

**Femtosekundenspektroskopie
an alkalidotierten
Helium-Nanotröpfchen**

Dissertation
Fakultät für Physik
Universität Bielefeld

vorgelegt von
Patrick Claas

Januar 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	4
2.1	Superfluide Helium-Nanotröpfchen	4
2.1.1	Flüssiges Helium	4
2.1.2	Die Bildung der Heliumtröpfchen	6
2.1.3	Eigenschaften von Heliumtröpfchen	9
2.1.4	Die Dotierung von Heliumtröpfchen	14
2.2	Die Pump-Probe-Spektroskopie	22
2.2.1	Die Wellenpaketdynamik in zweiatomigen Molekülen	24
2.2.2	Die Fragmentationsdynamik von Clustern	26
3	Experimenteller Aufbau	31
3.1	Die Molekularstrahlapparatur	33
3.1.1	Die Tröpfchenquelle	34
3.1.2	Die Dotierungseinheit	35
3.2	Der optische Aufbau	36
3.3	Erfassung und Aufbereitung der Messwerte	39
4	Spektroskopie zur Vibrationsdynamik	42
4.1	Pump-Probe-Spektroskopie am K_2	43
4.1.1	Die Wellenpaketbewegung im Zeitraum	48
4.1.2	Die Wellenpaketanregung im X- und im A-Zustand	56
4.1.3	Die Wellenpaketanregung im 2Π -Zustand	66
4.1.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für K_2	68
4.2	Pump-Probe-Spektroskopie am Na_2	72
4.2.1	Die Wellenpaketbewegung in der Zeitdomäne	75
4.2.2	Die Frequenzanalyse der Wellenpaketbewegung	78
4.2.3	Das Anregungsschema zu den Pump-Probe-Sequenzen	80
4.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für Na_2	84
5	Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik	86
5.1	Die Bildung der Alkalicluster	87
5.2	Die Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster	94

Inhaltsverzeichnis

5.2.1	Die Echtzeitspektren zur Fragmentation	96
5.2.2	Diskussion der Fragmentationszeiten	98
5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	108
6	Zusammenfassung und Ausblick	111
	Anhang:	114
A	Die Dotierung mittels Laserverdampfung	114
B	Modell zur Fragmentation kleiner Cluster	121
L	Literaturverzeichnis	123

Kapitel 1

Einleitung

Das Thema dieser Arbeit ist die experimentelle Untersuchung von ultrakurzen Prozessen in Alkalimolekülen und -mikroclustern, die an Helium-Nanotröpfchen gebunden sind. Die Untersuchungen stellen dabei eine Verknüpfung zwischen zwei noch recht jungen experimentellen Methoden bzw. Techniken her: die Matrixisolation von Atomen, Molekülen und Clustern in den Heliumtröpfchen und die Femtosekundenspektroskopie an den gebundenen Teilchen.

Die erste der beiden Techniken wird allgemein mit dem Begriff *Helium Nano-Droplet Isolation* (kurz *HENDI*) bezeichnet. Gemeint ist damit die Verwendung von Heliumtröpfchen als Matrix zur (spektroskopischen) Untersuchung von Teilchen, die den Tröpfchen an- oder eingelagert wurden. Diese Tröpfchen bestehen aus Ansammlungen von $10^3 - 10^6$ Heliumatomen. Sie besitzen eine geometrische Ausdehnung in der Größenordnung von einigen 10 nm und sind superfluid bei einer Gleichgewichtstemperatur von ca. 380 mK. Da die Wechselwirkung mit den gebundenen Fremtteilchen sehr gering ist, bilden Heliumtröpfchen eine nahezu ideale Matrix für Untersuchungen an den Dotierungen bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt. In der Literatur werden Heliumtröpfchen daher auch als eine „*einzigartig homogene, ultra-kalte und sanfte Matrix für hoch auflösende Spektroskopie*“ charakterisiert [Toen98] oder einfach nur als „*ultimate*“ Matrix bezeichnet [Scol00].

Der Begriff Heliumtropfen wurde bereits im Jahr 1908 von *H. Kamerlingh Onnes* im Zusammenhang mit einer Joulschen Expansion von Helium erwähnt. 1961 erzeugten erstmals *E. W. Becker* und Mitarbeiter Heliumcluster in einer Düsenstrahlexpansion. Aber die ersten Experimente, in denen eine Dotierung der Tröpfchen mit Fremtteilchen gelang, wurden 1990 von *A. Scheidemann* aus der Gruppe *J. P. Toennies* veröffentlicht. Dies kann als der eigentliche Startpunkt von HENDI angesehen werden. Die historische Entwicklung dieser Matrixtechnik wird etwas genauer in [Nort01] beleuchtet. Trotz der kurzen Zeitspanne sind die mit dieser Methode gewonnenen

1. Einleitung

Erkenntnisse mittlerweile so reichhaltig, dass eine Extraausgabe des *Journal of Chemical Physics* [JCP01] über die Heliumtröpfchen aufgelegt wurde.

In etwa dem gleichen Zeitraum wie HENDI etablierte sich ebenso die Femtosekundenspektroskopie, deren Anwendung auch mit Begriffen wie *Femtochemie* oder *Quantenkontrolle* umschrieben wird. Bei dieser experimentellen Technik werden ultrakurze Laserpulse zur spektroskopischen Untersuchung eingesetzt. Die zeitliche Länge dieser Pulse liegt in der Größenordnung von einigen 10 fs. Mit solch kurzen Pulsen ist es möglich, Abläufe auf molekularer Ebene zeitaufgelöst zu beobachten. Ein Ziel der Femtosekundenspektroskopie ist u.a. die kontrollierte Beeinflussung chemischer Reaktionen, was ebenfalls industriell von großem Interesse ist. Die Bedeutung der Femtochemie zeigt sich im Besonderen in der Vergabe des Nobel-Preises für Chemie an A. Zewail im Jahr 1999. Einführungen in dieses Thema sind in [Brix01, Zewa95] zu finden.

Die in dieser Schrift dargestellten Experimente wurden zum größten Teil am Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie (MBI) in Berlin durchgeführt und fanden im Rahmen einer mittlerweile mehrjährigen Kooperation zwischen der Arbeitsgruppe A.2 des MBI und unserer Arbeitsgruppe Clusterphysik der Universität Bielefeld statt. In verschiedenen von der DFG geförderten Projekten wurden Kurzzeitdynamiken an dotierten Heliumtröpfchen mittels Femtosekundenspektroskopie untersucht. Dabei standen das Verhalten der Chromophore nach der Anregung sowie die Reaktion der Tröpfchen auf die Anregung im Vordergrund der Beobachtungen. Dass Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie generell bei HENDI anwendbar ist, wurde zuerst an Quanteninterferenzen in tröpfchengetragenen Kaliumatomen gezeigt [Stie99]. Im Weiteren konnte in Echtzeit die Bildungsdynamik von angeregten Alkali-Helium-Molekülen, so genannte $M^*\text{He}$ -Exziplexe ($M=\text{K, Rb}$), gemessen werden [Schu01, Drop04]. Als direkte Reaktion der Tröpfchen konnte die Abstoßung eines Cs-Atoms vom Heliumtröpfchen nach dessen Anregung verfolgt werden [Stie]. Neben der Dynamik der Chromophore sowie der Dynamik der superfluiden Umgebung auf die Anregung wurden auch Experimente zur Bildung größerer Komplexe auf den Tröpfchen vorgenommen. Dabei wurde die Erzeugung von kleinen Alkaliclustern und von Agglomeraten aus Mischdotierungen untersucht [Schu04, Drop05].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente umfassen Messungen zur Vibrationsdynamik von Kalium- und Natriumdimeren sowie zur Fragmentationsdynamik von Kaliumclustern auf den Tröpfchen. Im Fall der Cluster stand auch deren Bildung auf den Tröpfchen im Blickpunkt der Untersuchungen. Die Wahl fiel auf diese Materialien, da die Alkali-elemente in der Gasphase und teilweise auch mittels HENDI experimentell und theoretisch vielfältig untersucht wurden. Im Laufe der Arbeit wird an gegebener Stelle hierauf noch näher eingegangen.

Der Aufbau der Dissertation gestaltet sich folgendermaßen: Im zwei-

ten Kapitel wird auf einige theoretische Grundlagen und Eigenschaften von Heliumtröpfchen sowie der Femtosekundenspektroskopie eingegangen. Im darauf folgenden Kapitel wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Die Kapitel vier und fünf befassen sich mit der Darstellung der Messergebnisse und deren Auswertung. Schließlich erfolgen die Zusammenfassung und ein kurzer Ausblick.

Abschließend sei noch gesagt, dass zur Einteilung der Clustergrößen der Autor sich an der Begrifflichkeit von *J. Jortner* orientiert, wonach unter Mikrocluster eine Ansammlung gleicher Atome mit einer Anzahl von $N = 3$ bis 10 (oder 13) verstanden wird [Habe92, Jort83]. Der Begriff Molekül meint in diesem Sinne dann nur das Dimer.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden einige physikalische Grundlagen zu flüssigem Helium im Allgemeinen sowie Heliumtröpfchen im Speziellen dargestellt. Ein weiterer Punkt wird in diesem Zusammenhang die Einlagerung von Atomen und Molekülen in die Tröpfchen bilden. Der zweite Teil dieses Kapitels befasst sich dann mit der Technik der Pump-Probe-Spektroskopie. Wobei der Fokus auf die Beobachtung der Wellenpaket- und Fragmentationsdynamik von Molekülen und kleinen Clustern gerichtet sein soll. Im Rahmen der Fragmentation wird außerdem das „Jellium-Modell“ zur theoretischen Beschreibung von metallischen Clustern kurz vorgestellt.

Die Ausführungen zu beiden Teilen werden eher knapp gehalten und beschränken sich auf Aspekte, die für diese Arbeit von Bedeutung sind. An dieser Stelle sei schon einmal auf ausführliche Darstellungen zu dem Thema der Heliumtröpfchen in [Toen04, JCP01, Toen98] und zur Pump-Probe-Spektroskopie in [Schr98, Zewa95] verwiesen.

2.1 Superfluide Helium-Nanotröpfchen

2.1.1 Flüssiges Helium

Helium besitzt zwei Isotope mit natürlichem Vorkommen: ${}^4\text{He}$ mit einer Häufigkeit von 99,99986% und das weitaus seltenere ${}^3\text{He}$ [LdP]. Daneben konnten noch weitere Isotope ${}^n\text{He}$ ($n = 5 - 8$) künstlich erzeugt werden, die allerdings mit Halbwertszeiten von weniger als 1 s instabil sind. In den hier vorgestellten Experimenten wurden Tröpfchen aus ${}^4\text{He}$ erzeugt. Soweit es nicht anders vermerkt wird, soll im Weiteren mit Helium auch nur dieses Isotop gemeint sein.

Die besonderen Eigenschaften von Helium leiten sich aus wenigen Charakteristika ab. Helium ist das leichteste Edelgas und besitzt eine abgeschlossene und damit kugelförmige s -Elektronenschale. Da im Fall von ${}^4\text{He}$ der Kernspin außerdem gerade ist ($I = 0$), gehört ${}^4\text{He}$ zu den Bosonen.

2.1. Superfluide Helium-Nanotröpfchen

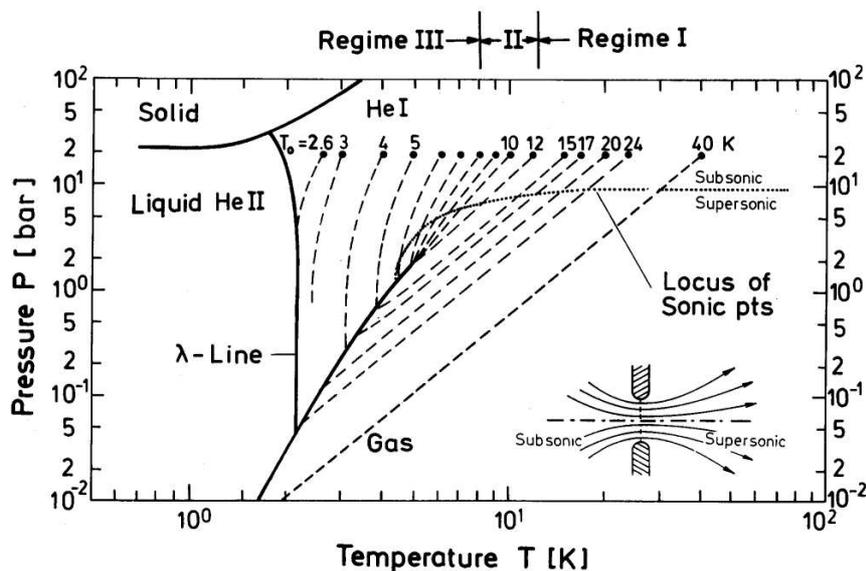


Abbildung 2.1: Das Phasendiagramm von ${}^4\text{He}$. Die gestrichelten Linien zeigen die Isentropen für eine Expansion durch eine $5\ \mu\text{m}$ Düse bei einem Stagnationsdruck von $p_0 = 20\ \text{bar}$ und unterschiedlichen Starttemperaturen T_0 . Entnommen aus [Buch90].

Helium¹ ist das einzige Element, das unter Normaldruck selbst beim absoluten Nullpunkt flüssig bleibt. In Abbildung 2.1 ist das Phasendiagramm von ${}^4\text{He}$ abgebildet. Deutlich ist zu erkennen, dass erst bei Temperaturen unterhalb von $T \approx 1\ \text{K}$ und Drücken ab $p \approx 25\ \text{bar}$ ein Übergang in die feste Phase erreicht werden kann. Daneben existieren zwei flüssige Phasen: das normal flüssige He I und die supraflüssige Phase He II. Helium kondensiert unter Normaldruck bei $4,2\ \text{K}$ in einem Phasenübergang 1. Ordnung ins He I und durchläuft beim so genannten Lambda-Punkt $T_\lambda = 2,17\ \text{K}$ einen Übergang 2. Ordnung in die Phase He II. Der Name dieses zweiten Phasenübergangs geht in Anlehnung an den griechischen Buchstaben λ auf den Temperatur abhängigen Verlauf der spezifischen Wärme zurück. Diese besitzt bei $T_\lambda = 2,17\ \text{K}$ eine Singularität, d.h. die spezifische Wärme strebt an diesem Punkt gegen unendlich. Zu den eindrucksvollsten Eigenschaften von He II gehören neben der verschwindenden Viskosität u.a. eine extrem hohe Wärmeleitfähigkeit.

Die Gründe für dieses Verhalten liegen einerseits in der sehr schwachen Wechselwirkung der Heliumatome untereinander. Als Edelgase gehen sie eine Van-der-Waals Bindung ein, wobei das Heliumdimer zu den Molekülen mit der geringsten Bindungsenergie im Grundzustand ($\approx 10^{-3}\ \text{cm}^{-1}$) gehört, die in der Natur vorkommen [Gris00]. Gleichzeitig besitzt He_2 ei-

¹Und zwar ${}^4\text{He}$ wie auch ${}^3\text{He}$.

2. Physikalische Grundlagen

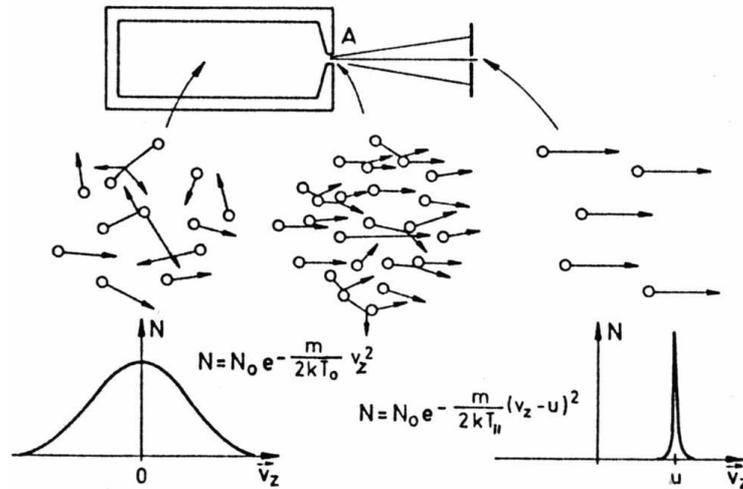


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Gasexpansion (siehe Text). Entnommen aus [Demt87].

ne relativ große Ausdehnung von $\approx 50 \text{ \AA}$. Theoretischen Rechnungen zufolge sind daneben nur die diatomischen Helium-Alkali-Moleküle ähnlich schwach gebunden [Klei99]. Andererseits besitzen Heliumatome eine geringe Masse, so dass die kinetische Energie der Nullpunktsbewegung in dem Wechselwirkungspotential sehr hoch ist. Heliumatome führen also auf Grund ihrer geringen Masse auch bei der Nullpunktsenergie Schwingungen mit so hohen räumlichen Amplituden aus, dass sich unterhalb von 25 bar keine feste Ordnung einstellt.

2.1.2 Die Bildung der Heliumtröpfchen

Die Heliumtröpfchen kondensieren während einer (idealerweise) adiabatischen Expansion eines Düsenstrahls, bei dem Helium unter hohem Stagnationsdruck $p_0 \geq 20 \text{ bar}$ und bei extrem kalten Temperaturen $T_0 \leq 25 \text{ K}$ durch eine kleine Düsenöffnung $d \approx 10 \mu\text{m}$ ins Vakuum strömt. Dabei durchläuft das Helium eine isentrope Zustandsänderung. In Abbildung 2.1 sind für verschiedene Düsentemperaturen T_0 die Adiabaten der Expansion durch eine $5 \mu\text{m}$ Düse eingezeichnet; der Stagnationsdruck beträgt jeweils $p_0 = 20 \text{ bar}$. Man kann die Lage der Adiabaten in drei Bereiche einteilen. Im Regime I findet eine unterkritische (bzw. Gas-) Expansion statt, bei der das Helium aus der Gasphase heraus zu Tröpfchen kondensiert. Im Gegensatz dazu durchläuft das Helium im Regime III eine überkritische (oder auch Flüssigkeits-) Expansion. In diesem Regime schneiden die Adiabaten die Phasenlinie von der flüssigen Seite her kommend. Durch die Düse strömt flüssiges Helium und die Tröpfchen bilden sich dann beim Zerstäuben des

2.1. Superfluide Helium-Nanotröpfchen

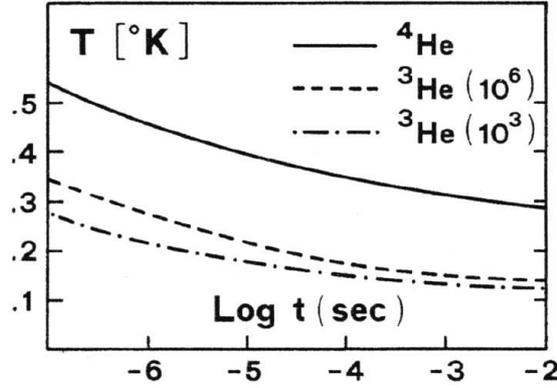


Abbildung 2.3: Zeitabhängigkeit der Tröpfchentemperatur durch die Verdampfungskühlung; entnommen aus [Brin90].

Flüssigkeitsstrahls². Im Regime II, dem Bereich der kritischen Expansion, passieren die Isentropen die Phasenlinie in der Nähe des kritischen Punktes bei $T_c = 5,2$ K und $p_c = 2,2$ bar. In diesem Bereich findet der Übergang von der Gasphasen- zur Flüssigkeitsexpansion statt.

Die Expansionsbedingungen zu den Messungen in dieser Arbeit können dem unterkritischen Regime I zugeschrieben werden. In diesem Bereich verhält sich das Helium (näherungsweise) wie ein ideales Gas in einer Überschall-expansion, und die Isentropen können durch die Gleichung

$$p_{end} \cdot T_{end}^{\gamma/(1-\gamma)} = p_0 \cdot T_0^{\gamma/(1-\gamma)} \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Der Adiabatenkoeffizient $\gamma = C_p/C_v$ gibt das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck bzw. Volumen an. Durch eine Vielzahl von Stößen wandelt sich die ungeordnete Bewegung der Atome vor der Expansion in eine gerichtete Molekularströmung mit einer übergeordneten Flussgeschwindigkeit u und einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung um (siehe Abb. 2.2). Dies führt zu einer dementsprechenden Abnahme der spezifischen Enthalpie: $h_0 = h_{end} + u^2/2$.

Durch die starke Abkühlung während der Expansion setzt eine umfangreiche Kondensation der Tröpfchen ein, bis bei Abständen von ca. 1000 Düsendurchmessern hinter der Quelle allmählich keine Stöße mehr stattfinden. Im weiteren Verlauf kühlen sich die Tröpfchen durch Abdampfen einzelner Heliumatome weiter ab. Theoretischen Berechnungen zufolge nimmt dabei die anfängliche Kühlungsleistung von $\approx 10^{10} \text{ Ks}^{-1}$ ($\hat{=} 10^6 \text{ eV/s}$) exponentiell mit der Zeit ab, bis sich nach etwa 10^{-4} s ein nahezu konstanter Wert einstellt [Brin90]. In Abbildung 2.3 ist die berechnete Zeitentwicklung

²Ein klassisches Analogon ist der Wasserstrahl, der unter hohem Druck durch eine enge Düse gedrückt wird.

2. Physikalische Grundlagen

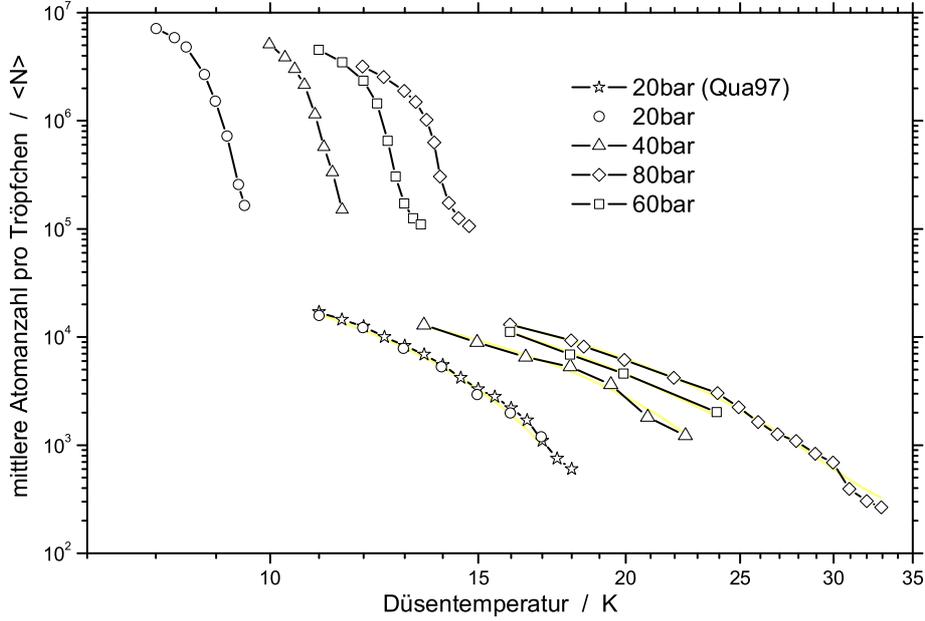


Abbildung 2.4: Die mittlere Atomanzahl $\langle N \rangle$ in ^4He -Tröpfchen bei der Expansion durch eine $5\ \mu\text{m}$ Düse und unterschiedlichen Startbedingungen T_0 und p_0 . Entnommen aus [Toen04, Quaa97].

der Temperatur von ^4He -Tröpfchen dargestellt. Experimentell wurde die tatsächliche Temperatur der Heliumtröpfchen mittels Rotations-aufgelöster Spektroskopie an SF_6 , das den Tröpfchen eingelagert wurde, auf

$$T_{4\text{He}_N} = 0,38 \pm 0,05\ \text{K} \quad (2.2)$$

bestimmt [Hart95].

Eine weitere wichtige Größe bildet die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ und deren Verteilung ΔN , die sich bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen einstellen. Experimentell können $\langle N \rangle$ und ΔN durch Streuung an einem Sekundärstrahl bestimmt werden [Lewe93]. Abbildung 2.4 zeigt die mittlere Größe $\langle N \rangle$ der Heliumtröpfchen in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_0 , die bei einer Expansion durch eine $5\ \mu\text{m}$ Düse und verschiedenen Stagnationsdrücken p_0 gemessen wurden [Toen04]. Deutlich ist der Unterschied zwischen der unter- und der überkritischen Expansion zu erkennen. Während im Bereich der Gasphasenexpansion die Größe $\langle N \rangle$ zwischen einigen 10^2 und ca. $1,5 \cdot 10^3$ liegt, werden in der Flüssigkeitsexpansion Tröpfchen in der Größe von 10^5 bis einige 10^6 Atomen erzeugt.

Neben dem Druck p_0 und der Temperatur T_0 besitzt natürlich auch der Durchmesser d der Düse einen Einfluss auf die Tröpfchengröße $\langle N \rangle$. Für

2.1. Superfluide Helium-Nanotröpfchen

den Fall der Gasphasenkondensation leiteten *O. Hagen* und *W. Obert* aus empirischen Betrachtungen heraus ein Skalierungsgesetz für Edelgascluster ab [Habe95, Hage87]. Die mittlere Tröpfchengröße $\langle N \rangle$ kann demnach mit

$$\langle N \rangle \propto \frac{p_0 d^{1,5}}{T_0^{2,4}} \quad (2.3)$$

abgeschätzt werden. Auf die Heliumtröpfchen ist diese Formel jedoch nur begrenzt anwendbar. Für eine grobe Abschätzung der relativen Tröpfchengrößen kann sie nach Auffassung des Autors trotzdem herangezogen werden.

Die Größenverteilung ΔN lässt sich nach [Lewe93, Harm98] am besten mit einer Log-Normalverteilung anpassen:

$$P(N) = \frac{1}{N\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp^{-\frac{(\ln N - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.4)$$

Hierbei korrespondieren μ mit der Position des Maximums und σ mit der Breite der Verteilung. Es zeigt sich, dass die Halbwertsbreite der Verteilung mit der mittleren Tröpfchengröße $\langle N \rangle$ vergleichbar ist.

Die mittleren Geschwindigkeiten der Heliumtröpfchen liegen bei einer unterkritischen Expansion abhängig von T_0 zwischen $u = 250 - 500 \text{ ms}^{-1}$ mit einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung von $\Delta u/u \approx 0,01 - 0,03$ [Toen04, Buch90].

Die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Tröpfchen besaßen schätzungsweise eine mittlere Größe von $\langle N \rangle \approx 5000 - 10000$ mit Geschwindigkeiten von ca. 300-450 m/s.

2.1.3 Eigenschaften von Heliumtröpfchen

Nach [Stri87] ist die Bindungsenergie der Tröpfchen eine stetig steigende Funktion der Teilchenzahl und beträgt im Grenzfall sehr großer Tropfen $E_{b,He} \approx 7,15 \text{ K} (\hat{=} 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \hat{=} 4,97 \text{ cm}^{-1})$ pro Heliumatom (siehe Abb. 2.5). Trotz dieser schwachen Bindungsenergien können Heliumatome in allen Größen stabile Cluster bilden.

Aufgrund der Oberflächenspannung sollten Heliumtröpfchen im Grundzustand sphärisch sein. Unter der Annahme, dass der Tropfen über das gesamte Volumen eine konstante Dichte mit einer scharfen Außenkante besitzt, ergibt sich sein Radius zu

$$R_{Tr} = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{m_{He}}{\rho_{He}} \cdot N \right)^{1/3} \approx 2,22[\text{Å}] \cdot N^{1/3} \quad (2.5)$$

wobei m_{He} die Masse eines He-Atoms und $\rho_{He} = 124,96 \text{ kg/m}^3$ die Dichte von flüssigem Helium bedeuten [Air Liquide]. Im Gegensatz zu diesem klassischen Tropfenmodell weisen Heliumtröpfchen jedoch ein weiches Dichteprofil auf (siehe Abb. 2.7). Während im Zentrum des Tröpfchens die Dichte nahe

2. Physikalische Grundlagen

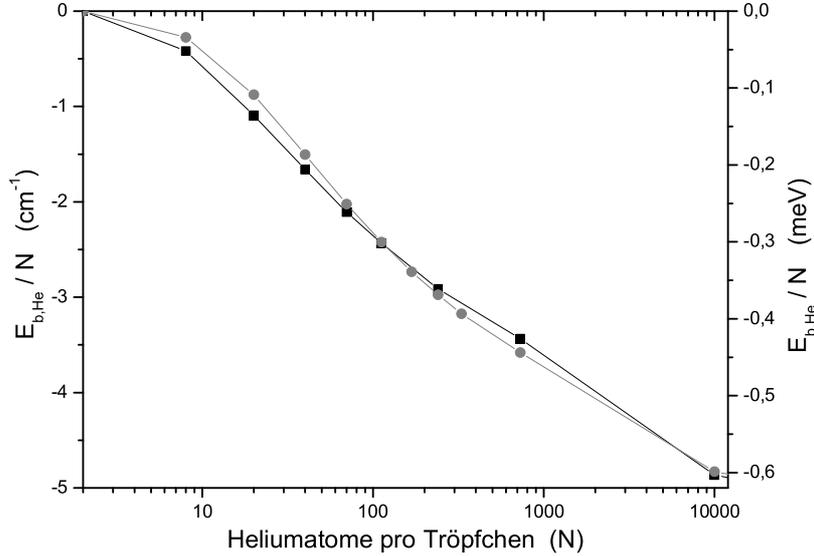


Abbildung 2.5: Die Bindungsenergie $E_{b,He}$ pro Heliumatom in Abhängigkeit von der Clustergröße errechnet mit verschiedenen Monte-Carlo-Methoden. Entnommen aus [Stri87, Gris00].

dem makroskopischen Wert von 0.022 Atomen pro \AA^3 liegt, beträgt theoretischen Überlegungen zufolge die Dicke der Oberfläche, in der die Dichte von 90% auf 10% des makroskopischen Wertes abfällt, unabhängig von N ungefähr 6\AA [Toen04].

Die elementaren Anregungen der Tröpfchen können grob in Volumen- (Phonontyp) und Oberflächenschwingungen (Ripplontyp) eingeteilt werden, wobei letztere energetisch um ungefähr eine Größenordnung tiefer liegen. Bei einem He_N -Tropfen mit $N = 10000$ besitzen nach dem Flüssigkeitstropfenmodell (liquid drop model) die niedrigste Oberflächenmode und die niedrigste Volumenmode eine Anregungsenergie von 0,1 K bzw. von 1,2 K [Stri91]. Die Abhängigkeit der Energie der Volumenmoden von dem Impuls ähnelt dabei stark der Dispersionskurve von flüssigem Helium [Toen98]. In den Absorptionsspektren tröpfchengetragener Moleküle äußern sich diese Anregungen als so genannte Phononenflügel, die in Abbildung 2.6 am Beispiel des $\text{Na}_2 1\Sigma_u^+ \leftarrow 1\Sigma_g^+$ Übergangs dargestellt werden [Higg98, Stie01]. Nach [Toen04] sind die Oberflächenmoden ausschlaggebend für die Schnelligkeit der Verdampfungskühlung.

Bei den tiefen Temperaturen der Tropfen erwartet man superfluide Eigenschaften, die nach theoretischen Berechnungen bereits in kleinen Clustern mit 64 Atomen auftreten. Eine experimentelle Bestätigung der Superfluidität konnte für Cluster mit $N \geq 5000$ gegeben werden [Hart96b].

2.1. Superfluide Helium-Nanotröpfchen

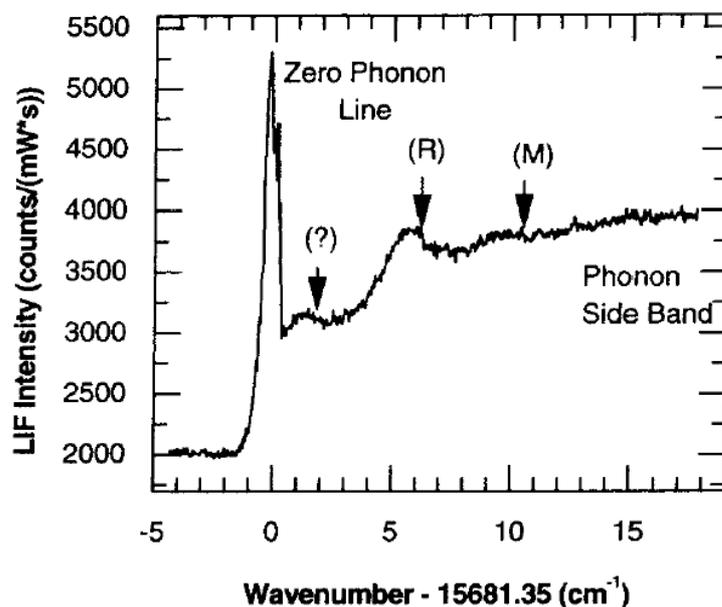


Abbildung 2.6: Der $1\Sigma_u^+ \leftarrow 1\Sigma_g^+$ Übergang tröpfchengebundener Na_2 . Die Null-Phononen-Linie stellt die reine Dimeranregung dar. Der Phononenflügel entsteht durch Kopplung an die verschiedenen Moden des Heliumtröpfchens. Die mit (R) und (M) bezeichneten Maxima korrespondieren mit der Energie des Roton- bzw. des Maxonextremums in der Dispersionskurve von flüssigem Helium. Das mit (?) angezeigte Maximum konnte bis jetzt nicht interpretiert werden. Entnommen aus [Higg98].

Heliumtröpfchen als superfluide Matrix

Wie in der Einleitung schon angedeutet, zeigen Heliumtröpfchen ihre außergewöhnlichen Eigenschaften in der Funktion als homogene, ultrakalte und schwach wechselwirkende Matrix. Durch diese Eigenschaften eignen sie sich ideal für spektroskopische Untersuchungen an eingelagerten Teilchen.

Nach Abbildung 2.3 können durch Dotierungen freigesetzte Energien vom Tröpfchen mittels Verdampfungskühlung innerhalb kurzer Zeit wieder abgegeben werden. Der Tropfen dient also als ein bei 380 mK stabilisiertes Wärmebad.

Die Wechselwirkung der Heliumumgebung mit den gebundenen Teilchen ist im Vergleich mit anderen Matrixmaterialien, wie z.B. Xe, Ar oder Ne, extrem schwach. Wie bereits erwähnt, gehört die Paarwechselwirkung zwischen einem Helium- und einem Alkaliatom zu den schwächsten Bindungen in der Natur [Klei99]. Die Ursache hierfür liegt in der Pauli-Abstoßung zwischen der abgeschlossenen $1s$ -Schale des Heliums und dem s -Orbital des Valenz-

2. Physikalische Grundlagen

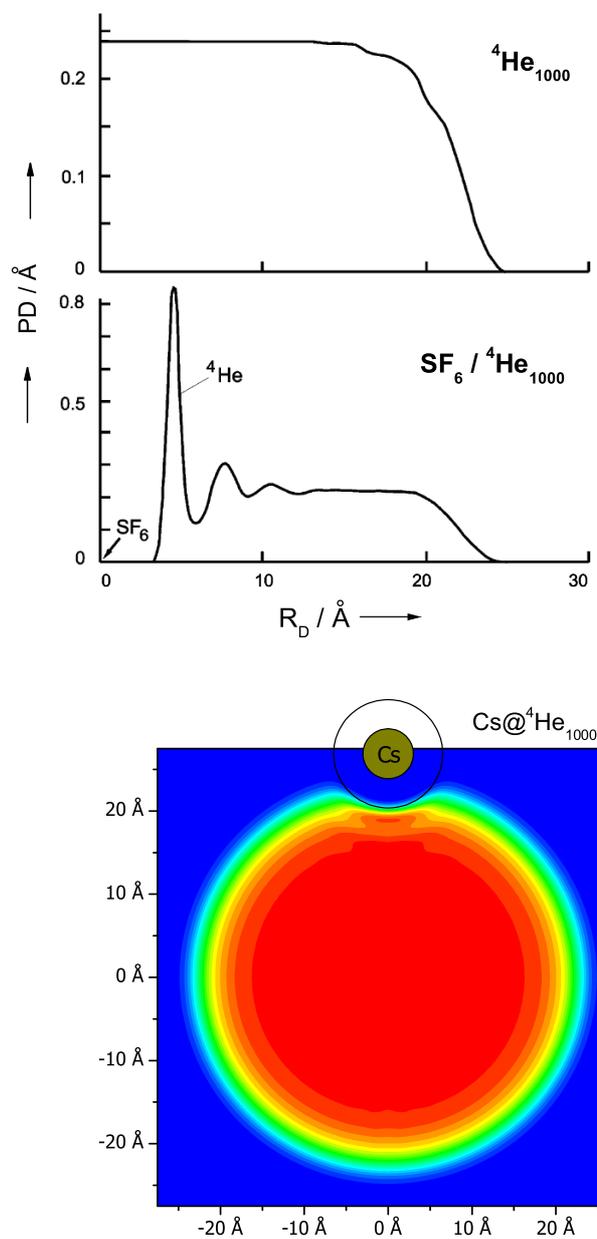


Abbildung 2.7: Verschiedene Dichteprofile von ${}^4\text{He}$ -Tröpfchen bestehend aus 1000 Heliumatomen mit und ohne Dotierung. Oben: radiales Dichteprofil eines undotierten ${}^4\text{He}_{1000}$. Mitte: radiales Dichteprofil eines Heliumtröpfchens mit einem SF_6 -Molekül im Zentrum. Unten: ein ${}^4\text{He}_{1000}$ mit einem Cs-Atom auf der Oberfläche des Tröpfchens. Die Stärke der Dichte ist in dem unteren Diagramm durch Falschfarben wieder gegeben. Entnommen aus [Toen04, Mayo05].

