ -Mengen die Anzahl der nachgewiesenen Cluster drastisch. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass die Wechselwirkung mit den paramagnetischen  $\text{O}_2$ -Molekülen die Spinpolarisation der Alkalicluster wirkungsvoll zerstört und so zu einer frühen Desorption und somit Strahlabschwächung führt.

In dem Spinecho-Streuexperiment verhinderte zwar die geringe Aufenthaltsdauer der Nanotröpfchen in der Streuzone den angestrebten experimentellen Nachweis der Rippionen. Durch einen Vergleich der Messdaten mit einer quantenmechanischen Streurech-

nung konnte jedoch belegt werden, dass das Streusignal eindeutig von einer Streuung am Tropfen stammt. Somit wurde der Nachweis geführt, dass diese Art Streumessungen an Helium-Nanotröpfchen prinzipiell durchführbar ist.

Trotz der Vielfalt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen stellen diese nur einen kleinen Teil der mit Helium-Nanotröpfchen möglichen Experimente dar. Auch was den Bereich der Alkalidotierungen angeht, der hier intensiv untersucht wurde, sind die Möglichkeiten weitere Erkenntnisse zu gewinnen bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Neue Messungen werden zum Beispiel das Phänomen der Quanteninterferenzen bei RbHe mit einer größeren Verlässlichkeit für die sub-femtosekunden Auflösung der Verzögerungszeit untersuchen. Auch die Experimente mit Cäsium, die auf die Tröpfchengrößen-Abhängigkeit der Oberflächendynamik gerichtet sind, sollen künftig zu höheren Delays hin erweitert werden. Im Zusammenhang mit den (Hochspin-)Alkali-Mischclustern steht zum Beispiel eine systematische Untersuchung zum Zusammenhang zwischen der Tröpfchengröße und den Stabilitätseigenschaften der Cluster noch aus. Das Thema der Reaktivität von Hochspin-Alkaliclustern bei tiefen Temperaturen wurden mit den hier wiedergegeben Experimenten lediglich angekratzt. Verschiedene für die Zukunft angedachte Möglichkeiten um Helium-Nanotröpfchen abzubremesen oder einzufangen lassen den Nachweis der Ripplonen mittels Spinecho-Streuung wieder möglich erscheinen.

# Anhang A

## Ergänzende Messergebnisse

In diesem Anhang werden zusätzliche Messergebnisse aus den in Kapitel 5 und Kapitel 6 diskutierten Experimenten präsentiert. Diese Ergebnisse haben in den entsprechenden Kapiteln aus Gründen der Übersichtlichkeit keinen Platz gefunden. Sie können jedoch das Verständnis der dort aufgezeigten Zusammenhänge unterstützen.

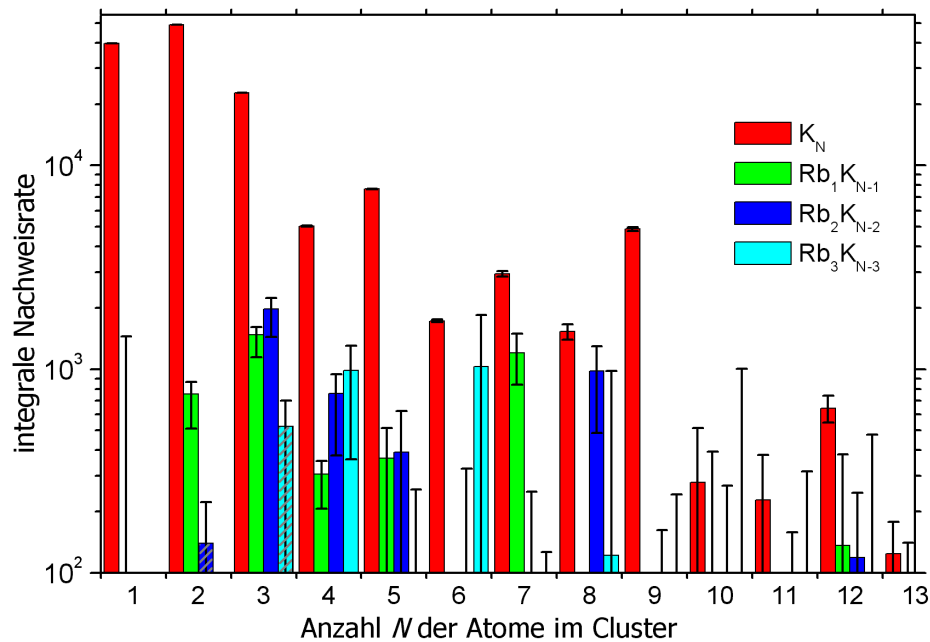
### A.1 Ergänzungen zu Kapitel 5

Speziell zum Kapitel „Bildung und Stabilität von Mischclustern aus zwei Alkalimetallen auf He-Nanotröpfchen“ existiert eine Fülle zusätzlicher Daten, die zwar zum Verständnis beitragen können, deren Darstellung jedoch den Rahmen des Kapitels sprengen würde. Die wichtigsten dieser Daten werden hier ergänzend aufgeführt. Dazu gehören neben Abhängigkeiten der Nachweisraten von den Dotierungskonzentrationen auch die weiteren Messreihen zur Mischdotierung mit Kalium und Rubidium, die im entsprechenden Abschnitt 5.2 erwähnt werden.

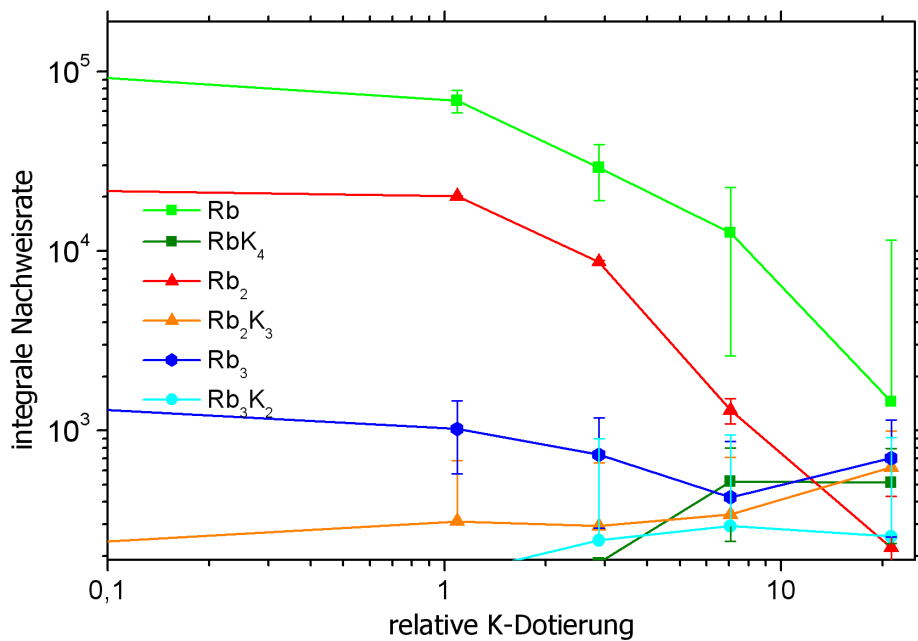
#### A.1.1 $K_{N-M}Rb_M$

Im Abschnitt „Kalium und Rubidium“ werden neben den dort ausführlich dargestellten Messergebnissen noch zwei vorangegangene Messreihen angesprochen, die zum Teil widersprüchliche Ergebnisse lieferten. Diese Messungen werden im Folgenden ausführlicher diskutiert.

Die erste dieser Messreihen ist im Rahmen der Messzeit 2002 aufgenommen worden. Dabei wurden zwar keine so systematischen Temperaturreihen durchgeführt wie in 2003, dennoch stehen für eine Auswertung genügend Daten aus Massenspektren bei verschiedenen Temperaturen der beiden Alkalien zur Verfügung. Die in Abbildung A.1 aufgetragenen Raten wurden – wie schon in Kapitel 5 mehrfach beschrieben – als gewichtete Differenzen aus einem Mischmassenspektrum und zwei Spektren mit reiner Dotierung ermittelt. Im Fall des einfachen Rb ( $N = M = 1$ ) war dabei die Differenz kleiner als Null. Im Vergleichs-Massenspektrum mit reiner Kaliumdotierung wurden auf dieser Masse erheblich mehr Ionen nachgewiesen als bei Mischdotierung. Auch die



**Abbildung A.1:** Nachweisraten (aus der Messkampagne '02) von  $K_{N-M}Rb_M$ -Clustern bei Dotierung mit zunächst Rubidium und dann Kalium.



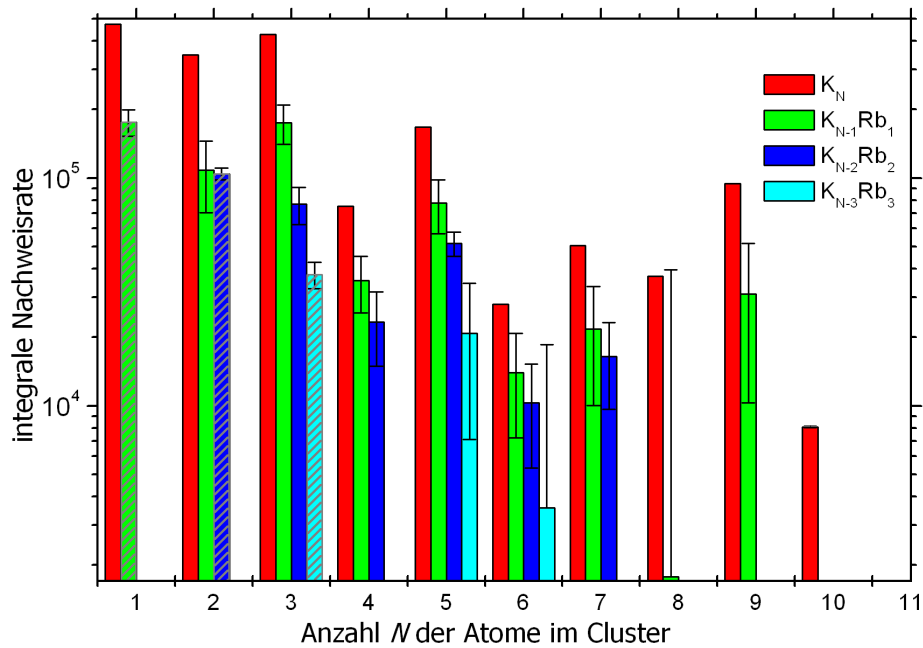
**Abbildung A.2:** Nachweisraten einiger  $K_{N-M}Rb_M$ -Cluster in Abhängigkeit von der Dotierungsmenge an Kalium. Die Ergebnisse aus Abbildung A.1 entsprechen der höchsten aufgeführten Dotierung.

Gewichtung der durch Kalium bedingten Untergrundrate mit einem Faktor 0,4, der der Abschwächung der Kaliumsignale von reiner- zu Mischdotierung entspricht, ändert daran nichts.