2.1. Superfluide Helium-Nanotröpfchen

	μ (K)	λ
Na	+49	0,77
K	+68	0,71
Ne	-39	4,94
Ar	-195	7,25
SF ₆	-601	18,8

Tabelle 2.1: Das chemische Potential μ und der λ -Parameter verschiedener Materialien in flüssigem Helium; negatives μ sowie $\lambda > 1,9$ zeigen einen gelösten Zustand an, positives μ und $\lambda < 1$ einen Oberflächenzustand (entnommen aus [Toen04, Anci95]).

elektrons der Alkaliatome. Dadurch wird ein Überlapp der Wellenfunktionen drastisch reduziert. Für die Tröpfchen bedeutet dies, dass die Alkaliatome in einer Mulde auf der Oberfläche schwach gebunden werden (siehe Abb. 2.7). Demgegenüber sind Atome oder Moleküle mit abgeschlossener Elektronenschale, wie z.B. andere Edelgase oder das SF₆-Molekül, nach bisherigen theoretischen und experimentellen Befunden stärker gebunden und daher im Tröpfchen gelöst.

Zur Abschätzung dafür, ob ein Fremdteilchen gelöst wird, können zwei Parameter herangezogen werden: das chemische Potential μ der Fremdteilchen in flüssigem Helium oder ein von *F. Ancilotto u.a.* vorgeschlagener Parameter λ . Fasst man das chemische Potential μ als „die auf das gesamte Tröpfchen bezogene Bindungsenergie“ auf [Toen04], dann bedeutet negatives μ einen im Tröpfchen gelösten Zustand und positives μ eine Bindung an die Oberfläche. Der dimensionslose Parameter λ setzt den Energiegewinn, der sich bei der Wechselwirkung zwischen Dotierung und Tröpfchen ergibt, mit dem für die Bildung eines Hohlraumes im Tröpfchen verbundenen Energieaufwand ins Verhältnis [Anci95]:

$$\lambda := 2^{-1/6} \cdot \frac{\rho \varepsilon r_m}{\sigma} \quad (2.6)$$

In dieser Abschätzung bedeuten ρ die Teilchendichte und σ die Oberflächenspannung von flüssigem Helium, ε und r_m die Potentialtiefe bzw. der Gleichgewichtsabstand der Helium-Chromophore-Wechselwirkung. Dabei wurde für die Bestimmung von ε und r_m eine Lennard-Jones-Wechselwirkung zwischen Dotierung und Flüssigkeit zu Grunde gelegt. Für $\lambda > 1,9$ sollte sich das Chromophore im Helium lösen und für $\lambda < 1$ auf der Oberfläche verbleiben. In Tabelle 2.1 sind die beiden Parameter λ und μ für verschiedene Materialien aufgelistet.

Kleine Alkalichuster werden in der Oberfläche der Tröpfchen vermutet. Diese Cluster sind zwar einerseits insgesamt stärker an den Tropfen gebunden, jedoch ist auf der anderen Seite die gebildete Mulde größer, so dass

2. Physikalische Grundlagen

der Energiegewinn durch den Aufwand kompensiert wird [Lern95]. Ein experimenteller Hinweis auf die Oberflächenbindung der Alkalicluster ergibt sich nach [Vong02] aus dem Nachweis tröpfchengetragener Natriumcluster mittels Penning-Ionisation. Die Na_N werden hierbei durch metastabiles He^* ionisiert. Da He^* die Oberfläche der Tröpfchen vorzieht, schließen die Autoren, dass sich die Na-Cluster ebenfalls auf der Oberfläche der Tropfen befinden.

Je nach Stärke der Wechselwirkung bewirkt das Fremdteilchen in seiner Umgebung eine Änderung in der Dichte des Tröpfchens. In Abbildung 2.7 sind verschiedene, theoretische Dichteverteilungen der He-Atome in den Tröpfchen mit und ohne Dotierungen dargestellt. Deutlich ist bei allen Dichteprofilen die Oberflächenregion mit ihrer abnehmenden Dichte zu erkennen. Während das Cs-Atom auf der Oberfläche sitzt, ist das SF_6 -Molekül im Zentrum des Tropfens lokalisiert. Daneben ist das SF_6 von mehreren Schalen erhöhter Heliumdichte umgeben. Diese so genannte Schneeballstruktur resultiert aus der attraktiven Wechselwirkung des SF_6 mit der Heliumumgebung und ist unabhängig von der Tröpfchengröße. Diese Strukturen werden immer ausgeprägter je stärker die Wechselwirkung der Dotierung mit dem Helium ist.

2.1.4 Die Dotierung von Heliumtröpfchen

Die Dotierung der Tröpfchen mit Fremdteilchen kann auf verschiedene Arten erfolgen. Eine experimentell recht einfach zu realisierende Methode stellt der so genannte Pick-up-Prozess dar. Bei dieser Technik durchfliegen die Tröpfchen eine Streukammer, in der das Material verdampft wird, mit dem dotiert werden soll. Die Fremdteilchen werden durch vollständig inelastische Stöße sukzessive eingefangen und gehen innerhalb von $10^{-8} - 10^{-10}$ s auf dem Tröpfchen eine Bindung untereinander ein [Lewe95]. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten wurde als Streuzelle ein kleiner Schmelztiegel eingesetzt, der in Abschnitt 3.1.2 näher beschrieben wird.

Durch den Einfangprozess und die Clusterbildung wird der Heliumtropfen aufgeheizt. Diese zugeführte Energie kann durch Abdampfen einzelner He-Atome wieder abgegeben werden. Die im Tropfen deponierte Energie setzt sich allgemein aus folgenden Anteilen zusammen:

$$E_{ges}(T_A) = \bar{E}_{kin}(T_A) + E_i(T_A) + E_{bind} + E_{b,cluster} \quad (2.7)$$

Dabei bedeutet T_A die Temperatur des Dampfes in der Streuzelle. $\bar{E}_{kin}(T_A)$ ist die mittlere kinetische Energie der Relativbewegung von Tröpfchen und Fremdteilchen. Dies entspricht der mittleren Stoßenergie, die das Tröpfchen beim Einfangen eines Fremdatoms aufnimmt. $E_i(T_A)$ bedeutet die innere Energie des Fremdteilchens und E_{bind} dessen Bindungsenergie an das Heliumtröpfchen. Die Bindungs- bzw. Agglomerationsenergie des gebildeten Clusters wird durch $E_{b,cluster}$ ausgedrückt.

2.1. Superfluide Helium-Nanotröpfchen

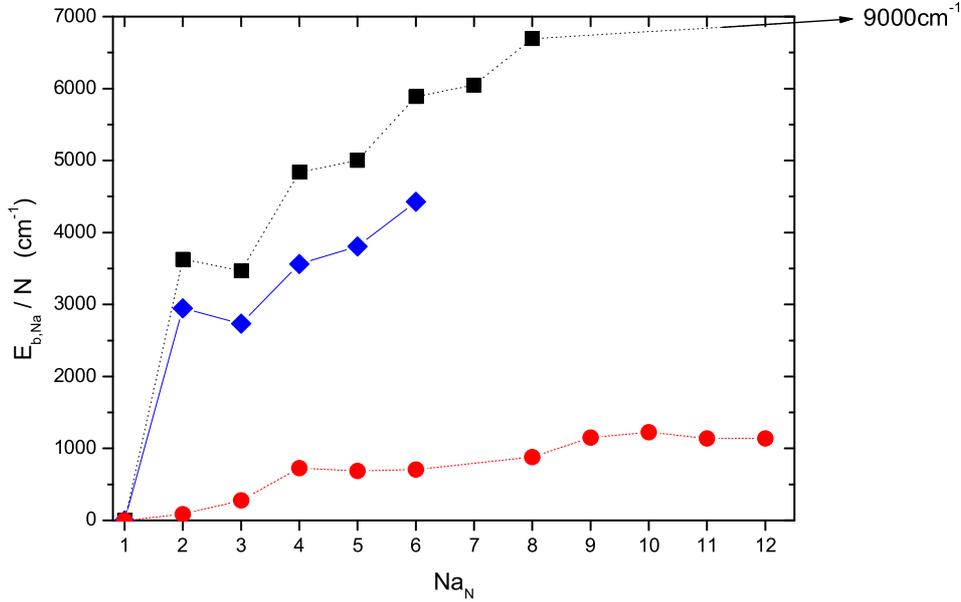


Abbildung 2.8: Die Bindungsenergie pro Atom $E_{b,Na}/N$ (in cm^{-1}) von Natriumclustern im Hochspinzustand (rot) und im unpolarisierten (metallischen) Zustand (schwarz und blau). Die Kohäsionsenergie eines Na-Atoms im Festkörper beträgt zum Vergleich $\approx 9000 \text{ cm}^{-1}$. Entnommen aus Tabelle 2.2 bzw. [Viss03, Lind87].

Die Energiebilanz bei der Dotierung mit Alkaliatomen kann nun wie folgt vorgenommen werden: Die mittlere Stoßenergie der Tröpfchen mit den Fremtteilchen lässt sich mit Hilfe der Gleichung

$$\overline{E}_{kin}(T_A) = \frac{3}{2}k_B T_A + \frac{1}{2}m_A \overline{v}_{He}^2 \quad (2.8)$$

berechnen [Quaa97], wobei k_B die Boltzmann-Konstante, m_A die Masse des Fremtteilchens und \overline{v}_{He}^2 die mittlere Geschwindigkeit der Tröpfchen sind. In den hier beschriebenen Experimenten wurden Kalium bzw. Natrium bei einer Gleichgewichtstemperatur von $T_A \approx 450 \text{ K}$ bzw. $\approx 500 \text{ K}$ verdampft. Geht man von $\overline{v}_{He} = 420 \text{ m/s}$ als mittlere Geschwindigkeit der Tröpfchen aus, so ergibt sich die Stoßenergie der Tröpfchen mit den Kalium- bzw. Natriumatomen zu $\overline{E}_{kin}(\text{K}) \approx 730 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\overline{E}_{kin}(\text{Na}) \approx 675 \text{ cm}^{-1}$. Dies kann insgesamt zu $\overline{E}_{kin} \approx 700 \text{ cm}^{-1} \approx 0,085 \text{ eV}$ pro Atom abgeschätzt werden.

Da sich die Alkaliatome im Grundzustand befinden, kann die innere Energie $E_i = 0$ gesetzt werden. Wie im vorhergehenden Abschnitt ausgeführt, sind die Alkaliatome außerdem nur schwach an die Oberfläche der Tröpfchen gebunden. Mit $E_{bind} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ pro Alkaliatom trägt dieser An-

2. Physikalische Grundlagen

	unpolarisiert	vollständig polarisiert	
Li_2	8523	317	(a)
Na_2	5892	174	(b)
K_2	4289	254	(c)
Rb_2	3875	250	(d)
Cs_2	3692	267	(d)
Na_3	8200	850	(e)
Na_4	14259	2903	(f)
Na_5	19033	3428	(f)
Na_6	26566	4233	(f)

Tabelle 2.2: Vergleich der Bindungsenergien (in cm^{-1}) von Alkalidimeren und -clustern in unpolarisierten und vollständig polarisierten Spin-zuständen. Referenzen: (a) [Mera01], (b) [Magn93], (c) [Li90], (d) [Fouc92], (e) [Higg96], (f) [Spie88, Viss03]. Die Tabelle ist [Schu04] entnommen.

teil nur unwesentlich zur Energiebilanz bei und kann daher im Fall kleiner Cluster ebenfalls vernachlässigt werden.

Ganz anders verhält es sich mit der Bindungsenergie $E_{b,cluster}$ der Chromophore untereinander. So besitzt ein Alkalidimer zwei Möglichkeiten eine Bindung einzugehen: die starke, kovalente Bindung, bei der die Valenzelektronen antiparallelen Spin besitzen und sich dasselbe Orbital teilen, oder eine wesentlich schwächere Van-der-Waals-ähnliche Bindung, bei der die Spins der Valenzelektronen parallel sind; sich also im selben Spinzustand befinden. Im ersten Fall wird auf den Tröpfchen der Singulett-Zustand $X^1\Sigma_g^+$ als Grundzustand des Dimers gebildet und im zweiten der (a) $1^3\Sigma_u^+$ als tiefster Triplett-Zustand. Für Trimere oder größere Mikrocluster besteht ebenfalls die Möglichkeit sich stark kovalent (bzw. metallisch) oder schwach Van-der-Waals-ähnlich zu binden. Im letzteren Fall bilden sich dann in den Clustern so genannte Hochspinzustände aus, wie z.B. ein Quartett-Zustand beim Trimer. In Tabelle 2.2 sind die Bindungsenergien verschiedener Alkalidimere und -mikrocluster in metallischer und Van-der-Waals-ähnlicher Bindung gegenübergestellt. Dieser Sachverhalt ist außerdem in Abbildung 2.8 für Natrium wiedergegeben. Deutlich ist der energetische Unterschied zwischen diesen beiden Bindungstypen zu erkennen, der mit wachsender Clustergröße immer stärker wird und damit auch den höchsten Anteil an $E_{ges}(T_A)$ besitzen kann.

Auf der anderen Seite dieser Bilanz steht das Heliumtröpfchen, welches die deponierte Energie $E_{ges}(T_A)$ nur durch Verdampfungskühlung abgeben kann. Betrachtet man z.B. ein Tröpfchen aus $N = 5.000$ Atomen, so ist nach [Stri87] ein einzelnes Heliumatom mit $E_{b,He} \approx 4,5 \text{ cm}^{-1}$ an dieses Tröpfchen

2.1. Superfluide Helium-Nanotröpfchen

		E_{ges}	ΔN	$\Delta N/N_0$
	Na_2	7262	1575	0,21
un- polarisiert	Na_3	10255	2250	0,30
	Na_4	16999	3775	0,50
	Na_5	22458	5075	0,68
	Na_6	30676	7300	0,97
		Na_2	1544	350
vollständig polarisiert	Na_3	2905	650	0,09
	Na_4	5643	1250	0,17
	Na_5	6853	1525	0,20
	Na_6	8343	1850	0,25

Tabelle 2.3: Die im Tröpfchen deponierte Energie E_{ges} (in cm^{-1}) für verschiedene Na-Cluster der beiden Bindungstypen aus Tab. 2.2. Die Stoßenergie \bar{E}_{kin} und die Bindungsenergie E_{bind} wurden zusammen mit 685 cm^{-1} pro Na-Atom berücksichtigt. In den letzten beiden Spalten stehen der absolute Verlust an Heliumatomen ΔN bzw. der relative Verlust $\Delta N/N_0$ für ein Tröpfchen mit der Startgröße $N_0 = 7500$.

gebunden (siehe Abb. 2.5), und die Bildung eines metallisch gebundenen Na_6 würde damit ein He_{5000} -Tröpfchen komplett verdampfen. Der Heliumverlust, den ein Tröpfchen beim sukzessiven Einfangen und der Agglomeration der Fremdatome erleidet, ist in Tab. 2.3 für verschiedene Na-Cluster aufgeführt. Gegenübergestellt wurden wieder die beiden Fälle der metallischen und der Van-der-Waals-Bindung aus Tabelle 2.2.

Die Konsequenz, die sich aus dieser energetischen Betrachtung ergibt, ist die eindeutig bevorzugte Bildung der Van-der-Waals-gebundenen Cluster auf den Tröpfchen. Bei der Agglomeration eines metallischen Alkali-clusters werden so viele Heliumatome in dessen Umgebung verdampft, dass dieses mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mehr vom Tropfen gehalten wird. Wobei man davon ausgehen kann, dass die desorbierten Cluster auch den Molekularstrahl verlassen. Die Tröpfchen wirken also wie ein Filter für die Hochspinsysteme.

Um eine Aussage über die Massenverteilung der in einem Tröpfchenstrahl gebildeten Cluster treffen zu können, muss neben diesen energetischen Betrachtungen aber auch die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß eines Tropfens mit einem Fremdatom während des Flugs durch die Pick-Up-Zone berücksichtigt werden.

2. Physikalische Grundlagen

Die Einfangwahrscheinlichkeit gemäß der Poisson-Verteilung

Das Einfangen der Fremdatome geschieht in der Streuzelle und die Anzahl der Stöße k , die ein Tröpfchen auf dem Durchflug erfährt, wird über die Teilchendichte n bzw. über den Partialdruck p eingestellt. Neben n und p ist die Anzahl k außerdem auch von der Länge L der Streuzelle und dem Streuquerschnitt σ_{cap} der Heliumtröpfchen abhängig. In guter Näherung kann σ_{cap} mit dem geometrischen Querschnitt σ_{geo} gleich gesetzt werden, d.h. mit Gl. (2.5) folgt:

$$\sigma_{cap} \propto N^{2/3} \quad (2.9)$$

Nimmt man weiter an, dass die durch Dotierung im Tropfen deponierte Energie $E_{ges}(T_A)$ zu keiner Verkleinerung führt und damit σ_{cap} konstant bleibt, wird die Wahrscheinlichkeit für den Einfang von k Teilchen durch eine Poisson-Verteilung [Toen98, Lewe95] gegeben:

$$P_k(\bar{z}) = \frac{\bar{z}^k}{k!} \cdot e^{-\bar{z}} \quad (2.10)$$

wobei $\bar{z} = n\sigma_{cap}L$ die mittlere Stoßzahl der Tröpfchen beim Flug durch die Zelle bedeutet. Die Bedingungen für die optimale Dotierung mit einer bestimmten Anzahl $\langle k \rangle$ ergeben sich durch die Ableitung $dP_k/d\bar{z} = 0$. Als Ergebnis erhält man die einfache, lineare Gleichung

$$\langle k \rangle = n \cdot \sigma_{cap} \cdot L \quad (2.11)$$

Daraus ergeben sich die Anforderungen an die Dichte n für eine maximale Dotierung mit einer bestimmten Teilchenzahl $\langle k \rangle$ zu

$$n = \frac{\langle k \rangle}{\sigma_{cap} \cdot L} \quad (2.12)$$

Die in dieser Arbeit untersuchten Alkali-elemente wurden in einem kleinen Ofen verdampft (siehe Abschn. 3.1.2) und die Teilchendichte n dabei über die Temperatur T_{Ofen} des Ofens gesteuert. Mit Hilfe der idealen Gasgleichung $p = nk_B T_{Ofen}$ erhält man als Einlagerungsdruck für k Teilchen

$$p(k) = \frac{k_B T_{Ofen}}{\sigma_{cap} L} \cdot k \quad (2.13)$$

In Abbildung 2.9 sind verschiedene Verteilungen gemäß der Poisson-Statistik wiedergegeben. Aus der Eigenschaft dieser Statistik ergibt sich, dass die Tröpfchen immer mit einem Gemisch aus Atomen, Dimeren und Clustern dotiert sind. Die daraus resultierende Massenverteilung der Dotierungen bei einer gegebenen Teilchendichte n ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

2.1. Superfluide Helium-Nanotröpfchen

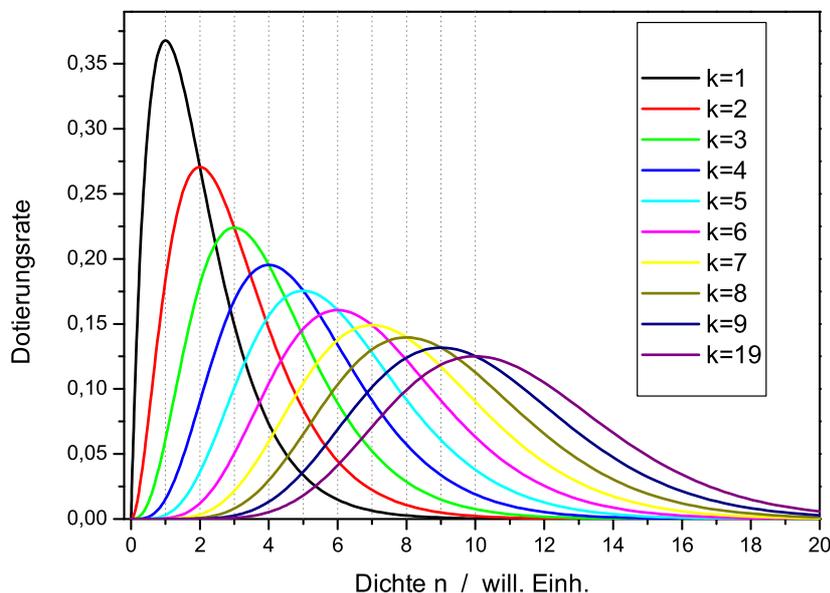


Abbildung 2.9: Poisson-Verteilungen als Funktion der Dichte n für die Einlagerung von k Teilchen. Die Dichte wurde willkürlich auf maximale Monomerdotierung ($k = 1$) normiert. Eingezeichnet sind außerdem die Lagen der Maxima gemäß Gl. (2.11).

Die Dotierung unter Berücksichtigung der Agglomerationsenergie

Eine große Schwäche der Poisson-Statistik ergibt sich aus der Vernachlässigung der in den Tröpfchen deponierten Energie $E_{ges}(T_A)$. Wie oben ausgeführt, kann diese deponierte Energie aber durch die Verdampfungskühlung zu einem herausfilternden Effekt für bestimmte Bindungstypen (metallisch oder Van-der-Waals) der eingelagerten Cluster führen.

Ähnliche Überlegungen nahmen *S. Vongehr* und *V.V. Kresin* als Ausgangspunkt für ein Dotierungsmodell, welchem folgende Spinstatistik zu Grunde liegt [Vong03]: Sequentiell eingelagerte Alkaliatome binden sich auf dem Tröpfchen zu einem Cluster bzw. Molekül. Nur für den Fall, dass die Valenzelektronen den gleichen Spinzustand besitzen, verbleibt der Cluster auf dem Tropfen. Sobald bei einer Dotierungsstufe nicht der maximale Spin erreicht wird, kommt es zu einer „Kaskade von Spin-Flips“ und das komplette Agglomerat relaxiert in den unpolarisierten Grundzustand. Durch die frei werdende Bindungsenergie $E_{b,cluster}$ verdampft ein kleiner Teil des Tropfens um das Chromophore, welches daher desorbiert. Der Tropfen beginnt nun wieder von vorn mit der Einlagerung.

Als Resultat dieser Statistik erhalten *Vongehr* und *Kresin* eine Verteilung

2. Physikalische Grundlagen

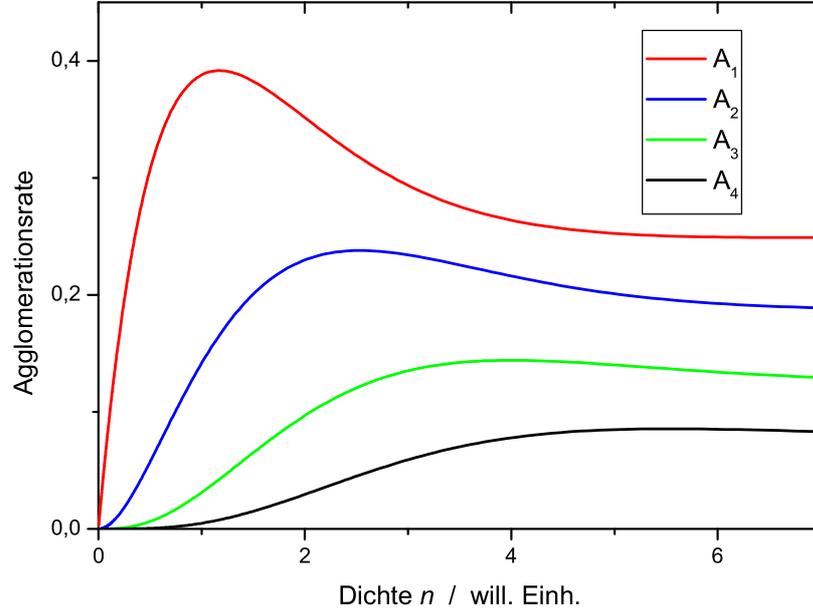


Abbildung 2.10: Agglomerationsrate verschiedener Alkalicluster A_l als Funktion der Dichte n gemäß der Hochspinstatistik aus [Vong03]. Die Dichte wurde entsprechend Abb. 2.9 normiert.

lung der Form:

$$P_l = \frac{l+1}{2^l} \left[\frac{1}{4} + \mathcal{P}(l) - \frac{1}{4} \sum_{k=0}^{l+1} \mathcal{P}(k) \right] \quad (2.14)$$

Dabei bedeuten k die Anzahl der Stöße, die ein Tröpfchen in der Streuregion erfährt, und l die Anzahl der auf dem Tröpfchen gebundenen Alkaliatome, also die Größe eines Agglomerats mit dem Gesamtspin $S = \frac{1}{2}l$. Da k ebenfalls eine statistische Größe ist, wird die Anzahl der Kollisionen durch eine Verteilungsfunktion $\mathcal{P}(k)$ wiedergegeben.

Besitzen die Tröpfchen mehr oder weniger dieselbe Größe, kann $\mathcal{P}(k)$ durch eine Poisson-Funktion ausgedrückt werden (siehe oben). Für den Fall einer großen Anzahl durchschnittlicher Stöße $\langle k \rangle$, d.h. für $\langle k \rangle > l$, werden die Poisson-Verteilungen exponentiell klein und Gleichung (2.14) vereinfacht sich zu

$$P_{l < \langle k \rangle} = \frac{l+1}{2^{l+2}} \quad (2.15)$$

In Abbildung 2.10 ist die Verteilungsgleichung 2.14 für verschiedene, auf dem Tropfen erzeugte Alkalicluster A_l dargestellt. Und in Abbildung 2.11 wird die Massenverteilung gemäß Gleichungen 2.15 mit einer Verteilung nach der Poisson-Statistik verglichen. Der Vergleich zeigt, dass die reinen Poisson-

2.1. Superfluide Helium-Nanotröpfchen

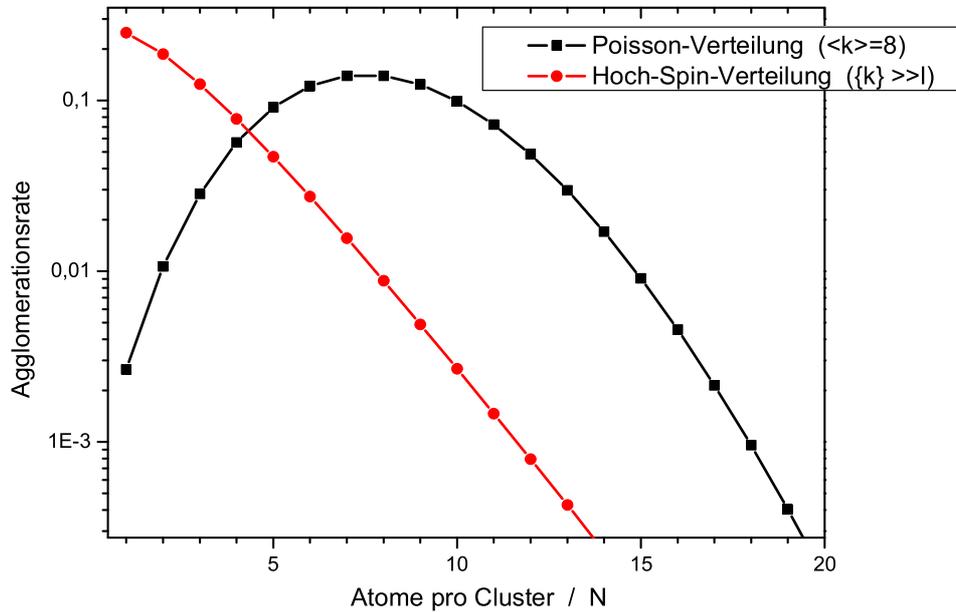


Abbildung 2.11: Massenverteilungen verschiedener Alkalichuster. Die rote Kurve gibt die Verteilung der spinpolarisierten Agglomerate gemäß Gleichung 2.15 wieder. Zum Vergleich ist eine einfache Poisson-Verteilung mit dem Maximum bei der Hauptstoßzahl $\langle k \rangle = 8$ eingezeichnet (schwarz).

Verteilungen immer um eine Hauptmasse $\langle k \rangle$ verteilt sind, die sich mit steigender Dichte n zu größeren Werten hin verschiebt. Die Verteilung nach dem Hochspinmodell wird hingegen von kleinen Clustern dominiert und mit steigender Dichte n kommen lediglich immer größere Agglomerate hinzu, bis im Grenzfall die Verteilungsgleichung 2.15 erreicht wird.

Auch bei diesen Betrachtungen wurde bisher in keiner Weise eine Verkleinerung der Tropfen durch die Verdampfungskühlung berücksichtigt. Das Problem wird in diesem Fall noch dadurch verkompliziert, dass je nach Vorgeschichte der einzelnen Tropfen deren Stoßquerschnitte σ stark von einander abweichen können. Eine analytische Lösung des Problems ist daher nicht möglich. Durch eine Kontinuumsnäherung für die Dotierung konnten *Vongehr* und *Kresin* nur eine gleichmäßige Reduzierung der Tröpfchengröße in das Hochspinmodell einbauen. Unter dieser starken Einschränkung kommen die Autoren zu der Aussage, dass für eine geringe Anzahl an Kollisionen k die generelle Form der Massenverteilung durch die Schrumpfung der Tröpfchen nicht stark beeinflusst werden sollte.

2. Physikalische Grundlagen

Die Dotierung mit Hilfe der Laserablation

Eine gänzlich andere Art der Dotierung eröffnet sich durch die Laserablation, die in dieser speziellen Anwendung in unserer Gruppe entwickelt wurde. Bei dieser Methode wird das Material, mit dem dotiert werden soll, knapp unterhalb des Kondensationsgebiets der Tröpfchen mit Hilfe eines Lasers verdampft. Die verdampften Teilchen lagern sich dadurch noch während der Tröpfchenbildung kleineren Heliumclustern an oder können auch direkt als Kondensationskeime dienen. Wie sich gezeigt hat, wird mit dieser Methode das Wachstum der Tröpfchen beeinflusst.

Zwei Ziele werden mit dieser Methode verfolgt. Einerseits können so auf einfache Weise hoch schmelzende Materialien eingelagert werden, bei denen in einem Ofen nicht der nötige Dampfdruck erreicht werden kann. Und andererseits wird durch diese Technik die Dotierung mit Ionen ermöglicht, da durch die Lasereinwirkung das verdampfte Material zusätzlich zu einem großen Teil ionisiert wird.

Im Anhang ist eine Veröffentlichung abgedruckt, die sich eingehender mit dieser Methode auseinandersetzt.

2.2 Die Pump-Probe-Spektroskopie

Die Pump-Probe-Spektroskopie gehört zu den experimentellen Methoden der Kurzzeitspektroskopie und dient der zeitaufgelösten Messung physikalischer Prozesse. Insbesondere seit der Entwicklung der Femtosekundenlaser hat diese Methode ein sehr weites Anwendungsfeld gefunden bzw. große Verbreitung erfahren. Die erzeugten Laserpulse besitzen dabei Pulsdauern von kleiner als 100 fs. Die Periodendauern der Vibrationen in Molekülen und kleinen Clustern liegen in der Größenordnung von 10^{-14} s bis 10^{-12} s [Schr98]. Dadurch ist es möglich mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie Vibrationsbewegungen in Echtzeit zu untersuchen. Allerdings gehen die kurzen Pulsdauern mit einer entsprechenden spektralen Unschärfe von einigen nm des erzeugten Laserlichts einher (siehe Abschn. 3.2).

Abbildung 2.12 zeigt ein allgemeines Schema einer Pump-Probe-Sequenz, wie es z.B. auch bei den Vibrationsanregungen der tröpfchengetragenen Dimere in Kap. 4 durchlaufen wird. Ausgehend von einem definierten Anfangszustand werden mit einem ersten Puls, dem Pumpimpuls, in zu untersuchenden Zustand mehrere Eigenzustände kohärent angeregt und damit ein Wellenpaket (WP) erzeugt. Im Einklang mit der Unschärferelation $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ ist das WP bei seiner Erzeugung im Ortsraum lokalisiert. Das Wellenpaket lässt sich darstellen als Summe über die Wellenfunktionen φ_k der angeregten Eigenzustände k .

$$\Phi = \sum_k A(k) \varphi_k \quad (2.16)$$

Die Summe erstreckt sich dabei über alle φ_k , die innerhalb der spektralen

2.2. Die Pump-Probe-Spektroskopie

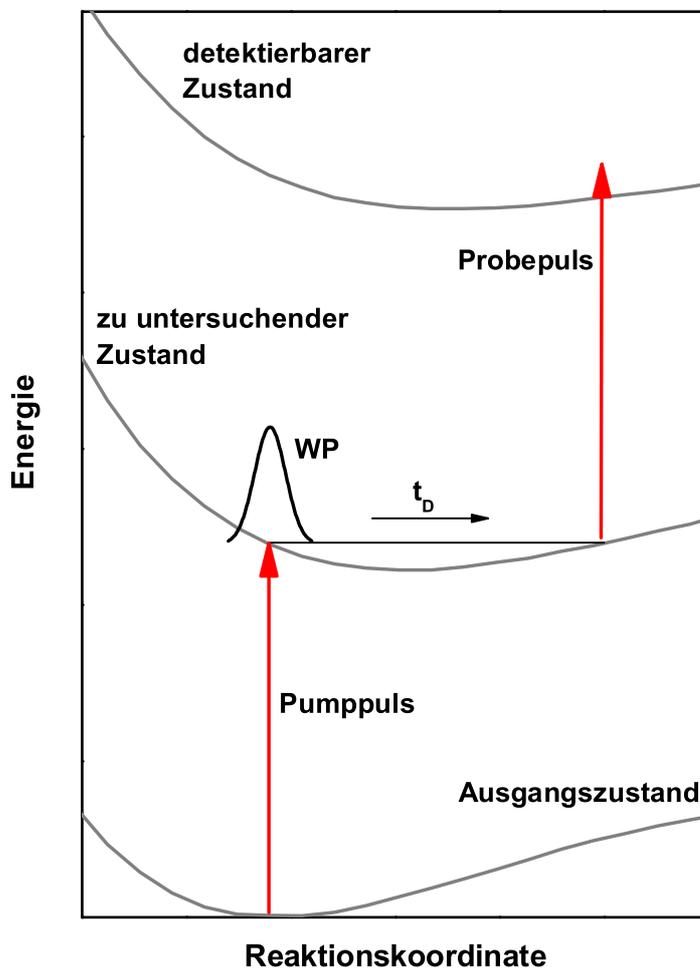


Abbildung 2.12: Schema eines Pump-Probe-Experiments: Ausgehend von einem definierten Anfangszustand wird mit dem Pumpimpuls ein Wellenpaket in dem zu untersuchenden Zustand erzeugt. Mit dem zeitlich verzögerten Probepuls wird die Dynamik des Wellenpakets abgefragt, indem das System in einen detektierbaren Zustand überführt wird.

Bandbreite des Laserlichts liegen. Die Amplituden $A(k)$ der einzelnen Wellenfunktionen sind dann durch die spektrale Intensitätsverteilung des Lichts und die intramolekularen Übergangswahrscheinlichkeiten gegeben.

Das Wellenpaket beginnt nun, entlang der Reaktionskoordinate zu propagieren, d.h. sich zeitlich zu entwickeln. Ein mit einer zeitlich definierten Verzögerung t_D einfallender, zweiter und ebenfalls ultrakurzer Laserpuls, der Probepuls, kann das Wellenpaket dann in einen detektierbaren Zustand

2. Physikalische Grundlagen

überführen. Befinden sich nun entlang der Reaktionskoordinate Punkte, bei denen ein Übergang in den detektierbaren Zustand gegenüber anderen Stellen favorisiert wird, dann gibt die Anzahl der nachgewiesenen Teilchen aufgenommen als Funktion von t_D Aufschluss über die Dynamik des Wellenpakets. Diese Punkte mit einer erhöhten Übergangswahrscheinlichkeit werden auch als Franck-Condon-Fenster bezeichnet [Schr98, Zado97]. Der detektierbare Zustand kann ein ionischer oder auch ein strahlender sein. Im ersten Fall erfolgt der Nachweis über das Zählen von Ionen und im zweiten über die Messung der Fluoreszenz.

2.2.1 Die Wellenpaketdynamik in zweiatomigen Molekülen

In diesem Abschnitt werden einige allgemeine Aspekte der WP-Dynamik in freien und in matrixgebundenen Dimeren erläutert. Zur vertiefenden Lektüre kann hier auf [Schr98] verwiesen werden, der sich eingehender mit der Femtosekundenspektroskopie an kleinen Molekülen und Clustern befasst.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie die WP-Dynamik in verschiedenen Singulett-Zuständen des Kaliumdimers und Triplett-Zuständen des Natriumdimers untersucht. Da die Dimere an Heliumtröpfchen gebunden waren, war der Ausgangszustand immer der Singulett-Grundzustand bzw. der tiefst mögliche Triplett-Zustand. Die Wellenpakete werden durch kohärente Anregung mehrerer Vibrationszustände erzeugt und propagieren dann entlang der Potentialoberfläche des jeweilig angeregten, elektronischen Zustands. An bestimmten Stellen der Potentialoberflächen bestehen erhöhte Übergangswahrscheinlichkeiten für den Probeschritt in den ionischen Grundzustand. Durch Messung des Ionensignals der Dimere gegenüber der Verzögerungszeit t_D kann die WP-Dynamik in Echtzeit verfolgt werden.

Kurz nach der kohärenten Anregung der Vibrationszustände erkennt man eine ausgeprägte Oszillation in der Intensität des Ionensignals. Zu diesem Zeitpunkt besitzen die Frequenzkomponenten die gleiche Phase und die Bewegung kann mit einer quasiklassischen Schwingung des Dimers verglichen werden. Die beobachtete Periode T ist dabei durch

$$T = \frac{1}{\omega c} \quad (2.17)$$

mit den mittleren Abständen ω (in cm^{-1}) der Vibrationsniveaus im Bereich der Laseranregung korreliert [Schr98, Rutz96D]. Hierbei bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit (in cm^{-1}).

Auf Grund der Anharmonizität der Dimerpotentiale liegen die Vibrationsniveaus energetisch nicht äquidistant. Daher laufen die phasengleich angeregten Frequenzkomponenten, die den Energieabständen ω entsprechen, nach einigen Umläufen auseinander und die Oszillation nimmt ab. Das System kann zu diesem Zeitpunkt nur noch rein quantenmechanisch beschrieben werden.

2.2. Die Pump-Probe-Spektroskopie

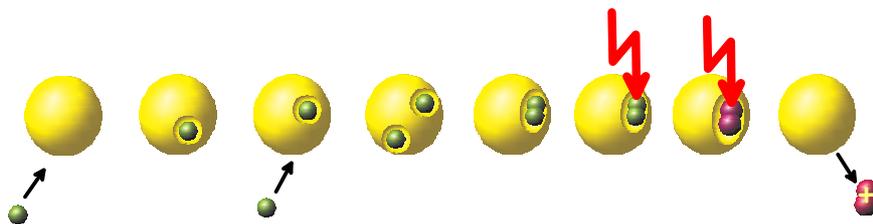


Abbildung 2.13: Ablauf eines Pump-Probe-Experiments an einem Alkalidimer aus der Sicht der Heliumtröpfchen: Startpunkt ist der Einlagerungsprozess. Die Atome werden sukzessive von dem Tröpfchen aufgefangen und binden sich auf der Oberfläche zu einem Molekül. Freiwerdende Energien werden durch Abdampfen einzelner He-Atome abgegeben, bis sich der ganze Komplex bei einer Gleichgewichtstemperatur von 380 mK stabilisiert. Danach kommt es zu der Pump-Probe-Sequenz. Das Molekül wird durch den ersten Laserpuls angeregt und durch den zweiten ionisiert. Das vom Tröpfchen desorbierte Molekül kann massenselektiv nachgewiesen werden. (Graphik: *F. Stienkemeier*).

Zu späteren Verzögerungszeiten kommt es erneut zu einem Anschwinnen der Oszillation wie zu Beginn der WP-Bewegung. Zu diesem Zeitpunkt besitzen die Frequenzkomponenten wieder die gleiche Phase. Man spricht von einer Wiederkehr (engl. „revival“) des Wellenpakets. Sind ω_1 und ω_2 die Abstände benachbarter Vibrationsniveaus innerhalb der Laseranregung, dann ergibt sich die Zeit der Wiederkehr zu [Schr98, Rutz96D]

$$T_w = (\omega_1 - \omega_2)^{-1} \quad (2.18)$$

In den Zeitspektren äußert sich dieses als Schwebung in der Amplitude der Oszillationen.

Im matrixgebundenen Fall kann zusätzlich die Umgebung des Dimers (das Gitter der Matrix) einen Einfluss auf die WP-Dynamik des Dimers ausüben. Dies wurde z.B. am I_2 beobachtet, welches in festen Ar- bzw. Kr-Clustern eingelagert war [Zado97]. Beobachtete Phänomene waren u.a. ein Impulstransfer vom I_2 an das Gitter und daraufhin ein Rückstoß des Gitters. Letzterer konnte so stark sein, dass eine aufgebrochene I_2 -Bindung wiederhergestellt wurde. Dass solche Effekte bei den Heliummatrizen beobachtet werden können, ist auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften (schwache Wechselwirkung, Suprafluidität) eher ungewiss.

Der Ablauf eines Pump-Probe-Experiments an einem tröpfchengetragenen Alkalidimer ist noch einmal in Abbildung 2.13 skizzenhaft dargestellt.

2. Physikalische Grundlagen

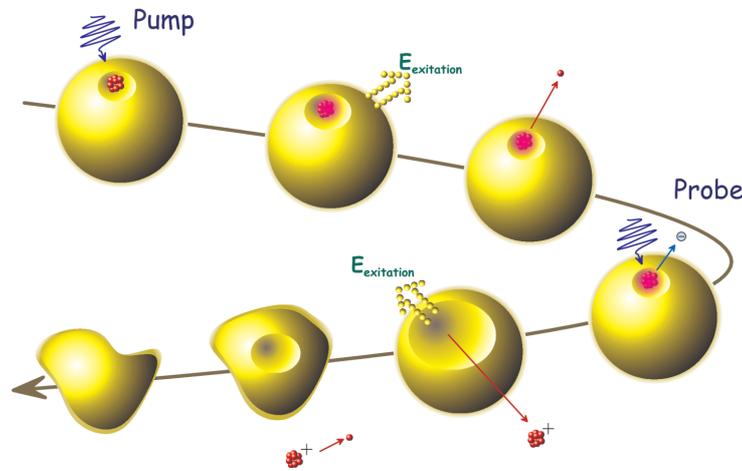


Abbildung 2.14: Ablauf eines Fragmentationsexperiments tröpfchengetragener Alkalichuster (siehe Text). (Graphik: *F. Stienkemeier*).

2.2.2 Die Fragmentationsdynamik von Clustern

Ist eine Laseranregung hoch genug, so kann es bei einem Cluster zur Dissoziation von Teilchen kommen. In diesem Fall ist es möglich, mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie direkt die Fragmentation des angeregten Clusters zu beobachten. Der Ablauf eines solchen Experiments an einem tröpfchengebundenen (Alkali-) Cluster ist in Abbildung 2.14 wiedergegeben. Durch den Pumpimpuls wird der Cluster auf dem Heliumtröpfchen elektronisch angeregt. Bevor ein Photon wieder abgestrahlt wird, kommt es zu einer schnellen Konversion der elektronischen Energie in Schwingungsenergie der Clusteratome. Die plötzliche Erhöhung der Schwingungsenergie führt dazu, dass der Cluster aufgeheizt wird und fragmentiert. Im Fall von Metallclustern ist dies hauptsächlich eine Monomer- oder Dimerabspaltung [Ekar01, Hert97]. Mit dem Probepuls werden die Cluster ionisiert. Besitzt der ionisierte Cluster zu diesem Zeitpunkt noch Energie oberhalb der Dissoziationsschwelle, dann kann das Ion (weiter-) fragmentieren. Das vom Tropfen desorbierte Clusterion kann nun massensepariert nachgewiesen werden. Durch Messen der delayabhängigen Ionenrate ist es möglich, den Zerfall der Cluster in Echtzeit zu messen.

In dieser Arbeit wird die Fragmentation tröpfchengebundener Kaliumcluster untersucht. Aus energetischen Betrachtungen heraus werden diese Mikrocluster als Hochspinsysteme erwartet. Die Ergebnisse der Messungen zeigen jedoch Fragmentationsmuster, die für metallische Cluster charakteristisch sind. Diese Muster können mit dem so genannten Jellium-Modell erklärt werden [Ekar01, Sait88], welches daher im folgenden Unterabschnitt kurz vorgestellt werden soll. Bei den Messungen zeigte sich außerdem, dass

2.2. Die Pump-Probe-Spektroskopie

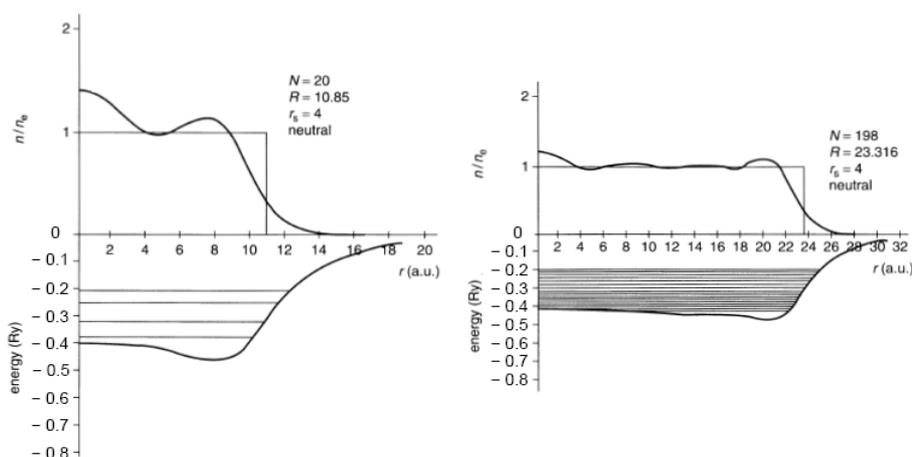


Abbildung 2.15: Nach dem Jellium-Modell berechnete Grundzustände der Natriumcluster Na_{20} und Na_{198} . Neben dem effektiven Potential und den besetzten Zuständen sind auf der positiven Ordinate außerdem die positive Hintergrundladung und die sich daraus ergebende elektronische Ladungsverteilung eingezeichnet. Deutlich ist der Übergang von der diskreten Struktur der Niveaus bei kleinen Clustern zu dem Quasikontinuum großer Cluster zu erkennen. Entnommen aus [Ekar01].

der Ionennachweis verschiedener Cluster durch ebenfalls fragmentierende, größere Cluster „verunreinigt“ wird. Im Anhang C wird ein Modell vorgestellt, das diese zusätzliche Fragmentation berücksichtigt.

Das Jellium-Modell

An dieser Stelle erfolgt nur eine kurze Beschreibung des Jellium-Modells und einiger Resultate. Für eine ausführliche Behandlung dieses Themas sei auf [Ekar01] verwiesen.

Das Modell des freien Elektronengases in Metallen, auch Jellium-Modell genannt, ergibt sich, wenn man die Atomrümpfe, bestehend aus dem Kern und den stark gebundenen Rumpfelektronen, gleichmäßig über das Kristallgitter ausgeschmiert annimmt. Man erhält ein Kastenpotential. Damit stellt dieses Modell eine besonders einfache Beschreibung für die delokalisierte Natur der Leitungselektronen in Metallen dar.

Auf Metallcluster bezogen bedeutet das in erster Näherung eine konstante und sphärische Verteilung der positiven Hintergrundladung, die als normierte Stufenfunktion in Abbildung 2.15 eingezeichnet ist. Der elektronische Grundzustand wird iterativ berechnet. Es ergibt sich ein selbstkonsis-

2. Physikalische Grundlagen

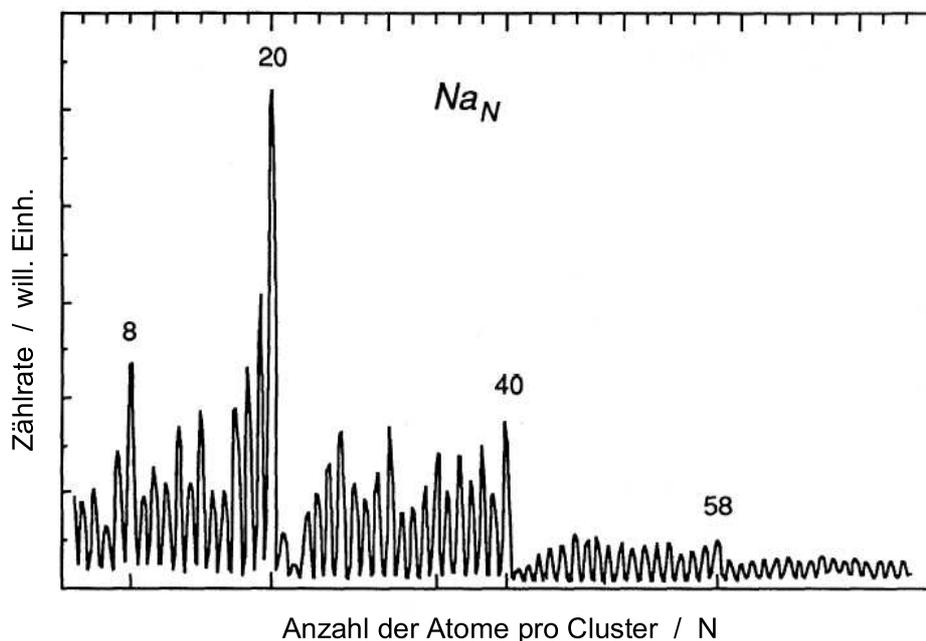


Abbildung 2.16: Häufigkeitsverteilung von Natriumclustern. Die magischen Zahlen sind klar identifiziert. Entnommen aus [deHe93].

tes, effektives Zentralpotential. Neben dem effektiven Potential sind in Abbildung 2.15 auch die besetzten Zustände der beiden Natriumcluster Na_{20} und Na_{198} wiedergegeben. Da die Potentiale in der ersten Näherung kugelsymmetrisch sind, bleibt der Drehimpuls l erhalten und die Energieniveaus sind $(2l + 1)$ -fach entartet. Die Bezeichnung erfolgt wie beim Atom mit $1s$, $1p$, $2s$,... und der üblichen Bedeutung von $s(l = 0)$, $p(l = 1)$ etc. Dadurch kommt es bei Metallclustern zu so genannten Schalenabschlüssen bei 2, 8, 20,... Elektronen.

Die Häufigkeitsverteilungen in Massenspektren zeigen, dass diese Schalenabschlüsse ein Kriterium für vermehrtes Aufkommen sind. Die oft als „magische Zahlen“ bezeichneten Cluster mit höherer Intensität besitzen also eine größere Stabilität als ihre Nachbarn. Anders ausgedrückt besitzt ein Metallcluster dann eine besonders hohe Bindungsenergie, wenn er 8, 20,... Elektronen hat. Bei 8 Elektronen gilt dies z.B. für Na_7^- , Na_8 oder auch Na_9^+ . In jedem dieser Fälle besitzt die gefüllte Schale eine kugelförmige Verteilung der Molekülorbitale.

Allerdings treten die magischen Zahlen nicht bei jedem Schalenabschluss auf (z.B. bei $2d$ mit 68 Elektronen). Der Schalenabschluss ist also nur ein notwendiges Kriterium. Vielmehr zeigt sich, dass magische Zahlen mit einem besonders großen Abstand zwischen dem höchsten besetzten und dem tiefs-

2.2. Die Pump-Probe-Spektroskopie

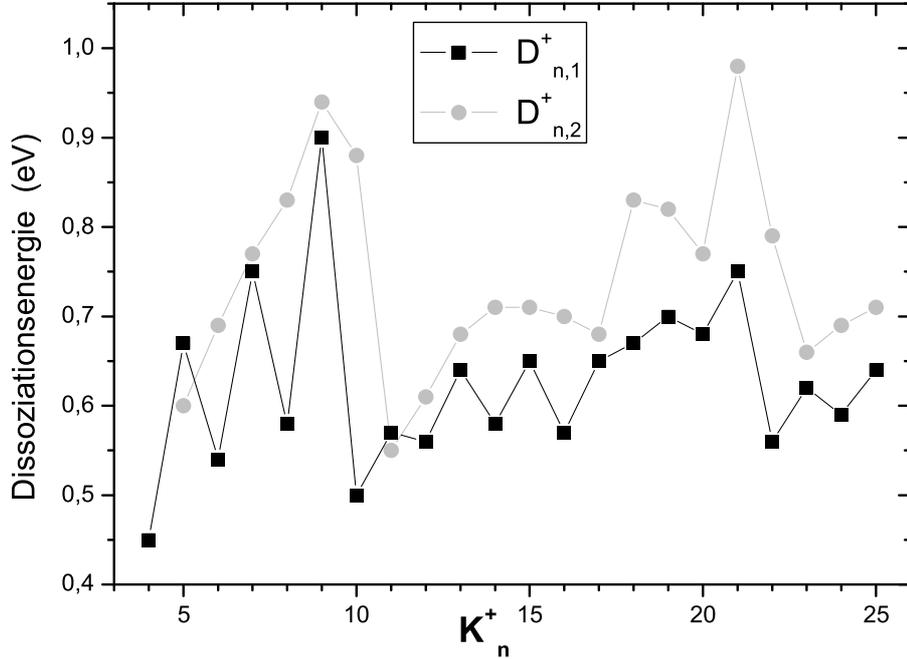


Abbildung 2.17: Experimentell bestimmte Dissoziationsenergien D verschiedener Kaliumcluster: $D_{n,1}^+$ ist die nötige Energie für die Monomerabspaltung $K_N^{(+)} \rightarrow K_{N-1}^{(+)} + K$ und $D_{n,2}^+$ für die Dimerabspaltung $K_N^{(+)} \rightarrow K_{N-1}^{(+)} + K$. Entnommen aus [Bréc90].

ten unbesetzten Niveau begleitet werden. Diese Energielücke wird HOMO-LUMO-gap genannt; mit HOMO = *highest occupied molecular orbital* und LUMO = *lowest unoccupied molecular orbital*.

Die Fragmentation von Metallclustern kann in zwei Kategorien eingeteilt werden: die Monomer- und Dimerabdampfung und die Fission. Die Monomer- und Dimerabdampfung ist der übliche Fall, wenn ein aufgeheizter Metallcluster $M_N^{(+)}$ aus N Atomen durch Fragmentation Energie abgibt. Diese Prozesse können durch die Gleichungen



für eine Monomerabspaltung und



für eine Dimerabspaltung ausgedrückt werden. Durch (+) soll die Tatsache berücksichtigt werden, dass bisher nur experimentelle Daten für positive Muttercluster $M_N^{(+)}$ ermittelt wurden. Die Fission hingegen wird durch

2. Physikalische Grundlagen

Coulomb-Kräfte bewirkt. Hierfür muss der Muttercluster mindestens zweifach geladen sein, d.h. $M_N^{(2\pm)}$. Die Fragmentationsgleichung lautet hier:

$$M_N^{(2\pm)} \rightarrow M_P^{(\pm)} + M_{N-P}^{(\pm)}, \quad P = 1, \dots, (N/2) \quad (2.21)$$

Aus experimentellen Untersuchungen der thermischen Fragmentation von Metallclustern heraus kann die allgemeine Regel aufgestellt werden, dass der Muttercluster immer in einen Cluster mit einer geraden Anzahl von Elektronen fragmentiert. Bei Ionen ist das dann ein Cluster mit einer ungeraden Anzahl an Atomen. In Abbildung 2.17 sind die experimentell bestimmten Dissoziationsenergien $D_{n,1}^+$ und $D_{n,2}^+$ der Monomer- und Dimerabdampfung für verschiedene K-Clusterionen wiedergegeben. Deutlich erkennt man insbesondere bei den kleinen Clustern eine gerade-ungerade Alternation in der jeweils tiefsten Abspaltungsenergie. Hier zeigt sich also wieder die größte Bindungsenergie bei den Clusterionen mit einer geraden Anzahl von Elektronen.

Der Prozess der Monomer- und Dimerabdampfung wird vom Jellium-Modell bestätigt. Allerdings muss für eine korrekte Beschreibung die sphärische Symmetrie des Metallclusters fallen gelassen und Deformationen der Clusterform berücksichtigt werden. Diese Deformationen können z.B. als Schalenkorrekturen in das Jellium-Modell eingebaut werden. Solche Deformationen müssen im Übrigen auch berücksichtigt werden, wenn die elektronische Struktur von Metallclustern mit offenen Schalen korrekt bestimmt werden soll.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Das Experiment kann grob in drei Komponenten unterteilt werden: der Molekularstrahlapparatur zur Erzeugung der mit Fremdteilchen dotierten Heliumtröpfchen, dem optischen Aufbau zur Erzeugung der zeitlich zu einander verzögerten Laserpulspaare und einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) als Massennachweis. Wie bereits eingangs erwähnt wurden die Experimente im Rahmen einer Kooperation zwischen dem Max-Born-Institut in Berlin und unserer Arbeitsgruppe in Bielefeld durchgeführt. Dabei wurde die Molekularstrahlapparatur von unserer Arbeitsgruppe und der optische Aufbau sowie das QMS vom MBI in die Kooperation eingebracht.

Ein schematischer Überblick über das Experiment wird in Abbildung 3.1 gegeben: Die superfluiden Heliumtröpfchen kondensieren in einer Überschall-expansion aus einer kalten Düse. Nach einem ersten Skimmer durchqueren die Tröpfchen einen Ofen, in dem das Material verdampft wird, mit dem dotiert werden soll. Die dotierten He-Tröpfchen kreuzen senkrecht den Strahlengang der beiden zeitlich zueinander verzögerten Laserpulse. Die fs-Pulse werden in einem Titan-Saphir-Laser erzeugt und in der Verzögerungseinheit in die Pump-Probe-Paare zerlegt. Die durch die Laserpulse erzeugten Ionen werden dann in dem QMS nachgewiesen. Als Daten werden in diesem Experiment u.a. die massenaufgelösten Zählraten in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit der Laserpulse ausgelesen.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst eine Übersicht über die Molekularstrahlapparatur als Ganzes gegeben und dann auf deren einzelnen Komponenten näher eingegangen. Danach erfolgt eine Beschreibung des optischen Aufbaus einschließlich des Lasersystems. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die Datenerfassung und die Aufbereitung der Messergebnisse dargestellt.

3. Experimenteller Aufbau

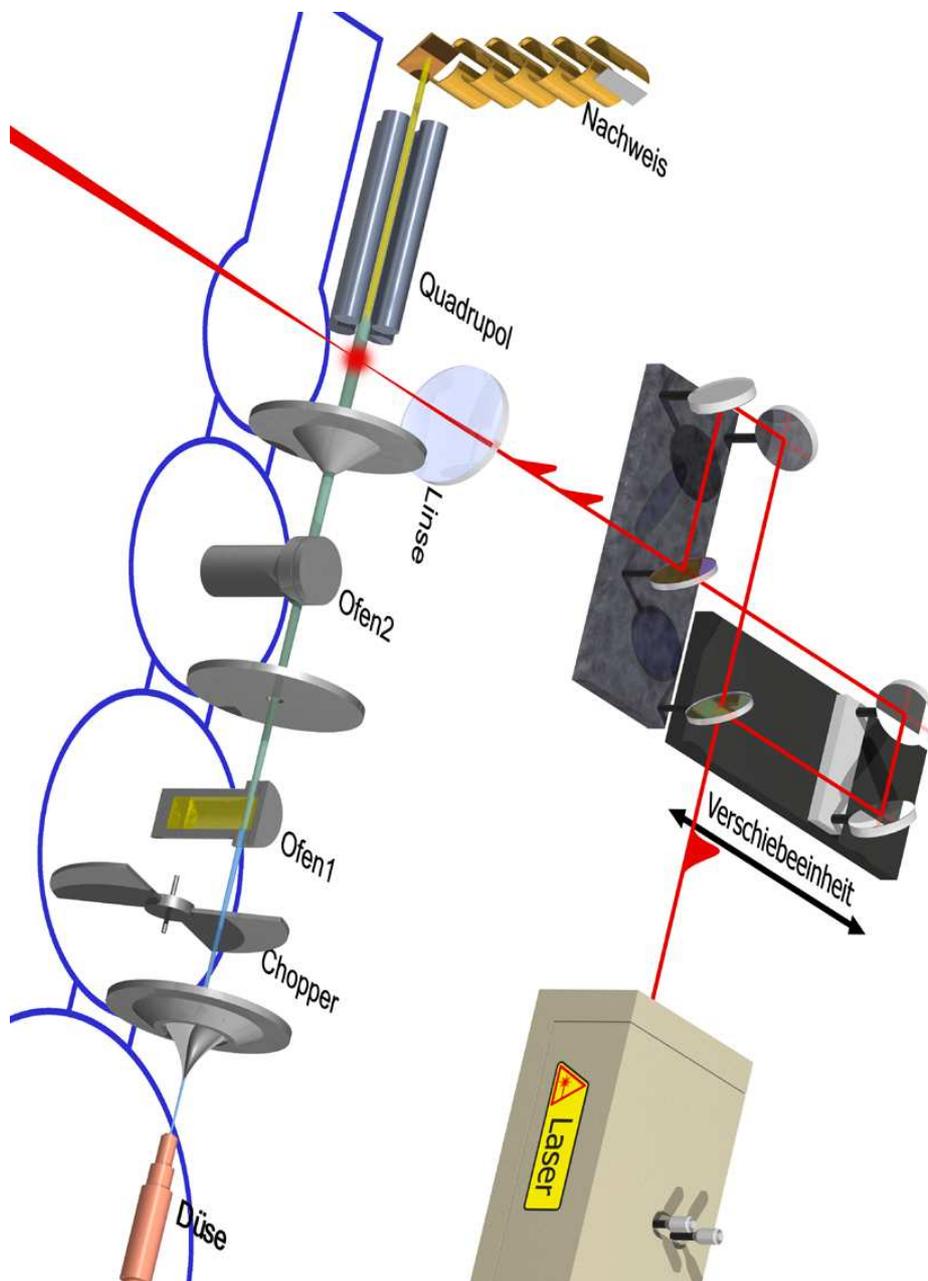


Abbildung 3.1: Übersicht über den experimentellen Aufbau (siehe Text); Graphik: G. Droppelmann und J. Weber.

3.1 Die Molekularstrahlapparatur

Die Molekularstrahlapparatur besteht aus bis zu vier Vakuumkammern: der Quellenkammer, in der die Heliumtröpfchen erzeugt werden, einer oder zwei Ofenkammern, in der die Tröpfchen dotiert werden und der Nachweiskammer, in der die Wechselwirkung der Tröpfchen mit den Pump-Probe-Pulsen und der Nachweis der erzeugten Ionen stattfindet. Sämtliche Kammern werden separat gepumpt und können durch Ventile voneinander getrennt werden. In Abbildung 3.1 sind die Umrisse der Kammern schemenhaft eingezeichnet.

In der ersten Kammer befindet sich die Tröpfchenquelle, die im folgenden Unterkapitel beschrieben wird. Die Kammer wird von einer Öldiffusionspumpe ohne Dampfsperre (Leybold, DIP 8000) mit einem Saugvermögen von 8000 l/s gepumpt. Als Vorpumpen dienen eine Wälzkolbenpumpe (Pfeifer, WKP 500 A, Saugvermögen: 500 m³/h) mit einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe (Pfeifer, DUO 65, Saugvermögen: 65 m³/h). Im Betrieb lag der Druck in dieser Kammer bei 10⁻⁴ – 10⁻³ mbar.

In der Ofenkammer befindet sich die Dotierungseinheit. Diese ist im wesentlichen ein Ofen, in dem verschiedene Substanzen verdampft werden können, mit denen die Tröpfchen dotiert werden sollen. Die Dotierungseinheit wird in Abschnitt 3.1.2 genauer vorgestellt. Während der Experimente kamen zwei verschiedene Ofenkammern zum Einsatz: Eine Größere mit einem Durchmesser von ≈ 25 cm, was auch der Flugstrecke der Tröpfchen in der Kammer entspricht, und eine Kleinere mit einer effektiven Flugstrecke von ≈ 15 cm. Letztere ist eine Neukonstruktion und wird direkt mit der Quellenkammer fest verschraubt. Dadurch ergibt sich der Vorteil, dass nach einem Transport dieser Teil der Molekularstrahlapparatur nicht erneut justiert werden muss. I.d.R. kamen beide Ofenkammern gleichzeitig, d.h. in Reihe geschaltet, zum Einsatz. In diesem Fall durchqueren die Tröpfchen bis zu drei Öfen. Hieraus ergibt sich der weitere Vorteil, dass die Tröpfchen abwechselnd mit verschiedenen Materialien dotiert werden können ohne zwischenzeitigen Umbau. Auch die Erzeugung von Mischdotierungen ist dadurch möglich [Drop05]. Gepumpt wurden die Ofenkammern durch Öldiffusionspumpen mit Kühlfalle (in beiden Fällen eine Balzers mit einem Saugvermögen von 2000 l/s für die größere Kammer bzw. 800 l/s für die Neukonstruktion). Ofen- und Nachweiskammer wurden meistens von einer Vorpumpe gemeinsam evakuiert. Zum Einsatz kamen hier Drehschieberpumpen mit einem Saugvermögen von mindestens 40 m³/h.

In der Nachweiskammer findet die Wechselwirkung der dotierten Heliumtröpfchen mit dem fokussierten Laserlicht statt. Die Wechselwirkungszone ist in dem Formationsraum eines Quadrupol-Massenspektrometers lokalisiert, um so einen massenselektiven Nachweis führen zu können. Als Spektrometer standen ein „kleineres“ Balzers, QMS 311 mit einem Erfassungsbereich von 0 bis 300 amu und ein „größeres“ Balzers, Quadstar 422 mit ei-

3. Experimenteller Aufbau

		Ruhezustand 10bar, 320K	Betriebszustand 50bar, 20K
Quellenkammer	Druck [mbar]	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	Vordruck [mbar]	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Ofenkammer	Druck [mbar]	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
	Vordruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Nachweiskammer	Druck [mbar]	$8 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	Vordruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 3.1: Typische Druckverteilung in der Apparatur ohne Heliumtröpfchenstrahl bei geschlossenen Ventilen (Ruhezustand) und mit Heliumtröpfchenstrahl bei geöffneten Ventilen und betriebenem Ofen (Betriebszustand): die beiden Druck- und Temperaturangaben entsprechen typischen Expansionsbedingungen in den jeweiligen Zuständen.

nem Massenbereich von 0 bis 2000 amu zur Verfügung. Der Abzug der QMS konnte senkrecht und auf Achse des Molekularstrahls montiert werden. Bei senkrechtem Abzug der Ionen kann optional in einer weiteren Kammer ein Lagmuir-Taylor-Detektor [Wewe99] angefügt werden, der in einigen der Experimente zu Kontrollzwecken eingesetzt wurde.

3.1.1 Die Tröpfchenquelle

Die in diesen Experimenten eingesetzte Tröpfchenquelle wurde von *A. Hägele* im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgebaut und getestet [Häge99].

Die Helium-Tröpfchen werden in einer Überschallexpansion von hoch reinem ^4He (6.0; Reinheitsgrad: $\geq 99,9999\%$) durch eine kalte Düse aus einem Bereich mit hohem Stagnationsdruck ins Vakuum erzeugt. Als Expansionsdüsen dienen kommerzielle Platin-Lochblenden mit einem Öffnungsdurchmesser von $5 \mu\text{m}$ bzw. $10 \mu\text{m}$ (Fa. Plano W. Plannet GmbH). In Abbildung 3.1 wird die Tröpfchenquelle durch den Düsenkörper (*Düse*) dargestellt. Dies ist ein $9,5 \text{ cm}$ langes Kupferrohr, in das die Lochblenden mittels einer speziellen Technik eingerollt sind. Der Düsenkörper dient im Besonderen der thermischen Stabilisierung des expandierenden Heliums. Die Gaszufuhr des Heliums in den Düsenkörper erfolgt über einen Edelstahlschlauch, der durch eine Hoke-Verbindung angeschraubt wird. Die Kühlung der Düse und somit des Heliums übernimmt ein zweistufiger Kalkopf, der mit dem Düsenkörper über Kupferbänder thermisch-mechanisch verbunden ist. Der Kalkopf wird mittels Helium als Betriebsmittel durch einen Kompressor angetrieben (CTI-Cryogenics, 8200 Compressor mit dem 350CP Cold Head). Der Kryostat kühlt mit konstanter Leistung. Laut Herstellerangaben können mit dem Kalkopf Temperaturen bis $\geq 10 \text{ K}$ erreicht werden. Die gewünschte

3.1. Die Molekularstrahlapparatur

Expansionstemperatur des Heliums wird durch Gegenheizen erreicht. Dazu ist der Düsenkörper mit einem Thermocoax-Draht als Heizelement umwickelt. Gesteuert wird der Heizdraht durch ein Kontrollgerät (Lake-Shore, Model 330). Die Temperatur wird über einen Halbleiter-Sensor (Lake-Shore, DT-471-SD) eingelesen, der an dem Austrittsende des Düsenkörpers angebracht ist. Insgesamt konnte so die Düsentemperatur auf ± 10 mK stabilisiert werden. Die Heliumtröpfchen wurden bei Düsentemperaturen von $17\text{ K} \leq T_0 \leq 24\text{ K}$ und Stagnationsdrücken von $30\text{ bar} \leq p_0 \leq 80\text{ bar}$ erzeugt. Die Justage der Düse und damit auch die Ausrichtung des Tröpfchenstrahls erfolgt durch einen x-y-Verschiebetisch, der über einen Delrin-Ring mit dem Düsenkörper verbunden ist.

Ca. 2 cm hinter der Austrittsöffnung der Düse befindet sich ein kommerzieller Skimmer aus Nickel (Beam Dynamics Inc., Molecular Beam Skimmer - Model 2) mit einem Öffnungsdurchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$. Dieser Skimmer schält zum einen den divergenten Anteil des Tröpfchenstrahls ab und zum anderen bildet er die Druckstufe zur zweiten Kammer, der Ofenkammer.

Messtechnisch relevante Probleme, die zeitweise im Betrieb auftraten, lagen in der Langzeitstabilität des Gasflusses aus der Düse heraus (siehe auch Abb. 3.4). Trotz des Gebrauchs von hochreinem Helium konnte es zu Ablagerungen durch Anfrieren von Verunreinigungen an der Düsenöffnung kommen. Dadurch wurde eine gleichmäßige Expansion gestört, was sich durch Schwankungen im Tröpfchenfluß äußert. Durch kurzfristiges Aufwärmen des Düsenkörpers konnten diese Ablagerungen i.d.R. wieder entfernt werden.

3.1.2 Die Dotierungseinheit

Die Dotierungseinheit wird in Abbildung 3.1 durch die beiden Verdampferöfen wiedergegeben, von denen einer in der Aufsicht und der andere im Schnitt dargestellt ist. Die Öfen besitzen einen Durchmesser von 1 cm und eine Höhe von 4 cm.

Eine geringe Menge (≤ 1 g) des Materials, mit dem dotiert werden soll, befindet sich auf dem Boden dieser kleinen Edeltaiegel. Durch Erhitzen wird ein Dampf mit bestimmtem Druck in dem Tiegel erzeugt. Die Dotierung der He-Tröpfchen erfolgt beim Durchfliegen des Dampfes durch einfaches Einfangen einzelner Atome, dem Pick-up-Prozess (vgl. Abschn. 2.1.4). Um Cluster auf den Tröpfchen zu erzeugen, wird über die Ofentemperatur mit dem Dampfdruck die Anzahl der Pick-up-Prozesse erhöht.

Die Wärmezufuhr für den Tiegel geschieht über Wärmestrahlung. Dazu ist der Tiegel von Keramikstäben mit aufgewickelter Tantaldräht als Heizung umgeben. Die gesamte Heizkonstruktion ist von einem Edelstahlmantel umgeben, der kleine Ein- und Austrittslöcher für die Tröpfchen besitzt. Dieser Mantel dient einerseits als Hitzeschild nach außen und reflektiert andererseits die Wärmestrahlung nach innen zurück. Die Temperatur des Ofens wird mit einem am Tiegel festgeschraubten NiCr:Ni-Thermodraht gemes-

3. Experimenteller Aufbau

sen und an einem Display abgelesen. Die Stromversorgung der Tantaldrähte übernimmt ein Netzgerät. Durch Variation des Heizstroms kann die Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Nach [Häge99] liegt die maximal erreichbare Ofentemperatur bei ca. 1000°C .

Eine Abschätzung der für eine bestimmte Dotierung benötigten Ofentemperatur lässt sich mit Hilfe von Gleichung (2.13) durchführen. Für maximale Einfachdotierung ($k = 1$) erhält man z.B. einen Dampfdruck von ca. 10^{-4} mbar. Dies entspricht für Kalium einer Gleichgewichtstemperatur von $T_{\text{Ofen},K} \approx 125^\circ\text{C}$.

Den Abschluss der Ofenkammer bildet ein Skimmer mit einem Öffnungsdurchmesser von 4 mm. Dies ist gleichzeitig auch die Druckstufe zur Detektor-kammer

3.2 Der optische Aufbau

Wie bereits erwähnt wurde der optische Aufbau weitestgehend durch das MBI realisiert und besteht aus dem eigentlichen Lasersystem, das die Femtosekundenpulse erzeugt, der Verzögerungseinheit, die die Pulse in zwei zeitlich zueinander verzögerte Anteile zerlegt, der Strahlführung und der Fokussierung. Bei den in dieser Schrift vorgestellten Pump-Probe-Experimenten handelt es sich um Einfarben-Experimente, d.h. die Pump- und Probepulse besitzen die gleiche Wellenlänge.