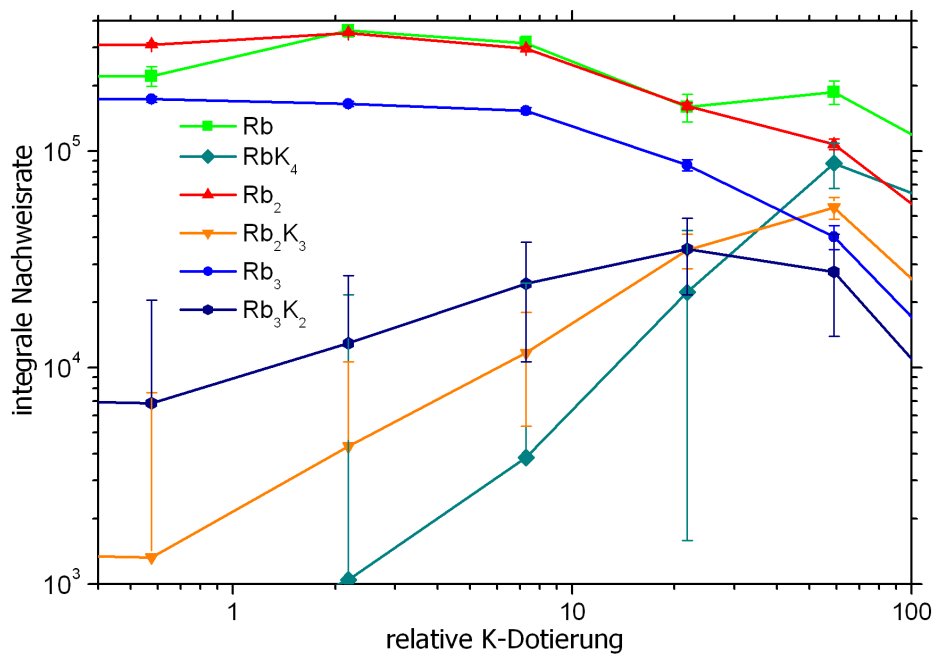
Anhand von Abbildung A.2 kann man ebenfalls erkennen, dass die Rubidium-Intensität sehr stark mit steigender Kaliumdotierung abnimmt. In diesem Graphen sind einige ausgewählte  $\text{Rb}_N$ - und  $\text{Rb}_M\text{K}_{N-M}$ -Signale gegenüber einer Skala aufgetragen, die die gemessenen Kalium-Ofentemperaturen in relative Dotierungsmengen umsetzt. Hierbei wurden (wie schon in Abbildung 5.3) die Untergrundraten nur als Fehlerbalken berücksichtigt und nicht abgezogen. Anhand der beiden Graphen wird deutlich, dass mit zunehmender Kaliumdotierung die reinen  $\text{Rb}_N$ -Massen praktisch verschwinden, ohne dass ein entsprechend starker Intensitätsanstieg der Mischcluster zu verzeichnen wäre. Einige Kombinationen wie zum Beispiel  $\text{RbK}_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{K}$  oder  $\text{RbK}_6$  sind dennoch in nennenswertem Maß vorhanden. Allerdings lassen sich diese in kein vergleichbares Stabilitäts-Schema einordnen wie bei den anderen Messungen aus diesem Abschnitt. Auch wenn die Untergrundeffekte sichtbar ausgeprägt sind, können diese nicht alle „fehlenden“ Kombinationen erklären. Ein Ergebnis, das man trotz aller Unsicherheiten festhalten kann, ist dass umso weniger Kombinationen  $\text{Rb}_M\text{K}_{N-M}$  nachgewiesen wurden, je höher die Anzahl  $M$  an Rubidiumatomen ist. Von den in Abbildung A.1 nicht aufgeführten Kombinationen mit  $M > 3$  ist lediglich  $\text{Rb}_5\text{K}_1$  eindeutig nachweisbar.

Im Rahmen der Messkampagne 2003 wurde zunächst untersucht, ob sich die Ergebnisse aus 2002 bei einer invertierten Reihenfolge der Dotierung – zuerst Kalium dann Rubidium – reproduzieren lassen. Diese Messreihe folgte der zu Beginn von Kapitel 5 dargelegten Systematik, bei der erst mit einem Material dotiert wird, dann der andere Ofen schrittweise aufgeheizt und schließlich der erste Ofen abgekühlt wird. Die Ergebnisse dieses Experimentes unterschieden sich, wie in Abbildung A.3 zu sehen, erheblich von den Messungen aus 2002: In allen Reihen  $\text{K}_{N-M}\text{Rb}_M$  ( $M = 1, 2, 3$ ) hat das reine Rubidium ( $N = M$ ) die höchste Nachweisrate, wenn auch zum Teil nur knapp. Insbesondere ist  $\text{Rb}_1$  im Gegensatz zu den Messungen aus 2002 auch bei Mischdotierung in erheblichem Maß vorhanden und nimmt auch viel weniger mit ansteigender Kaliumdotierung ab. Weiterhin sind wesentlich mehr  $\text{K}_{N-M}\text{Rb}_M$ -Kombinationen nachweisbar als in der ersten Messreihe.

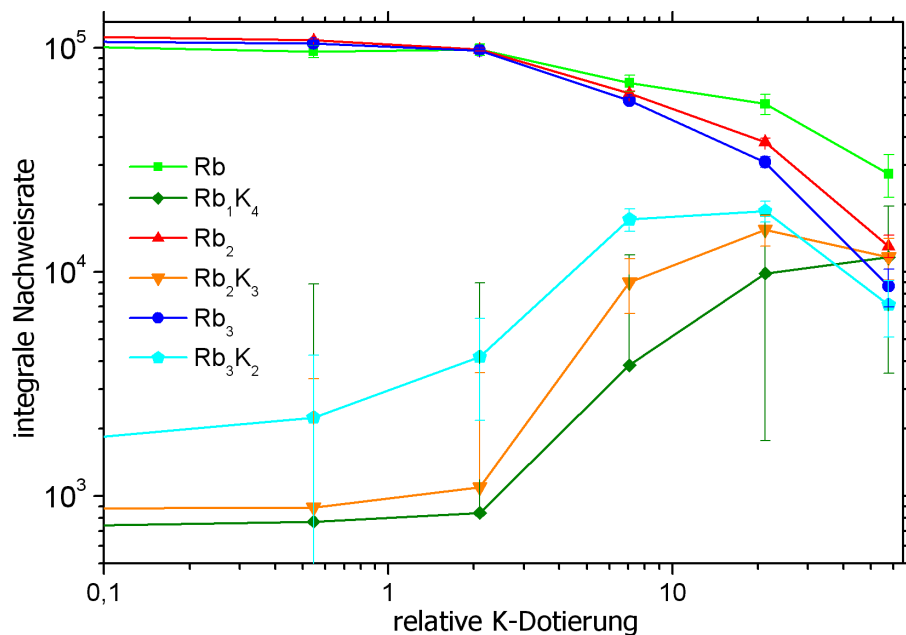
Das jeweilige Ende der Serien mit einem, zwei beziehungsweise drei Rubidiumatomen bei  $N = 9, 7, 6$  ist dabei nicht so zu verstehen, dass keine Cluster mit höherem  $N$  vorhanden waren. Vielmehr wurden die Massenspektren nur bis 400 amu aufgenommen, weil auf Basis der früheren Ergebnisse keine ausgeprägte Mischclusterbildung erwartet worden war. Die Massen von  $\text{Rb}_4$  und  $\text{K}_1\text{Rb}_4$ , die in Abbildung A.3 nicht berücksichtigt sind, liegen noch unterhalb dieser Grenze. Jedoch konnte nur für  $\text{Rb}_4$  eine Nachweisrate ermittelt werden, die über den Untergrund hinausgeht. Ein weiterer Unterschied zwischen den in Abbildung A.3 gezeigten Daten und den früheren Messergebnissen ist die Struktur in der Häufigkeitsverteilung: Ähnlich wie bei der Kombination Cs/K aus Abschnitt 5.1 zeigen sich hier Stabilitätsstrukturen. Insbesondere haben wiederum die meisten Cluster mit ungerader Atomzahl  $N$  höhere Nachweisraten als die benachbarten



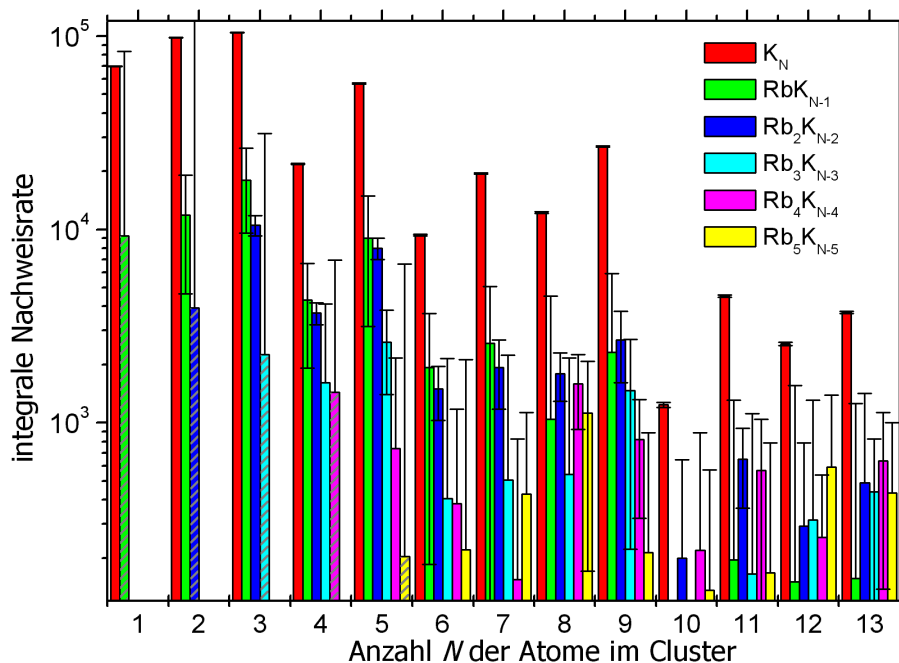
**Abbildung A.3:** Alkalicluster auf Helium-Nanotröpfchen bei Mischdotierung mit zunächst Kalium und dann Rubidium (Messzeit '03).



**Abbildung A.4:** Abhängigkeit von der Kaliumdotierung bei Mischdotierung mit zunächst Kalium und dann Rubidium. Abbildung A.3 entspricht hier der zweithöchsten Dotierung.



**Abbildung A.5:** Nachweisraten von Clustern, die bei Dotierung mit zunächst Rubidium und dann Kalium gebildet wurden (Messzeit '03), in Abhängigkeit vom Ausmaß der Dotierung mit Kalium.



**Abbildung A.6:** Ergebnisse einer ergänzenden Einzelmessung zur Dotierung mit Rubidium und Kalium

Kombinationen mit geradem  $N$  und der gleichen Anzahl Rubidiumatome. Dieser Effekt ist jedoch weniger ausgeprägt als bei den Mischclustern aus Cäsium und Kalium. Eine andere Tendenz der Messreihe aus 2002, nach der praktisch keine Mischcluster mit mehr als drei Rubidiumatomen nachgewiesen werden können, findet allerdings in der erneuten Messreihe keinen Widerspruch. Aufgrund des begrenzten Bereichs der Massenspektren kann jedoch nur die Tatsache zur Bestätigung herangezogen werden, dass  $K_1Rb_4$  trotz ungeradem  $N$  im Gegensatz zu  $Rb_4$  nicht nachgewiesen wurde.

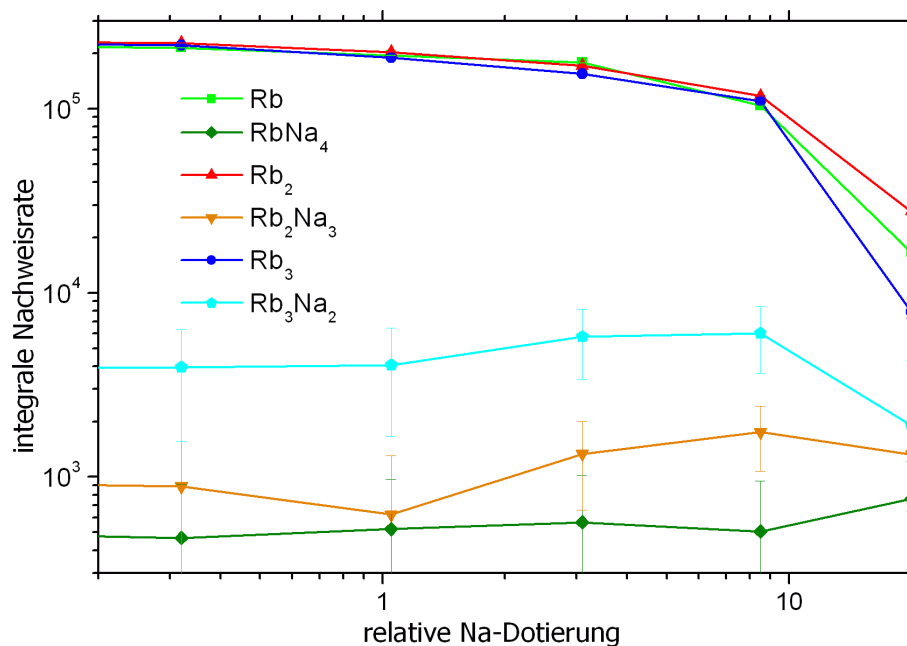
Aus der dritten bezüglich Kalium/Rubidium-Dotierung durchgeführten Messreihe, deren hauptsächliche Ergebnisse in Abschnitt 5.2 diskutiert werden, ergeben sich auch Abhängigkeiten der Nachweisraten vom Ausmaß der Dotierung. Die Entwicklung der Nachweisraten einiger Mischcluster in Abhängigkeit von der Dotierung mit Kalium kann man anhand von Abbildung A.5 mit den entsprechenden Ergebnissen der anderen beiden Messreihen vergleichen. Die Tatsache, dass hier der Anstieg der  $K_{5-M}Rb_M$  mit steigender K-Dotierung und auch die entsprechenden Maxima geringer ausfallen als in Abbildung A.4 lässt sich damit erklären, dass in der dritten Messreihe aufgrund größerer Tröpfchen mehr Mischcluster mit  $N > 5$  gebildet wurden. Die Gesamtmenge an Mischclustern verteilt sich also mehr Kombinationen.