Das Lasersystem

Als Femtosekundenlaser wurde ein kommerzieller Titan:Saphir-Laser (Spectra Physics, Tsunami) eingesetzt. Dieser modengekoppelte Ti-Sa-Laser wurde von einem Ar^+ -Laser mit einer Leistung von 10 W gepumpt und war in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 721 - 850$ nm durchstimmbar. Nach [Rote98] werden die Laserpulse mit einer Wiederholungsrate von 82 MHz erzeugt und besitzen eine Pulsdauer von $\Delta t_{P_1} = 85$ fs (Halbwertsbreite). Die durchschnittliche Ausgangsleistung des Lasers lag je nach Wellenlänge zwischen 0,6 – 1,3 W. Dies entspricht einer Energie von 7,3 – 16 nJ pro Puls.

In Abbildung 3.3 ist die SHG-Intensität bei $\lambda = 775$ nm abgebildet. Die gemessene Autokorrelation lässt sich am besten mit einer sech^2 -Funktion der Breite $\Delta\tau \approx 240$ fs anpassen. Nach [Bork96] ergäbe sich damit eine zeitliche Halbwertsbreite der Pulse von $\Delta t_{P_2} \approx 0,6 \cdot \Delta\tau = 144$ fs. Die spektrale Halbwertsbreite der Pulse wird auf $\Delta\nu_P \approx 200$ cm^{-1} geschätzt [Schu02].

Die Verzögerungseinheit

Die zeitlich zueinander verzögerten Pulspaare wurden in einem Spektrometer vom Typ Michelson-Morley erzeugt (siehe Abb. 3.2). Der aus dem TiSa-Laser kommende Laserpuls wird in einem ersten Strahlteiler in zwei idea-

3.2. Der optische Aufbau

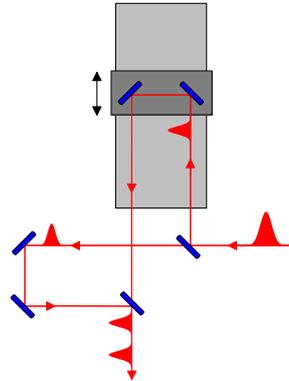


Abbildung 3.2: Die Verschiebeeinheit zur Erzeugung der zeitlich zueinander verzögerten Pulspaare.

lerweise gleiche Anteile aufgeteilt. Nachdem die Anteile auf der einen Seite den starren und auf der anderen Seite den beweglichen Arm durchlaufen haben, werden diese im zweiten Strahlteiler wieder auf eine Achse gebracht. Über Spiegel werden die beiden kollinearen Teilstrahlen dann senkrecht auf den Molekularstrahl gelenkt und mit einer Linse in den Formationsraum des Quadrupol-Massenspektrometers fokussiert.

Die zeitliche Verzögerung wird durch Verschieben des beweglichen Spiegelarms bewirkt. Der bewegliche Arm war auf einem eindimensionalen Verschiebetisch (PI, M531DG) montiert, der eine Ortsauflösung von $\Delta x \approx 0,034 \mu\text{m}$ besaß. Da der Laserpuls diese Strecke zweimal durchlaufen muss, führt dies zu einer Zeitauflösung von $\Delta T = 2\Delta x/c \approx 0,225 \text{ fs}$. Der gesamte Hub des Verschiebetisches konnte eine maximale Verzögerung von ca. 1,5 ns erzeugen. Die Verzögerungseinheit wurde von einem Computer gesteuert, der auch gleichzeitig die vom Nachweis des QMS kommenden Messwerte einlas. Ausgehend von einem zuvor festgelegten Nullpunkt rechnet das Steuerprogramm der Delayeinheit dabei die Position des Verschiebetisches automatisch in eine Zeitangabe um. Eingabeparameter waren u.a. die Schrittweite und der Zeitbereich, den die Delayeinheit durchfahren sollte (beide in ps). Damit bestand der Datensatz, der vom Rechner ausgegeben wurde, neben dem Ionensignal aus einer Zeitangabe, die noch in die echte Verzögerungszeit umgerechnet werden musste. Die Umrechnung besteht in einer exakten Festlegung des Nulldruchgangs der Verschiebeeinheit.

Zur Bestimmung des Nulldruchgangs bei den Pump-Probe-Experimenten wurde neben der Ionenrate zugleich die Intensität der Laserstrahlung am Ende des Strahlengangs aufgenommen. Der zeitliche Nullpunkt kann dann mit Hilfe der Autokorrelation festgelegt werden. Durch Anpassung des Interferenzsignals an das Profil einer sech^2 - oder Gauß-Kurve kann sehr exakt der Nullpunkt ermittelt werden (siehe Abb. 3.3).

3. Experimenteller Aufbau

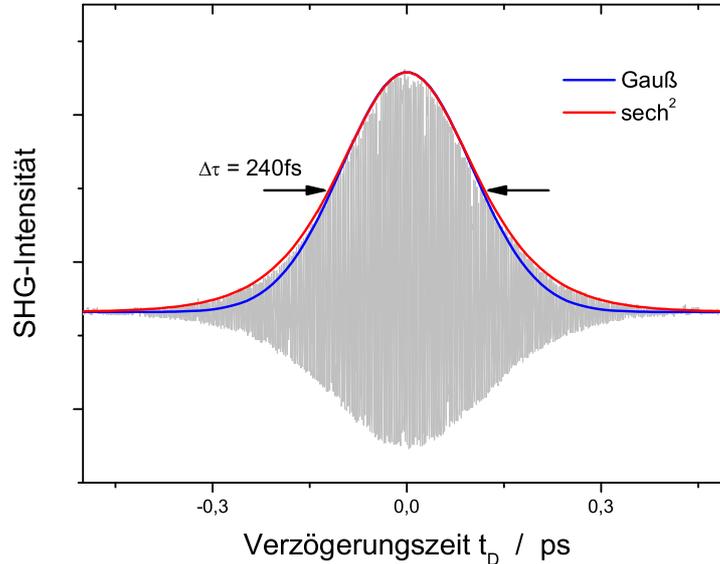


Abbildung 3.3: Die Autokorrelationsspur bei $\lambda = 775 \text{ nm}$ und die Anpassungen einer sech^2 - (rot) bzw. Gauß-Funktion (blau) an das Interferenzsignal zur Nullpunktsbestimmung.

Die Fokussierung und Intensität der Laserstrahlung

Für die Fokussierung kamen Linsen mit Brennweiten von $f = 5 - 30 \text{ cm}$ zum Einsatz, wobei i.d.R. eine Linse mit $f = 10 \text{ cm}$ eingesetzt wurde. Die Energie des Laserstrahls betrug vor dem Eintrittsfenster der Wechselwirkungskammer ca. 10% der Ausgangsleistung des Ti-Sa-Lasers und kann mit $\approx 1 \text{ nJ}$ pro Puls abgeschätzt werden. Bei einer Pulsdauer von ca. 90 fs entspricht dies einer durchschnittlichen Leistung von $\approx 11 \text{ kW}$. Die Abschätzung der Laserintensität im Fokus kann mit Hilfe der Formel

$$d_F = 4 \cdot \frac{f\lambda}{\pi d_L} \cdot \frac{1}{K} \quad (3.1)$$

vorgenommen werden [Bäue00]. Hierbei bedeuten d_F und d_L der Strahldurchmesser im Focus bzw. auf der Linse und f deren Brennweite; λ ist die Wellenlänge der Laserstrahlung und K deren Strahlqualität (für ein Gaußprofil ist $K = 1$). Der Strahldurchmesser auf der Linse betrug $d_L \approx 3,5 \text{ mm}$. Bei einer 10 cm-Linse ergibt sich damit bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ ein Fokusbereich von $d_F \approx 75 \mu\text{m}$ und eine Intensität im Fokus von $I_L \approx 0,5 \text{ GW/cm}^2$.

3.3 Erfassung und Aufbereitung der Messwerte

Die Aufnahme der Messdaten sowie die Steuerung der Verzögerungseinheit erfolgte, wie bereit erwähnt, am PC mit Hilfe eines am MBI entwickelten Messprogramms. Das QMS und die Temperatur T_0 des Düsenkörpers wurden von separaten Steuergeräten geregelt. Der Stagnationsdruck p_0 und die Ofentemperatur T_{Ofen} wurden mit einem Druckminderer bzw. einem Spannungsgerät eingestellt.

Die von dem Ionennachweis des QMS kommenden Signale wurden zunächst vorverstärkt und dann durch einen Diskriminator gefiltert, ehe sie von einem Einkanalzähler eingelesen wurden. Zusätzlich zu dem Massensignal wurde auch die mittlere Laserleistung von dem Rechner registriert. Diese wurde von einer Photodiode gemessen, die in Strahlrichtung hinter der Detektorkammer aufgestellt wurde. Insgesamt wurde von dem Messrechner als Datensatz neben der Verzögerungszeit t_D und der Zählrate der Ionen auch die mittlere Laserleistung ausgegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Experimente durchgeführt: Die Untersuchung der Kurzzeitdynamiken erfolgte mit Hilfe so genannter **Echtzeitspektren**. Das QMS wurde bei diesen Messungen auf die gewünschte Masse eingestellt und das Ionensignal in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls aufgenommen. Um die Bildungswahrscheinlichkeit von Clustern zu untersuchen, wurden **Massenspektren** und so genannte **Dotierungskurven** aufgenommen. Dazu wurde ein Arm der Delayeinheit geblockt oder diese komplett umgangen. Der Massendurchlauf bei den Massenspektren wurde vom Steuergerät des QMS übernommen. Der Rechner diente hier also nur als Einlesegerät. Bei den Dotierungskurven wird die Zählrate der Cluster in Abhängigkeit von dem Druck bzw. der Dichte in dem Dotierungssofen aufgenommen. Das Durchfahren einer Druckrampe wird durch Abschalten des Netzgerätes für den hochgeheizten Ofen erreicht.

Abbildung 3.4 zeigt ein typisches Echtzeitspektrum von tröpfchengebundenem K_2 , das bei der Wellenlänge $\lambda = 820$ nm aufgenommen wurde. An diesem Spektrum sollen nun einige Charakteristika aufgezeigt werden. Deutlich ist zu beiden Seiten des Nullpunktes die schnelle Oszillation einer WP-Bewegung mit einer Periode von $\approx 0,5$ ps erkennbar. Bezogen auf den Zeitnullpunkt weist das Messsignal außerdem einen nahezu symmetrischen Verlauf auf. Der Grund hierfür liegt in dem Rollentausch von Pump- und Probepuls beim Nulldurchgang; da beide Pulse jedoch nicht unbedingt die gleiche Pulsenergie besitzen, ist die Symmetrie nicht vollkommen. Die hohen Zählraten um den Nullpunkt ergeben sich aus der Überhöhung der Laserintensität durch die Autokorrelation. Daneben erkennt man ein vom Nullpunkt aus ansteigendes Ionensignal. Dieser Anstieg ergibt sich durch einen Anteil größerer Kaliumcluster $K_{N>2}$, die ebenfalls angeregt und ionisiert werden und darüber hinaus zusätzlich ins K_2^+ fragmentieren (siehe Kap. 5). Die langsame Drift, die über den gesamten Verlauf zu sehen ist,

3. Experimenteller Aufbau

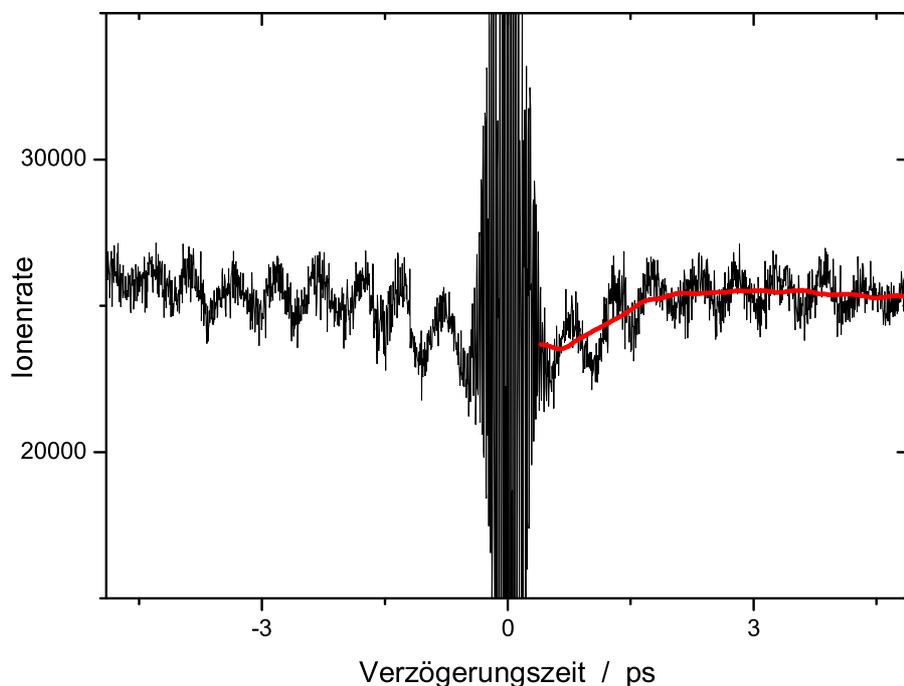


Abbildung 3.4: Das gemessene Echtzeitsignal bei $\lambda = 820$ nm (siehe Text).

kann größtenteils auf Instabilitäten bei der Gasexpansion und damit der Tröpfchenbildung zurückgeführt werden. Aber auch Schwankungen in der Laserleistung können sich hier auf die Zählrate auswirken. Schließlich kann auch noch ein konstanter Untergrund festgestellt werden. Dieser Untergrund kann auf zwei Prozesse zurückgeführt werden. Eine Möglichkeit resultiert aus der Ionisation eines Dimers aus dem Grundzustand heraus während einer der Pulse durch einen Drei-Photonen-Prozess. Ein anderer Prozess ergibt sich aus der hohen Wiederholrate des Femtosekundenlasers. Beim Flug durch den Fokus des Lasers werden die Dimere dem Licht mehrerer Pump-Probe-Paare ausgesetzt. Ein Dimer, das durch ein Pulspaar zwar angeregt aber nicht ionisiert wurde, kann dann durch eins der folgenden Laserpulspaare ionisiert werden. Bei typischen Lebensdauern von $\approx 10^{-8}$ s kann die elektronische Anregung der Dimere über die Dauer mehrerer Pulspaare hinweg erhalten bleiben. Hieraus ergibt sich ein statistisch verteilter Zeitpunkt für die Ionisierung und damit ein mehr oder weniger konstanter Untergrund.

Ein solcher Datensatz muss für die weitere Auswertung, insbesondere für die Frequenzanalyse mittels der Fourier-Transformation, aufbereitet werden. Hierzu werden die Daten normalisiert, damit die im Echtzeitspektrum enthaltenen Oszillationen um Null erfolgen. In einem ersten Schritt wird mit

3.3. Erfassung und Aufbereitung der Messwerte

Hilfe eines mathematischen Glättungsverfahrens das mittlere Ionensignal bestimmt. Dieses ist als rote Kurve in Abbildung 3.4 wiedergegeben. In einem zweiten Schritt wird das Messsignal durch das mittlere Ionensignal dividiert und von dem Quotienten dann 1 subtrahiert. Man erhält eine um Null liegende Schwingung.

In der folgenden Auswertung ist an einigen Stellen von dem Kontrast der Schwingung im Echtzeitspektrum die Rede. Der Kontrast wird hierfür definiert durch $\kappa := (I_{max} - I_{min})/\bar{I}$, wobei I_{max} und I_{min} das Maximum bzw. Minimum der Oszillation und \bar{I} das mittlere Ionensignal darstellen.

Um Aussagen über das zeitliche Auftreten bestimmter Frequenzen fällen zu können, wird mit Hilfe so genannter Spektrogramme eine zeitaufgelöste Spektralanalyse durchgeführt [Schr98, Rutz96D]. Spektrogramme werden dadurch erzeugt, dass die Fourier-Transformation nur innerhalb eines kleinen Zeitfensters der Echtzeitspektren erfolgt und dieses Fenster dann schrittweise entlang der Verzögerungszeit t_D verschoben wird. In einem Spektrogramm wird die Amplitude der Fourier-Komponenten als Funktion der Frequenz und der Zeit angegeben. Das Programm zur Erzeugung der hier gezeigten Spektrogramme wurde von *S. Rutz* entwickelt und unserer Arbeitsgruppe freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Bei den Echtzeitspektren zu den Fragmentationsmessungen gestaltete sich die Aufbereitung nicht ganz so aufwändig, da in diesen Fällen nur eine evtl. Drift in der Molekularstrahldichte bzw. Schwankungen in der Laserintensität eliminiert werden musste. Dazu wurde eine Mittelung über den positiven und den negativen Ast des Echtzeitsignals gezogen.

Kapitel 4

Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

In diesem Kapitel werden die Experimente zur Vibrationsdynamik der tröpfchengetragenen Alkalimoleküle K_2 und Na_2 vorgestellt und diskutiert. In den Echtzeitmessungen konnte dabei die Propagation von Wellenpaketen (WP) in verschiedenen Singulett- und Triplett-Zuständen beobachtet werden: beim K-Dimer im Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ und den beiden angeregten Zuständen $A^1\Sigma_u^+$ und $2^1\Pi_g$; beim Na-Dimer hingegen in den beiden Triplett-Zuständen (a) $1^3\Sigma_u^+$ und (c) $1^3\Sigma_g^+$. Die hier vorgestellten Messungen gliedern sich in eine Reihe von Untersuchungen am Na_2 und K_2 ein, die sich auf der einen Seite mit der Wellenpaketdynamik in diesen Dimeren befassen und auf der anderen Seite ihr Absorptions- und Emissionsverhalten im Heliumtröpfchen untersuchen.

Mittels Pump-Probe-Spektroskopie wurde bereits in mehreren Experimenten die WP-Anregung in verschiedenen elektronischen Zuständen der freien Kalium- und Natriumdimere untersucht. *C. Nicole u.a.* beobachteten K_2 -Anregungen in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge und konnten durch Variieren der Photonenenergie Wellenpakete in verschiedenen Zuständen des K_2 erzeugen [Nico99]. *S. Rutz u.a.* richteten ihr Augenmerk auf die Langzeitdynamik kohärent angeregter Vibrationszustände im K_2 und Na_2 [Rutz96, Rutz97]. Dabei konnten sie unter anderem das Auseinanderlaufen und die Wiederkehr (*revival*) der Wellenpaketbewegung beobachten. Eine Abhängigkeit der Anregung von der Polarisation des Laserlichts wiesen *T. Brixner u.a.* nach [Brix04]. Und *R. de Vivie-Riedle* zeigte, dass durch Raman-Streuung ein Wellenpaket im K_2 -Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ erzeugt werden kann [Ried95, Ried96]. *J.P. Higgins u.a.* benutzten HENDI, um mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie verschiedene Alkalimoleküle (Li_2 , Na_2 , K_2 und NaK) auf der Oberfläche von Heliumtröpfchen zu untersuchen [Higg98D]. Dabei konnten Übergänge zwischen Singulett- wie auch Triplett-Zuständen gemessen werden.

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

In den folgenden Abschnitten werden nun die Pump-Probe-Messungen an den tröpfchengebundenen Dimeren K_2 und Na_2 vorgestellt und ein Vergleich mit den oben aufgeführten Messungen in der Gasphase wie auch in der Matrix gezogen.

4.1 Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

Die Untersuchungen am Kaliumdimer wurden im Wellenlängenbereich von $\lambda = 780\text{--}850\text{ nm}$ ($\hat{=} 12820\text{ cm}^{-1}\text{--}11765\text{ cm}^{-1}$) durchgeführt. Das Anregungsschema, das in diesem Wellenlängenbereich beim K_2 in der Gasphase zum Tragen kommt, ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Darin sind die Potentialkurven verschiedener elektronischer Zustände des Dimers zu sehen: der Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$, der erste angeregte Zustand $A^1\Sigma_u^+$, der Rydberg-ähnliche Zustand $(2)^1\Pi_g$ und der ionische Grundzustand $K_2^+ X^2\Sigma_g^+$.

In Abbildung 4.1 ist außerdem ein möglicher Weg einer Pump-Probe-Ionisation für ein Einfarben-Experiment eingezeichnet, der auch in den hier beschriebenen Experimenten möglich ist und mit Typ I bezeichnet wird. Startpunkt ist der Vibrationszustand $\nu'' = 0$ des Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 833\text{ nm}$ geht das Molekül durch eine Ein-Photonen-Anregung in den elektronisch angeregten Zustand $A^1\Sigma_u^+$ über. Wegen der spektralen Breite des Laserpulses von $\Delta\lambda \approx 8\text{ nm}$ (FWHM) werden mehrere Vibrationsniveaus um $\nu' = 12$ kohärent angeregt. Durch den Pumpimpuls wird also bei $t_D = 0$ ein Wellenpaket im A-Zustand erzeugt, wobei nach dem Franck-Condon-Prinzip die Anregung am inneren Umkehrpunkt des Potentials erfolgt. Das WP beginnt nun auf der Potentialfläche des A-Zustandes zu propagieren. Durch einen Zwei-Photonen-Schritt kann das angeregte Kaliumdimer während des Probepulses ionisiert und somit im Quadrupol-Massenspektrometer nachweisbar gemacht werden. Bei dieser Wellenlänge gibt es am äußeren Umkehrpunkt des Wellenpakets eine erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit in den ionischen Zustand. Dabei dient der hoch angeregte $(2)^1\Pi_g$ als resonanter Zwischenzustand. Die Phase $\Phi_{A(833)}$ zwischen der Erzeugung und dem Übergang ins Ion beträgt eine halbe Umlaufperiode.

Daneben können in dem hier benutzten Energieintervall noch folgende Pump-Probe-Sequenzen auftreten, die in Abbildung 4.2 dargestellt werden:

- Typ II - die Erzeugung eines WP im angeregten A-Zustand. Der Übergang ins Ion findet in diesem Fall jedoch am inneren Umkehrpunkt statt. D.h., die Phase beträgt hier $\Phi_{A(790)} = 0$ bzw. 2π . Dieser Prozess findet für Wellenlängen $\lambda \leq 790\text{ nm}$ statt,
- Typ III - die Erzeugung eines WP durch einen Zwei-Photonen-Schritt während des Pumpimpulses im hoch angeregten Zustand $(2)^1\Pi_g$. Die Überführung ins Ion K_2^+ erfolgt dann durch ein Photon, und

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

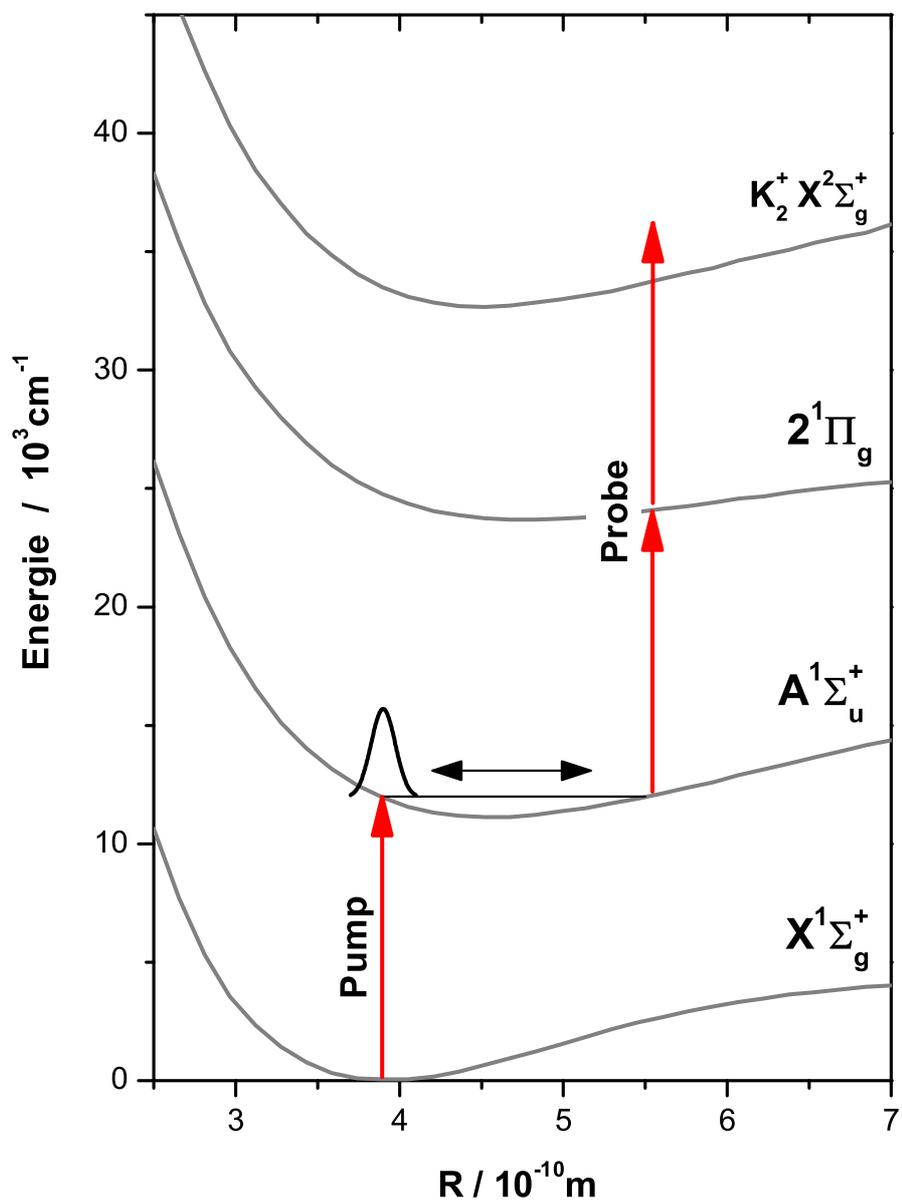


Abbildung 4.1: Potentiale verschiedener K_2 -Zustände in der Gasphase (entnommen aus [Rutz97]). Zu sehen sind der Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$, die beiden angeregten Zustände $A^1\Sigma_u^+$ und $2^1\Pi_g$, sowie der ionische Grundzustand $K_2^+ X^2\Sigma_g^+$. Außerdem ist ein mögliches Anregungsschema bei $\lambda = 833 \text{ nm}$ eingezeichnet (Typ I, siehe Text).

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

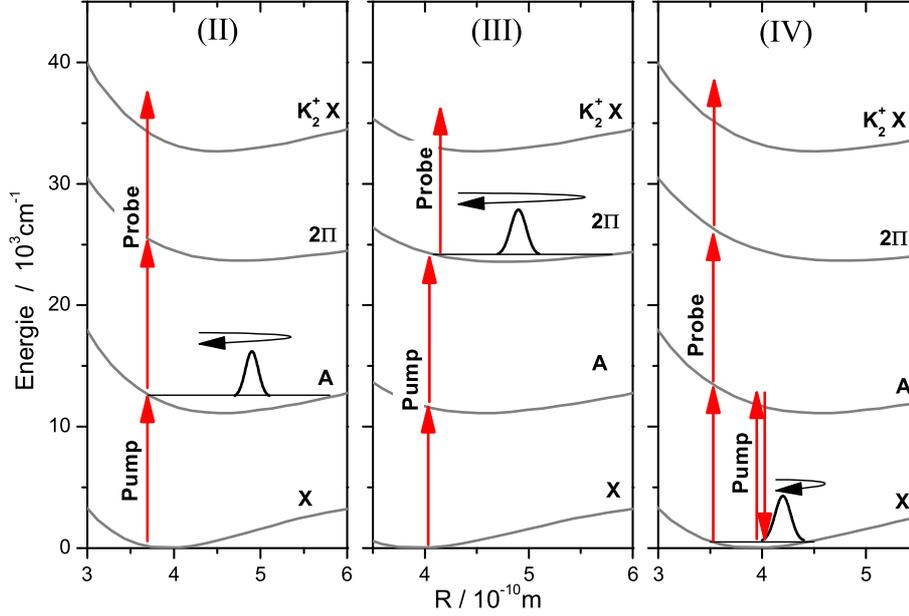


Abbildung 4.2: Weitere Pump-Probe-Sequenzen, die in den vorgestellten Experimenten auftreten können (siehe Text).

- Typ IV - eine Wellenpaketanregung im Grundzustand durch eine resonant stimulierte Raman-Streuung (RSRS) innerhalb des Pumpimpulses (vgl. [Ried96]). Der Ionisierungsschritt während des Probepulses muss hier durch einen Drei-Photonen-Prozess erfolgen.

Welcher der Ionisationswege dabei eingeschlagen wird, ist von der Energie der Photonen, von der Intensität des Laserlichts und von dessen Polarisation abhängig.

Die Messungen von [Nico99] zeigen, dass im Wellenlängenbereich von $\lambda = 837 - 816$ nm entsprechend dem in Abbildung 4.1 gezeigten Beispiel fast ausschließlich ein Wellenpaket im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand angeregt wird; also der Erzeugung am inneren und dem Übergang ins Ion am äußeren Umkehrpunkt des Potentials. Ab $\lambda = 816$ nm kommt es vermehrt zu einer zusätzlichen Vibrationsanregung im $(2)^1\Pi_g$ -Zustand gemäß Typ III in Abbildung 4.2. Auf Grund der Anharmonizität des $(2)\Pi$ -Potentials bei dieser Energie läuft das Wellenpaket nach einigen Umläufen auseinander. Dies geschieht umso schneller, je höher es in dem Potential angeregt wird. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 779$ nm wird ein WP um den Vibrationszustand $\nu' \approx 45$ des $(2)^1\Pi_g$ angeregt. Wegen der starken Anharmonizität des Potentials läuft das Wellenpaket schon innerhalb des ersten Umlaufs auseinander, so dass nunmehr wiederum fast ausschließlich ein Wellenpaket im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand beobachtet

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

	$R_e(a_0)$	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{cm}^{-1})$	Dissoziations- grenze	
$X^1\Sigma_g^+$	7,42	0	92,40	4451	4s + 4s	(e)
$A^1\Sigma_u^+$	8,60	11108	70,55	6328	4s + 4p	(e)
$2^1\Pi_g$	8,98	23570	55,80	2255	4s + 3d	(t)
$2^1\Pi_g$	9,41	23227	53,53		4s + 3d	(t)

Tabelle 4.1: Spektroskopische Konstanten des Kaliumdimers: mit R_e als Gleichgewichtsabstand in atomaren Einheiten ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$), T_e als elektronischer Energie, ω_e als Vibrationskonstante und D_e als Dissoziationsenergie. Die Buchstaben (e) und (t) bedeuten eine experimentelle bzw. theoretische Bestimmung der Werte. Entnommen aus [Magn96].

wird. Bei dieser Energie liegen die Franck-Condon-Fenster für die Erzeugung des Wellenpakets und für den Übergang in den ionischen Zustand am inneren Umkehrpunkt, die Phase beträgt in diesem Fall $\Phi_{A(779)} = 2\pi$ (Typ II in Abb. 4.2).

Jüngere Messungen von [Brix04] belegen die Abhängigkeit der Wellenpaketanregung von der Polarisation des Laserlichts. Bei $\lambda = 785 \text{ nm}$ wurde während des Pumpimpulses die Polarisation des Lichts um 90° gedreht. Dadurch konnte die Zwei-Photonen-Anregung $2^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ favorisiert und die $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ Anregung nahezu unterdrückt werden.

Die bisher beschriebenen Experimente wurden mit durchschnittlichen Laserintensitäten von $I \leq 1 \text{ GW/cm}^2$ durchgeführt, die auch in unseren Untersuchungen erreicht wurden. Nach [Ried95, Ried96] kann bei $\lambda = 840 \text{ nm}$ durch Erhöhung der Intensität auf $I > 10 \text{ GW/cm}^2$ mittels RSRS eine vermehrte WP-Anregung im $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand des K_2 erzeugt werden. Dies entspricht einer Sequenz vom Typ IV in Abbildung 4.2. Einen anderen Weg beschreiben [Paus99], die ein Wellenpaket im K_2 -Grundzustand mittels eines pump-dump-Schemas anregen.

Der Übergang $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ in tröpfchengetragenen Kaliumdimeren wurde von [Higg98D] in einem cw-Experiment untersucht. Die Messungen wurden in dem relativ kleinen Wellenlängenbereich von $\lambda = 813 - 794 \text{ nm}$ durchgeführt¹. Ausgehend von $\nu'' = 0$ werden dabei die Vibrationszustände $\nu' = 19 - 23$ angeregt. Eine eingehende Untersuchung des Singulett-Übergangs wurde nicht durchgeführt. Folgende Charakteristika können aber genannt werden: Jeder vibronische Singulett-Übergang besteht gemäß dem in Abbildung 2.6 gezeigten Beispiel aus einer Null-Phononen-Linie (Zero-Phonon-Line, ZPL) und einem Phononenflügel, der sich zu höheren Fre-

¹Das Fluoreszenzsignal des Singulett-Übergangs wird von zwei elektronischen Übergängen des K_3 überlagert, die den oben genannten Wellenlängenbereich begrenzen.

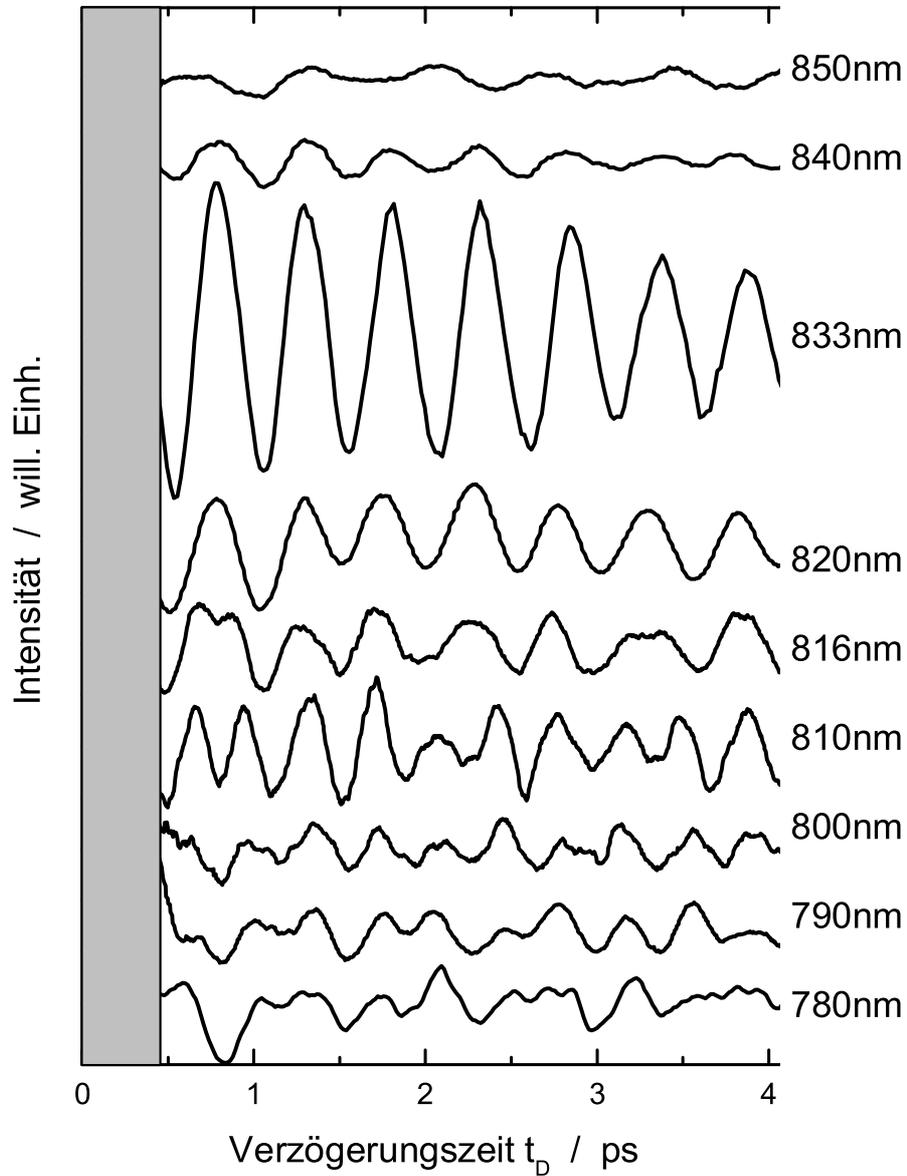


Abbildung 4.3: Übersicht der Echtzeitspektren von tröpfchengebundenem K_2 bei verschiedenen Wellenlängen in dem Verzögerungsbereich $t_D = 0 - 4$ ps (siehe Text).

quenzen hin der ZPL anschließt. Hochaufgelöste Spektroskopie an analogen Übergängen des tröpfchengetragenen Natriumdimers zeigt, dass die ZPL des Na_2 eine Breite von ca. $0,3 \text{ cm}^{-1}$ besitzt und um $2,28 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

Gasphase rotverschoben ist. Die Breite des Phononenflügels variiert je nach Größe der He_N von $\approx 110 \text{ cm}^{-1}$ bei $N = 12000$ bis 30 cm^{-1} bei $N = 9000$. Entsprechende Werte für das Kaliumdimer wurden nicht angegeben. Man kann aber annehmen, dass diese vergleichbar mit denen des Na_2 sind.

Im nächsten Abschnitt werden die am Kaliumdimer durchgeführten Echtzeitmessungen vorgestellt und anhand einiger Beispiele eingehender untersucht. Eine weiterführende Frequenzanalyse der spektralen Anteile erfolgt im sich anschließenden Abschnitt.