Zum Ende von Abschnitt 5.2 wird noch eine ergänzende Einzelmessung erwähnt, deren Ergebnisse hier ebenfalls aufgeführt werden. Die Grundlage von Abbildung A.6 bilden genau genommen drei Messungen. Um die in Kapitel 5 erläuterten Untergrundraten quantifizieren zu können, wurden begleitend zu dem eigentlichen Massenspektrum mit Mischdotierung noch zwei Spektren mit jeweils reiner K- bzw. Rb-Dotierung aufgenommen. Wie auch bei den anderen Häufigkeitsverteilungen bezüglich der Mischcluster aus zwei Alkalien sind die aufgetragenen Nachweisraten als Differenzen aus Mischmassenspektrum und Untergrund zu verstehen und die Fehlerbalken als Untergrundraten aus den reinen Massenspektren.

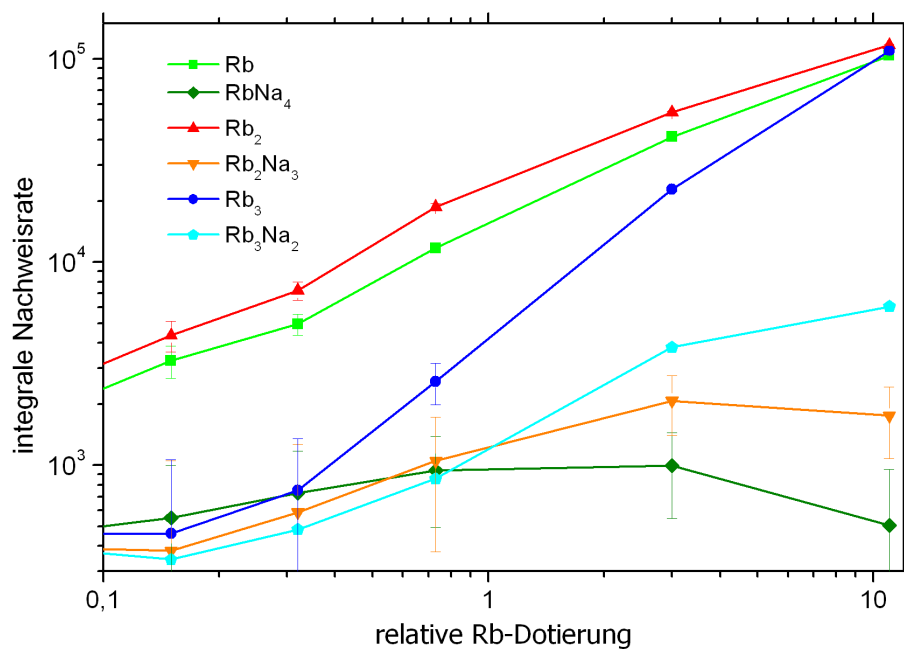
### A.1.2 $Na_{N-M}Rb_M$

In Abschnitt 5.3 werden aufgrund ihrer größeren Aussagekraft Ergebnisse aus einer Einzelmessung (aus drei Massenspektren s. o.) anstelle der Werte aus einer regulären Temperaturreihe präsentiert. Die dort nicht aufgeführten Resultate aus der Messreihe mit stückweise veränderter Temperatur werden hier nachgereicht. In Abbildung A.9 sind die Nachweisraten der einzelnen  $Na_{N-M}Rb_M$ -Cluster aufgetragen. Im Rahmen des geringeren Massenbereiches werden die Ergebnisse aus Abschnitt 5.3 im wesentlichen bestätigt. Die in den Abbildungen A.7 und A.8 dargestellten Dotierungsverläufe sind sehr stark von den unterschiedlichen Ionisationswahrscheinlichkeiten von Natriumclustern einerseits und Rubidiumclustern andererseits beeinflusst. Der stärkere Anstieg mit der Rb-Dotierung und das relativ hohe Anfangsniveau in der Na-Abhängigkeit sind ein Indiz für hohe Untergrundraten aus dem reinen  $Rb_N$ -Massenspektrum. Aufgrund ihrer höheren Ionisationswahrscheinlichkeit haben diese Ionen, die zufällig gleicher Masse aufweisen, zum Teil einen höheren Anteil am Signal als die echten Mischcluster Inse-

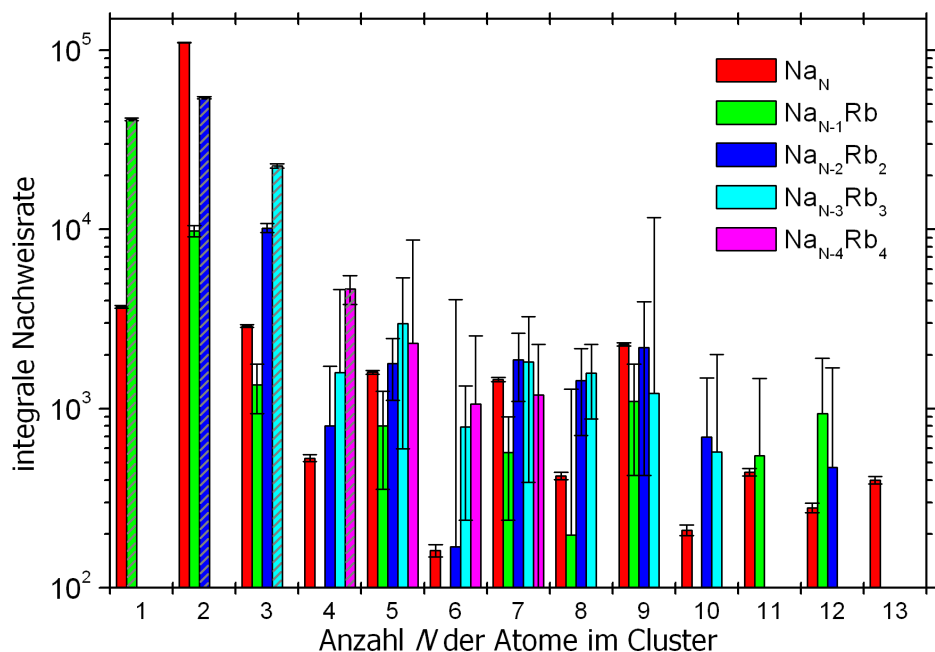




**Abbildung A.7:** Abhängigkeit der Nachweisraten von der Na-Dotierung für einige ausgewählte Rb<sub>N</sub>- und Na<sub>N-M</sub>Rb<sub>M</sub>-Cluster



**Abbildung A.8:** Abhängigkeit der Nachweisraten von der Na-Dotierung für einige ausgewählte Rb<sub>N</sub>- und Na<sub>N-M</sub>Rb<sub>M</sub>-Cluster



**Abbildung A.9:** Häufigkeitsverteilung aus der temperaturvariierenden Messreihe mit Natrium/Rubidium-Dotierung

samt kann man jedoch eine Abhängigkeit der Mischcluster-Nachweisraten von beiden Dotierungsraten konstatieren.

## A.2 Ergänzung zu Abschnitt 6.2

Im Zusammenhang mit der Vielfalt an Clustern, die sich aus Alkaliclustern und Wasser bilden, ist von einer Auflistung der verschiedenen Kombinationsmassen die Rede, die sich aus Rubidium und Wasser ergeben. Die Fülle dieser Kombinationen wäre in einer Auftragung der Nachweisraten gegenüber der Masse nicht auseinanderzuhalten und kann deshalb nur in Form einer Tabelle aufgelistet werden. Um den Abschnitt 6.2 übersichtlicher zu gestalten wurde diese Auflistung dort nicht mit ausgeführt und wird hier in Form von Tabelle A.1 nachgereicht. Die häufig nicht unerheblichen Fehlermargen sind teilweise auf Abweichungen der Massenpeaks von einem Gaußprofil zurückzuführen. Vor allem aber überlappten sich viele benachbarte Peaks im Rahmen der in Abschnitt 6.2 Isotopenprogressionen deutlich. Die Entflechtung dieser Isotopenprogressionen konnte nur zu einem geringen Teil automatisiert werden und trägt erheblich zu den abgeschätzten Fehlern bei.

Masse [amu]	Anzahl Rb	Differenz-masse [amu]	Zählrate	Fehler-marge	Zuordnung
84.9	1	0	18800	1000	Rb
169.8	2	0	21100	1000	Rb <sub>2</sub>
186.8	2	17	13600	1000	Rb(RbOH)
254.7	3	0	14800	1000	Rb <sub>3</sub>
270.7	3	16	2850	500	Rb(Rb <sub>2</sub> O)
272.7	3	18	6700	150	Rb <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)
288.7	3	34	6500	1000	Rb(RbOH) <sub>2</sub>
290.7	3	36	2500	500	Rb <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
339.6	4	0	2900	300	Rb <sub>4</sub>
355.6	4	16	300	50	Rb <sub>2</sub> (Rb <sub>2</sub> O)
356.6	4	17	1310	200	Rb <sub>3</sub> (RbOH)
357.6	4	18	900	150	Rb <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)
358.6	4	19	410	70	?????
372.6	4	33	350	70	(RbO)Rb <sub>2</sub> (RbOH)?
373.6	4	34	370	70	Rb <sub>2</sub> (RbOH) <sub>2</sub>
374.6	4	35	1100	200	(H <sub>2</sub> O)Rb <sub>3</sub> (RbOH)?
375.6	4	36	200	50	Rb <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
376.6	4	37	390	80	?
378.6	4	39	180	40	RbK
390.6	4	51	850	100	Rb(RbOH) <sub>3</sub>
392.6	4	53	340	60	(RbOH)Rb <sub>3</sub> (RbH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ?
398.6	4	59	100	50	???
424.5	5	0	5500	400	Rb <sub>5</sub>
440.5	5	16	175	40	Rb <sub>3</sub> (Rb <sub>2</sub> O)?
442.5	5	18	1400	40	Rb <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)
456.5	5	32	300	100	Rb <sub>4</sub> (RbO)
458.5	5	34	1100	250	Rb <sub>3</sub> (RbOH) <sub>2</sub> ?
460.5	5	36	850	150	Rb <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ?
472.5	5	48	60	30	Rb(Rb <sub>4</sub> O <sub>3</sub> )??
474.5	5	50	240	80	(Rb <sub>2</sub> O)Rb(RbOH) <sub>2</sub> ??
476.5	5	52	750	200	(H <sub>2</sub> O)Rb <sub>3</sub> (RbOH) <sub>2</sub> ??
490.5	5	66	60	30	???
492.5	5	68	470	180	???
509.4	6	0	650	100	Rb <sub>6</sub>
526.4	6	17	240	100	Rb <sub>5</sub> (RbOH)

**Tabelle A.1:** Zusammenstellung der Massen, die bei Mischdotierung mit Rubidium und Wasser auftreten

## Anhang B

# Detaillierte Beschreibung der Modellrechnungen zu Kapitel 4

Die Basis der hier dargestellten Rechnungen bilden zum einen die Cs-He Paarpotentiale, die von J. Pascale berechnet wurden [Pas83]. Zum anderen bilden Heliumdichte-Profile die Grundlage, die von R. Mayol et al. mit Hilfe einer Dichtefunktional-Methode berechnet wurden [MAB<sup>+</sup>05, May05]. Zur Berechnung des Gesamteinflusses des Heliumtropfens auf die Anregungsenergien wird im Weiteren vereinfachend davon ausgegangen, dass sich die Beiträge der einzelnen Heliumatome linear überlagern:

$$E_{\text{Cs@He}_N}(n\Lambda) - E_{\text{Cs}}(nL) = \sum_{i=1}^N (E_{\text{CsHe},i}(n\Lambda, r) - E_{\text{Cs}}(nL)) \quad (\text{B.1})$$

Hierbei meint  $n\Lambda$  einen Molekülzustand und  $nL$  den atomaren Zustand, der dazu im Limit großer Abstände  $r \rightarrow \infty$  korrespondiert. Da letztlich nur Energiedifferenzen zwischen den Zuständen betrachtet werden, wird hierbei die Helium-Helium-Wechselwirkung als näherungsweise konstanter Offset vernachlässigt. Ebenso ignoriert man mögliche Dreikörperkräfte und Effekte höherer Ordnung, die zum Beispiel durch eine Polarisierung der Heliumatome aufgrund der Wechselwirkung mit dem Cäsium entstehen könnten. Ein Effekt, den man nicht vernachlässigen kann, ist die relative Orientierung: Wenn man im Bild des zweiatomigen Moleküls Cs-He<sub>N</sub> von einem  $\Sigma$ -Zustand ausgeht, bezieht sich diese Drehimpulsprojektion auf die Verbindungsachse Cäsiumatom-Tropfenzentrum. Umgesetzt in das Modell der linearen Superposition aus Cs-He Paarpotentialen kann man entsprechend für ein Heliumatom, das auf dieser Achse liegt, ebenfalls einen  $\Sigma$ -Zustand voraussetzen. Bei einem Nanotröpfchen mit 1000 Atomen erstreckt sich zum Beispiel die Helium-Dichteverteilung bis zu einem Winkel von fast 60 Grad zur Symmetrieachse – vom Cäsiumatom aus gesehen (vgl. Abb. 4.5). Unter solchen Winkeln kann man nicht mehr vom gleichen Zustand ausgehen. Für dieses Problem, einen eigentlich richtungsquantisierten Zustand aus einer beliebigen Orientierung zu betrachten, gibt es einen Ansatz [Man05, AWY<sup>+</sup>97] auf Basis von Transformationen mittels Drehoperatoren. Bei einer Drehung des Koordinatensystems überführt eine solche Drehtransformation einen Eigenzustand der Richtungsquantisierung (z. B. einen

$\Sigma$ -Zustand) in eine Linearkombination aus Richtungszuständen des gedrehten Systems:

$$|JM'\rangle = \mathbf{R}^{-1}(\phi, \theta, \chi)|JM\rangle = \sum_{M'} D_{MM'}^J(\phi, \theta, \chi)|JM'\rangle \quad (\text{B.2})$$

Hierbei sind die Expansionskoeffizienten  $D_{M'M}^J$  die Elemente der Drehmatrix  $\mathbf{R}$  sowie  $\phi$ ,  $\theta$  und  $\chi$  die Euler-Winkel der Rotationstransformation. Diese Formel nach [Zar88] gilt strenggenommen nur für Eigenzustände des Drehimpulsoperators  $\mathbf{J}^2$ . Aber da man die verwendeten CsHe-Potentiale immer einem atomaren Drehimpulszustand des Cäsium eindeutig zuordnen kann, wird hier zunächst davon ausgegangen, dass die Anwendung dieser Transformationsregeln zulässig ist. Die Elemente der Drehmatrix lassen sich in die azimutalen Drehungen um  $\phi$  und  $\chi$  sowie die Inklination um  $\theta$  separieren:

$$D_{MM'}^J(\phi, \theta, \chi) = e^{-i\phi M'} d_{MM'}^J(\theta) e^{-i\chi M} \quad (\text{B.3})$$

Die Elemente  $d_{MM'}^J(\theta)$  wiederum ergeben sich aus

$$\begin{aligned} d_{MM'}^J(\theta) &= [(J+M')!(J-M')!(J+M)!(J-M)!]^{\frac{1}{2}} \\ &\cdot \sum_{\nu} \frac{(-1)^{\nu}}{(J-M-\nu)!(J+M'-\nu)!(\nu+M-M')!\nu!} \\ &\cdot \left[ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]^{2J+M'-M-2\nu} \cdot \left[ -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right]^{M-M'+2\nu} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

wobei die Summe über alle  $\nu$  ausgeführt wird, für die die Fakultäten nicht negativ sind [Zar88].

Man kann die Drehung auch in der Weise betrachten, dass der Hamiltonoperator der Drehtransformation unterworfen wird:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{R}\mathbf{H}\mathbf{R}^{-1} \quad (\text{B.5})$$

wobei  $\mathbf{R}^{-1}$  die inverse Matrix zu  $\mathbf{R}$  ist und identisch mit der konjugiert transponierten  $\overline{\mathbf{R}}^T$ . Die Eigenwerte von  $\mathbf{H}'$  sind dieselben wie für  $\mathbf{H}$ , jedoch unterscheiden sich im Allgemeinen die Eigenvektoren voneinander. Für das Beispiel  $J = 1$  also bei Molekülzuständen, die zu einem atomaren p-Zustand korrespondieren, ergibt sich mit

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} V_{\Pi} & 0 & 0 \\ 0 & V_{\Sigma} & 0 \\ 0 & 0 & V_{\Pi} \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

sowie

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+\cos(\theta))e^{-i\phi-i\chi} & -\sqrt{\frac{1}{2}}\sin(\theta)e^{-i\phi} & \frac{1}{2}(1-\cos(\theta))e^{-i\phi+i\chi} \\ \sqrt{\frac{1}{2}}\sin(\theta)e^{-i\chi} & \cos(\theta) & -\sqrt{\frac{1}{2}}\sin(\theta)e^{i\chi} \\ \frac{1}{2}(1-\cos(\theta))e^{i\phi-i\chi} & \sqrt{\frac{1}{2}}\sin(\theta)e^{i\phi} & \frac{1}{2}(1+\cos(\theta))e^{i\phi+i\chi} \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

als Potential- und Drehmatrizen ein transformiertes Potential  $\mathbf{H}' =$

$$\begin{pmatrix} V_{\Pi} \cos^2(\theta) + \frac{1}{2}(V_{\Pi} + V_{\Sigma}) \sin^2(\theta) & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\phi} (V_{\Pi} - V_{\Sigma}) \cos(\theta) \sin(\theta) & \frac{1}{2} e^{-2i\phi} (V_{\Pi} - V_{\Sigma}) \sin^2(\theta) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\phi} (V_{\Pi} - V_{\Sigma}) \cos(\theta) \sin(\theta) & V_{\Pi} \sin^2(\theta) + V_{\Sigma} \cos^2(\theta) & -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\phi} (V_{\Pi} - V_{\Sigma}) \cos(\theta) \sin(\theta) \\ \frac{1}{2} e^{2i\phi} (V_{\Pi} - V_{\Sigma}) \sin^2(\theta) & -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\phi} (V_{\Pi} - V_{\Sigma}) \cos(\theta) \sin(\theta) & V_{\Pi} \cos^2(\theta) + \frac{1}{2}(V_{\Pi} + V_{\Sigma}) \sin^2(\theta) \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

Dies ist die Potentialmatrix – in der auf die Achse Alkali-Tropfenzentrum ausgerichteten Basis – für die Wechselwirkung zwischen dem Cäsiumatom und einem Heliumatom aus dem Tröpfchen mit den Koordinaten  $(r, \theta, \phi)$ . Dabei ist die Abhängigkeit vom Abstand  $r$  in den Potentialfunktionen enthalten:  $V_{\Pi} = V_{\Pi}(r)$ ,  $V_{\Sigma} = V_{\Sigma}(r)$ . Um den Einfluss des gesamten Heliumtröpfchens auf die Cäsium-Level zu erhalten, muss man die Differenz zur atomaren Asymptote über die Helium-Dichteverteilung aufintegrieren:

$$\mathbf{H}_{\text{Cs@He}_N} - \mathbf{H}_{\text{Cs}} = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} (\mathbf{H}'(r, \theta, \phi) - \mathbf{H}'(\infty, \theta, \phi)) \cdot \rho_{\text{He}}(r, \theta) \, dr d\theta d\phi \quad (\text{B.9})$$

Aufgrund der azimutalen Symmetrie der Heliumdichte und der  $\phi$ -Abhängigkeit der Matrixelemente vereinfacht sich die Potentialmatrix schon durch die Integration über  $\phi$  enorm: Die Diagonalelemente erhalten lediglich einen Faktor  $2\pi$  aus der Integration und alle anderen Elemente fallen weg. Somit kann man anstelle der gesamten Matrix mit den Diagonalelementen

$$V'_{\Sigma, P}(r, \theta) = V_{\Sigma}(r) \cos^2\theta + V_{\Pi}(r) \sin^2\theta \quad \text{und} \quad (\text{B.10})$$

$$V'_{\Pi, P}(r, \theta) = V_{\Pi}(r) \cos^2\theta + \frac{1}{2}(V_{\Pi}(r) + V_{\Sigma}(r)) \sin^2\theta \quad (\text{B.11})$$

weiter rechnen. Für Molekülpotentiale, die einem atomaren D-Zustand zuzuordnen sind, lässt sich die Potentialmatrix in gleicher Weise auf drei Diagonalelemente reduzieren:

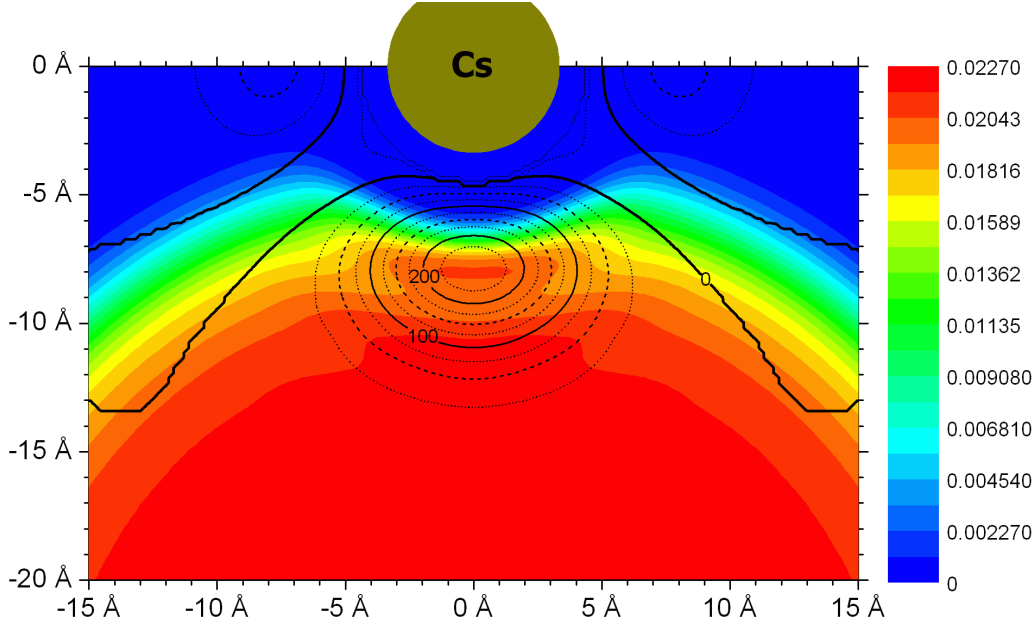
$$V'_{\Sigma, D} = \frac{1}{4} V_{\Sigma} (9 \cos^4\theta - 6 \cos^2\theta + 1) + 3V_{\Pi} \sin^2\theta \cos^2\theta + \frac{3}{4} V_{\Delta} \sin^4\theta \quad (\text{B.12})$$

$$V'_{\Pi, D} = \frac{1}{2} V_{\Pi} (4 \cos^4\theta - 3 \cos^2\theta + 1) + \frac{3}{2} V_{\Sigma} \cos^2\theta \sin^2\theta + \frac{1}{2} V_{\Delta} \sin^2\theta (\cos^2\theta + 1) \quad (\text{B.13})$$

$$V'_{\Delta, D} = \frac{1}{8} V_{\Delta} (\cos^4\theta + 6 \cos^2\theta + 1) + \frac{3}{8} V_{\Sigma} \sin^4\theta + \frac{1}{2} V_{\Pi} \sin^2\theta (\cos^2\theta + 1) \quad (\text{B.14})$$

Wenn man nun die Integration über die Heliumdichte mit den  $V'_{\lambda, L}$  (statt der ganzen Matrix) ausführt erhält man für die Ausrichtungszustände  $\Sigma$  und  $\Pi$  beziehungsweise  $\Sigma$ ,  $\Pi$  und  $\Delta$  je einen Energiewert. Dieser Wert entspricht der Verschiebung des jeweiligen Cs-He<sub>N</sub>-Molekülzustandes gegenüber dem entsprechenden Cäsium-Atomzustand. Zur Veranschaulichung der Potentialfunktionen wurde in Abbildung B.1  $V'_{\Sigma, D}(r, \theta)$  auf eine der hier verwendete Helium-Dichteverteilung projiziert.