4.1.1 Die Wellenpaketbewegung im Zeitraum

Abbildung 4.3 zeigt eine Übersicht der aufgenommenen und aufbereiteten Echtzeitspektren von K_2 in dem kurzen Verzögerungsintervall $t_D \approx 0 - 4 \text{ ps}$. Die ausgeprägteste Oszillation ist bei der Laserwellenlänge $\lambda = 833 \text{ nm}$ zu sehen. Wie später gezeigt wird kann diese Schwingung dem Typ I der vier oben vorgestellten Pump-Probe-Sequenzen zugeordnet werden. Mit kürzer werdender Wellenlänge, d.h. mit steigender Photonenenergie, kommt eine zweite Schwingung hinzu, die am deutlichsten im Bereich von $\lambda = 800 - 810 \text{ nm}$ zu erkennen ist und eine Wellenpaketbewegung im Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ wiedergibt. Dies entspricht dem Typ IV der oben angegebenen Sequenzen. Bei $\lambda = 780 \text{ nm}$ dominiert wieder eine Vibrationsanregung im $A^1\Sigma_u^+$. Der Probe-schritt erfolgt diesmal aber am inneren Umkehrpunkt gemäß dem Typ II. Die langsame Schwingung bei $\lambda = 850 \text{ nm}$ wird als die Bewegung eines WP im hoch angeregten Zustand $(2)^1\Pi_g$ interpretiert, was dem Typ III der angeführten Pump-Probe-Sequenzen entspricht. Anhand dieser Wellenlängen sollen die vier Sequenzen nun genauer untersucht werden.

833nm

Das Echtzeitspektrum bei $\lambda = 833 \text{ nm}$ in Abbildung 4.4 zeigt eine zu Beginn ausgeprägte Oszillation, deren Amplitude innerhalb der ersten $8 - 10 \text{ ps}$ stark abnimmt, um danach mit kleinerer Amplitude weiter zu schwingen. Bei genauerer Betrachtung kann man außerdem eine leichte Schwebung in dem Signal erkennen, deren erste Taille bei ca. 13 ps liegt. Mit Hilfe der linearen Regression lassen sich gemäß Abbildung 4.5 die Periode $T_{A(833)}$ und Phase $\Phi_{A(833)}$ der schnellen Oszillation bestimmen. Für Delayzeiten bis $t_D \approx 8 \text{ ps}$ erhält man $T_{A_1(833)} \approx 514 \text{ fs}$ bzw. $\Phi_{T,A(833)} \approx 255 \text{ fs}$. In der Zeit zwischen $20 - 25 \text{ ps}$ beträgt $T_{A_2(833)} \approx 506 \text{ fs}$. Die Periodendauer der Schwebung ergibt sich aus der Lage der ersten Taille zu ca. 26 ps .

Der Vergleich mit der Gasphase zeigt, dass die schnelle Oszillation einem Wellenpaket im $A^1\Sigma_u^+$ entsprechend der Pump-Probe-Sequenz vom Typ I in Abbildung 4.1 zugeordnet werden kann. Die beiden Zeiten T_{A_1} und T_{A_2} werden der Periode des angeregten Dimers auf dem Tröpfchen bzw. nach der Desorption zugeordnet. Um den Einfluss der Matrix abzuschätzen, kann

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

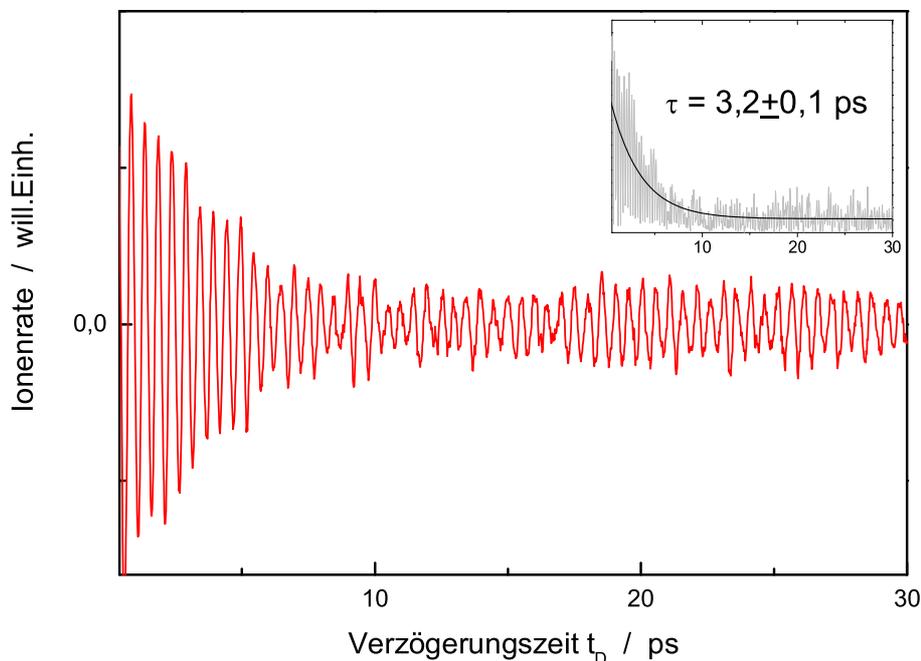


Abbildung 4.4: Echtzeitspektrum von tröpfchengetragenem K_2 bei $\lambda = 833$ nm. Der Einschub oben rechts zeigt die Bestimmung der Desorptionszeit τ_{des} des angeregten K_2 vom Tröpfchen durch Anpassung einer Exponentialfunktion an das normalisierte Signal.

Gleichung 2.17 herangezogen werden. Danach ist der mittlere Abstand der Vibrationsniveaus der Dimere auf dem Tröpfchen um $\approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$ kleiner als nach der Desorption. Beim direkten Vergleich von T_{A_2} mit den von [Rutz96, Rutz97] ermittelten Perioden in der Gasphase zeigen sich leichte Abweichungen, die aber durch eine Reihe von Faktoren erklärt werden können. Zu nennen sind hier u.a. eine Unsicherheit bei der Bestimmung von T_A oder auch die Ortsauflösung des Verschiebetisches.

Die Abnahme der Amplitude zu Beginn des Spektrums wird im Wesentlichen als ein Effekt der Desorption des angeregten Dimers vom Tröpfchen angesehen. Als Begründung hierfür kann die Beeinflussung der Potentiale des Kaliumdimers durch die Heliumumgebung genannt werden. So wird im Laufe dieses Kapitels noch intensiver auf eine mögliche Absenkung des $(2)^1\Pi_g$ -Zustands unter dem Einfluss der Matrix eingegangen. Und eine solche Absenkung könnte dann insgesamt zu einer Verbreiterung des Franck-Condon-Fensters für den Probeschritt führen. Infolgedessen wird dem angeregten Dimer auf dem Tröpfchen eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit am äußeren Umkehrpunkt zugeschrieben als dem desorbierten Dimer.

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

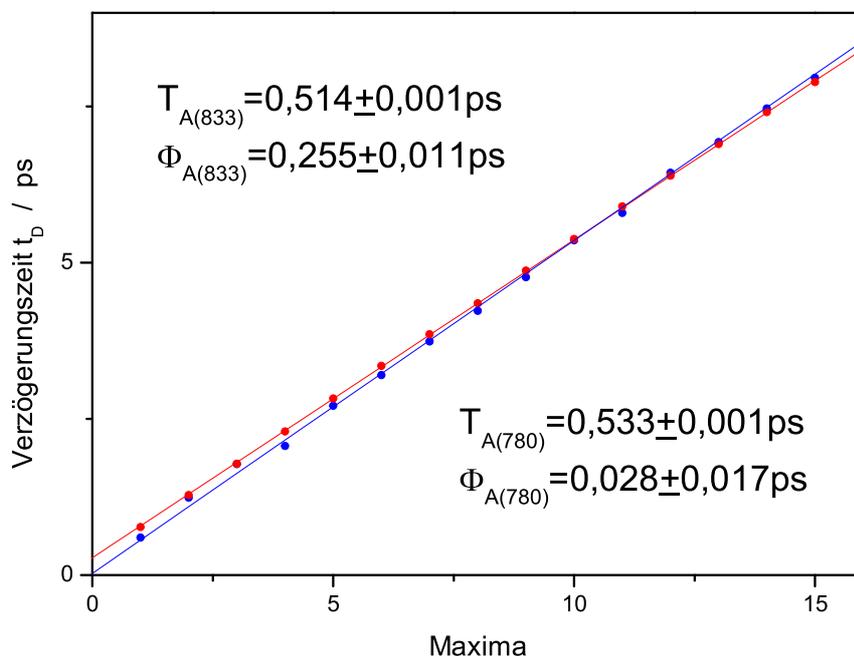


Abbildung 4.5: Die Intensitätsmaxima gegenüber ihrem Auftreten in der Verzögerungszeit bei $\lambda = 833$ nm (rot) und $\lambda = 780$ nm (blau) Ausgewertet wurden Abb. 4.4 und 4.8. Die Perioden T_A und die Phasen Φ_A wurden mit Hilfe der linearen Regression ermittelt (siehe Text).

Zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer der angeregten Dimere auf den Heliumtröpfchen wurde die Anpassung einer Exponentialfunktion an den Absolutbetrag des normalisierten Echtzeitsignals vorgenommen. Als Zeitkonstante für ein bei $\lambda = 833$ nm in den A-Zustand angeregtes Dimer erhält man $\tau_{des,A} = 3,2 \pm 0,1$ ps (vgl. Abb. 4.4).

Die Schwebung in der Amplitude der Oszillation deutet auf ein Auseinander- und wieder Zusammenlaufen der Wellenpakete hin. Diese auch mit dephasing und revival bezeichnete Bewegung kann in der Gasphase viel ausgeprägter beobachtet werden [Rutz97]. Im Fall der Heliumtröpfchen beträgt die Periode der Schwebung ca. 26 ps und ist damit wesentlich langsamer als bei vergleichbaren Messungen in der Gasphase. Letztere besitzt für K_2 bei $\lambda = 833,7$ nm eine Periode von ca. 10 ps [Rutz97]. Eine Ursache für diese Schwebung ist in der Anharmonizität des $A^1\Sigma_u^+$ -Potentials zu finden und resultiert nach Gleichung 2.18 aus der Differenz benachbarter Abstände ω . Nach dieser Gleichung bedeutet eine längere Schwebungsperiode eine geringere Abnahme der Niveauabstände ω im Potential der tröpfchengebundenen

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

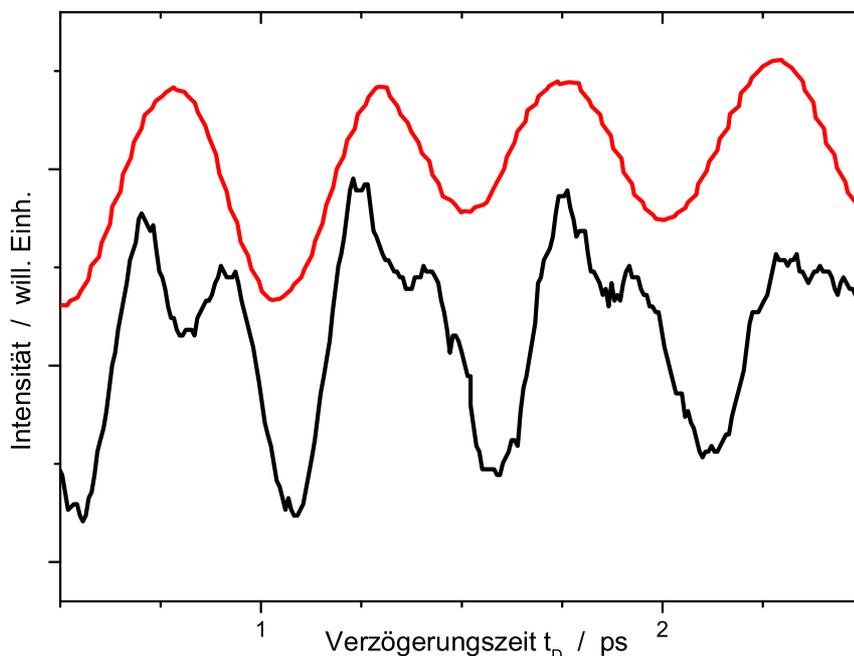


Abbildung 4.6: Vergleich der Echtzeitspektren bei $\lambda = 820$ nm: die rote Kurve zeigt das Pump-Probe-Signal des K_2 auf dem Tröpfchen und die schwarze das Signal in der Gasphase (entnommen aus [Nico99]).

K_2 , was auch in Einklang mit Abbildung 4.11 liegt. Jedoch sollte die längere Schwebungsperiode nur für die Zeit vor der Desorption gelten, was nach Abbildung 4.4 nicht ganz der Fall zu sein scheint. Ein genauer Grund für diese deutlichen Abweichungen konnte bisher nicht gefunden werden.

820nm

Bei $\lambda = 820$ nm zeigt das Echtzeitspektrum ebenfalls eine zunächst ausgeprägte Oszillation, deren Amplitude innerhalb der ersten 8 ps stark abnimmt. Allerdings ist die Amplitude hier insgesamt kleiner als bei $\lambda = 833$ nm, wie aus der Übersicht in Abbildung 4.3 zu entnehmen ist. Die Periode beträgt in diesem Fall $T_{A(820)} \approx 510$ fs mit der Phase $\Phi_{A(820)} \approx 250$ fs. Auch bei dieser Wellenlänge dominiert eine WP-Bewegung im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ gemäß des Sequenztyps I.

In Abbildung 4.6 werden die bei $\lambda = 820$ nm aufgenommenen Echtzeitspektren tröpfchengebundener K_2 (rot) und freier K_2 (schwarz) gegenübergestellt. Das Signal der freien Kaliumdimere ist durch eine Doppelpeakstruktur mit einer leichten Asymmetrie in den Maxima der Zählraten gekennzeichnet. Nach [Nico99] können hierfür zwei Erklärungen angegeben

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

werden. Gemäß der ersten Begründung wird der äußere Umkehrpunkt des Wellenpakets bei größeren Kernabständen angenommen als das Franck-Condon-Fenster für den Übergang ins Ion. Die so genannte inwärts-auswärts Asymmetrie ergibt sich dann durch eine leichte Verschiebung des zweiten Schritts bei dem Zwei-Photonen-Übergang vom $A^1\Sigma_u^+$ in den ionischen Zustand während des Probepulses. Der $K_2^+ X^2\Sigma_g^+ \leftarrow (2)^1\Pi_g$ -Übergang ist demnach verglichen mit dem $(2)^1\Pi_g \leftarrow A^2\Sigma_g^+$ zu größeren Kernabständen hin verschoben. Bei dieser Begründung wird angenommen, dass das Wellenpaket während des Probepulses zunächst in den Zwischenzustand $(2)^1\Pi_g$ überführt wird. Dort propagiert das WP kurz weiter, bevor es durch den selben Puls in den ionischen Zustand angeregt wird. Bei einer Auswärtsbewegung läuft das WP auf dem $(2)^1\Pi_g$ dann in Richtung einer höheren Übergangswahrscheinlichkeit und bei einer inwärts gerichteten Bewegung dagegen. Nach der zweiten Begründung existiert ein zusätzlicher Weg am äußeren Umkehrpunkt, bei dem die Ionisierung über einen zweifach angeregten Zustand mit einer nachfolgenden Autoionisation erfolgt.

Im Fall der Heliumtröpfchen ist diese Doppelpeakstruktur bei $\lambda = 820$ nm gar nicht zu sehen. Lediglich bei $\lambda = 816$ nm ist in dem ersten Maximum eine leichte Aufspaltung zu erkennen (vgl. Abb. 4.3). Darüber hinaus scheint die Umlaufzeit des Wellenpakets auf dem Tröpfchen kürzer zu sein als in der Gasphase. Ein direkter Vergleich der Perioden ist jedoch schwierig, da sich im Fall der He-Tröpfchen eine zweite, schnellere Oszillation hinzu mischt, was bei der Spektralanalyse noch deutlicher wird.

Das Fehlen der Doppelpeaks in dem Echtzeitsignal der tröpfchengebundenen Dimere lässt verschiedene Schlüsse über mögliche Auswirkungen der Heliumumgebung zu:

1. Die Form des $A^1\Sigma_u^+$ -Potentials wird gestaucht, so dass der äußere Umkehrpunkt des WP erst ab $\lambda = 816$ nm bei größeren Kernabständen liegt als das Franck-Condon-Fenster für den Probeschritt.
2. Das Potential des hoch angeregten 2Π -Zustands wird derart beeinflusst, dass der zweite Übergang während des Probepulses, der $(2)^1\Pi_g \rightarrow K_2^+ X^2\Sigma_g^+$, zu noch größeren Kernabständen hin verschoben wird als im Fall in der Gasphase.
3. Der alternative Schritt über die Autoionisation in der Gasphase ist auf dem Tröpfchen nicht möglich.

810-800nm

Wie bereits erwähnt, mischt sich mit steigender Photonenenergie eine zweite Schwingung hinzu, die am deutlichsten im Wellenlängenbereich von $\lambda = 800 - 810$ nm zu erkennen ist (siehe Abb. 4.7). Die Oszillation besitzt über

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

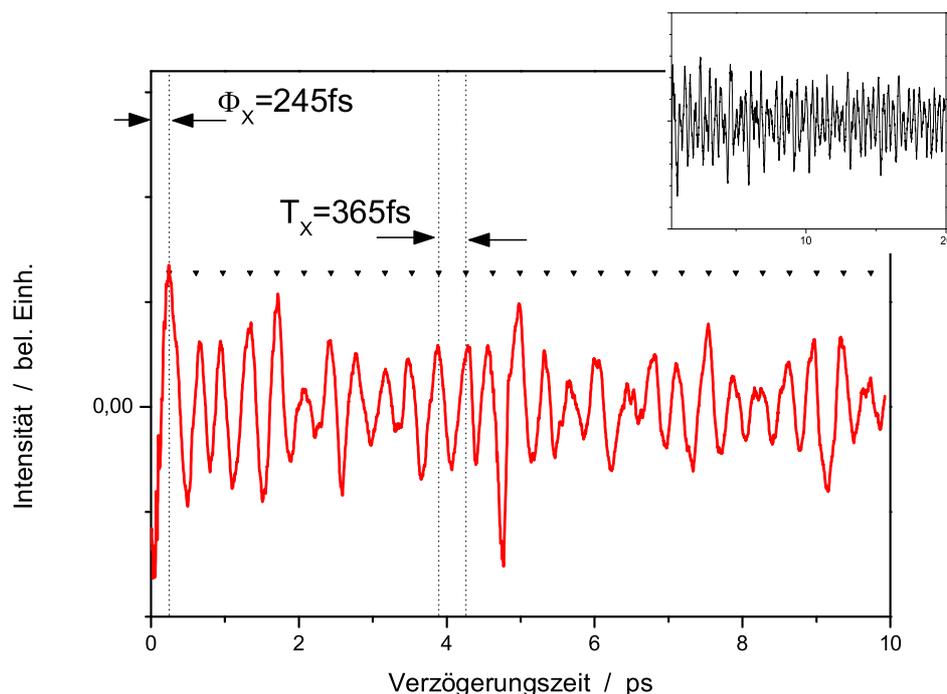


Abbildung 4.7: Echtzeitspektrum von tröpfchengetragenem K_2 bei $\lambda = 810$ nm. Die Schwingung besitzt eine Periode von $T_X \approx 365$ fs mit einer Phase von $\Phi_X \approx 245$ fs.

die gesamte Verzögerungszeit hinweg eine nahezu konstante Amplitude. Ihre Periode beträgt $T_X \approx 365$ fs mit einer Phase von $\Phi_X \approx 245$ fs. Nach Gleichung 2.17 ergibt sich daraus ein Abstand der Vibrationsniveaus zu $\omega \approx 91,4 \text{ cm}^{-1}$. Somit kann nach Tabelle 4.1 die Oszillation als ein Wellenpaket im Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ identifiziert werden. Die zugehörige Pump-Probe-Sequenz entspricht dem Typ IV aus Abbildung 4.2.

Hier zeigt sich ein großer Unterschied zu der Anregung in der Gasphase. Nach [Nico99] findet bei dieser Photonenenergie neben der Anregung im $A^1\Sigma_u^+$ auch zunehmend eine Wellenpaketanregung in dem Rydberg ähnlichen Zustand $(2)^1\Pi_g$ statt. Die Frequenzanalyse bei [Rutz96D, Ried95] ergibt zwar, dass auch bei $\lambda = 834$ nm eine WP-Anregung im Grundzustand erzeugt wird, jedoch ist diese verschwindend gering verglichen mit der $A^1\Sigma_u^+$ -Anregung. Eine dominierende RSRS-Anregung in der Gasphase wurde bisher nur von [Ried95, Ried96] bei $\lambda = 840$ nm beobachtet. Die Laserintensitäten in diesen Experimenten lagen aber um einen Faktor > 10 höher als in unseren.

Im Gegensatz zu der Anregung bei $\lambda = 833$ nm lässt sich aus der Analyse des Echtzeitspektrums in Abbildung 4.7 oben rechts keine sichere Aussage

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

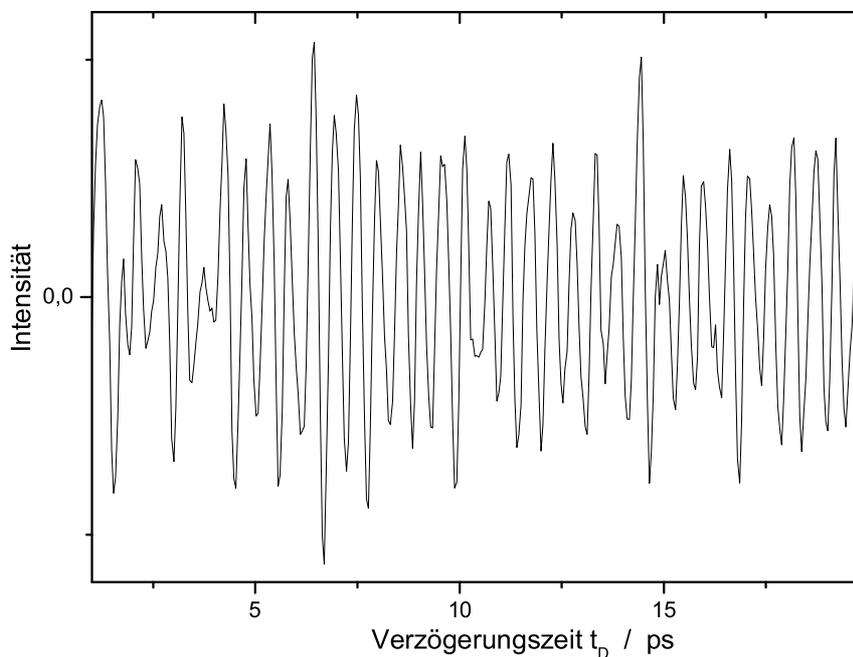


Abbildung 4.8: Echtzeitspektrum von tröpfchengetragendem K_2 bei $\lambda = 780$ nm (siehe Text).

über die Desorptionszeit eines im X-Zustand angeregten Kaliumdimers treffen.

780nm

Abbildung 4.8 zeigt das Echtzeitspektrum von tröpfchengebundenem K_2 bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 780$ nm. Das Spektrum wird von einer Wellenpaketbewegung dominiert, die eine Periode von $T_{A(780nm)} \approx 533$ fs mit einer Phase von $\Phi_{A(780)} \approx 28$ fs besitzt. Dabei wurden $T_{A(780nm)}$ und $\Phi_{A(780)}$ gemäß Abbildung 4.5 mit Hilfe der linearen Regression ermittelt. Diese Schwingung tritt auch in der Gasphase auf und entspricht dem Typ II der in Abbildung 4.2 gezeigten Sequenzen. Eine genauere Analyse zeigt, dass auch in diesem Fall die Schwingungsperioden des tröpfchengebundenen und des desorbierten K_2 leicht voneinander abweichen. So ergibt sich für $t_D = 0,5 - 8$ ps eine Periode von $T_{A_1(780)} \approx 529$ fs und für $t_D = 12 - 20$ ps die Periode $T_{A_2(780)} \approx 537$ fs. Verglichen mit den Spektren bei $\lambda = 833$ nm verhält es sich hier genau umgekehrt: $T_{A_1(780)} < T_{A_2(780)}$. Die Umlaufzeit eines Wellenpakets auf dem $A^1\Sigma_u^+$ scheint sich also in dem betrachteten Intervall $\lambda = 833 - 780$ nm für ein tröpfchengebundenes K_2 weniger zu ändern

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

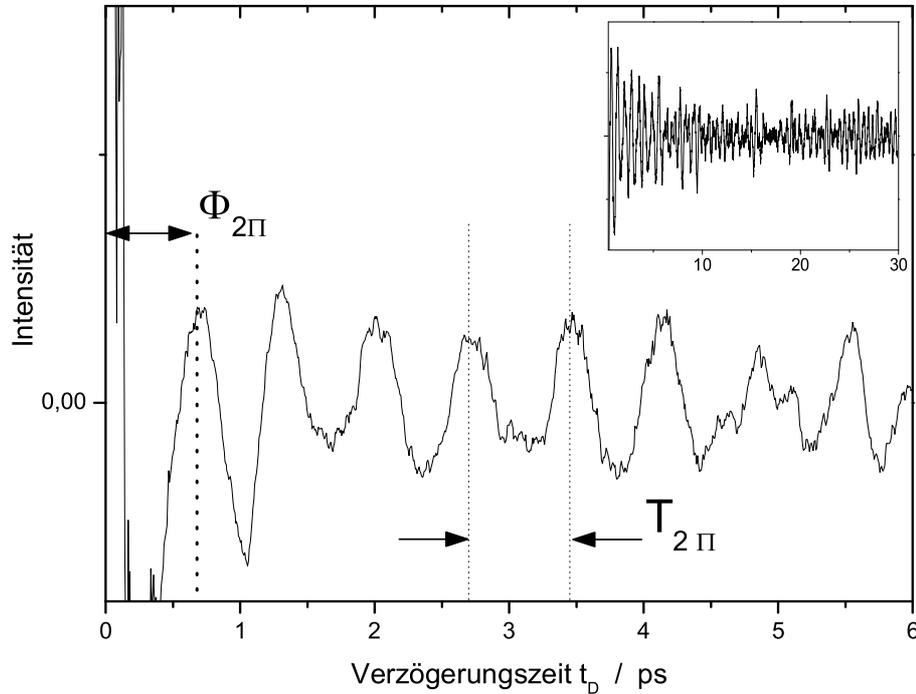


Abbildung 4.9: Echtzeitspektrum von tröpfchengetragendem K_2 bei $\lambda = 850$ nm (siehe Text).

als für ein freies.

In Abbildung 4.5 treten innerhalb der ersten ps leichte Abweichungen in den Lagen der Maxima von der linearen Anpassung auf. Diese Abweichungen können auf eine WP-Anregung im $2^1\Pi_g$ zurückgeführt werden. Die $2^1\Pi_g$ -Anregung tritt anfänglich zu einem geringeren Anteil neben der $A^1\Sigma_u^+$ -Anregung auf. Dieser Sachverhalt wird bei der Frequenzanalyse noch deutlicher.

Die Oszillation im Echtzeitspektrum 4.8 besitzt über den gesamten Verzögerungsbereich hinweg eine nahezu konstante Amplitude. Damit kann aus diesem Spektrum ebenfalls keine Aussage über die Desorptionszeit getroffen werden.

850nm

Das Echtzeitspektrum bei $\lambda = 850$ nm in Abbildung 4.9 weist bis etwa 7 ps eine relativ klare Schwingung auf, die eine Periode von $T_{850} \approx 700$ fs mit einer Phase von $\Phi_{(850)} \approx 650$ fs besitzt. Das bedeutet, dass der Pump- und der Probeschritt ungefähr an der gleichen Stelle auf dem Potential stattfind-

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

den. Aus der gleichmäßigen Oszillation kann geschlossen werden, dass der Probeschritt in den ionischen Zustand entweder an einem der beiden Umkehrpunkte oder genau in der Mitte des Potentials stattfindet. Nach Gleichung 2.17 ergeben sich damit als Niveauabstände $\omega_1(850) \approx 48 \text{ cm}^{-1}$ für den ersten und $\omega_2(850) \approx 24 \text{ cm}^{-1}$ für den zweiten Fall.

Nach Auffassung des Autors kann diese Bewegung am ehesten als eine WP-Bewegung im hoch angeregten Zustand $(2)^1\Pi_g$ interpretiert werden, was dem Typ III der in Abbildung 4.2 angegebenen Pump-Probe-Sequenzen entspricht. In diesem Fall finden der Pump- und der Probeschritt am inneren Umkehrpunkt auf der Potentialfläche des 2Π -Zustands statt. Diese Zuordnung wird auf der einen Seite durch den Vergleich der spektroskopischen Konstanten in den Tabellen 4.1 und 4.2 nahe gelegt. Auf der anderen Seite erscheinen andere Anregungen unwahrscheinlicher. So kommen Wellenpakete in den übrigen Singulett-Zuständen nicht in Betracht, da entweder der Unterschied bei den Vibrationskonstanten zu groß oder ein Übergang nicht möglich ist. Allerdings können zwei Triplett-Anregungen in Betracht gezogen werden. Eine Möglichkeit besteht wie bei den Singulett-Zuständen in einer RSRS-Anregung in den tiefsten Triplett-Zustand $1^3\Sigma_u^+$. Bei dieser Anregung müsste sich dann aber das Franck-Condon-Fenster für den Übergang ins Ion genau in der Mitte des Potentials befinden. Anhand der zeitaufgelösten Frequenzanalyse in Abschnitt 4.1.3 und durch Vergleich mit dem Natriumdimer in Abschnitt 4.2 zeigt sich, dass dieser Fall sehr unwahrscheinlich ist. Die zweite, mögliche Triplett-Anregung ist der $1^3\Sigma_g^+ \leftarrow 1^3\Sigma_u^+$. Allerdings würde das Wellenpaket in diesem Fall um die Vibrationsquantenzahl $\nu'' \approx 50$ herum erzeugt. Bei dieser hohen WP-Anregung² sollte das Wellenpaket aufgrund der starken Anharmonizität des Potentials schon nach einer Periode auseinander laufen (vgl. [Nico99]). Damit kann dieser Fall ebenfalls ausgeschlossen werden. Andere Triplett-Anregungen kommen nicht in Betracht.

Abschließend soll noch festgestellt werden, dass man analog zu dem Echtzeitspektrum in Abbildung 4.4 die Desorptionszeit eines bei $\lambda = 850 \text{ nm}$ (in den 2Π) angeregten Dimers vom Tröpfchen auf $\tau_{des,2\Pi} \approx 3 \text{ ps}$ abschätzen kann. Im nächsten Abschnitt sollen nun mit Hilfe einer Frequenzanalyse die spektralen Anteile in den Echtzeitspektren untersucht werden.

4.1.2 Die Wellenpaketanregung im X- und im A-Zustand

Um genauere Informationen über die in den Wellenpaketen enthaltenen Frequenzen zu erhalten und um diese Frequenzen den Abständen der Vibrationsniveaus in den verschiedenen elektronischen Zuständen zuzuordnen, werden die normalisierten Echtzeitspektren einer Fourier-Analyse unterzogen. Dabei wird besonderes Augenmerk auf die ersten 5-7 ps gelegt. In dieser Zeitspanne befinden sich die angeregten Dimere größtenteils noch auf den

²Die Anregung findet $\approx 2400 \text{ cm}^{-1}$ über dem Grund des Potentials statt, bei einer Dissoziationsenergie von $\approx 3800 \text{ cm}^{-1}$ [Magn96].

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

Heliumtröpfchen. Zunächst soll ein Überblick über sämtliche in den Echtzeitspektren enthaltenen Frequenzen gegeben werden. Dazu werden die integralen Fourier-Transformationen gezeigt, die den gesamten Verzögerungsbereich erfassen. In einem zweiten Schritt wird dann genauer die zeitliche Entwicklung einzelner Frequenzanteile anhand von Spektrogrammen untersucht.

Die Frequenzen der Zustände $A^1\Sigma_u^+$ und $X^1\Sigma_g^+$

In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse der integralen Fourieranalyse für einige Wellenlängen im Bereich von $\lambda = 833 - 780$ nm dargestellt. Zwei Frequenzen können eindeutig identifiziert werden (siehe auch Tab. 4.1). Die in dem Interval von $64 - 66$ cm^{-1} gelegenen Frequenzen $\omega_A(\nu, \nu + 1)$ sind dem Zustand $A^1\Sigma_u^+$ zuzuordnen und entsprechen dem energetischen Abstand zweier benachbarter Vibrationsniveaus $(\nu, \nu + 1)$. Der Frequenzanteil bei $\omega_X(\nu, \nu + 1) \approx 92$ cm^{-1} wird dem $X^1\Sigma_g^+$ Grundzustand zugewiesen. Die Frequenz $\omega_X(\nu, \nu + 1)$ bleibt über den gesamten Wellenlängenbereich in Abbildung 4.10 unverändert und scheint auch nicht von der Matrix beeinflusst zu werden, wie ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt. Nach Tabelle 4.1 betragen die für das freie Dimer experimentell gefundenen Werte der Vibrationskonstanten $\omega_{X,e} = 92,4$ cm^{-1} . *R. Pausch u.a.* erzeugten in einem pump-dump-probe-Experiment ein um die Vibrationszustände $\nu = (1, 2)$ gelegenes Wellenpaket und gaben als Niveauabstand $\omega_{X_p}(1, 2) = 91,5$ cm^{-1} an [Paus99]. Die Frequenzanalyse der hier präsentierten Messungen ergeben $\omega_{X_{\text{He}}} = 92,1 \pm 0,7$ cm^{-1} . Dies entspricht einem um $\nu = (0, 1)$ gelegenen Wellenpaket. Demgegenüber verschieben sich die Anteile der $A^1\Sigma_u^+$ -Anregung mit steigender Photonenenergie zu kleineren Frequenzen hin. Der Grund liegt in der Abnahme des Abstandes zwischen den Vibrationsniveaus je höher die Anregung im Potential erfolgt.

Wie bereits dargelegt, ändert sich die WP-Bewegung im $A^1\Sigma_u^+$ bei der Desorption des Dimers vom Tröpfchen, was auch eine Verschiebung der Frequenzen mit sich bringt. So besitzt das integrale Frequenzspektrum für $\lambda = 833$ nm ein dominantes Frequenzband bei $\omega_A^{(833)}(\nu, \nu + 1) \approx 65$ cm^{-1} . Das Wellenpaket wird hierbei um den Zustand $\nu = 12$ herum erzeugt. Eine genauere Analyse ergibt aber, dass in der Delayzeit $t_D = 0,5 - 7$ ps die Frequenz bei $\omega_{A_{\text{He}}}^{(833)}(\nu, \nu + 1) \approx 65,8$ cm^{-1} und für Verzögerungszeiten $t_D > 15$ ps bei $\omega_{A_{\text{des}}}^{(833)}(\nu, \nu + 1) \approx 66,3$ cm^{-1} liegt. Dabei wird der erste Wert dem tröpfchengebundenen und der zweite dem desorbierten K_2 zugeschrieben.