Bisher wurde in dieser Betrachtung die Spin-Bahn-Kopplung ignoriert, da die Potentialkurven aus [Pas83], die hier Verwendung finden, diese Wechselwirkung nicht mit einbeziehen. Zumindest aber für die Zustände, die den atomaren 6p-Levels entsprechen,



**Abbildung B.1:** Gemeinsame Darstellung des für den  $\Sigma(6D)$ -Zustand errechneten Potentials  $V'_{\Sigma,D}(r, \theta)$  und der Dichteverteilung [MAB<sup>+</sup>05] für 1000  $^4\text{He}$ -Atome in Anwesenheit eines Cäsiumatoms. Die „Höhenlinien“ des Potentials sind relativ zur Asymptote  $r \rightarrow \infty$  angegeben (Werte in  $\text{cm}^{-1}$ ).

ist die gesamte Wechselwirkungsenergie nach Gleichung B.9 mit circa  $170 \text{ cm}^{-1}$  (ohne Spin-Orbit) deutlich kleiner als die Feinstrukturaufspaltung von  $554,11 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Tabelle B.1). J. S. Cohen und B. Schneider haben 1974 [CS74] ein semiempirisches Rechenverfahren eingeführt, mit dem für Potentiale, die ohne Spin-Orbit-Kopplung gerechnet wurden, nachträglich die Feinstruktur berücksichtigt werden kann. Das Verfahren geht davon aus, dass die Feinstrukturaufspaltung näherungsweise nicht vom Atomabstand abhängt und so aus den Daten der beteiligten Atome entnommen werden kann. Dies setzt wiederum einige Annahmen voraus, die in [CS74] weiter ausgeführt werden und am besten für Systeme wie die dort behandelten Neon-Exzimer aber auch die Cs-He Paarwechselwirkung erfüllt sind. Das Rechenverfahren nach Cohen und Schneider lässt sich wie folgt charakterisieren:

Ausgehend vom Atom ist die Matrixdarstellung der Spin-Orbit-Wechselwirkung in der gekoppelten Basis  $|LSJM_J\rangle$  diagonal [CS70]:

$$H^{\text{SO}} = \xi_{nl} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad \text{bzw.} \quad (\text{B.15})$$

$$\langle LSJM_J | H^{\text{SO}} | LSJ'M'_J \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \zeta_{nl} \cdot \frac{1}{2} (J(J+1) - S(S+1) - L(L+1))$$

Dabei entspricht im Molekül  $M_J = M_L + M_S$  der Gesamt-Drehimpulsprojektion auf die Molekülachse  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ , und  $\zeta_{nl} = \xi_{nl} \cdot \hbar^2$  ist so gewählt, dass die Aufspaltung asymptotisch in die des Atoms übergeht.

Die Potentialkurven ohne Spin-Orbit sind in der ungekoppelten Basis  $|LS\Lambda\Sigma\rangle$  gegeben und ihre Matrixdarstellung ist in dieser Basis diagonal:

$$\mathbf{E}_{\Lambda\Sigma,\Lambda'\Sigma'} = \delta_{\Lambda\Lambda'}\delta_{\Sigma\Sigma'}E_{\Lambda}(r) \quad (\text{B.16})$$

Um zu einer Darstellung der Gesamt-Wechselwirkung zu gelangen, wird die Spin-Orbit-Matrix in die ungekoppelte Basis übertragen:

$$\begin{aligned} H_{\Lambda\Sigma,\Lambda'\Sigma'}^{\text{SO}} &= \sum_J \langle \Lambda\Sigma | J\Omega \rangle H_{J\Omega,J'\Omega'}^{\text{SO}} \langle J'\Omega' | \Lambda'\Sigma' \rangle \quad \text{bzw.} \\ \mathbf{H}_{\Lambda\Sigma}^{\text{SO}} &= \mathbf{C}_{\Lambda\Sigma,J\Omega} \cdot \mathbf{H}_{J\Omega}^{\text{SO}} \cdot \mathbf{C}_{J'\Omega,\Lambda'\Sigma'} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Mit  $H_{\Lambda\Sigma,\Lambda'\Sigma'}^{\text{SO}}$  und  $H_{J\Omega,J'\Omega'}^{\text{SO}}$ : Spin-Orbit Matrixelemente in der ungekoppelten beziehungsweise gekoppelten Basis sowie  $\mathbf{H}_{\Lambda\Sigma}^{\text{SO}}$  und  $\mathbf{H}_{J\Omega}^{\text{SO}}$ : Matrizen in ungekoppelter und gekoppelter Basis. Die Kopplungskoeffizienten  $\langle \Lambda\Sigma | J\Omega \rangle$  – die Elemente der Kopplungsmatrizen  $\mathbf{C}_{\Lambda\Sigma,J\Omega}$  – sind die Clebsch-Gordan-Koeffizienten für die Transformation gekoppelte  $\leftrightarrow$  ungekoppelte Basis. Die Matrix der gesamten Wechselwirkung wird schließlich als Summe der bahnbezogenen Potentiale und der Spin-Bahn Terme gebildet:

$$\mathbf{W}_{\Lambda\Sigma,\Lambda'\Sigma'} = \mathbf{E}_{\Lambda\Sigma,\Lambda'\Sigma'} + \mathbf{H}_{\Lambda\Sigma}^{\text{SO}} \quad (\text{B.18})$$

Die Eigenwerte von  $\mathbf{W}_{\Lambda\Sigma,\Lambda'\Sigma'}$  liefern dann die Potentialkurven mit (näherungsweise berücksichtigter) Spin-Bahn-Kopplung, wie sie in ähnlicher Weise auch in Abschnitt 3.1 berechnet wurden. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die Eigenvektoren zu diesen Eigenwerten weder Basiszustände der gekoppelten noch der ungekoppelten Basis sind. Im Gegensatz zum Atom, bei dem die elektrostatische Wechselwirkung auch in der gekoppelten Basis Diagonalform hat, sind nämlich die ungekoppelten Richtungszustände hier nicht entartet. Allerdings ist bei jedem der im Rahmen der Modellrechnungen interessanten Zustände eine der Wechselwirkungen dominant. Für die Potentiale entsprechend 7p und 6d, die als Kandidaten für einen Zwischenzustand in Frage kommen, überwiegt insgesamt die Wechselwirkung mit dem Helium (diagonal in der ungekoppelten Basis) den Spin-Bahn-Term deutlich. Da dementsprechend auch die Eigenvektoren von  $\mathbf{W}_{\Lambda\Sigma,\Lambda'\Sigma'}$  den Eigenzuständen der ungekoppelten Basis ähneln müssen, sind die Berechnungen mit diesen durchgeführt worden. Im Fall der Potentiale, die dem atomaren 6p entsprechen, ist die Feinstrukturaufspaltung erheblich größer als die energetische Verschiebung durch das Helium. Dementsprechend wurde hier in der gekoppelten Basis gerechnet, also die elektrostatische Wechselwirkungsmatrix in die gekoppelte Basis überführt, um sie zum Spin-Orbit-Anteil zu addieren. Die Komponenten der Gesamtmatrix für  $J = \frac{3}{2}$  wurden dann entsprechend Gleichung B.5 mit den passenden Drehmatrizen multipliziert. Auch hier reduziert sich durch die  $\phi$ -Integration die Potentialmatrix auf ihre Diagonalelemente. Die Diagonalelemente für  $M = M' = \frac{1}{2}$  und  $M = M' = -\frac{1}{2}$  sind gleich und entsprechen dem molekularen  $\Sigma$ -Zustand. Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_{\text{CsHe}}(n\Sigma, r, \theta) - E_{\text{CsHe}}(n\Sigma, \infty, \theta) = \\ (V_{\Sigma}(r) - V_{\Sigma}(\infty)) \cdot \left( \frac{1}{6} + \frac{1}{2} \cos^2\theta \right) + (V_{\Pi}(r) - V_{\Pi}(\infty)) \cdot \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{2} \sin^2\theta \right) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$



	$\Sigma_{1/2}(6P)$	$\Sigma(7P)$	$\Sigma(6D)$	$\Pi(6D)$	$\Delta(6D)$
atomare Asymptote	11732,35 6p $^2P_{3/2}$	21765,65 7p $^2P_{1/2}$		22631,83 6d $^2D_{5/2}$	
<b>Cs@<math>^4\text{He}_{1000}</math>:</b>					
Verschiebung	115,06	2430,90	1204,42	2219,76	469,85
Absolutwert	11847,40	24196,55	23836,25	24851,59	23101,68
relaxiert: Verschiebung	-4,58	1871,95	778,61	1553,35	342,46
relaxiert: Absolutwert	11727,77	23637,60	23410,44	24185,18	22974,29
<b>Cs@<math>^4\text{He}_{2000}</math>:</b>					
Verschiebung	119,52	2513,55	1119,00	2406,17	572,37
Absolutwert	11851,87	24279,20	23830,83	25038,00	23204,20
relaxiert: Verschiebung	-7,02	1932,77	769,62	1683,84	419,62
relaxiert: Absolutwert	11725,33	23698,42	23401,45	24315,67	23051,54
<b>Cs@<math>^3\text{He}_{2000}</math>:</b>					
Verschiebung	120,80	2074,69	954,00	2334,71	968,15
Absolutwert	11853,15	23840,34	23585,83	24966,54	23599,98
relaxiert: Verschiebung	-7,86	1547,89	602,22	1514,57	631,37
relaxiert: Absolutwert	11724,49	23313,54	23234,05	24146,40	23263,20
<b>Cs@<math>^3\text{He}_{1000}</math>:</b>					
Verschiebung	119,13	2037,34	948,93	2228,12	856,05
Absolutwert	11851,48	23802,99	23580,76	24859,95	23487,88
relaxiert: Verschiebung	-5,52	1522,49	601,87	1444,36	552,46
relaxiert: Absolutwert	11726,83	23288,14	23233,70	24076,19	23184,29

**Tabelle B.1:** Zahlenergebnisse der in diesem Kapitel beschriebenen Potentialrechnungen (alle Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Absolutwerte entsprechen jeweils der Summe aus der errechneten Verschiebung und den ebenfalls aufgeführten atomaren Werte aus [Moo58b].

In dieser Form der Differenz zur atomaren Asymptote kürzt sich die Feinstrukturaufspaltung heraus. Für diesen Zustand, in dem das Atom sich nach Absorption des Pump-Photons befindet, wurde eine  $\Sigma$ -Konfiguration angenommen, da nur auf der  $\Sigma$ -Potentialkurve eine erhebliche Abstoßung auftritt und eine entsprechende Dynamik zu erwarten ist.

Der Übergang  $6p \rightarrow 7p$  ist zwar als atomarer Dipolübergang verboten. Da aber im molekularen Zusammenhang die atomaren Auswahlregeln nicht ohne weiteres gelten, ist dieser Zustand in den weiteren Rechnungen mit berücksichtigt worden.

Die Ergebnisse der in diesem Abschnitt beschriebenen Rechnungen sind in Tabelle B.1 zusammengefasst. Sie umfasst neben den Resultaten für  $^4\text{He}$  auch die für  $^3\text{He}$ . Die Relaxation der Heliumoberfläche wurde jeweils dadurch simuliert, dass die Integration erst bei  $R = 9 \text{ \AA}$  begonnen wurde. Dies entspricht annähernd einer Erweiterung der Mulde von  $R = 6,8 \text{ \AA}$  auf  $R = 9 \text{ \AA}$ . Die Verdrängung des Heliums durch die abstoßende Wechselwirkung im  $\Sigma(6P)$ -Zustand ist zwar genau genommen nicht isotrop, aber eine

## *B. Detaillierte Beschreibung der Modellrechnungen zu Kapitel 4*

---

exakte Modellierung geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Der Wert  $R = 9 \text{ \AA}$  ist anhand des Cs-He-Paarpotentials im  $\Sigma(6P)$ -Zustand gewählt worden, das in etwa bei diesem Abstand „flach wird“. Die negativen Werte für die 6P-Niveauverschiebung bei der Integration ab  $R = 9 \text{ \AA}$  sind durch ein schwaches Potentialminimum bei circa  $12 \text{ \AA}$  im  $\Sigma(6P)$ -Potential bedingt.