Um den Einfluss der Matrix auf den $A^1\Sigma_u^+$ genauer zu untersuchen, wurden für den Wellenlängenbereich $\lambda = 833 - 780$ nm nur die ersten 7 ps der Echtzeitspektren einer Fourier-Analyse unterzogen. Das Resultat dieser Analyse ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die schwarzen Punkte in der

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

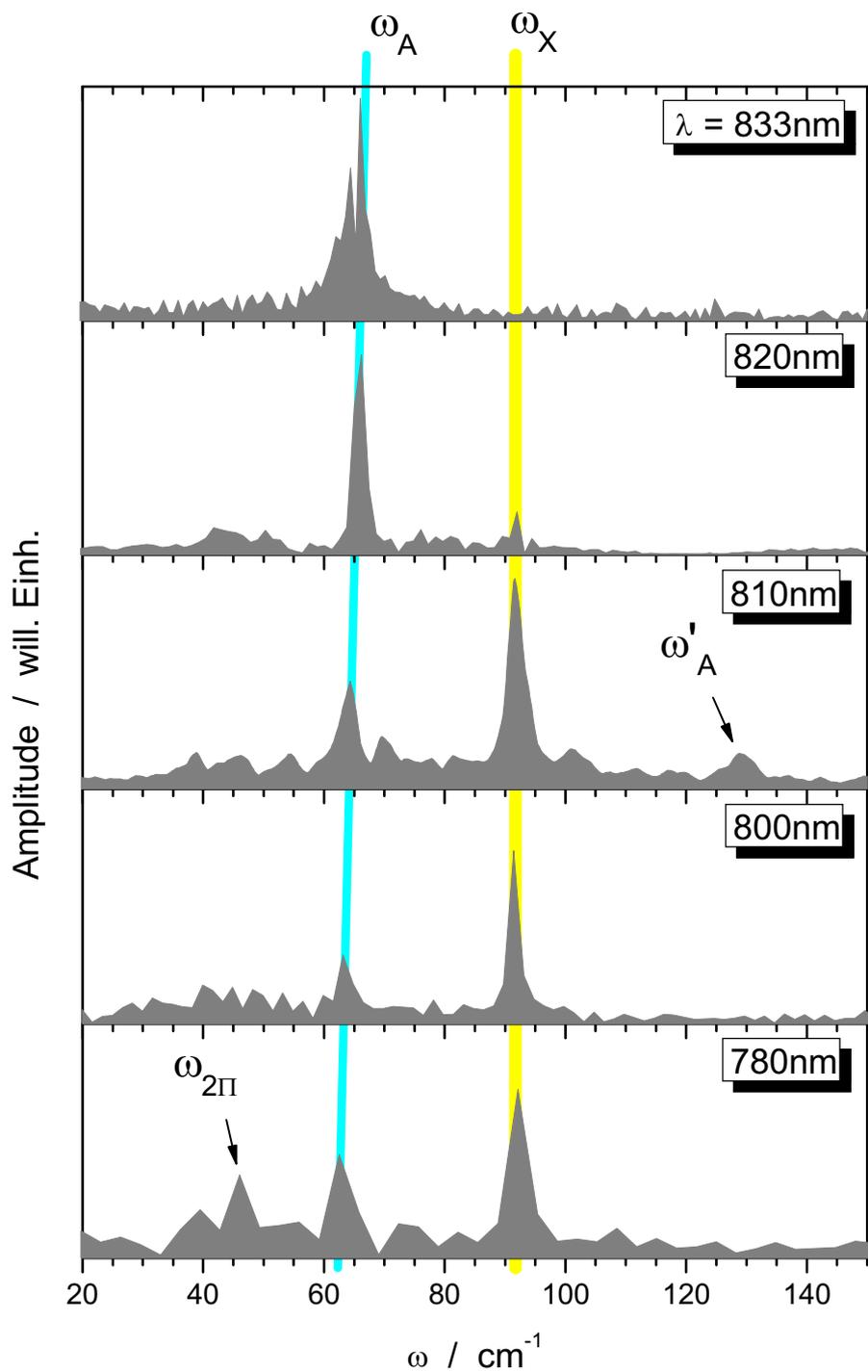


Abbildung 4.10: Die Spektralanalyse der Echtzeitspektren bei verschiedenen Wellenlängen λ . Die Frequenz bei 92 cm^{-1} kann einer WP-Anregung im Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ und die bei $\approx 65 \text{ cm}^{-1}$ einer Anregung im $A^1\Sigma_u^+$ zugeordnet werden.

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

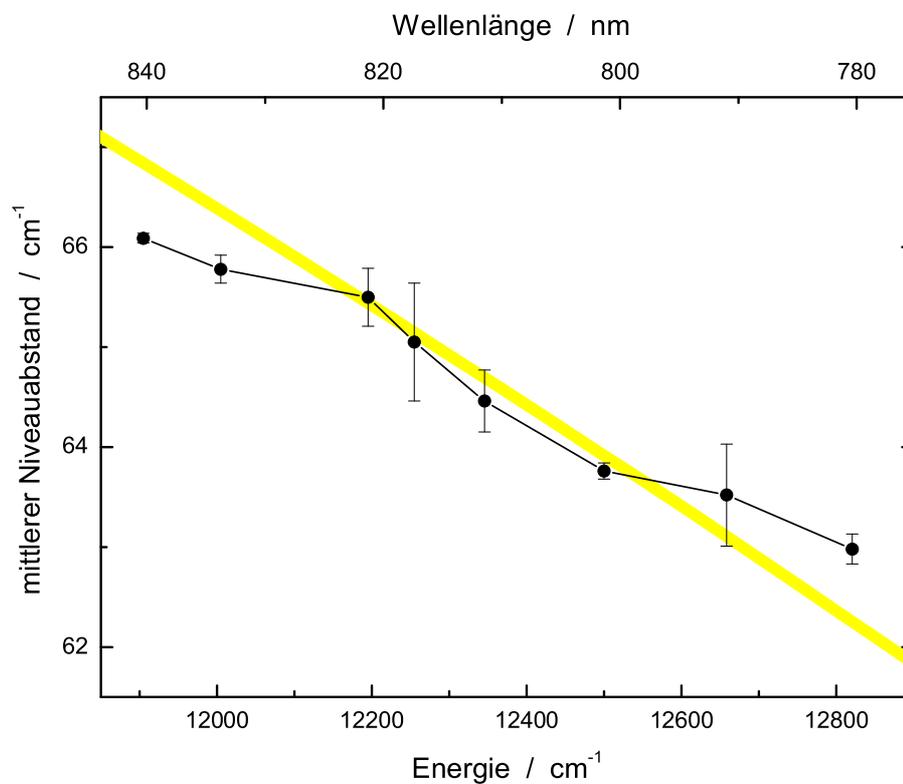


Abbildung 4.11: Die mittleren Abstände der Vibrationsniveaus im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die schwarzen Punkte stellen die gemessenen $\omega_A(\nu, \nu + 1)$ -Werte der tröpfchengetragenen Kaliumdimere dar. Als Vergleich gibt die gelbe Kurve den errechneten Verlauf der Niveauabstände des freien Kaliumdimers wieder (siehe Text).

Abbildung geben die aus den Echtzeitspektren ermittelten Fourier-Komponenten ω_A des $A^1\Sigma_u^+$ wieder. Auf Grund der spektralen Breite der Laserstrahlung werden mehrere Vibrationsniveaus kohärent angeregt. Die Frequenzkomponenten stellen daher den mittleren Abstand der Niveaus bei der jeweiligen Photonenenergie dar. Als Vergleich dazu gibt die gelbe Kurve den mittleren Niveauabstand für das freie K_2 wieder. Dieser Abstand ist rechnerisch mit Hilfe der experimentellen Daten aus [Lyyr89] ermittelt worden. Wenn ν der bei der jeweiligen Wellenlänge angeregte Vibrationszustand ist, dann errechnen sich die Punkte der gelben Kurve in Abb. 4.11 aus $\frac{1}{2}(\Delta G(\nu, \nu + 1) + \Delta G(\nu - 1, \nu))$ wobei $\Delta G(\nu, \nu + 1) = G(\nu + 1) - G(\nu)$ der Abstand zweier benachbarter Vibrationsniveaus ν und $\nu + 1$ ist. Für eine genauere Analyse müssten allerdings noch die Übergangswahrscheinlichkeiten in die einzelnen Vibrationszustände berücksichtigt werden. Dennoch kann folgende qualitative Aussage gefällt werden: in dem betrachteten Energie-

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

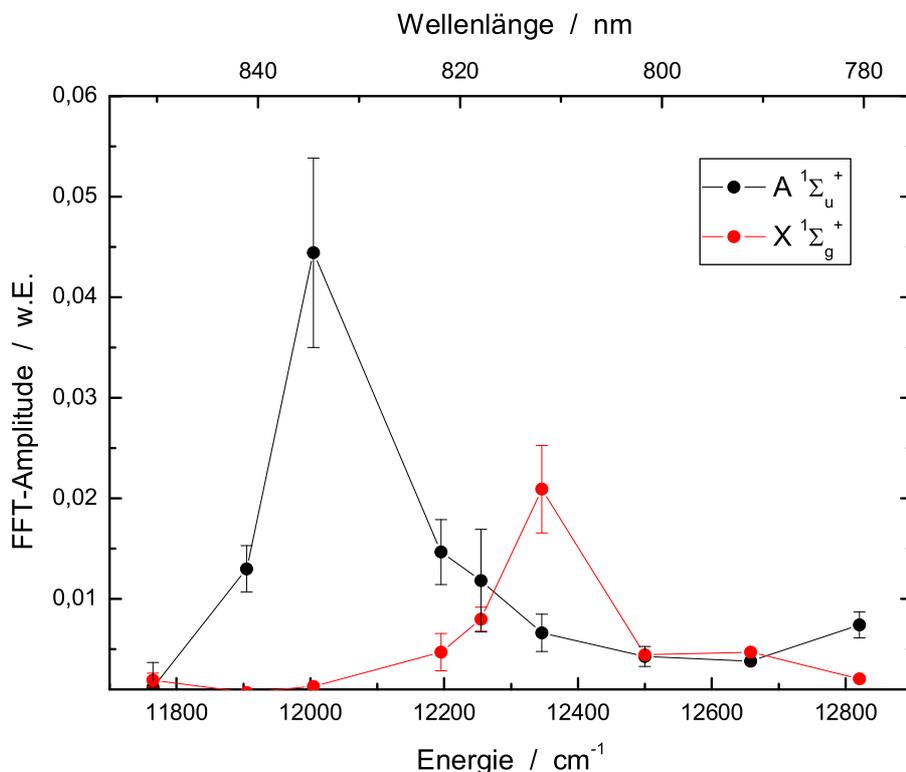


Abbildung 4.12: Die Amplituden der Fourier-Komponenten ω_A und ω_X in Abhängigkeit von der Photonenenergie.

intervall $\lambda = 840 - 780$ nm variieren die Niveauabstände der Dimere auf dem Tröpfchen geringer als die entsprechenden Abstände in der Gasphase. Dies würde bedeuten, dass durch den Einfluss der Heliummatrix die Anharmonizität des $A^1\Sigma_u^+$ -Potentials in dem Bereich schwächer ausfällt als für Kaliumdimere in der Gasphase.

Beim Vergleich der Spektren in Abbildung 4.10 stellt man außerdem fest, dass die Amplituden der ω_A - und ω_X -Komponenten eine Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigen. Dieser Sachverhalt ist genauer in Abbildung 4.12 analysiert. Die rote und die schwarze Kurve stellen die Amplituden der Schwingungen im Grundzustand bzw. im A-Zustand wieder. Da die Amplitude der ω_A -Komponente während der Desorption der angeregten K_2 teilweise innerhalb weniger ps stark abnimmt, wurden wieder nur die ersten 7 ps der Echtzeitspektren ausgewertet. Daneben muss eine wellenlängenabhängige Ausgangsleistung des Femtosekundenlasers berücksichtigt werden, die jedoch in dem interessanten Bereich von $\lambda = 825 - 795$ nm als nahezu gleich hoch angesehen werden kann. In diesem Bereich wird die Intensität im Fokus auf ca. 1 GW/cm^2 geschätzt. Damit kann nun für die

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

tröpfchengebundenen Dimere die qualitative Aussage gefällt werden, dass bei den im Vergleich zu [Ried96] moderaten Laserintensitäten in einem kleinen Intervall um $\lambda = 810 \text{ nm}$ ($\hat{=} 12350 \text{ cm}^{-1}$) die RSRS-Anregung in den Grundzustand dominiert. Eine explizite Untersuchung dieser Anregung von der Laserintensität wurde allerdings nicht durchgeführt.

Neben der Anregung in den X- und A-Zuständen konnten in den Fourier-Spektren zwei weitere Frequenzen identifiziert werden. In dem Spektrum bei $\lambda = 780 \text{ nm}$ findet man eine dritte, viel schwächere Frequenz bei $45,51 \pm 0,24 \text{ cm}^{-1}$. Diese wird analog zur Gasphase einer WP-Bewegung in dem Rydberg-ähnlichen $2^1\Pi_g$ -Zustand zugeordnet. Nach [Nico99, Brix04] wird das WP um den Vibrationszustand $\nu'' = 45$ herum erzeugt und besitzt die Frequenz $\omega_{2\Pi}^{(780)}(\nu, \nu + 1) \approx 45 \text{ cm}^{-1}$. Wegen der starken Anharmonizität des Potentials in dem Bereich, in dem die Anregung stattfindet, dispergiert das WP schon nach wenigen Umläufen.

In dem Frequenzspektrum bei $\lambda = 810 \text{ nm}$ findet man als dritte Komponente einen Frequenzanteil bei $\omega \approx 128 \text{ cm}^{-1}$. Diese Frequenz wird einem WP im A-Zustand zugeordnet. Sie entsteht dadurch, dass bei dieser Wellenlänge das Franck-Condon-Fenster für den Probeschritt am inneren und äußeren Wendepunkt liegt. Nach Gleichung 2.17 entspricht dieser Frequenz die Umlaufzeit $T \approx 260 \text{ fs}$, was ungefähr die Hälfte von $T_{A(833)} = 514 \text{ fs}$ ist. Wie bereits festgestellt wurde, liegt das Frank-Condon-Fenster für den Übergang in den ionischen Zustand bei $\lambda = 833 \text{ nm}$ am äußeren und bei $\lambda = 780 \text{ nm}$ am inneren Wendepunkt. Der Übergang von der einen Pump-Probe-Sequenz zur anderen scheint sich demnach bei $\lambda = 810 \text{ nm}$ zu befinden. Die Zuordnung der Frequenzkomponente $\omega_A = 128 \text{ cm}^{-1}$ zu Vibrationszuständen $|\nu\rangle$ und $|\nu + 2\rangle$, also Zustandspaaren mit $\Delta\nu = 2$, wie sie von [Rutz96] in der Gasphase gesehen wurden, kann ausgeschlossen werden. Zum einen sollte diese Komponente dann auch bei den anderen Wellenlängen auftreten (insbesondere bei $\lambda = 833 \text{ nm}$) und zum anderen beträgt bei [Rutz96] das Verhältnis $\omega_A(\nu, \nu + 1) : \omega_A(\nu, \nu + 2) \approx 5 : 1$. Damit würde man die Komponente $\omega_A(\nu, \nu + 2)$ in Abbildung 4.10 wesentlich schwächer erwarten. Diese höheren Frequenzen werden in unseren Messungen nicht aufgelöst. Als Gründe für das generelle Fehlen solcher höherer Frequenzen können der schlechtere Kontrast wie auch die wesentlich kürzeren Verzögerungszeiten t_D genannt werden. Angemerkt sei hier noch, dass nach Abb. 4.12 bei $\lambda = 810 \text{ nm}$ auch die höchste Raman-Aktivität auftritt. Ein Zusammenhang ist allerdings nicht gefunden worden. Als nächstes soll das zeitliche Auftreten der verschiedenen Frequenzanteile betrachtet werden.

Die zeitaufgelöste Spektralanalyse

Die zeitliche Entwicklung der Frequenzkomponenten oder deren Auftreten bei bestimmten Verzögerungszeiten kann mittels eines Spektrogramms verdeutlicht werden (siehe Abschnitt 3.3). In einem Spektrogramm wird die

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

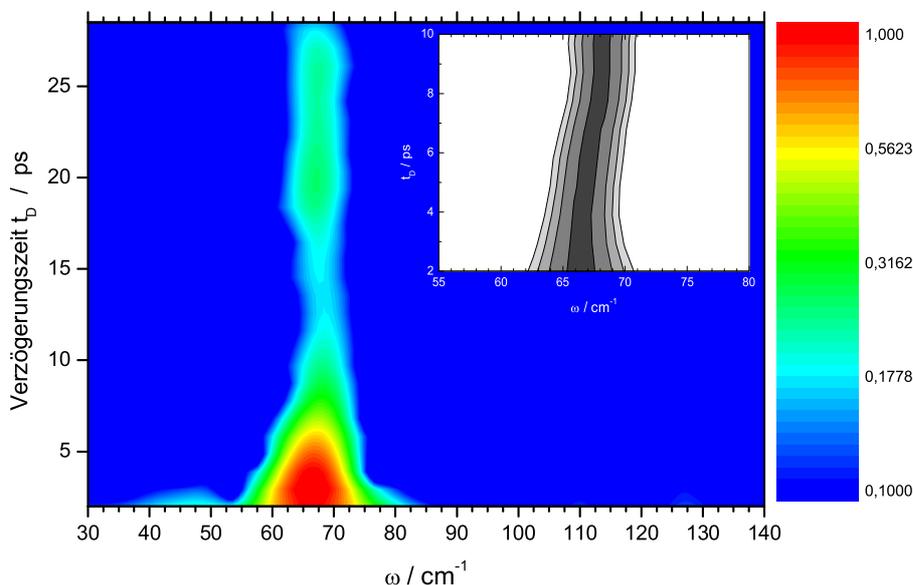


Abbildung 4.13: Spektrogramm des Echtzeitspektrums bei $\lambda = 833$ nm. Gezeigt ist der Zeitverlauf der Komponente $\omega_A^{(833)}(\nu, \nu + 1)$. In dem Nebenbild oben rechts ist dasselbe, für jeden Verzögerungspunkt normierte Diagramm in der Zeit $t_D = 0-10$ ps abgebildet (siehe Text).

Amplitude einer Fourierkomponente als Funktion der Frequenz und der Zeit angegeben. In den unten gezeigten Spektrogrammen werden die Amplituden in Falschfarben wiedergegeben, wobei die Farbskala von blau nach rot verläuft.

833nm

Abbildung 4.13 zeigt die zeitliche Entwicklung der Frequenz $\omega_A^{(833)}(\nu, \nu + 1)$ bei $\lambda = 833$ nm. Diese Frequenz tritt über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg auf. Beim zeitlichen Ursprung besitzt die Komponente analog dem Echtzeitspektrum eine große Amplitude, die innerhalb der ersten 7 ps stark abnimmt. In der Zeit $t_D = 18-26$ ps ist wieder eine leichte Erhöhung in der Intensität zu erkennen, was bereits als eine abgeschwächte, partielle Wiederkehr interpretiert wurde. Daneben ist in der Zeit bis $t_D \approx 10$ ps eine leichte Drift in der Frequenz zu größeren Werten hin erkennbar. Diese Drift soll noch einmal durch den Einschub oben rechts in Abb. 4.13 verdeutlicht werden. Das Nebenbild gibt das normierte Spektrogramm für den Verzögerungsbereich $t_D = 2 - 10$ ps wieder. Dieses Spektrogramm wird

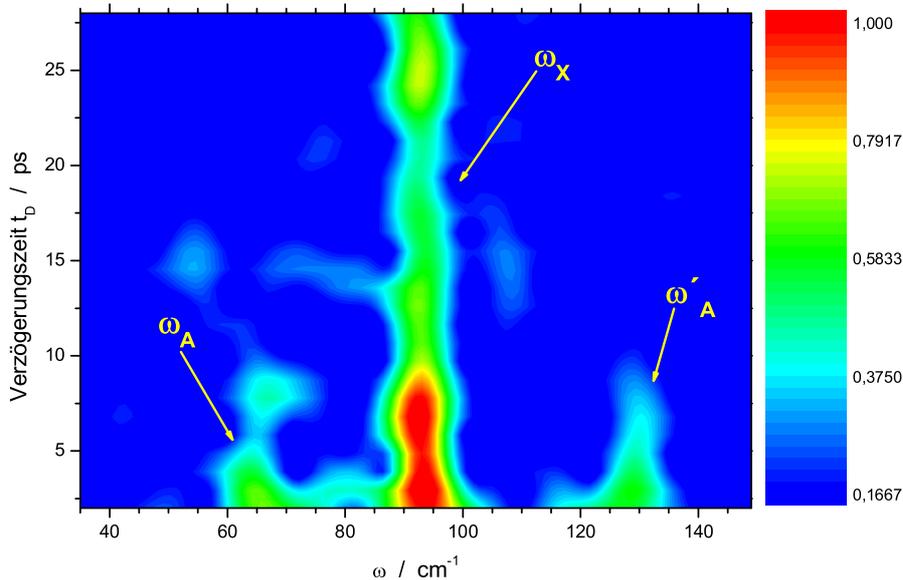


Abbildung 4.14: Spektrogramm des Echtzeitspektrums bei $\lambda = 810$ nm (siehe Text).

dadurch erzeugt, dass die Amplituden in jedem Zeitfenster, in dem eine Fourier-Transformation durchgeführt wurde, separat normiert wurden. Die maximale Amplitude besitzt also zu jedem Zeitpunkt den Wert 1. Deutlich ist die zeitliche Veränderung der $\omega_A^{(833)}(\nu, \nu + 1)$ -Komponente in den ersten 9 ps zu erkennen. In dieser Zeit desorbieren die angeregten Dimere vom Tröpfchen und die Veränderung der Komponente während der Desorption kann in Echtzeit verfolgt werden.

810nm

Das Spektrogramm der Messung bei $\lambda = 810$ nm ist in Abbildung 4.14 wiedergegeben. Deutlich kann die zeitliche Entwicklung dreier Frequenzen verfolgt werden. Die Komponente $\omega_X^{(800)}(\nu, \nu + 1) \approx 92 \text{ cm}^{-1}$ der Grundzustandsbewegung ist über die gesamte Verzögerungszeit hinweg beobachtbar. Sie weist in dem Betrag der Frequenz keine signifikanten Veränderungen auf (siehe auch Abb. 4.15). Ein Einfluss des Tröpfchens auf diesen Zustand kann daher auch nach dieser Auswertung nicht bestimmt werden. In der Amplitude kann man hingegen eine Abnahme erkennen. Diese kann durch eine Verkleinerung des Franck-Condon-Fensters für den Probeschritt durch die Desorption der Dimers vom Tröpfchen begründet werden. Die höhere Übergangswahrscheinlichkeit für die Drei-Photonen-Ionisation vor der Desorption wird

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

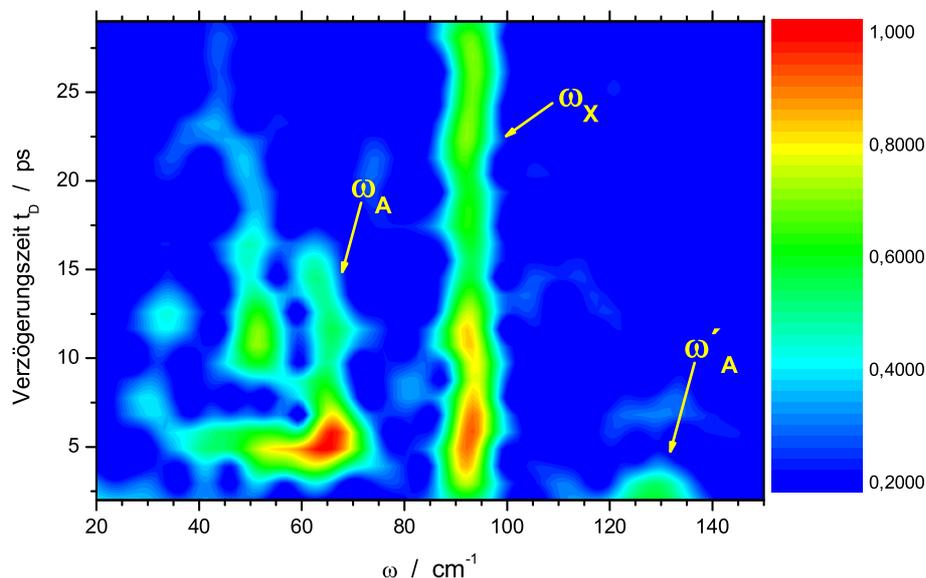


Abbildung 4.15: Spektrogramm des Echtzeitspektrums bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ (siehe Text).

wie zuvor auf eine leichte Deformation der beiden Zustände $A^1\Sigma_u^+$ und $2^1\Pi_g$ durch die Matrix zurückgeführt. Durch Vergleich der Abbildungen 4.14, 4.15 und 4.16 mit Abb. 4.13 kann festgestellt werden, dass der zeitliche Verlauf der Amplituden von ω_X und ω_A ähnlich ist. Somit kann man davon ausgehen, dass ein in den Grundzustand angeregtes Kaliumdimer ebenfalls innerhalb weniger ps vom Tröpfchen desorbiert.

Die Komponente des A-Zustandes bei $\omega_A^{(810)}(\nu, \nu + 1) \approx 64,5 \text{ cm}^{-1}$ kann nur in dem Zeitintervall $t_D \approx 0 - 8 \text{ ps}$ beobachtet werden. Das Verschwinden dieser Komponente bei 8 ps wird wiederum mit der Desorption begründet, wobei in diesem Fall die Amplitude der Schwingung nach der Desorption zu gering ist und nicht mehr aufgelöst werden kann. Als dritte Komponente ist in diesem Spektrogramm die Frequenz $\omega'_A \approx 129 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Diese Komponente wird wie im vorhergehenden Abschnitt dem $A^1\Sigma_u^+$ zugeordnet. Ihre Entstehung ist durch zwei Franck-Condon-Fenster begründet, die am inneren und äußeren Umkehrpunkt des Wellenpakets auf der Potentialfläche liegen. Mit der Desorption verschwindet auch diese Komponente.

800nm

In Abbildung 4.15 ist das Spektrogramm der Messung bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ wiedergegeben. In diesem Spektrogramm kann wieder die Zeitentwicklung

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

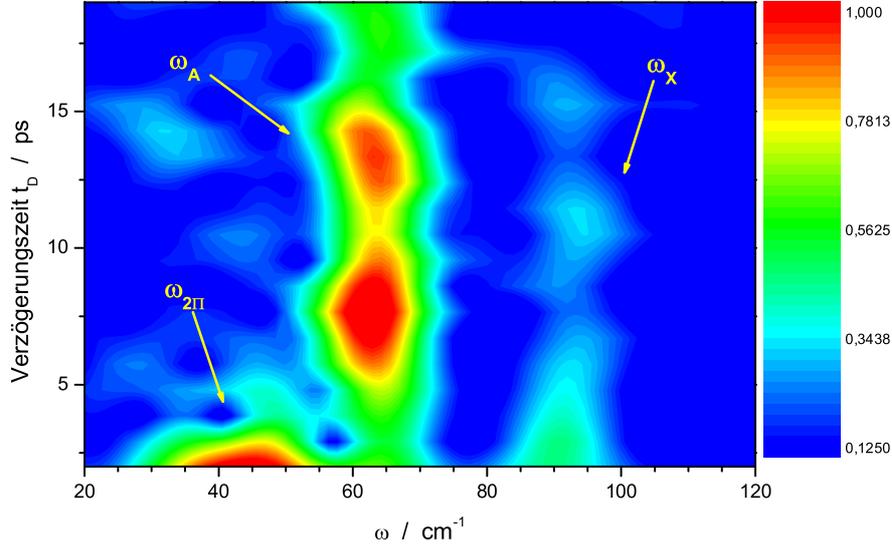


Abbildung 4.16: Spektrogramm des Echtzeitspektrums bei $\lambda = 780$ nm. Gezeigt ist der Zeitverlauf der Frequenzen $\omega_{2\Pi}^{(780)}(\nu, \nu + 1)$ des Rydberg-ähnlichen Zustands $2^1\Pi_g$, $\omega_A^{(780)}(\nu, \nu + 1)$ des angeregten $A^1\Sigma_u^+$ und $\omega_X^{(780)}(\nu, \nu + 1)$ des Grundzustands (siehe Text).

der Frequenzkomponenten ω_X , ω_A und ω'_A verfolgt werden. Die Komponente $\omega_X^{(800)}(\nu, \nu + 1)$ bleibt im Vergleich zu Abbildung 4.14 nahezu unverändert. Demgegenüber tritt die Frequenz $\omega_A^{(800)}(\nu, \nu + 1) \approx 63 \text{ cm}^{-1}$ in diesem Spektrogramm nicht sofort am zeitlichen Nullpunkt sondern erst mit einer Verzögerung von 3-4 ps auf. In der Zeit $t_D \approx 0 - 4$ ps ist dafür die Frequenz $\omega'_A \approx 128 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. D.h., bis zu der Zeit $t_D \approx 4$ ps sind beide Franck-Condon-Fenster gleichberechtigt. Im Laufe der Desorption verändern sich die Übergangswahrscheinlichkeiten, so dass währenddessen nur noch eins der beiden Fenster für den Probeschritt in den ionischen Zustand übrig bleibt. Nach der Desorption kann auch diese Schwingung nicht mehr aufgelöst werden.

Wegen der Gleichberechtigung der beiden Franck-Condon-Fenster bis $t_D \approx 4$ ps würde der Übergang vom Sequenztyp I zum Sequenztyp II bei dieser Wellenlänge stattfinden.

780nm

In der Spektrogrammabbildung 4.16 für $\lambda = 780$ nm kann der zeitliche Verlauf der drei Komponenten verfolgt werden, die in Abbildung 4.10 bestimmt

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

wurden. Die Komponente des Grundzustands bei $\omega_X(\nu, \nu + 1) \approx 92 \text{ cm}^{-1}$ tritt entsprechend Abbildung 4.12 schwächer auf als die A-Komponente bei $\omega_A^{(780)}(\nu, \nu + 1) \approx 63 \text{ cm}^{-1}$. Während ω_X nach ca. 15 ps verschwindet, kann ω_A über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg verfolgt werden. Der dritte Anteil bei $\omega_{2\Pi}(\nu, \nu + 1) \approx 46 \text{ cm}^{-1}$ ist einem Wellenpaket im $2^1\Pi_g$ -Zustand zuzuordnen. Dieser Anteil ist innerhalb der kurzen Verzögerungszeit $t_D \approx 0-4 \text{ ps}$ beobachtbar. Beim freien K_2 tritt das Wellenpaket im $2^1\Pi_g$ nur für einige wenige Umläufe auf; die zugehörige Oszillation kann im Echtzeitspektrum bis ca. 2 ps verfolgt werden [Brix04, Nico99]. Das Verschwinden der Schwingung wird mit dem Auseinanderlaufen des WP auf Grund der Anharmonizität des Potentials erklärt. Da diese Bewegung auf dem Tropfen mehr als doppelt so lang anhält, kann daraus wie beim $\text{A}^1\Sigma_u^+$ auf eine geringere Anharmonizität des 2Π -Potentials unter dem Einfluss der Heliumumgebung geschlossen werden. Der Einfluss der He-Matrix auf den $2^1\Pi_g$ wird im nächsten Abschnitt eingehender untersucht. Neben dem Verschwinden der $\omega_{2\Pi}$ -Komponente nimmt die Amplitude der $\omega_A^{(780)}(\nu, \nu + 1)$ -Komponente bis ca. 7 ps stark zu. Diese Zunahme kann wie zuvor mit einer Veränderung des Franck-Condon-Fensters für den Probeschritt während der Desorption begründet werden.

4.1.3 Die Wellenpaketanregung im 2Π -Zustand

In Abbildung 4.9 des Echtzeitspektrums bei $\lambda = 850 \text{ nm}$ wurde der Oszillation als wahrscheinlichste Anregung ein Wellenpaket in dem Rydberg-ähnlichen Zustand $2^1\Pi_g$ zugeordnet. Andere mögliche Anregungen konnten ausgeschlossen werden. In diesem Kapitel soll nun der Einfluss der Heliummatrix auf diesen Zustand ermittelt werden. Es zeigt sich, dass der $2^1\Pi_g$ auf dem Tröpfchen einer groben Abschätzung nach energetisch abgesenkt werden müsste.

Abbildung 4.17 zeigt das Ergebnis der Fourier-Analyse des Echtzeitspektrums bei $\lambda = 850 \text{ nm}$. Das Spektrum wird von einer Frequenz bei $\omega = 48,2 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Folgt man der Zuordnung in Abbildung 4.9, dann benötigt der Pumpschritt für die Anregung eines Wellenpakets im $2^1\Pi_g$ zwei Photonen. Bei $\lambda = 850 \text{ nm}$ entspricht das einer Energie von insgesamt $E_{\text{photon}} = 23529,4 \text{ cm}^{-1}$. Der Ausgangszustand der Anregung ist das tiefste Vibrationsniveau ($\nu'' = 0$) des Grundzustands $\text{X}^1\Sigma_g^+$. Nach Abbildung 4.10 liegt dieses Niveau $46,1 \text{ cm}^{-1}$ ($=\frac{1}{2}\omega_{\text{XHe}} =: E_x$) über dem tiefsten Punkt des $\text{X}^1\Sigma_g^+$ -Potentials, dem Potentialgrund mit $T_{e,X} = 0 \text{ cm}^{-1}$. Insgesamt erfolgt damit eine mittlere Anregung im Bereich von ca. 23576 cm^{-1} oberhalb von $T_{e,X} = 0 \text{ cm}^{-1}$. Bei einer Erzeugung eines Wellenpakets um den Vibrationszustand $\nu' = 1$ des $2^1\Pi_g$ liegt die Anregung ca. 72 cm^{-1} ($=E_\pi$) über dem Potentialgrund des 2Π -Zustands ($=T_{e,2\Pi\text{He}}$). Dabei ergibt sich E_π nach Abbildung 4.17 aus $\frac{3}{2} \cdot \omega_{2\Pi}^{(850)}$. Die elektronische Energie

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

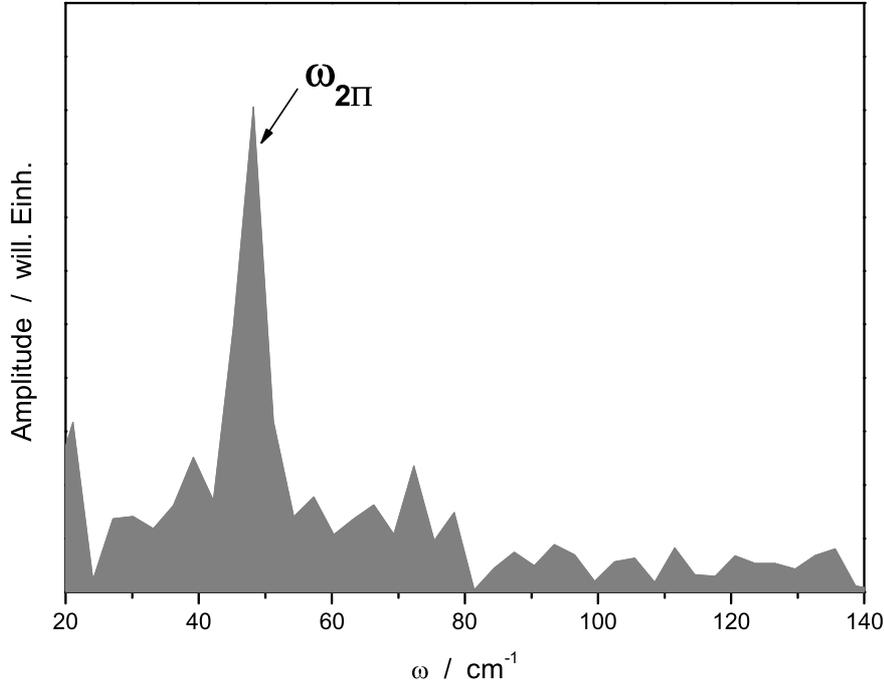


Abbildung 4.17: Das Frequenzspektrum bei $\lambda = 850 \text{ nm}$. Die Frequenz $\omega_{2\Pi}^{(850)}(\nu, \nu+1) = 48,2 \text{ cm}^{-1}$ wird dem Zustand $2^1\Pi_g$ zugeordnet (siehe Text).

$T_{e,2\Pi_{\text{He}}}$ des $2^1\Pi_g$ -Zustands der tröpfchengebundenen Dimere kann damit auf $T_{e,2\Pi_{\text{He}}} = E_{\text{photon}} + E_x - E_\pi \approx 23505 \text{ cm}^{-1}$ geschätzt werden.

Der geschätzte Wert für $T_{e,2\Pi_{\text{He}}}$ wird in Tabelle 4.2 entsprechenden Konstanten freier Kaliumdimere gegenübergestellt. Ein Vergleich mit der Gasphase gestaltet sich schwierig, da bisher nur theoretische Werte für die spektroskopischen Konstanten des $2^1\Pi_g$ vorliegen. Während im Fall der älteren Rechnungen von [Jeun88] bei dieser Wellenlänge ein WP in der Gasphase erzeugt werden könnte, wäre nach den neueren Rechnungen von [Magn96] der Zustand bei freien Dimeren nicht erreichbar. Im letzteren Fall ergibt sich mit den zuvor gestellten Annahmen eine Absenkung des $2^1\Pi_g$ um ca. 65 cm^{-1} durch den Einfluss der Matrix, was nach [Higg98] eine vergleichsweise große Verschiebung darstellen würde. Wobei hier noch angemerkt werden soll, dass die Vibrationskonstante ω_e ebenfalls stark von den theoretischen Werten abweicht. Da keine experimentellen Werte vorliegen, kann eine abschließende Bewertung nur unzureichend gemacht werden.

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

$2^1\Pi_g$	$T_e(cm^{-1})$	$\omega_e(cm^{-1})$
HENDI	≈ 23505	48,2
Magnier	23570	55,8
Jeung	23227	53,5

Tabelle 4.2: Spektroskopische Konstanten des $2^1\Pi_g$. Verglichen werden die Werte für den tröpfchengebundenen Fall (HENDI) mit Ergebnissen aus theoretischen Rechnungen von [Magn96, Jeun88] (vgl. Tab. 4.1).

Die zeitliche Entwicklung des 2Π -Zustands

In Abbildung 4.18 ist das Spektrogramm der Echtzeitmessung bei $\lambda = 850$ nm zu sehen. Deutlich zeigt sich darin die Frequenz $\omega_{2\Pi}^{(850)}(\nu, \nu + 1)$, die während der Verzögerungszeit $t_D \approx 0 - 10$ ps beobachtet werden kann. Ihr Verschwinden wird mit der Desorption des angeregten Dimers begründet, was durch Vergleich mit den Zeiten in den zuvor gezeigten Spektrogrammen gerechtfertigt werden kann. In dem Spektrogramm ist ansatzweise auch die Komponente $\omega_A^{(850)}(\nu, \nu + 1)$ zu erkennen, die in dem integralen Frequenzspektrum in Abbildung 4.17 nicht aufgelöst wurde.