# Literaturverzeichnis

- [AAW66] **W. R. Abel, A. C. Anderson and J. C. Wheatley** ‘Propagation of Zero Sound in Liquid  $^3\text{He}$  at Low Temperatures’ *Phys. Rev. Lett.* **17**, 74 (1966)
- [ABI<sup>+</sup>81] **M. Anderle, D. Bassi, S. Ianotta, S. Marchetti and G. Scoles** ‘Measurement of the spin-exchange cross section in the collision of H atoms with  $\text{O}_2$  and NO by means of stored atomic-beam spectroscopy’ *Phys. Rev. A* **23**, 34 (1981)
- [AGC05] **F. Ancillotto, S. M. Gatica and M. W. Cole** ‘From one to infinity: effective dimensionalities of fluids in nanoporous materials’ *J. Low Temp. Phys.* **138**, 201 (2005)
- [AJM95] **R. A. Aziz, A. R. Janzen and M. R. Moldover** ‘Ab Initio Calculations for Helium: A Standard for Transport Property Measurements’ *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1586 (1995)
- [AM38] **J. F. Allen and A. D. Misener** *Nature* **141**, 75 (1938)
- [Anm1] Diese Formel aus [HTBP01] bzw. [ST87] bezieht sich zwar dort jeweils nur auf  $^3\text{He}$ , sie lässt sich jedoch auch auf Dichteprofile von  $^4\text{He}$ -Nanotröpfchen [May05] sehr gut anwenden.
- [Anm2] Für die Erstellung des Spektrogramms wurde ein Programm benutzt, das Soeren Rutz für seine Dissertation [Rut00] erstellt hat. Das Programm wurde unserer Arbeitsgruppe freundlicherweise zu Verfügung gestellt.
- [ATB93] **J. B. Anderson, C. A. Traynor and B. M. Boghosian** ‘An exact quantum Monte Carlo calculation of the helium-helium intermolecular potential’ *J. Chem. Phys.* **99**, 345 (1993)
- [AWY<sup>+</sup>97] **M. H. Alexander, A. R. Walton, M. Yang, X. Yang, E. Hwang and P. J. Dagdigian** ‘A collaborative theoretical and experimental study of the structure and electronic excitation spectrum of the BAr and BAr<sub>2</sub> complexes’ *J. Chem. Phys.* **106**, 6320 (1997)
- [BBM00] **M. Bertolus, V. Brenner and P. Millié** ‘Influence of covalence and anion symmetry on the structure of small metal hydroxide clusters: Sodium versus silver hydroxide’ *Eur. Phys. J. D* **11**, 387 (2000)

- [BBN<sup>+</sup>98] **M. A. Bouchene, V. Blanchet, C. Nicole, N. Melikechi, B. Girard, H. Ruppe, S. Rutz, E. Schreiber** and **L. Wöste** ‘Temporal coherent control induced by wave packet interferences in one and two photon atomic transitions’ *Eur. Phys. J. D* **2**, 131 (1998)
- [BBR<sup>+</sup>97] **L. Bewig, U. Buck, S. Rakowsky, M. Reymann** and **C. Steinbach** ‘Reactions of Sodium Clusters with Oxygen Molecules’ *J. Phys. Chem. A* **101**, 6538 (1997)
- [BBR<sup>+</sup>98] **L. Bewig, U. Buck, S. Rakowsky, M. Reymann** and **C. Steinbach** ‘Reactions of Sodium Clusters with Water Clusters’ *J. Phys. Chem. A* **102**, 1124 (1998)
- [BCLT99] **C. Bréchnac, P. Cahuzac, J. Leygnier** and **I. Tignères** ‘Comparison of reactive nucleation of silver and alkali clusters in the presence of oxygen and water’ *Eur. Phys. J. D* **9**, 421 (1999)
- [BCR87] **C. Bréchnac, P. Cahuzac** and **J. P. Roux** ‘Photoionization of potassium clusters: Neutral and ionic cluster stabilities’ *J. Chem. Phys.* **87**, 229 (1987)
- [BFC98] **R. Busani, M. Folkers** and **O. Cheshnovsky** ‘Direct Observation of Band-Gap Closure in Mercury Clusters’ *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3836 (1998)
- [BGH<sup>+</sup>03] **M. Barranco, M. Guilleumas, E. S. Hernández, R. Mayol, M. Pi** and **L. Szybisz** ‘From nonwetting to prewetting: The asymptotic behavior of <sup>4</sup>He drops on alkali substrates’ *Phys. Rev. B* **68**, 024515 (2003)
- [BGTG91] **T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser** and **G. Gerber** ‘Femtosecond Time-Resolved Molecular Multiphoton Ionization: The Na<sub>2</sub> System’ *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3753 (1991)
- [BH03] **E. Braaten** and **H.-W. Hammer** ‘Universality in the three-body problem for <sup>4</sup>He atoms’ *Phys. Rev. A* **67**, 042706 (2003)
- [BK96] **U. Buck** and **R. Krohme** ‘Cluster size determination from diffractive He atom scattering’ *J. Chem. Phys.* **105**, 5408 (1996)
- [BL96] **R. N. Barnett** and **U. Landman** ‘Water Adsorption and Reactions on Small Sodium Chloride Clusters’ *J. Phys. Chem.* **100**, 13950 (1996)
- [BMWS04] **O. Bünermann, M. Mudrich, M. Weidemüller** and **F. Stienkemeier** ‘Spectroscopy of Cs attached to helium nanodroplets’ *J. Chem. Phys.* **121**, 8880 (2004)
- [Bün03] **O. Bünermann** ‘Aufbau einer Düsenstrahlquelle zur Erzeugung von <sup>3</sup>He- und großen <sup>4</sup>He-Tröpfchen’ *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, 2003

- [Bün04] **O. Bünermann**, 2004 Unveröffentlichte Ergebnisse im Zusammenhang mit [BMWS04]
- [BNBG97] **V. Blanchet, C. Nicole, M.-A. Bouchene** and **B. Girard** ‘Temporal Coherent Control in Two-Photon Transitions: From Optical Interferences to Quantum Interferences’ *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2716 (1997)
- [BNP97] **M. Barranco, J. Navarro** and **A. Poves** ‘Structure and Stability of  $^3\text{He}$  Droplets’ *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4729 (1997)
- [Bob01] **C. Bobbert** ‘Reaktion, Solvatation und Energietransfer in Natrium-Wasser-Clustern’ *Dissertation*, Freie Universität Berlin, 2001
- [Bra93] **M. Brack** ‘The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches’ *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993)
- [Bre94] **C. Brechingnac** ‘Alkali Clusters’ In: *Clusters of Atoms and Molecules*, vol. 1, edited by **H. Haberland** (Springer, 1994)
- [BS90] **D. M. Brink** and **S. Stringari** ‘Density of states and evaporation rate of helium clusters’ *Z. Phys. D* **15**, 257 (1990)
- [BS98] **U. Buck** and **C. Steinbach** ‘Formation of Sodium Hydroxyde in Multiple Sodium-Water Cluster Collisions’ *J. Phys. Chem. A* **102**, 7333 (1998)
- [BST02] **L. W. Bruch, W. Schöllkopf** and **J. P. Toennies** ‘The formation of dimers and trimers in free jet  $^4\text{He}$  cryogenic expansions’ *J. Chem. Phys.* **117**, 1544 (2002)
- [BTE01] **F. R. Brühl, R. A. Trasca** and **W. E. Ernst** ‘Rb-He exciplex formation on helium nanodroplets’ *J. Chem. Phys.* **115**, 10220 (2001)
- [CB95] **J. Casulleras** and **J. Boronat** ‘Unbiased estimators in quantum Monte Carlo methods: Application to liquid  $^4\text{He}$ ’ *Phys. Rev. B* **52**, 3654 (1995)
- [CB00] **J. Casulleras** and **J. Boronat** ‘Progress in Monte Carlo Calculations of Fermi Systems: Normal Liquid  $^3\text{He}$ ’ *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3121 (2000)
- [CCD<sup>+</sup>93] **E. Cheng, M. W. Cole, J. Dupont-Roc, W. F. Saam** and **J. Treiner** ‘Novel wetting behavior in quantum films’ *Rev. Mod. Phys.* **65**, 557 (1993)
- [CCR<sup>+</sup>00] **C. Callegari, A. Conjusteau, I. Reinhard, K. K. Lehmann** and **G. Scoles** ‘First overtone helium nanodroplet isolation spectroscopy of molecules bearing the acetylenic CH chromophore’ *J. Chem. Phys.* **113**, 10535 (2000)
- [CCR03] **G. Calderoni, F. Cargnoni** and **M. Raimondi** ‘An ab initio investigation of the He- $\text{H}_2\text{O}$  complex’ *Chem. Phys. Lett.* **370**, 233 (2003)

- [CHSS98] **C. Callegari, J. Higgins, F. Stienkemeier and G. Scoles** ‘Beam Depletion Spectroscopy of Alkali Atoms (Li, Na, K) Attached to Highly Quantum Clusters’ *J. Phys. Chem. A* **102**, 95 (1998)
- [CK95] **S. A. Chin and E. Krotscheck** ‘Surface Excitations of Helium Droplets’ *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1143 (1995)
- [Cla05] **P. Claas** ‘Femtosekundenspektroskopie an Alkali-Dimeren und -Mikroclustern auf der Oberfläche suprafluider Heliumtröpfchen’ *Dissertation*, Universität Bielefeld, voraussichtlich 2005
- [CLSS01] **C. Callegari, K. K. Lehmann, R. Schmied and G. Scoles** ‘Helium nanodroplet isolation rovibrational spectroscopy: Methods and recent results’ *J. Chem. Phys.* **115**, 10090 (2001)
- [CS70] **E. U. Condon and G. H. Shortley** *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, 1970)
- [CS74] **J. S. Cohen and B. Schneider** ‘Ground and excited states of Ne<sub>2</sub> and Ne<sub>2</sub><sup>+</sup>. I. Potential curves with and without spin-orbit coupling’ *J. Chem. Phys.* **61**, 3230 (1974)
- [Cun04] **S. Cunovic** ‘Photoionisation von alkalidotierten Helium-Nanotröpfchen’ *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, 2004
- [DBOY87] **R. De Bruyn Ouboter and C. N. Yang** ‘The Thermodynamic Properties of Liquid <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He Mixtures Between 0 and 20 atm in the Limit of Absolute Zero Temperature’ *Physica B* **144**, 127 (1987)
- [DBSS04] **G. Droppelmann, O. Bünermann, C. P. Schulz and F. Stienkemeier** ‘Formation Times of RbHe Exciplexes on the Surface of Superfluid versus Normal Fluid Helium Nanodroplets’ *Phys. Rev. Lett.* **92**, 023402 (2004)
- [DDB<sup>+</sup>01] **T. Diederich, T. Döppner, J. Braune, J. Tiggesbäumker and K.-H. Meiwes-Broer** ‘Electron Delocalization in Magnesium Clusters Grown in Supercold Helium Droplets’ *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4807 (2001)
- [Dem00] **W. Demtröder** *Laserspektroskopie*, 4 Aufl. (Springer-Verlag, 2000)
- [DPC84] **P. D. Dao, K. I. Peterson and A. W. Castleman** ‘The photoionization of oxidized metal clusters’ *J. Chem. Phys.* **80**, 563 (1984)
- [DR95] **J. Dupont-Roc** ‘Excited p-states of alkali atoms in liquid-helium’ *Z. Phys. B* **98**, 383 (1995)

- [DTD<sup>+</sup>03] **T. Döppner, S. Teuber, T. Diederich, T. Fennel, P. Radcliffe, J. Tiggesbäumker and K.-H. Meiwes-Broer** ‘Dynamics of free and embedded lead clusters in intense laser fields’ *Eur. Phys. J. D* **24**, 157 (2003)
- [Eck84] **W. Eckhardt** ‘Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model’ *Phys. Rev. B* **29**, 1558 (1984)
- [EH00] **C. Enss and S. Hunklinger** *Tieftemperaturphysik* (Springer-Verlag, 2000)
- [FMD92] **M. Foucrault, P. Millie and J. P. Daudey** ‘Nonperturbative Method for core-valence correlation in pseudopotential calculations: Application to the Rb<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub> molecules’ *J. Chem. Phys.* **96**, 1257 (1992)
- [GAS00] **H. R. Glyde, R. T. Azuah and W. G. Stirling** ‘Condensate, momentum distribution, and final-state effects in liquid 4He’ *Phys. Rev. B* **62**, 14337 (2000)
- [GHL<sup>+</sup>00] **S. Grebenev, M. Hartmann, A. Lindinger, N. Pörtner, B. Sartakov, J. P. Toennies and A. F. Vilesov** ‘Spectroscopy of molecules in helium droplets’ *Physica B* **280**, 65 (2000)
- [GIS] Goddard Institute for Space Studies  
<http://www.giss.nasa.gov/tools/molscat>
- [GLP<sup>+</sup>95] **A. Goerke, G. Leipelt, H. Palm, C. P. Schulz and I. V. Hertel** ‘Reactive scattering of sodium clusters with molecular oxygen’ *Z. Phys. D* **32**, 311 (1995)
- [GRM<sup>+</sup>99] **T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal** ‘Efimov States for 4He Trimers?’ *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1648 (1999)
- [GN00] **R. Guardiola and J. Navarro** ‘Variational Study of <sup>3</sup>He Droplets’ *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1144 (2000)
- [GS00] **G. C. Groenenboom and I. M. Struniewicz** ‘Three-dimensional ab initio potential energy surface for He-O<sub>2</sub>’ *J. Chem. Phys.* **113**, 9562 (2000)
- [GSB95] **S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders and E. J. Baerends** ‘A density functional theory study of frequency-dependent polarizabilities and Van der Waals dispersion coefficients for polyatomic molecules’ *J. Chem. Phys.* **103**, 9347 (1995)
- [GST<sup>+</sup>00] **R. E. Grisenti, W. Schöllkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Köhler and M. Stoll** ‘Determination of the Bond Length and Binding

- Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating' *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2284 (2000)
- [GTV98] **S. Grebenev, J. P. Toennies** and **A. F. Vilesov** 'Superfluidity Within a Small Helium-4 Cluster: The Microscopic Andronikashvili Experiment' *Science* **279**, 2083 (1998)
- [Gua00] **R. Guardiola** 'Drops of  $^3\text{He}$  atoms with good angular-momentum quantum numbers' *Phys. Rev. B* **62**, 3416 (2000)
- [GV79] **J. Gspann** and **H. Vollmer** In: *Rarefied Gas Dynamics, 11th Symposium*, vol. II, edited by **R. Campargue**, 1193 (CEA, Paris 1979)
- [GZ93] **M. Gruebele** and **A. H. Zewail** 'Femtosecond wave packet spectroscopy: Coherences, the potential, and structural determination' *J. Chem. Phys.* **98**, 883 (1993)
- [Haf99] **S. Hafner** 'Messung dynamischer Systeme mit dem  $^3\text{He}$ -Spinecho-Spektrometer' *Dissertation*, Physikalisches Institut der Universität Heidelberg, 1999
- [Har97] **M. Hartmann** 'Hochauflösende Spektroskopie von Molekülen in  $^4\text{Helium}$ - und  $^3\text{Helium}$ -Clustern' *Dissertation*, Georg-August-Universität zu Göttingen, 1997
- [HCR<sup>+</sup>96] **J. Higgins, C. Callegari, J. Reho, F. Stienkemeier, W. E. Ernst, K. K. Lehmann, M. Gutowski** and **G. Scoles** 'Photoinduced Chemical Dynamics of High-Spin Alkali Trimers' *Science* **273**, 629 (1996)
- [Hee93] **W. A. de Heer** 'The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models' *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993)
- [Her00] **J. Herbig** 'Messung dynamischer Systeme mit dem  $^3\text{He}$ -Spinecho-Spektrometer am System Coronen auf Gold sowie erste Experimente an Xenon auf Gold' *Diplomarbeit*, Physikalisches Institut der Universität Heidelberg, 2000
- [HG94] **J. M. Hutson** and **S. Green** 'MOLSCAT computer code, version 14', 1994, Distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Engineering and Physical Sciences Research Council (UK).
- [HHT<sup>+</sup>97] **J. Harms, M. Hartmann, J. P. Toennies, A. F. Vilesov** and **B. Sartakov** 'Rotational Structure of the IR Spectra of Single  $\text{SF}_6$  Molecules in Liquid  $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$  Droplets' *J. Mol. Spectroscopy* **185**, 204 (1997)
- [HLTV02] **M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies** and **A. F. Vilesov** 'The phonon wings in the ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) spectra of tetracene, pentacene, porphin



- and phthalocyanine in liquid helium droplets' *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4839 (2002)
- [HMT<sup>+</sup>96] **M. Hartmann, F. Mielke, J. P. Toennies, A. F. Vilesov and G. Benedek** 'Direct Spectroscopic Observation of Elementary Excitations in Superfluid He Droplets' *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4560 (1996)
- [HMTV95] **M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies and A. F. Vilesov** 'Rotationally Resolved Spectroscopy of SF<sub>6</sub> in Liquid Helium Clusters: A Molecular Probe of Cluster Temperature' *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566 (1995)
- [HTBP01] **J. Harms, J. P. Toennies, M. Barranco and M. Pi** 'Experimental and theoretical study of the radial density distributions of large <sup>3</sup>He droplets' *Phys. Rev. B* **63**, 184513 (2001)
- [HTD98] **J. Harms, J. P. Toennies and F. Dalfovo** 'Density of superfluid helium droplets' *Phys. Rev. B* **58**, 3341 (1998)
- [HTK96] **J. Harms, J. P. Toennies and E. L. Knuth** 'Droplets formed in helium free-jet expansions from states near the critical point' *J. Chem. Phys.* **106**, 3348 (1996)
- [HW61] **D. G. Henshaw and D. B. Woods** 'Modes of Atomic Motions in Liquid Helium by Inelastic Scattering of Neutrons' *Phys. Rev.* **121**, 1266 (1961)
- [JDK95] **M. J. Jamieson, A. Dalgarno and M. Kimura** 'Scattering lengths and effective ranges for He-He and spin-polarized H-H and D-D scattering' *Phys. Rev. A* **51**, 2626 (1995)
- [JT97] **Z. J. Jakubek and M. Takami** 'Ab initio studies of AgHe exciplex' *Chem. Phys. Lett.* **265**, 653 (1997)
- [KAD<sup>+</sup>94] **S. I. Kanorsky, M. Arndt, R. Dziewior, A. Weis and T. W. Hänsch** 'Optical spectroscopy of atoms trapped in solid helium' *Phys. Rev. B* **49**, 3645 (1994)
- [Kap38] **P. L. Kapitza** *Nature* **141**, 74 (1938)
- [KARZ03] **E. Krotscheck, V. Apaja, A. Rimnac and R. Zillich** 'Quantum liquids in confinement: the microscopic view' *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S95 (2003)
- [KDS<sup>+</sup>95] **M. de Kieviet, D. Dubbers, C. Schmidt, D. Scholz and U. Spinola** '<sup>3</sup>He Spin Echo: New Atomic Beam Technique for Probing Phenomena in the neV Range' *PRL* **75**, 1919 (1995)
- [Kel69] **W. E. Keller** *Helium-3 and Helium-4* (Plenum Press, 1969)

- [KST87] **E. Krotscheck, S. Stingari and J. Treiner** ‘Ripplon dispersion and finite-range effects in the quantum-liquid surface’ *Phys. Rev. B* **35**, 4754 (1987)
- [KTJ00] **S. Kotochigova, E. Tiesinga and P. S. Julienne** ‘Relativistic ab initio treatment of the second-order spin-orbit splitting of the  $a^3\Sigma_u^+$  potential of rubidium and cesium dimers’ *Phys. Rev. A* **63**, 012517 (2000)
- [KTY94] **T. Kinoshita, Y. Takahashi and T. Yabuzaki** ‘Optical pumping and optical detection of the magnetic resonance of alkali-metal atoms in superfluid helium’ *Phys. Rev. B* **49**, 3648 (1994)
- [KWA<sup>+</sup>95] **S. I. Kanorsky, A. Weis, M. Arndt, R. Dziewior and T. W. Hänsch** ‘Pressure shift of atomic resonance lines in liquid and solid helium’ *Z. Phys. B* **98**, 371 (1995)
- [Lan41] **L. Landau** ‘Theory of the Superfluidity of Helium II’ *Phys. Rev.* **60**, 356 (1941)
- [Lan49] **L. Landau** ‘On the Theory of Superfluidity’ *Phys. Rev.* **75**, 884 (1949)
- [Lan57] **L. D. Landau** ‘The Theory of a Fermi Liquid’ *Sov. Phys. JETP* **3**, 920 (1957)
- [Lan98] **F. Lang** ‘Coronen auf rekonstruiertem Gold(111) – Untersuchungen mit dem <sup>3</sup>He-Spinocho-Spektrometer’ *Diplomarbeit*, Physikalisches Institut der Universität Heidelberg, 1998
- [LD04] **K. K. Lehmann and A. M. Dokter** ‘Evaporative Cooling of Helium Nanodroplets with Angular Momentum Conservation’ *Phys. Rev. Lett.* **92**, 173401 (2004)
- [Lee97] **D. M. Lee** ‘The extraordinary phases of liquid <sup>3</sup>He’ *Rev. Mod. Phys.* **69**, 645 (1997)
- [LLLS90] **L. Li, A. M. Lyyra, W. T. Luh and W. C. Stwalley** ‘Observation of the <sup>39</sup>K<sub>2</sub>  $a^3\Sigma_u^+$  state by perturbation facilitated optical-optical double resonance resolved fluorescence spectroscopy’ *J. Chem. Phys.* **93**, 8452 (1990)
- [LR02] **R. J. Le Roy** ‘LEVEL7.5 A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibond Levels’ Chemical Physics Research Report CP-655, University of Waterloo, 2002 [Http://leroy.uwaterloo.ca](http://leroy.uwaterloo.ca)
- [LST93] **M. Lewerenz, B. Schilling and J. P. Toennies** ‘A new scattering deflection method for determining and selecting the sizes of large liquid clusters of <sup>4</sup>He’ *Chem. Phys. Lett.* **206**, 381 (1993)

- [LTV99] **A. Lindinger, J. P. Toennies** and **A. F. Vilesov** ‘High resolution vibronic spectra of the amino acids tryptophan and tyrosine in 0.38 K cold helium droplets’ *J. Chem. Phys.* **110**, 1429 (1999)
- [MAB<sup>+</sup>05] **R. Mayol, F. Ancilotto, M. Barranco, O. Bünermann, M. Pi** and **F. Stienkemeier** ‘Alkali Atoms Attached to <sup>3</sup>He Nanodroplets’ *J. Low Temp. Phys.* **138**, 229 (2005)
- [Man05] **U. Manthe**, Persönliche Mitteilung (2005)
- [Mar84] **T. P. Martin** ‘Compound clusters produced by the reaction of elemental vapors’ *J. Chem. Phys.* **81**, 4426 (1984)
- [Mar94] **T. P. Martin** ‘Oxides and Halides of Alkali Metals’ In: *Clusters of Atoms and Molecules*, vol. 1, edited by **H. Haberland** (Springer, 1994)
- [May04] **J. Mayers** ‘Bose-Einstein Condensation, Phase Coherence, and Two-Fluid Behavior in <sup>4</sup>He’ *Phys. Rev. Lett.* **92**, 135302 (2004)
- [May05] **R. Mayol**, Persönliche Mitteilung (2005)
- [Mez72] **F. Mezei** ‘Neutron Spin Echo: A Concept in Polarized Thermal Neutron Techniques’ *Z. Phys.* **255**, 146 (1972)
- [Mil88] **D. R. Miller** ‘Free Jet Sources’ In: *Atomic and Molecular Beam Methods*, vol. 1, edited by **G. Scoles** (Oxford University Press, 1988)
- [MMDM93] **S. Magnier, P. Millié, O. Dulieu** and **F. Masnou-Seeuws** ‘Potential curves for the ground and excited states of the Na<sub>2</sub> molecule up to the (3s + 5p) dissociation limit: Results of two different effective potential calculations’ *J. Chem. Phys.* **98**, 7113 (1993)
- [Moo58a] **C. E. Moore** *Atomic energy levels : as derived from the analyses of optical spectra*, vol. 2 (UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE PUBLICATION, 1958)
- [Moo58b] **C. E. Moore** *Atomic energy levels : as derived from the analyses of optical spectra*, vol. 3 (UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE PUBLICATION, 1958)
- [MT99] **U. Marconi** and **P. Tarazona** ‘Dynamic density functional theory of fluids’ *J. Chem. Phys.* **110**, 8032 (1999)
- [MTR04] **T. McMillan, P. Taborek** and **J. E. Rutledge** ‘Ellipsometric Study of Superfluid Onset in Thin Liquid <sup>4</sup>Helium Films’ *J. Low Temp. Phys.* **134**, 303 (2004)

- [NHM<sup>+</sup>05] **D. Nettels, A. Hofer, P. Moroshkin, R. Müller-Siebert, S. Ulzega** and **A. Weis** ‘Discovery of Dumbbell-Shaped Cs\*He<sub>n</sub> Exciplexes in Solid <sup>4</sup>He’ *Phys. Rev. Lett.* **94**, 063001 (2005)
- [NISa] National Institute of Standards and Technology  
Atomic Spectra Database  
[http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html)
- [NISb] National Institute of Standards and Technology  
Basic Atomic Spectroscopic Data  
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/rubidiumtable1.htm>
- [NLZ79] **R. Naaman, D. M. Lubman** and **R. N. Zare** ‘Vibrational energy redistribution in glyoxal following internal conversion’ *J. Chem. Phys.* **71**, 4192 (1979)
- [NM99] **K. Nauta** and **R. E. Miller** ‘Nonequilibrium Self-Assembly of Long Chains of Polar Molecules in Superfluid Helium’ *Science* **283**, 1895 (1999)
- [NM00] **K. Nauta** and **R. E. Miller** ‘Formation of cyclic water hexamer in liquid helium: The smallest piece of ice’ *Science* **287**, 293 (2000)
- [NP54] **I. Norman** and **G. Porter** ‘Trapped atoms and radicals in a glass cage’ *Nature* **174**, 508 (1954)
- [OGRL72] **D. D. Osheroff, W. J. Gully, R. C. Richardson** and **D. M. Lee** ‘New Magnetic Phenomena in Liquid He<sup>3</sup> below 3 mK’ *Phys. Rev. Lett.* **29**, 920 (1972)
- [Pas83] **J. Pascale** ‘Use of l-dependent pseudopotentials in the study of alkali-metal-atom–He systems. The adiabatic molecular potentials’ *Phys. Rev. A* **28**, 632 (1983)  
Die Werte der Potentialkurven, die in diesem Artikel beschrieben sind, wurden uns vom Autor Jean Pascale freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [Pat91] **S. H. Patil** ‘Adiabatic potentials for alkali-inert gas systems in the ground state’ *J. Chem. Phys.* **94**, 8069 (1991)
- [Pau79] **H. Pauly** ‘Elastic Scattering Cross Sections I: Spherical Potentials’ In: *Atom-Molecule Collision Theory*, edited by **R. Bernstein** (Plenum Press, New York, 1979)
- [Pau00] **H. Pauly** *Atom, Molecule, and Cluster Beams* (Springer-Verlag, 2000)
- [PHJ<sup>+</sup>96] **J. L. Persson, Q. Hui, Z. J. Jakubek, M. Nakamura** and **M. Takami** ‘Formation of AgHe<sub>2</sub> Exciplex in Liquid Helium’ *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1501 (1996)