Ein genauer Grund für das Verschwinden der Komponente $\omega_{2\Pi}^{(850)}(\nu, \nu + 1)$ nach der Desorption konnte allerdings bisher nicht gefunden werden. Eine mögliche Erklärung könnte in einer für alle Zeiten t_D gleich bleibenden Übergangswahrscheinlichkeit aus dem $2^1\Pi_g$ in den ionischen Zustand nach der Desorption liegen. Dies würde zu einem konstanten Ionensignal führen. Aber auch eine extreme Verbreiterung des Franck-Condon-Fensters würde zu einem schlechteren Kontrast und damit zu einer evtl. nicht mehr auflösbaren Oszillation führen.

4.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für K_2

Bei den hier vorgestellten Experimenten wurde gezeigt, dass analog zur Gasphase auch in Kaliumdimeren, die auf einem Heliumtröpfchen gebunden sind, Wellenpakete erzeugt und in Echtzeit beobachtet werden können. Mittels der Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie konnte die Wellenpaketdynamik in verschiedenen Singulett-Zuständen des K_2 untersucht werden: dem Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ sowie den beiden angeregten Zuständen $A^1\Sigma_u^+$ und $2^1\Pi_g$. Die Untersuchungen fanden in dem Wellenlängenbereich $\lambda = 850 - 780$ nm statt.

Aus den Echtzeitspektren konnten die Umlaufzeiten T und Phasen Φ der Wellenpakete auf den Potentialoberflächen ermittelt werden. Anhand der Perioden und Phasen wurden verschiedene Pump-Probe-Sequenzen identifiziert. In einem zweiten Schritt konnten durch eine Fourier-Analyse die in den Echtzeitspektren enthaltenen Frequenzen ermittelt und diese Frequen-

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

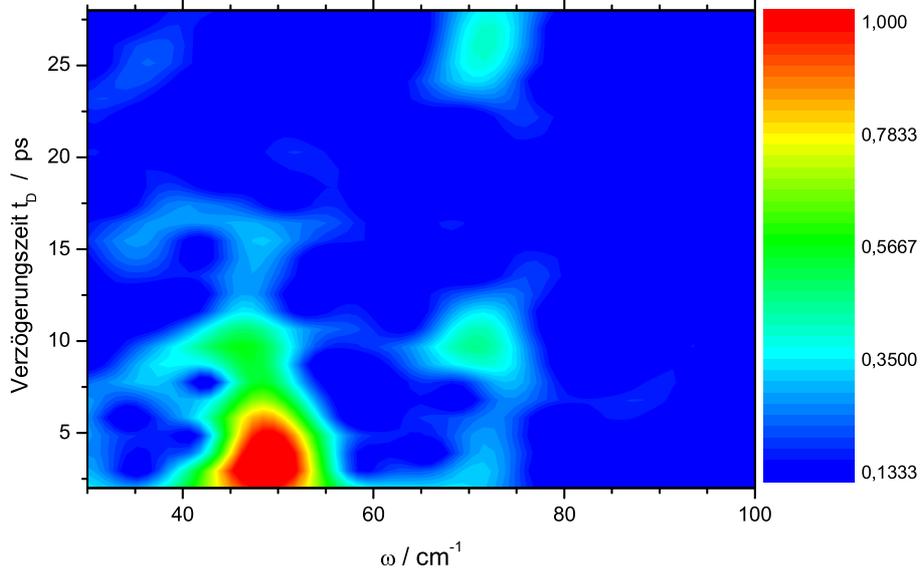


Abbildung 4.18: Spektrogramm des Echtzeitspektrums bei $\lambda = 850$ nm. Neben der Komponente $\omega_{2\Pi}^{(850)}(\nu, \nu + 1)$ ist auch ansatzweise $\omega_A^{(850)}(\nu, \nu + 1)$ zu erkennen.

zen den Abständen der angeregten Vibrationszustände zugeordnet werden. Schließlich konnte mit Hilfe einer zeitaufgelösten Fourier-Analyse die Entwicklung der einzelnen Komponenten verfolgt werden.

Beim angeregten Zustand $A^1\Sigma_u^+$ ergaben sich für $\lambda = 840 - 780$ nm die Perioden $T_A \approx 510 - 530$ fs, wobei für $\lambda > 810$ nm die Phase $\Phi_{A_1} \approx \frac{1}{2}T_A$ und für $\lambda < 800$ nm die Phase $\Phi_{A_2} \approx T_A$ ermittelt wurde. Damit befindet sich das Franck-Condon-Fenster für den Probeschritt im ersten Fall am äußeren Umkehrpunkt und im zweiten Fall am inneren Umkehrpunkt des Wellenpakets. Für $\lambda = 810 - 800$ nm ergibt sich der spezielle Fall, dass beide Fenster nebeneinander existieren. Weiter zeigt sich, dass die angeregten Dimere innerhalb weniger ps vom Heliumtröpfchen desorbieren. Die Desorptionszeit für ein bei $\lambda = 833$ nm in den A-Zustand angeregtes Dimer wurde zu $\tau \approx 3$ ps bestimmt. In diesem Fall drückt sich die Desorption in einer starken Abnahme der Amplitude im Echtzeitsignal aus. Als wesentliche Ursache dieser Abnahme wird eine veränderte Übergangswahrscheinlichkeit für den Probeschritt am äußeren Wendepunkt vermutet. Dies kann z.B. durch eine Verbreiterung des Franck-Condon-Fensters unter dem Einfluss der Heliumumgebung geschehen. Mit Hilfe der Fourier-Analyse wurden die Abstände $\omega_A(\nu, \nu + 1)$ der angeregten Vibrationsniveaus im A-Zustand für den tröpfchengebundenen Fall ermittelt. Gemäß dieser Analyse scheinen

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

in dem betrachteten Wellenlängenintervall die Abstände bei den gebundenen Dimeren weniger zu variieren als bei den freien. Dies würde bedeuten, dass sich die Anharmonizität des $A^1\Sigma_u^+$ -Potentials unter dem Einfluss der Matrix geringer ausprägt. Anhand von Spektrogrammen konnten dann die Veränderungen im Frequenzraum während der Desorption zeitaufgelöst beobachtet werden. Dabei war bei $\lambda = 833$ nm eine deutliche Verschiebung von $\omega_A^{(833)}(\nu, \nu + 1)$ zu größeren Frequenzen hin zu erkennen. Weiter konnte anhand der Komponenten $\omega_A'^{(810)}(\nu, \nu + 1)$ und $\omega_A'^{(800)}(\nu, \nu + 1)$ der Wechsel zwischen den beiden verschiedenen Sequenzen der Pump-Probe-Ionisation verfolgt werden.

Die Anregung eines Wellenpakets im $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand wird durch resonant stimulierte Raman-Streuung (RSRS) während des Pumpimpulses erzeugt. Dabei scheint die Heliummatrix unterstützend auf diesen Prozess zu wirken, wie der Vergleich mit der Gasphase zeigt. In einem kleinen Wellenlängenintervall um $\lambda = 810$ nm erwies sich die Raman-Anregung gegenüber der Anregung in den A-Zustand als der dominierende Prozess. In der Gasphase wurde dies erst mit Laserintensitäten erreicht, die um einen Faktor > 10 höher waren als in unseren Experimenten. Als Periode und Phase für ein Wellenpaket im Grundzustand wurden $T_X \approx 365$ fs und $\Phi_X \approx \frac{2}{3}T_X$ gefunden. Wie die Frequenzanalyse zeigt, wird das Wellenpaket unabhängig von der Wellenlänge jedesmal um die Vibrationszustände $\nu = 0, 1$ herum erzeugt. Ein Vergleich mit Werten aus der Gasphase konnte eine Verschiebung der Niveauabstände durch die Matrix nicht belegen. Auch die zeitaufgelöste Frequenzanalyse zeigte, dass die Frequenzen dieser Bewegung über den gesamten Beobachtungszeitraum hinweg praktisch unverändert blieben. Ein Einfluss der Heliumtröpfchen auf diesen Zustand kann somit nicht festgestellt werden. Aus der Abnahme der Amplitude in den Spektrogrammen konnte abgelesen werden, dass die Desorption eines in den Grundzustand angeregten Dimers vom Tröpfchen in ungefähr der gleichen Zeit wie bei einer Anregung in den A-Zustand verläuft.

Als dritte Anregung konnte bei $\lambda = 780$ nm ein Wellenpaket im Rydberg-ähnlichen Zustand $2^1\Pi_g$ erzeugt werden. Wie in der Gasphase so konnte auch im tröpfchengebundenen Fall das Wellenpaket auf Grund der Anharmonizität des Potentials nur während der ersten ps beobachtet werden. Daneben erscheint bei $\lambda = 850$ nm eine Oszillation im Echtzeitspektrum, die ebenfalls einem Wellenpaket in dem hoch angeregten 2Π -Zustand zugeordnet wird. Diese Schwingung besitzt eine Periode von $T_{2\Pi} \approx 700$ fs mit der Phase $\Phi_{2\Pi} \approx T_{2\Pi}$. Der einzige Vergleich mit Daten für die Gasphase konnte anhand theoretischer Werte gezogen werden. Demnach müsste der $2^1\Pi_g$ auf dem Heliumtröpfchen um einige 10 cm^{-1} energetisch abgesenkt werden, damit ein Wellenpaket erzeugt werden kann. In dem Echtzeitspektrum wie auch dem Spektrogramm kann die Propagation des Wellenpakets bis ca. 10 ps verfolgt werden. Danach verschwindet die Oszillation, was mit der Desorption des

4.1. Pump-Probe-Spektroskopie am K_2

angeregten K-Dimers begründet wird. Mit Hilfe der Fourier-Analyse konnte der Wert der Vibrationskonstanten für diesen Zustand auf $\omega_{e,2\Pi} \approx 48 \text{ cm}^{-1}$ geschätzt werden. Damit würde die Vibrationskonstante des 2Π -Zustands auf dem Tropfen um ca. 6 cm^{-1} kleiner sein als theoretische Angaben für das freie Kaliumdimer.

4.2 Pump-Probe-Spektroskopie am Na₂

Alkaliatome besitzen nur ein Valenzelektron. Die Art der Bindung eines Dimers wird daher durch die Spinkonfiguration des Elektronenpaares bestimmt, das an der Bindung teilnimmt: paralleler Spin ergibt eine schwache Van-der-Waals-ähnliche Bindung und antiparalleler Spin die wesentlich stärkere kovalente Bindung. Zum Vergleich beträgt die Dissoziationsenergie von Na₂ im Singulett-Grundzustand 6022,03 cm⁻¹ und nur 174,7 cm⁻¹ im tiefsten Triplett-Zustand (vgl. Tab. 2.2 bzw. [Ho00, Jone96]).

Auf Grund der schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung bilden sich Alkalidimere mit parallelem Spin in einer Überschallexpansion so gut wie gar nicht. Demgegenüber ist die Bildungswahrscheinlichkeit für Dimere mit antiparallelem Spin sehr viel höher, da bei einer kovalenten Bindung in einem Drei-Körper-Stoß viel mehr Energie abgegeben werden kann, wodurch sich die Dimere stärker binden. Um Triplett-Zustände an freien Dimeren spektroskopisch untersuchen zu können, müssen daher zunächst Dimere in Singulett-Zuständen erzeugt werden. Der Zugang erfolgt dann über die Spin-Bahn-Wechselwirkung von Singulett-Zuständen mit nahe gelegenen Triplett-Zuständen. So führt beim Na₂ oder K₂ die Spin-Bahn-Kopplung der beiden Zustände A¹Σ_u⁺ und (b) ³Π_u zu (stoßinduzierten) Übergängen mit ΔS ≠ 0 [Rutz96, Li92, Li84].

Ganz anders verhält es sich auf dem Heliumtröpfchen. In Kapitel 2 wurde anhand energetischer Betrachtungen gezeigt, dass die Dotierung der Tröpfchen bei den Alkaliclustern spinselektiv verlaufen müsste. Die kovalent bzw. metallisch gebundenen Cluster setzen bei der Bildung soviel Energie frei, dass sie vom Tröpfchen abdampfen und den Molekularstrahl verlassen. Übrig bleiben die Van-der-Waals-ähnlich gebundenen Cluster. D.h., die Heliumtröpfchen wirken wie ein Filter für diese Hochspinsysteme. Dadurch nimmt der Anteil der tröpfchengebundenen Triplett-Dimere im Molekularstrahl zu und übersteigt die simple Überhöhung von 3:1, welche sich aus der Spinstatistik ergibt. So wird aus dem Vergleich von LIF-Intensitäten geschätzt, dass die Triplett-Dimere die Singulett-Dimere zahlenmäßig um einen Faktor von einigen tausend übersteigen [Higg98D].

Mittels HENDI konnten *Higgins u.a.* Triplett-Übergänge bei den Alkalidimeren Li₂, Na₂ und K₂ wie auch dem Molekül NaK untersuchen [Higg98]. Dazu gehört auch der Na₂ (c) 1³Σ_g⁺ ← (a) 1³Σ_u⁺ Übergang, der ebenfalls in den hier vorgestellten Experimenten benutzt wurde. Die Anregung wurde dabei mittels LIF in dem Wellenlängenbereich von λ ≈ 779 – 673 nm untersucht. Im Vergleich zur Gasphase ist dieser Übergang auf dem Tröpfchen um 5 cm⁻¹ blau verschoben. Die Einhüllende des LIF-Spektrums ist in Abbildung 4.21 als rote Kurve wiedergegeben. Im Gegensatz dazu ist der Na₂ A¹Σ_u⁺ ← X¹Σ_g⁺-Übergang gegenüber der Gasphase rot verschoben.

Die hier vorgestellten Pump-Probe-Experimente am Na₂ wurden im Wellenlängenbereich λ = 733–761 nm durchgeführt. Dies entspricht dem Energie-

4.2. Pump-Probe-Spektroskopie am Na_2

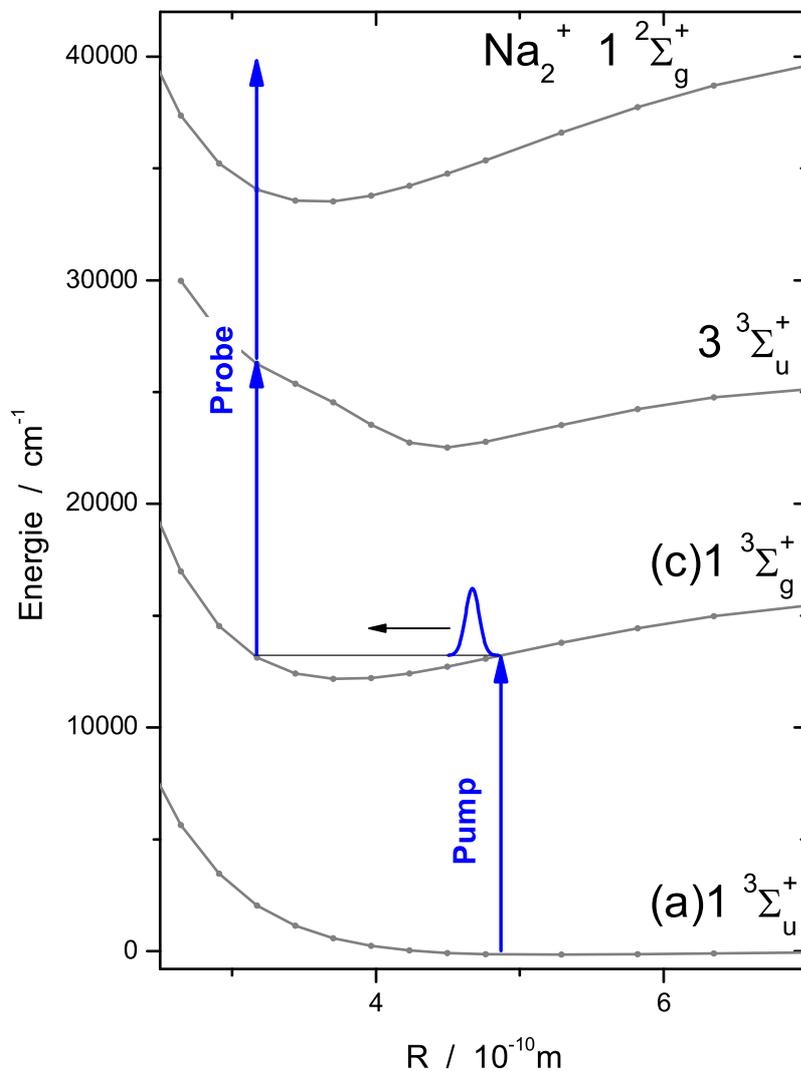


Abbildung 4.19: Potentiale verschiedener (Triplet-) Zustände des Na_2 in der Gasphase [Meye05]: der (a) $1^3\Sigma_u^+$, als tiefster Triplet-Zustand, die beiden höheren Zustände (c) $1^3\Sigma_g^+$ und $3^3\Sigma_u^+$ sowie der ionische Zustand $1^2\Sigma_g^+$. Daneben ist eine mögliche Pump-Probe-Sequenz skizziert (siehe Text).

interval $13141 - 13643 \text{ cm}^{-1}$. Die aufgenommenen Echtzeitspektren sind in Abbildung 4.20 wiedergegeben. Wie noch gezeigt wird, handelt es sich hierbei um Wellenpaketpropagationen in den Zuständen (a) $1^3\Sigma_u^+$ und (c) $1^3\Sigma_g^+$. Da (a) $1^3\Sigma_u^+$ der tiefste Triplet-Zustand ist, wird er in dieser Schrift auch als Triplet-Grundzustand bezeichnet. Da für den tröpfchengebundenen Fall

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

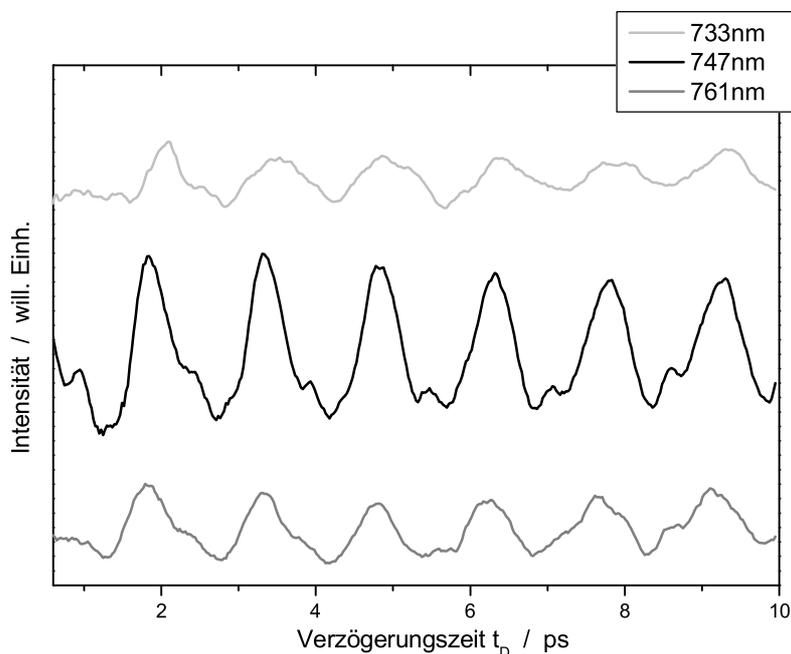


Abbildung 4.20: Echtzeitspektren von tröpfchengebundenen Natriumdimeren bei den Wellenlängen $\lambda = 733$ nm, 747 nm und 761 nm (von oben nach unten). Die deutlichste Oszillation ist bei $\lambda = 747$ nm zu erkennen (siehe Text).

keine ausreichenden Daten zu Na_2 -Potentialen in der Literatur gefunden wurden³, muss wie beim K_2 für die Aufstellung der Anregungsschemata auf Daten für das freie Na -Dimer zurückgegriffen werden [Meye05]. Auf Grund der geringen Verschiebungen, die insbesondere bei den unteren Zuständen zu erwarten sind, ist dies im Rahmen einer qualitativen Diskussion vertretbar. In Abbildung 4.19 sind einige von [Meye05] für das freie Na_2 berechnete Triplett-Potentiale sowie das Potential des ionischen Grundzustands wiedergegeben, die bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten zum Tragen kommen. Außerdem ist in der Abbildung eine Pump-Probe-Sequenz eingezeichnet, die bei den hier benutzten Wellenlängen durchlaufen werden kann. Die Aufstellung der Sequenzen wird im Laufe des Kapitels behandelt.

Analog zu Abschnitt 4.1 wird zunächst die Wellenpaketbewegung im Zeitraum untersucht, bevor eine Frequenzanalyse der Oszillationen vorgenommen wird. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels erfolgt dann eine abschließende Diskussion zur Aufstellung der Anregungsschemata, die in den Pump-Probe-Sequenzen durchlaufen werden.

³Einzigste Ausnahme ist $(c)1^3\Sigma_g^+$ [Higg98].

4.2. Pump-Probe-Spektroskopie am Na_2

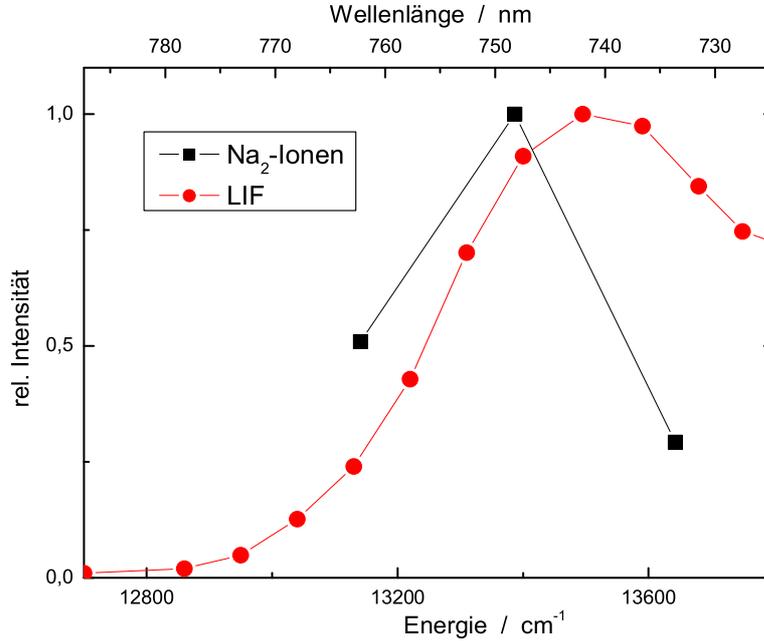


Abbildung 4.21: Die Energieabhängigkeit der Pump-Probe-Ionisation im Vergleich zur LIF-Anregung tröpfchengebundener Natriumdimer. Verglichen wird das LIF-Anregungsspektrum des $(c)1^3\Sigma_u^+ \leftarrow (a)1^3\Sigma_u^+$ -Übergangs aus [Higg98] mit den Ionenraten, die sich aus dem Kontrast der Echtzeitspektren in Abb. 4.20 ergeben.

4.2.1 Die Wellenpaketbewegung in der Zeitdomäne

In Abbildung 4.21 ist die Einhüllende des LIF-Spektrums für den $(c)1^3\Sigma_g^+ \leftarrow (a)1^3\Sigma_u^+$ -Übergang auf dem Tröpfchen (rote Kurve) in Abhängigkeit von der Laserenergie wiedergegeben. Zusätzlich ist der Kontrast der Echtzeitspektren aus Abbildung 4.20 als schwarze Kurve eingezeichnet. Dieser Kontrast kann als der Anteil an Na-Dimeren im Echtzeitspektrum interpretiert werden, der durch Pump-Probe-Ionisation erzeugt wurde. Deutlich ist zu erkennen, dass die Ionisierung mittels der Pump-Probe-Sequenzen nicht den Übergangswahrscheinlichkeiten des $(c)1^3\Sigma_g^+ \leftarrow (a)1^3\Sigma_u^+$ folgt, sondern leicht zu kleineren Energien hin verschoben ist.

Nach den Abbildungen 4.20 und 4.21 zeigt sich der größte Kontrast in dem Echtzeitspektrum, das bei $\lambda = 747 \text{ nm}$ aufgenommen wurde. In diesem Spektrum sind zwei Schwingungen zu sehen, die in Abbildung 4.22 genauer gekennzeichnet sind: eine dominante Oszillation mit der Periode $T_{(a)} = 1,484 \pm 0,002 \text{ ps}$ und einer Phase von $\Phi_{(a)} = 0,368 \pm 0,009 \text{ ps}$ und eine Schwingung mit einer deutlich kleineren Amplitude und einer geringeren Periode. Gemäß des Echtzeitspektrums besäße diese zweite Oszillation eine Periode von $T_{(c)}^* \approx 1,545 \pm 0,011 \text{ ps}$. Wie später noch gezeigt wird, ist die

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

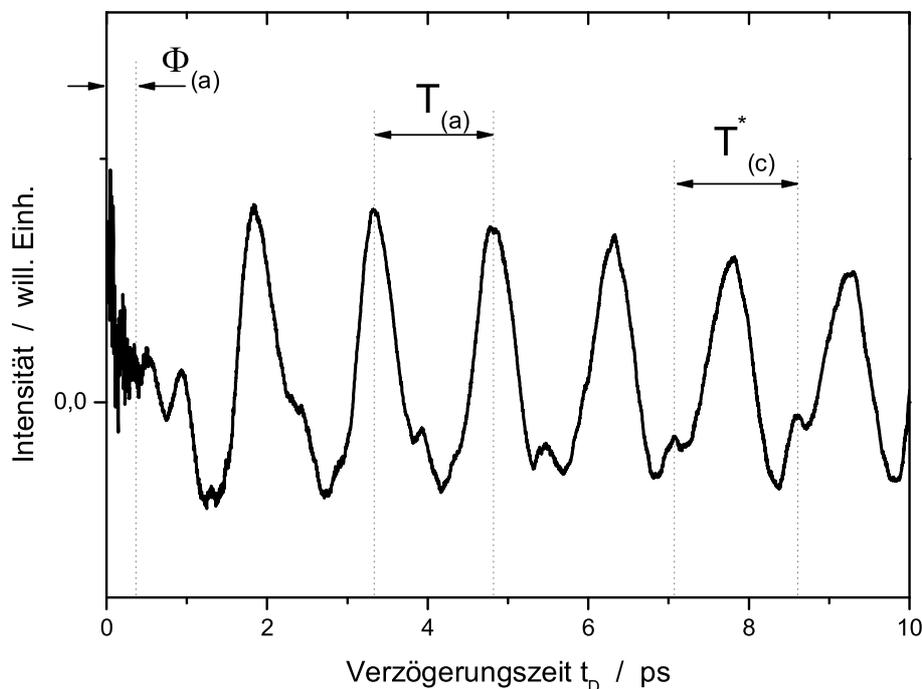


Abbildung 4.22: Echtzeitspektrum von tröpfchengebundenem Na_2 bei $\lambda = 747 \text{ nm}$. Deutlich ist die Propagation zweier Wellenpakete zu erkennen. Die dominante Schwingung besitzt die Periode $T_{(a)} = 1,484 \text{ ps}$ und die Phase $\Phi_{(a)} = 0,368 \text{ ps}$. Diese wird von einer schwächeren Oszillation überlagert, deren hier eingezeichnete Periode $T_{(c)}^* = 1,545 \text{ ps}$ real um das vierfache kürzer ist: $T_{(c)} = \frac{1}{4}T_{(c)}^*$ (siehe Text).

reale Periode $T_{(c)}$ jedoch um das vierfache kürzer: $T_{(c)}^* \approx 4 \cdot T_{(c)}$. Die Werte wurden mit Hilfe der linearen Regression ermittelt (vgl Abb. 4.5).

Aus Abbildung 4.20 ist zu entnehmen, dass in den Echtzeitspektren der beiden anderen Wellenlängen ebenfalls eine Schwingung mit der Periode $T_{(a)}$ auftritt. $T_{(a)}$ ist also unabhängig von der Anregungsenergie. Eine Erklärung hierfür ist, dass jedes Mal aus den gleichen Vibrationszuständen ein Wellenpaket erzeugt wurde. Mit Hilfe der Gleichung 2.17 lässt sich der Abstand der Vibrationsniveaus ω abschätzen und mit der oben angegebenen Periode $T_{(a)}$ erhält man $\omega_{(a),1} = 22,48 \text{ cm}^{-1}$. Da die Amplitude der Wellenpaketbewegung kaum abnimmt, muss die Anregung in dem periodischen Teil eines Potentials stattfinden. Der einzige Zustand, der hier passt, ist der tiefste Triplet-Zustand $(a)1^3\Sigma_u^+$. Dies soll im Laufe des Kapitels noch genauer herausgestellt werden. Wie bereits erwähnt, bilden sich fast aus-

4.2. Pump-Probe-Spektroskopie am Na_2

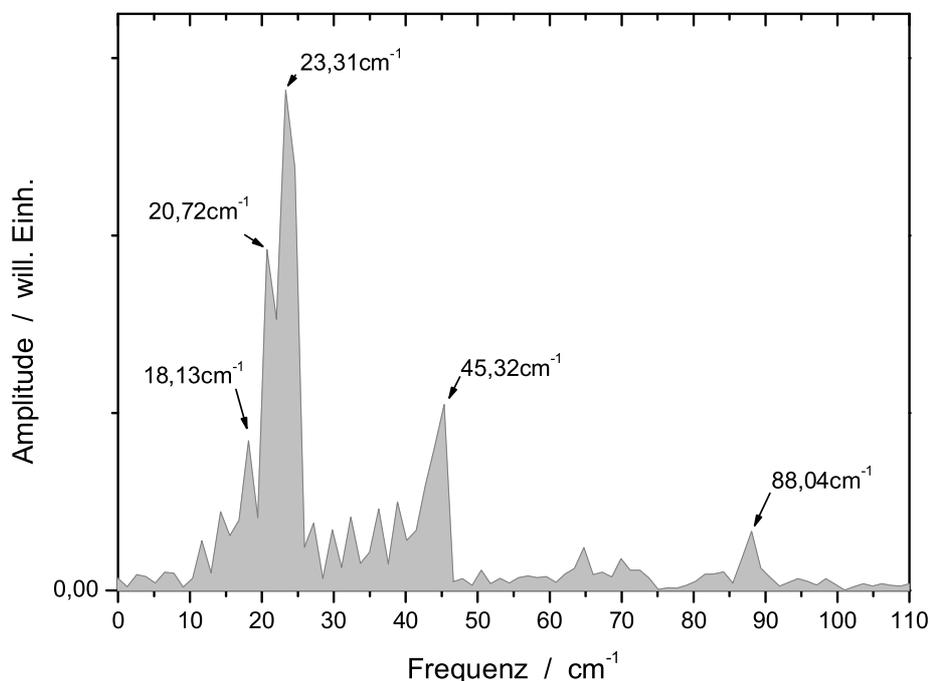


Abbildung 4.23: Frequenzanalyse des Echtzeitspektrums bei $\lambda = 747 \text{ nm}$. Die Frequenzen bei $\approx 23 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 45 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen einem Wellenpaket im (a) $1^3\Sigma_u^+$ und die Frequenz bei $\approx 88 \text{ cm}^{-1}$ einem Wellenpaket im (c) $1^3\Sigma_g^+$ (siehe Text).

schließlich Triplett-Dimere auf den Heliumtröpfchen. Der Ausgangszustand der Pump-Probe-Anregung ist also ebenfalls der (a) $1^3\Sigma_u^+$ -Zustand. Damit findet man als Prozess der Wellenpaketerzeugung die resonant stimulierte Raman-Streuung (RSRS) über den Zustand (c) $1^3\Sigma_g^+$. Dieser Übergang ist in Abbildung 4.25 durch die beiden eng beieinander stehenden roten Pfeile dargestellt. Da die Phase $\Phi_{(a)} \approx \frac{1}{4} \cdot T_{(a)}$ der Periode beträgt, wird das Wellenpaket sehr wahrscheinlich in der Mitte des Potentialtopfes um die Vibrationsquantenzahl $\nu = 0, 1, 2$ erzeugt. Der Probeschritt erfolgt dann an einem der Umkehrpunkte. Da der (c) $1^3\Sigma_g^+$ der einzige Zustand ist, der bei $\lambda \approx 747 \text{ nm}$ resonant vom (a) $1^3\Sigma_u^+$ aus angeregt werden kann, muss das Franck-Condon-Fenster für den Übergang am inneren Umkehrpunkt liegen. Abschließend kann noch festgestellt werden, dass sich aus den vorhandenen Daten keine Aussage über die Desorptionszeit der Natriumdimere von den Tröpfchen aufstellen lässt.

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

$(\nu, \nu + 1)$	$\Delta G_{exp}(\nu, \nu + 1)$ (cm^{-1}) [Li84]	$\Delta G_{theo}(\nu, \nu + 1)$ (cm^{-1}) [Ho00]	$\omega_{(a),He}(\nu, \nu + 1)$ (cm^{-1}) [HENDI]
(0,1)	23,67	22,94	23,31
(1,2)	20,97	21,32	20,72
(2,3)	19,59	19,62	18,31

Tabelle 4.3: Zuordnung der gemessenen Frequenzen $\omega_{(a)}$ zu den Quantenzahlen der Vibrationszustände im Na_2 (a) $1^3\Sigma_u^+$ -Zustand. In den Spalten 2 und 3 stehen die Niveauabstände $\Delta G(\nu, \nu + 1)$ der entsprechenden Vibrationszustände. Die Werte wurden experimentell von [Li84] und theoretisch von [Ho00] ermittelt. In der vierten Spalte stehen die aus der Spektralanalyse in Abbildung 4.23 erhaltenen Frequenzen.

4.2.2 Die Frequenzanalyse der Wellenpaketbewegung

In diesem Abschnitt sollen die in den Oszillationen der Wellenpakete enthaltenen Frequenzen ermittelt werden. Die Frequenzen können dann den kohärent angeregten Vibrationszuständen zugeordnet werden. Die Frequenzanalyse wird anhand des Echtzeitspektrums bei $\lambda = 747 \text{ nm}$ durchgeführt. In Abbildung 4.23 ist das ermittelte Fourier-Spektrum wiedergegeben. In dem Spektrum können drei Frequenzgruppen identifiziert werden.

In der dominantesten Gruppe bei $\omega_{(a)}(\nu, \nu + 1) \approx 23 \text{ cm}^{-1}$ findet man die Frequenzen $23,31 \text{ cm}^{-1}$, $20,72 \text{ cm}^{-1}$ und $18,13 \text{ cm}^{-1}$. Im vorhergehenden Abschnitt wurde festgestellt, dass diese Frequenzen einer Vibrationsanregung im (a) $1^3\Sigma_u^+$ -Zustand entsprechen. Für eine genaue Zuordnung zu den Quantenzahlen der Zustände wird ein Vergleich mit Werten für das freie Na_2 herangezogen. In Tabelle 4.3 werden die gemessenen Frequenzen verschiedenen Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Diese Werte ergeben sich als Differenz $\Delta G(\nu, \nu + 1) = G(\nu + 1) - G(\nu)$ benachbarter Vibrationszustände und wurden experimentell von [Li84] wie auch theoretisch von [Ho00] ermittelt. Beim Kaliumdimer hat sich gezeigt, dass die Frequenzen $\omega_X(\nu, \nu + 1)$ des Singulett-Grundzustandes - diese sind nichts anderes als die Differenz $\Delta G(\nu, \nu + 1)$ - auf dem Tropfen von den Vibrationsabständen in der Gasphase keine nachweisbare Abweichung voneinander besaßen. Geht man also davon aus, dass die Verschiebung im Fall der Triplett-Zustände ebenfalls vergleichbar klein ist, können gemäß Tabelle 4.3 die oben genannten Frequenzen den Vibrationszuständen $\nu = (0, 1)$, $\nu = (1, 2)$, bzw. $\nu = (2, 3)$ des (a) $1^3\Sigma_u^+$ -Zustands zugeordnet werden. Bis auf die dem Zustandspaar $\nu = (2, 3)$ zugeordnete Frequenz $\omega_{(a)}(2, 3) = 18,31 \text{ cm}^{-1}$ beträgt die maximale Abweichung nur ca. 1,5% von den experimentellen Werten aus der Literatur.