- [PTV02] **N. Pörtner, J. P. Toennies** and **A. F. Vilesov** ‘The observation of large changes in the rotational constants of glyoxal in superfluid helium droplets upon electronic excitation’ *J. Chem. Phys.* **117**, 6054 (2002)
- [PWSB04] **A. Präkelt, M. Wollenhaupt, C. Sarpe-Tudoran** and **T. Baumert** ‘Phase control of a two-photon transition with shaped femtosecond laser-pulse sequences’ *Phys. Rev. A* **70**, 063407 (2004)
- [RCC<sup>+</sup>99] **I. Reinhard, C. Callegari, A. Conjusteau, K. K. Lehmann** and **G. Scoles** ‘Single and Double Resonance Microwave Spectroscopy in Superfluid <sup>4</sup>He Clusters’ *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5036 (1999)
- [RCH<sup>+</sup>97] **J. Reho, C. Callegari, J. Higgins, W. E. Ernst, K. K. Lehmann** and **G. Scoles** ‘Spin-orbit effects in the formation of the Na-He excimer on the surface of He clusters’ *Faraday Discussions* **108**, 161 (1997)
- [RG99] **L. Reatto** and **D. E. Galli** ‘What is a Roton?’ *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 607 (1999)
- [RHLS00a] **J. Reho, J. Higgins, K. K. Lehmann** and **G. Scoles** ‘Alkali-helium exciplex formation on the surface of helium nanodroplets. I. Dispersed emission spectroscopy’ *J. Chem. Phys.* **113**, 9686 (2000)
- [RHLS00b] **J. Reho, J. Higgins, K. K. Lehmann** and **G. Scoles** ‘Alkali-helium exciplex formation on the surface of helium nanodroplets. II. A time-resolved study’ *J. Chem. Phys.* **113**, 9694 (2000)
- [RL01] **M. Reetz-Lamour** ‘Messungen an <sup>4</sup>He<sub>N</sub>-Clustern mit dem <sup>3</sup>He-Spinocho-Spektrometer’ *Diplomarbeit*, Physikalisches Institut der Universität Heidelberg, 2001
- [RP98] **F. Rotermund** and **V. Petrov** ‘Generation of the fourth harmonic of a femtosecond Ti:sapphire laser’ *Opt. Lett.* **23**, 1040 (1998)
- [RPD<sup>+</sup>04] **P. Radcliffe, A. Przystawik, T. Diederich, T. Döppner, J. Tiggelbäumker** and **K.-H. Meiwes-Broer** ‘Excited-State Relaxation of Ag<sub>8</sub> Clusters Embedded in Helium Droplets’ *Phys. Rev. Lett.* **92**, 173403 (2004)
- [Rut00] **S. Rutz** ‘Femtosekundenspektroskopie zur Wellenpaketdynamik in Alkalidimeren und trimeren’ *Dissertation*, Freie Universität Berlin, 2000
- [SB05] **C. Steinbach** and **U. Buck** ‘Formation of Sodium Hydroxyde in Multiple Sodium-Water Cluster Collisions’ *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 986 (2005)
- [SBM<sup>+</sup>04] **F. Stienkemeier, O. Bünermann, R. Mayol, F. Ancilotto, M. Barranco**, and **M. Pi** ‘Surface location of sodium atoms attached to <sup>3</sup>He nanodroplets’ *Phys. Rev. B* **70**, 214509 (2004)

- [Sch96] **C. Schmidt** ‘Entwicklung, Aufbau und Erprobung eines  $^3\text{He}$ -Atomstrahl-Spinochro-Spektrometers für die Untersuchung zweidimensionaler Systeme’ *Dissertation*, Physikalisches Institut der Universität Heidelberg, 1996
- [Sch98] **E. Schreiber** *Femtosecond Real-Time Spectroscopy of Small Molecules and Clusters* (Springer-Verlag, 1998)
- [SCM<sup>+</sup>91] **N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R. Fleming and S. A. Rice** ‘Fluorescence-detected wave packet interferometry: Time resolved molecular spectroscopy with sequences of femtosecond phase-locked pulses’ *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991)
- [SCS01] **C. P. Schulz, P. Claas and F. Stienkemeier** ‘Formation of  $\text{K}^*\text{He}$  Exciplexes on the Surface of Helium Nanodroplets Studied in Real Time’ *Phys. Rev. Lett.* **87**, 153401 (2001)
- [SCS04] **C. P. Schulz, P. Claas and F. Stienkemeier** ‘Formation and Stability of High-Spin Alkali Clusters’ *Phys. Rev. Lett.* **92**, 013401 (2004)
- [SEHS95a] **F. Stienkemeier, W. Ernst, J. Higgins and G. Scoles** ‘Laser Spectroscopy of Alkali-Doped Helium Clusters’ *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3592 (1995)
- [SEHS95b] **F. Stienkemeier, W. Ernst, J. Higgins and G. Scoles** ‘On the use of liquid helium cluster beams for the preparation and spectroscopy of the triplet states of alkali dimers and other weakly bound complexes’ *J. Chem. Phys.* **102**, 615 (1995)
- [SHC<sup>+</sup>96] **F. Stienkemeier, J. Higgins, C. Callegari, S. I. Kanorsky, W. E. Ernst and G. Scoles** ‘Spectroscopy of alkali atoms (Li, Na, K) attached to large helium clusters’ *Z. Phys. D* **38**, 253 (1996)
- [SHTH88] **C. P. Schulz, R. Haugstätter, H.-U. Tittes and I. V. Hertel** ‘Free sodium-water clusters: photoionisation studies in a pulsed molecular beam source’ *Z. Phys. D* **10**, 279 (1988)
- [SKC89] **P. Sindziger, M. L. Klein and D. M. Ceperley** ‘Path-Integral Monte Carlo Study of Low-Temperature  $^4\text{He}$  Clusters’ *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1601 (1989)
- [SMH<sup>+</sup>99] **F. Stienkemeier, F. Meier, A. Hägele, H. O. Lutz, E. Schreiber, C. P. Schulz and I. V. Hertel** ‘Coherence and Relaxation in Potassium-Doped Helium Droplets Studied by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy’ *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2320 (1999)
- [SP88] **F. Spiegelmann and D. Pavolini** ‘Ab initio calculations of the electronic structure of small  $\text{Na}_n$ ,  $\text{Na}_n^+$ ,  $\text{K}_n$  and  $\text{K}_n^+$  clusters ( $n \leq 6$ ) including core-valence interaction’ *J. Chem. Phys.* **89**, 4954 (1988)

- [SSPK85] **P. E. Sokol, K. Sköld, D. L. Price and R. Kleb** ‘High-Momentum-Transfer Inelastic Neutron Scattering from Liquid Helium-3’ *Phys. Rev. Lett.* **54**, 909 (1985)
- [ST87] **S. Stringari and J. Treiner** ‘Systematics of liquid helium clusters’ *J. Chem. Phys.* **87**, 5021 (1987)
- [SV01] **F. Stienkemeier and A. F. Vilesov** ‘Electronic spectroscopy in He droplets’ *J. Chem. Phys.* **115**, 10119 (2001)
- [Tis47] **L. Tisza** ‘The Theory of Liquid Helium’ *Phys. Rev.* **72**, 838 (1947)
- [Toe01] **J. P. Toennies**, Persönliche Mitteilung an F. Stienkemeier (2001)
- [TT03] **K. T. Tang and J. P. Toennies** ‘The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn’ *J. Chem. Phys.* **118**, 4976 (2003)
- [TTY95] **K. T. Tang, J. P. Toennies and C. L. Yiu** ‘Accurate Analytical He-He van der Waals Potential Based on Perturbation Theory’ *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1546 (1995)
- [TV04] **J. P. Toennies and A. F. Vilesov** ‘Superfluid Helium Droplets: A Uniquely Cold Nanomatrix for Molecules and Molecular Complexes’ *Angew. Chem. Int. Ed* **43**, 2662 (2004)
- [TW77] **J. P. Toennies and K. Winkelmann** ‘Theoretical studies of highly expanded free jets: Influence of quantum effects and a realistic intermolecular potential’ *J. Chem. Phys.* **66**, 3965 (1977)
- [TZXB02] **O. C. Thomas, W. Zheng, S. Xu and K. H. Bowen Jr.** ‘Onset of Metallic Behavior in Magnesium Clusters’ *Phys. Rev. Lett.* **89**, 213403 (2002)
- [VDS03] **S. P. de Visser, D. Danovich and S. Shaik** ‘Ferromagnetic bonding in high-spin alkali-metal clusters. How does sodium compare to lithium?’ *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 158 (2003)
- [VK03] **S. Vongehr and V. V. Kresin** ‘Unusual pickup statistics of high-spin alkali agglomerates on helium nanodroplets’ *J. Chem. Phys.* **119**, 11124 (2003)
- [WA78] **R. C. Weast and M. J. Astle** (eds.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, 1978)
- [WDP54] **E. Whittle, D. Dows and G. C. Pimentel** ‘Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species’ *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954)

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [Wew04] **M. Wewer** ‘Spektroskopie an Perylen-Derivaten und deren Oligomeren in Helium-Nanotröpfchen’ *Dissertation*, Universität Bielefeld, 2004
- [Wil70] **J. Wilks** *An introduction to Liquid Helium* (Oxford University Press, 1970)
- [WRI] Mathematica<sup>®</sup> 4  
©Wolfram Research Inc. 1988-1999
- [WS87] **K.-H. Weber** and **C. Samsonetti** ‘Accurate energies of  $nS$ ,  $nP$ ,  $nD$ ,  $nF$ , and  $nG$  levels of neutral cesium’ *Phys. Rev. A* **35**, 4650 (1987)
- [WS03] **M. Wewer** and **F. Stienkemeier** ‘Molecular versus excitonic transitions in PTCDA dimers and oligomers studied by helium nanodroplet isolation spectroscopy’ *Phys. Rev. B* **67**, 125201 (2003)
- [WS05] **M. Wewer** and **F. Stienkemeier** ‘Laser-induced fluorescence spectroscopy of N,N’-dimethyl 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide monomers and oligomers attached to helium nanodroplets’ *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1171 (2005)
- [YABK58] **J. L. Yarnell**, **G. P. Arnold**, **P. J. Bendt** and **E. C. Kerr** ‘Energy vs Momentum Relation for the Excitations in Liquid Helium’ *Phys. Rev. Lett.* **1**, 9 (1958)
- [Zar88] **R. N. Zare** *Angular Momentum* (Wiley, 1988)



# Danksagung

Zum Schluss möchte ich noch meine Dankbarkeit gegenüber den vielen Personen ausdrücken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle steht dabei Prof. Dr. Frank Stienkemeier, der mir die Durchführung dieser Dissertation ermöglicht hat. Ihm verdanke ich auch viele Anregungen und Ratschläge, die für die Messungen und Auswertungen von entscheidender Bedeutung waren. Meinen Kollegen aus der Cluster-Arbeitsgruppe danke ich herzlich dafür, dass sie mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen. Besonders erwähnen möchte ich in diesem Zusammenhang Andreas Branding, Oliver Bünermann, Patrick Claas, Stefan Cunovic, Sven Mende, Christian Pott, Dirk Schumacher, Jens Weber, Markus Wewer und 'last but not least' Marcel Mudrich, der die erste Version dieser Arbeit auf ihre (un-)verständlichkeit geprüft hat. Ein besonderes Dankeschön geht auch an Prof. Dr. Uwe Manthe (Fakultät für Chemie) für seine Tipps und Anregungen zu den Cs@He-Modellrechnungen. Mein herzlicher Dank gilt ebenfalls den Mitarbeitern des Max-Born-Institutes und des physikalischen Institutes der Uni Heidelberg, mit denen ich bei der Durchführung der Experimente zusammengearbeitet habe. Hier sind vor allem Dr. Claus-Peter Schulz, Dr. Maarten deKieviet und Markus Reetz-Lamour zu nennen. Des weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen der Etage D0 für ihre Hilfsbereitschaft und die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Auch den Mitarbeitern der mechanischen und der elektronischen Werkstatt danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei der Erstellung und Reparatur so mancher Elemente der Tröpfchenstrahlapparatur. Schließen möchte ich mit einem besonderen Dank an meine Familie, die mir immer ein großer Rückhalt war und sein wird. Vor allem danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung und diverse Rechtschreibkorrekturen an der letzten Version dieser Dissertation.