Die Frequenz $\omega_{(a)}(\nu, \nu + 2) = 45,32 \text{ cm}^{-1}$ besitzt ungefähr den dop-

4.2. Pump-Probe-Spektroskopie am Na_2

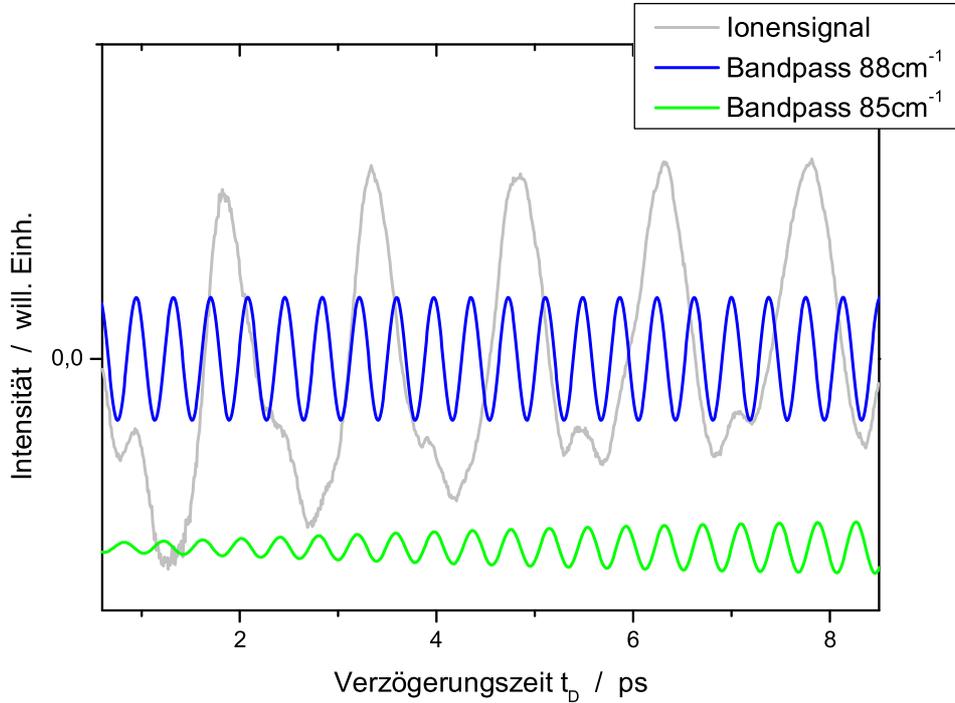


Abbildung 4.24: Die Wellenpaketpropagation im $(c)1^3\Sigma_g^+$ -Zustand. Gezeigt ist das Echtzeitspektrum bei $\lambda = 747 \text{ nm}$ (grau) und zwei Schwingungen, die man bei Anwendung eines Bandpasses für die Frequenzen $88 \text{ cm}^{-1} \pm 1$ (blau) und $85 \text{ cm}^{-1} \pm 1$ (grün) erhält. Zur besseren Darstellung ist die Amplitude beider Schwingungen jeweils um den Faktor 10 vergrößert.

pelten Wert der zuvor beschriebenen Frequenzen $\omega_{(a)}(\nu, \nu + 1)$ und kann der kohärenten Anregung von Vibrationszuständen mit $\Delta\nu = 2$ im (a)-Zustand zugeordnet werden. Diese werden im besonderen Maße die Vibrationszustände $\nu = (0, 2)$ und auch $\nu = (1, 3)$ des $(a)1^3\Sigma_u^+$ sein. Im Vergleich dazu wurden beim tröpfchengetragenen K_2 keine Frequenzanteile mit $\Delta\nu = 2$ aufgelöst, wie dies in der Gasphase gelang [Rutz96, Rutz97]. Als Grund kann hier u.a. der um einen Faktor 3 bessere Kontrast des Echtzeitspektrums beim Na_2 angeführt werden.

Die Frequenz bei $\omega_{(c)}(\nu, \nu + 1) = 88,04 \text{ cm}^{-1}$ kann einem Wellenpaket im $(c)1^3\Sigma_g^+$ Zustand zugeordnet werden. Berücksichtigt man die spektrale Breite der hier benutzten Laserstrahlung, dann werden nach [Higg98] bei der Wellenlänge $\lambda = 747 \text{ nm}$ ($\hat{=} 13387 \text{ cm}^{-1}$) die Vibrationszustände $\nu = 9 - 11$ angeregt. Hier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der oben ermittelten Frequenz $\omega_{(c)}(\nu, \nu + 1) = 88,04 \text{ cm}^{-1}$ mit den von [Higg98] gemessenen Abständen der Vibrationsniveaus. Demnach ergibt sich für $\nu = (9, 10)$

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

der Abstand $\Delta G(9,10) = 88,1 \text{ cm}^{-1}$ und für $\nu = (10,11)$ der Abstand $\Delta G(10,11) = 87,2 \text{ cm}^{-1}$.

Mit der Frequenz $\omega_{(c)}(\nu, \nu + 1) = 88,04 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich auch das Auftreten der zweiten Schwingung in Abbildung 4.22 erklären. Um die Wellenpaketbewegung im $(c)1^3\Sigma_g^+$ -Zustand zu separieren, wird auf das Echtzeitspektrum ein Frequenzfilter (Bandpass) angewendet. Abbildung 4.24 zeigt die Ergebnisse für zwei kleine Frequenzintervalle um $88 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (blau) und $85 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (grün). Die graue Linie gibt das Echtzeitspektrum bei $\lambda = 747 \text{ nm}$ wieder. Die blaue Kurve soll die Wellenpaketbewegung im (c) -Zustand darstellen. Ihre Oszillation besitzt eine konstante Amplitude. Die Periode dieser Schwingung beträgt $T_{(c)} = 0,379 \text{ ps}$ mit einer Phase von $\Phi_{(c)} = 0,189 \text{ ps}$, was genau der Hälfte der Periode $T_{(c)}$ entspricht. Deutlich ist die gute Übereinstimmung der mit dem Bandpass herausgefilterten Oszillation mit den Nebenmaxima des Echtzeitspektrums zu sehen. Dies zeigt auch der Vergleich von $T_{(c)}$ mit der in Abbildung 4.22 angegebenen Periode $T_{(c)}^* = 1,545 \text{ ps} \simeq 4 \cdot T_{(c)}$. Als Vergleich wurde zusätzlich die grüne Kurve in Abbildung 4.24 mit eingezeichnet. Diese Kurve ergibt sich, wenn die zentrale Frequenz des Bandpasses um wenige cm^{-1} verschoben wird. Ihre Amplitude ist deutlich kleiner und zudem nicht zeitlich konstant verglichen mit der blauen Kurve.

Die Periode $T_{(c)}$ und die Phase $\Phi_{(c)} = \frac{1}{2}T_{(c)}$ weisen darauf hin, dass die Erzeugung des Wellenpakets und der Übergang ins Ion an gegenüberliegenden Umkehrpunkten stattfinden. Da die Wellenpaketanregung hier am äußeren Umkehrpunkt stattfindet, bedeutet dies, dass sich das Franck-Condon-Fenster für den Übergang in den ionischen Zustand am inneren Umkehrpunkt befindet (siehe Abb. 4.25). Als resonanter Zwischenzustand für den Probeschritt lässt sich hier $3^3\Sigma_u^+$ finden.

In der Fourier-Analyse der beiden anderen Echtzeitspektren bei $\lambda = 733 \text{ nm}$ und $\lambda = 761 \text{ nm}$ tritt im wesentlichen nur die Komponente der (a) -Oszillation bei $\omega_{(a)}(\nu, \nu + 1) \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ auf. Einerseits kann der vergleichsweise schlechte Kontrast der Schwingung das Hervortreten eines Wellenpaketes, z.B. im (c) -Zustand, aus dem Untergrund verhindern. Andererseits könnte aber auch bei diesen beiden Wellenlängen die Erzeugung bzw. der Nachweis eines Wellenpakets im (c) -Zustand sehr unwahrscheinlich sein. Diese Frage wird im nächsten Kapitel diskutiert.

4.2.3 Das Anregungsschema zu den Pump-Probe-Sequenzen

Im diesem Kapitel werden die während der Pump-Probe-Ionisation bei $\lambda = 747 \text{ nm}$ durchlaufenen Anregungsschemata diskutiert. Aus Mangel an Daten für den tröpfchengebundenen Fall erfolgt die Diskussion anhand von Potentialen für das freie Na_2 . Nach Auffassung des Autors sind die Potentiale auf Grund der geringen Niveauverschiebungen durch die Heliumumgebung von nur wenigen cm^{-1} gegenüber der Gasphase [Higg98D, Stie95] für diese Zwecke ausreichend. Aus der Bestimmung der Perioden T und Phasen Φ

4.2. Pump-Probe-Spektroskopie am Na_2

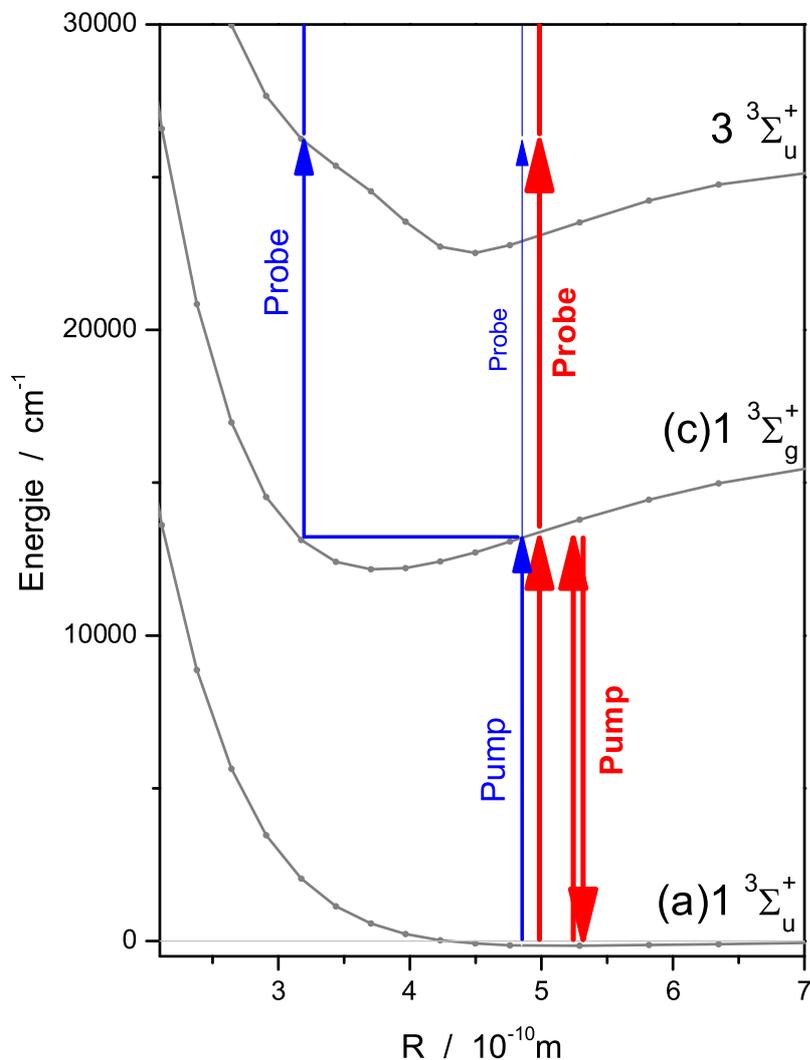


Abbildung 4.25: Die durchlaufenen Pump-Probe-Sequenzen: Die roten Pfeile stellen die Sequenz durch RSRS-Anregung über den (a) $1^3\Sigma_u^+$ und die blauen Pfeile die Wellenpaketanregung im (c) $1^3\Sigma_g^+$ dar (siehe Text).

der Oszillationen in den Echtzeitspektren und der Frequenzanalyse dieser Schwingungen konnten Teile der Pump-Probe-Sequenzen ermittelt werden. Diese Sequenzen sind in Abbildung 4.25 durch rote bzw. blaue Pfeile skizziert.

Bei einer mittleren Photonenenergie von 13390 cm^{-1} ($\lambda = 747 \text{ nm}$) konnten Wellenpakete auf zwei verschiedenen Potentialoberflächen erzeugt wer-

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

den: eine dominante Schwingung im (a) $1^3\Sigma_u^+$ mit der Periode $T_{(a)} = 1,484$ ps und der Phase $\Phi_{(a)} = 0,368$ ps $\approx T_{(a)}/4$ und ein Wellenpaket im (c) $1^3\Sigma_g^+$ mit $T_{(c)} = 0,379$ ps und $\Phi_{(c)} = 0,189$ ps = $T_{(c)}/2$.

Durch RSRS wird ein Wellenpaket im tiefsten Triplet-Zustand (a) $1^3\Sigma_u^+$ erzeugt. Die Anregung findet in der Mitte des Potentials statt. Da die Phase $\Phi_{(a)} \approx T_{(a)}/4$ der Periode beträgt, erfolgt der Probeschritt an einem der Umkehrpunkte. Dies wird der innere Umkehrpunkt sein, da der Übergang in den ionischen Zustand aus einem Drei-Photonen-Prozess besteht und als erster, resonanter Zwischenschritt hier nur der (c) $1^3\Sigma_g^+$ zur Verfügung steht. Inwieweit ein oberer, resonanter Zwischenschritt für den Drei-Photonen-Prozess existiert, ist leider aus Mangel an Literaturdaten nicht bestimmbar. Allerdings kann man davon ausgehen, dass bei einer Energie von insgesamt 26780 cm^{-1} ($\hat{=}$ 2 Photonen) ein hoch angeregter Zustand für diesen Schritt existiert. In Abbildung 4.25 sind Teile dieser Pump-Probe-Sequenz durch rote Pfeile wiedergegeben.

Das Wellenpaket im (c) $1^3\Sigma_g^+$ -Zustand wird am äußeren Umkehrpunkt erzeugt. In diesem Fall gilt $\Phi_{(c)} \approx T_{(c)}/2$ als Beziehung zwischen Phase und Periode. Damit liegt das Franck-Condon-Fenster für den Probeschritt am inneren Umkehrpunkt. Als resonanter Zwischenschritt der Zwei-Photonen-Ionisation dient dabei der hoch angeregte $3^3\Sigma_u^+$ -Zustand. Diese Sequenz ist durch die blauen Pfeile in Abbildung 4.25 angedeutet.

Es stellt sich nun die Frage, warum im (c) $1^3\Sigma_g^+$ der Probeschritt anscheinend nur am inneren Umkehrpunkt erfolgt. Nach Abbildung 4.25 liegt das Franck-Condon-Fenster für den drei-photonischen Probeschritt aus dem (a)-Zustand am äußeren Umkehrpunkt des (c)-Zustands. Daher sollte für ein Wellenpaket im (c) $1^3\Sigma_g^+$ auch an dieser Stelle eine erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit bestehen. Ein zweites Franck-Condon-Fenster sollte sich aber im Echtzeitspektrum und im Frequenzspektrum als Oszillation mit einer halben Periode bzw. doppelten Frequenz niederschlagen (in diesem Fall mit $T \approx 0,74$ ps bzw. $\omega \approx 172\text{ cm}^{-1}$; vgl. Abb. 4.15). Dies wurde nicht beobachtet. Dieser scheinbare Widerspruch wird nun damit erklärt, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten an den beiden Umkehrpunkten unterschiedlich hoch sind. Der Probeschritt findet überwiegend am inneren Umkehrpunkt statt. Die Ionisation über den äußeren Umkehrpunkt fällt demnach nicht ins Gewicht.

Wie bereits erwähnt, liegt am äußeren Umkehrpunkt des (c) $1^3\Sigma_g^+$ ebenfalls der erste, resonante Zwischenschritt des Drei-Photonen-Prozesses aus dem (a) $1^3\Sigma_u^+$ -Zustand. Trotz des vergleichsweise schmalen Franck-Condon-Fensters für den Probeschritt ist die WP-Bewegung im (a)-Zustand dennoch dominant. Dies kann mit der Anregung durch den Pumpschritt erklärt werden. In Abbildung 4.26 soll die WP-Anregung durch den Pumpuls veranschaulicht werden. Zu sehen sind die beiden Potentialverläufe des (a) $1^3\Sigma_u^+$ und des (c) $1^3\Sigma_g^+$. Zusätzlich ist schematisch die Wahrscheinlich-

4.2. Pump-Probe-Spektroskopie am Na_2

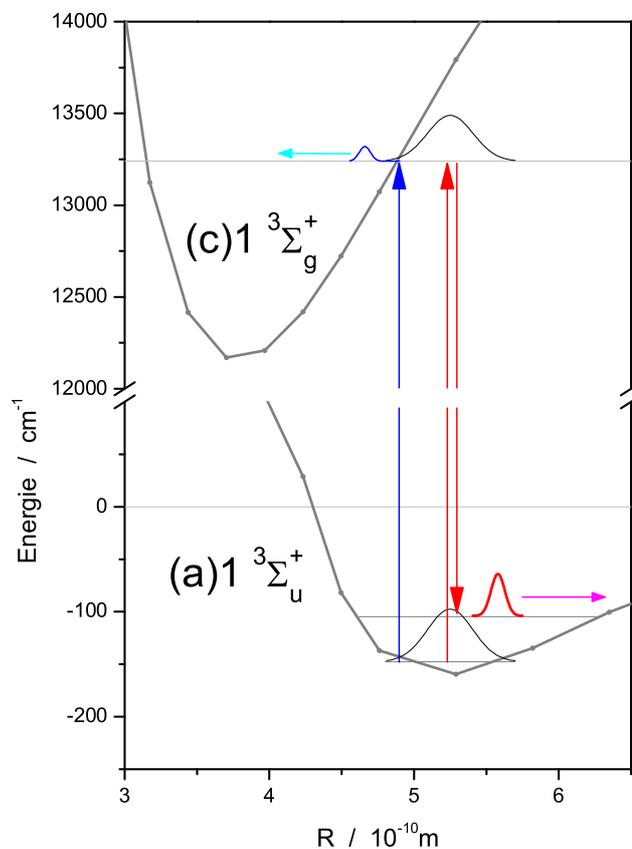


Abbildung 4.26: Schematische Darstellung der Anregung durch den Pumpuls bei $\lambda = 747 \text{ nm}$. Gezeigt sind mögliche Wellenpakete im (c) $1^3\Sigma_g^+$ - (blau) und im (a) $1^3\Sigma_u^+$ -Zustand (rot). Die untere schwarze Kurve soll schematisch die Verteilung der Kernkoordinaten darstellen. Die obere schwarze Kurve deren „Abbildung“ durch den Pumpuls (siehe Text).

keitsverteilung der Kernkoordinaten im Vibrationszustand $\nu = 0$ des (a) $1^3\Sigma_u^+$ eingezeichnet (schwarz). Diese Verteilung wird durch den Pumpuls nach oben abgebildet. Während des Pumpulses besteht eine wesentlich geringere Wahrscheinlichkeit ein Wellenpaket im (c) $1^3\Sigma_g^+$ zu erzeugen (blau) als mittels eines RSRS-Prozesses im (a) $1^3\Sigma_u^+$. Dadurch wird beim weitaus größeren Anteil der Dimere ein Wellenpaket im (a) $1^3\Sigma_u^+$ um $\nu = 1, 2$ erzeugt (rot). Andere Prozesse, die hier zu einer erhöhten Ionisierungswahrscheinlichkeit führen könnten, sind bisher nicht gefunden worden.

Für die beiden anderen Wellenlängen kann eine analoge Argumentation angewendet werden. Bei $\lambda = 733 \text{ nm}$ wie auch bei $\lambda = 761 \text{ nm}$ tritt als Fourier-Komponente im wesentlich nur die Frequenz bei $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ auf. D.h.,

4. Spektroskopie zur Vibrationsdynamik

auch in diesen Fällen durchläuft der weitaus größere Anteil an Na-Dimeren die Pump-Probe-Sequenz über die RSRS-Anregung in den $(a)1^3\Sigma_u^+$. Die Wellenpaketanregung im $(c)1^3\Sigma_g^+$ fällt auch in diesen beiden Fällen nicht ins Gewicht. So findet man, dass bei $\lambda = 733$ nm die Übergangswahrscheinlichkeit in den (c) -Zustand zwar ansteigt dafür aber der Probeschritt über den hoch angeregten $3^3\Sigma_u^+$ dann nicht mehr resonant ist. Und bei $\lambda = 761$ nm ist die Übergangswahrscheinlichkeit in den (c) -Zustand noch geringer als bei $\lambda = 747$ nm.

4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für Na_2

Auf Grund der besonderen Eigenschaften der Heliumtröpfchen bilden sich bevorzugt Alkalidimere mit parallelem Spin auf dieser Matrix aus. Diese Hochspinsysteme sind in der Gasphase nur schwer zugänglich.

Es wurde gezeigt, dass mittels Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie Wellenpakete in Triplett-Zuständen von tröpfchengebundenen Natriumdimeren erzeugt und in Echtzeit beobachtet werden konnten. Nach Wissen des Autors ist dies das erste Mal, dass eine Wellenpaketpropagation an solchen schwach gebundenen Systemen gesehen wurde. Im einzelnen wurden Wellenpakete im $(a)1^3\Sigma_u^+$, dem tiefsten Triplett-Zustand des Na_2 , und im $(c)1^3\Sigma_g^+$ angeregt. Da der Ausgangszustand ebenfalls der $(a)1^3\Sigma_u^+$ ist, kam es auch beim Na_2 zu einer massiven resonanten Raman-Anregung (RSRS).

Für den $(a)1^3\Sigma_u^+$ konnten aus den Echtzeitspektren mittels linearer Regression die Periode $T_{(a)} = 1,484$ ps und Phase $\Phi_{(a)} = 0,368$ ps $\approx \frac{1}{4}T_{(a)}$ der WP-Bewegung ermittelt werden. Beim $(c)1^3\Sigma_g^+$ erfolgte die Bestimmung mit Hilfe eines Frequenz-Filters. Es ergab sich $\frac{1}{2}T_{(c)} = \Phi_{(c)}$.

Mit Hilfe der Fourieranalyse konnten die in den Wellenpaketen enthaltenen Frequenzen ermittelt und diese Frequenzen den Abständen der angeregten Vibrationsniveaus zugeordnet werden. Für den $(c)1^3\Sigma_g^+$ ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur; genauer gesagt mit Absorptionsmessungen an tröpfchengetragenen Natriumdimeren. Beim RSRS-Prozess wird davon ausgegangen, dass das Wellenpaket aus den untersten Vibrationsniveaus des $(a)1^3\Sigma_u^+$ erzeugt wird. Die für das tröpfchengebundene Natriumdimer ermittelten Frequenzen (Niveauabstände) konnten mit Literaturwerten für Na_2 in der Gasphase verglichen werden. Dabei wurden keine signifikanten Abweichungen festgestellt.

Schließlich konnte das Anregungsschema der beiden Pump-Probe-Sequenzen aufgestellt werden. Bei der WP-Anregung in dem $(c)1^3\Sigma_g^+$ konnte mit dem hoch angeregten $3^3\Sigma_u^+$ ein resonanter Zwischenschritt für den Zwei-Photonen-Übergang in den ionischen Zustand gefunden werden. Die Ionisierung aus dem tiefsten Triplett-Zustand, dem $(a)1^3\Sigma_u^+$, erfordert einen Drei-Photonen-Prozess. Als erster, resonanter Zwischenschritt dient hier der $(c)1^3\Sigma_g^+$. Aus Mangel an Literaturdaten konnte ein zweiter, hoch angeregter Zwischenschritt nicht ermittelt werden.

4.2. Pump-Probe-Spektroskopie am Na_2

Die Desorptionszeit der angeregten Natriumdimere vom Tröpfchen konnte nicht bestimmt werden.

Kapitel 5

Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

Das Hauptthema dieses Kapitels bildet die Untersuchung der Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster, die an suprafluide Heliumtröpfchen gebunden sind. Die Cluster bilden sich auf den Tröpfchen aus sequentiell eingefangenen Atomen. Wie in Kapitel 2 ausgeführt, sagen energetische Betrachtungen eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Bildung so genannter Hochspinsysteme auf den Tröpfchen voraus. Bei diesen Systemen besitzen sämtliche Valenzelektronen der Alkaliatome parallelen Spin. Diese schwach Van-der-Waals-ähnlich gebundenen Cluster setzen bei der Bildung im Gegensatz zu den unpolarisierten, metallisch gebundenen Systemen nur wenig Bindungsenergie frei. Der Effekt der Verdampfungskühlung kann hierbei nun zu einem Selektionsmechanismus führen: bei den Metallclustern dampfen so viele He-Atome in der Umgebung ab, dass diese mit großer Wahrscheinlichkeit nicht mehr von dem Tropfen gehalten werden. Dies führt insgesamt dazu, dass sich auf den Tröpfchen um einige Größenordnungen mehr Van-der-Waals-ähnlich gebundene als metallische Cluster befinden sollten. Vor diesem Hintergrund kann man vermuten, dass Prozesse wie die Fragmentation der tröpfchengebundenen Cluster ein anderes Zeitverhalten besitzen als Alkalicluster in der Gasphase.

Die Fragmentationsdynamik wurde mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie im Wellenlängenbereich $\lambda = 780 - 843 \text{ nm}$ untersucht. Die Energie der Photonen variierte dabei also zwischen 1,47 eV und 1,59 eV. In Echtzeit konnte die Fragmentation der tröpfchengebundenen K_N ($N = 3 - 9, 11$) gemessen werden. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit einem im Anhang vorgestellten Fragmentationsmodell. Als weiterer Punkt wurde die Abhängigkeit der Fragmentation von der Größe der Heliumtröpfchen untersucht. Die gewonnenen Daten können mit Fragmentationsmessungen an freien Kalium- und Natriumclustern verglichen werden. Doch zunächst sollen im folgenden Abschnitt einige Messungen zu der Bildungswahrscheinlichkeit

5.1. Die Bildung der Alkalicluster

von Alkaliclustern auf den Heliumtröpfchen vorgestellt und diskutiert werden.

5.1 Die Bildung der Alkalicluster

Die Betrachtungen an dieser Stelle stehen in Ergänzung zu bereits veröffentlichten Ergebnissen in [Schu04]. Sie beziehen sich auf eine Reihe verschiedener Messungen zu der Bildungswahrscheinlichkeit von Alkaliclustern auf den Heliumtröpfchen und einem möglichen Nachweis der Hochspinsysteme. Es soll noch einmal betont werden, dass die Heliumtröpfchen bei diesen Experimenten aus einer unterkritischen Expansion stammen und eine Größe von $\langle N \rangle \approx 5.000 - 10.000$ Atome pro Tröpfchen besitzen. Bei Tröpfchen dieser Größe spielt die Bindungsenergie der Agglomerate eine entscheidende Rolle. Demgegenüber besitzen Tröpfchen aus einer überkritischen Expansion eine mittlere Anzahl von $\langle N \rangle = 10^5 - 10^6$. Auf solchen Tröpfchen können weitaus größere Komplexe gebildet werden (z.B. Mg_{2000} in [Döpp01]).

Die Clusterbildung auf den Tröpfchen kann nach Abschnitt 2.1.4 durch zwei verschiedene Experimente untersucht werden. Eine Möglichkeit besteht in dem Nachweis einer selektierten Masse in Abhängigkeit von der Teilchendichte n in der Streuzelle. Der Nachweis kann dabei entweder über die Absorption bzw. Emission von Licht oder über den direkten Nachweis des z.B. photoionisierten Clusters erfolgen. Die zweite Möglichkeit erfolgt in der Aufnahme von Massenspektren bei einem bestimmten Dotierungsdruck. Während in [Schu04] die Massenverteilung bei einer festen Dichte n in der Streuzelle diskutiert wird, soll hier die Dotierung in Abhängigkeit von der Teilchendichte n untersucht werden. Letzteres wird im Folgenden mit Dotierungskurven bezeichnet.

Bei beiden Methoden wurde das Interferometer umgangen und die Cluster nur mit einzelnen Laserpulsen ionisiert. Der Nachweis erfolgte massenselektiert in dem Quadrupol-Massenspektrometer. In [Schu04] wurden Clusterionen bis K_{27}^+ bzw. Na_{16}^+ nachgewiesen. Das Ionisationspotential für metallische Kaliumcluster bis K_{40} liegt bei ca. 3 eV und für Natriumcluster bis Na_{20} bei ca. 4 eV [Bréc95]. Damit erfolgt bei einer Photonenenergie von ca. 1,5 eV die Ionisation dieser Cluster durch einen Zwei-Photonen- oder einen Drei-Photonen-Prozess. Im Fall der Hochspincluster liegt die Ionisierungsenergie naturgemäß tiefer (vgl. Tab. 2.2).

Die Massenverteilungen der Alkalicluster auf den Heliumtröpfchen

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Experimente zur Massenverteilung bei einer gegebenen Dichte n kurz zusammengefasst werden. Abbildung 5.1 zeigt das Massenspektrum einer neueren Messung aus unserer Gruppe [Drop05]. In diesem Spektrum konnten sogar Alkalicluster bis K_{29}^+ bzw. Na_{23}^+ nachgewiesen werden. Nach den Ausführungen in [Schu04] bzw.

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

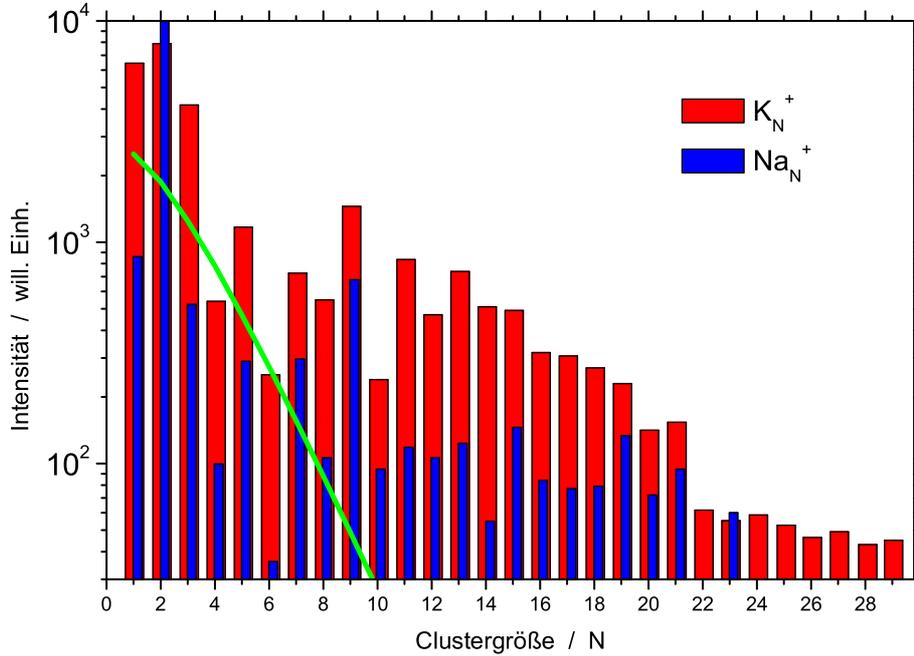


Abbildung 5.1: Die Häufigkeitsverteilung von K_N^+ - und Na_N^+ -Clustern aus einem dotierten Tröpfchenstrahl, die mit Hilfe eines Femtosekundenlasers ionisiert wurden (entnommen aus [Drop05]). Die eingetragene, grüne Kurve gibt die theoretische Verteilungsgleichung 2.15 bei hohen Dotierungsdichten n nach dem Hochspinmodell aus [Vong03] wieder.

in Kapitel 2 würde die Bildung metallisch gebundener Alkalicluster dieser Größe ein He_N -Tröpfchen mit $N \approx 7500$ komplett verdampfen lassen. D.h., nur die Hochspincluster sollten die Nachweiskammer erreichen. Das Dotierungsmodell aus [Vong03] gibt für diesen Fall die Gleichung $P(l) \approx (l+1)/2^{l+2}$ als obere Grenze für die Massenverteilung der Clustergrößen an (vgl. Gl. 2.15). Diese obere Grenze ist in Abbildung 5.1 als grüne Kurve wiedergegeben. Deutlich zeigt sich, dass diese Grenze wesentlich schneller abfällt als die Zählraten in den Spektren, so dass nach diesem Bild das in [Vong03] vorgeschlagene Modell nicht bestätigt werden kann. Die Spektren sind stark von Fragmentationsmustern geprägt, die aus Experimenten in der Gasphase bekannt sind und die Stabilität ionisierter Alkalicluster widerspiegeln [Ekar01, Habe95, deHe93]. Daher kann hieraus keine Aussage zu der Bildungswahrscheinlichkeit gezogen werden. Auch die Anpassung einer Poisson-Verteilung an die Massenspektren, wie sie sich aus Gleichung 2.10 als Funktion von k ergibt, würde hier zu keinem sicheren Ergebnis führen. Zu einem ähnlichen Schluss gelangen auch *S. Vongehr u.a.*, die mit-

5.1. Die Bildung der Alkalicluster

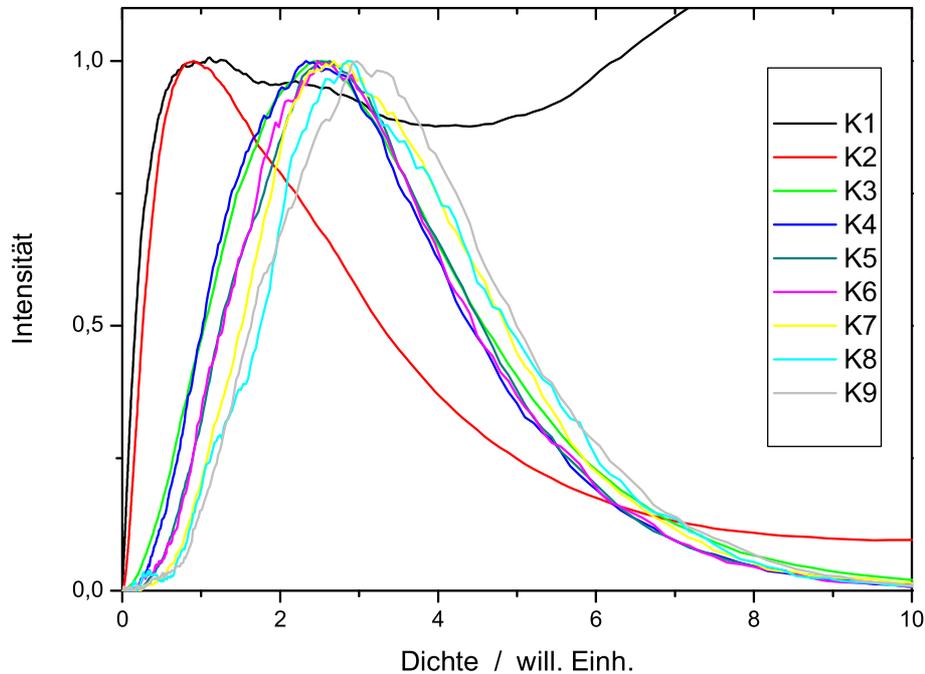


Abbildung 5.2: Die Dotierungskurven von Kaliumclustern. Gezeigt ist die normierte Intensität der Mikrocluster $K_{1,-9}^+$ in Abhängigkeit von der Dichte n in der Streuzelle (siehe Text).

tels Penning-Ionisation Na_N^+ ($N=1-13$) nachweisen konnten [Vong02]. Nach [Drop05] ist die Fragmentation allerdings eine der schlagkräftigeren Indizien für die Existenz der Hochspincluster. Als Grund führt der Autor die für die Dissoziation benötigte Energie an, die nur bei einem Spinumklapp von einem hoch polarisierten in einen unpolarisierten Spinzustand freigesetzt würde. Dabei wird die Umklappkaskade durch die Multiphotonenionisation der Cluster ausgelöst.

Die Dotierungskurven von Kaliumclustern

Dotierungskurven werden in der Literatur üblicherweise dazu benutzt, ein Absorptions- oder Emissionssignal einem bestimmten Oligomer zuzuordnen zu können. Die Zuordnung erfolgt dabei über die beste Anpassung einer Poisson-Verteilung (Gl. 2.10) an die von der Dotierungsdichte n abhängige Intensität des Signals. Die Gültigkeit der Poisson-Statistik bei der Dotierung der Heliumtröpfchen zeigten *Hartmann u.a.* durch Anpassen der Gleichung 2.10 an das von n abhängige Absorptionssignal eingelagerter $(\text{SF}_6)_k$ -Komplexe ($k=1-4$) [Hart96a]. Den umgekehrten Weg gingen *M. Wewer* so-

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

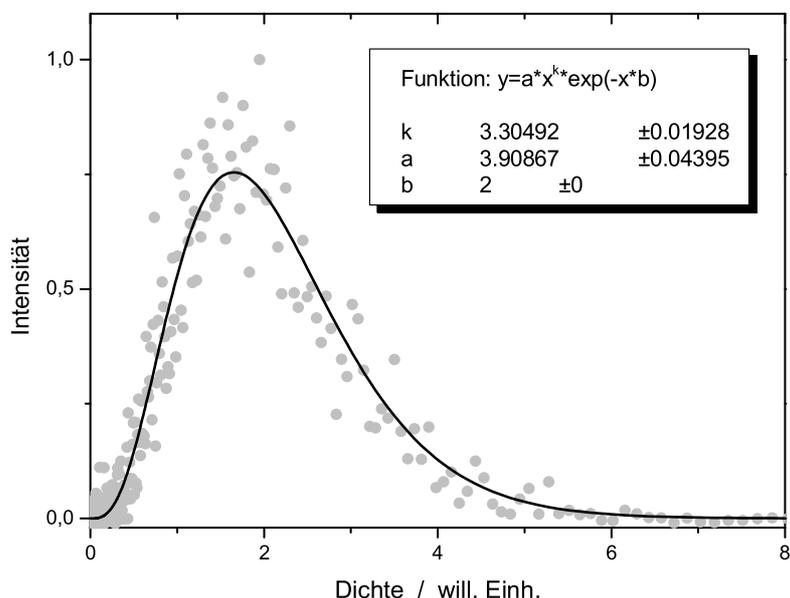


Abbildung 5.3: Die Dotierungskurve von K_6^+ aus Abb. 5.2. Außerdem ist die beste Anpassung einer Poisson-Verteilung (Gl. 2.10) an die Messkurve von K_6^+ eingezeichnet. Die Anpassungsfunktion und die ermittelten Parameter sind rechts oben angegeben.

wie *J. Higgins*. Durch Messung der LIF-Intensität bestimmter Linien in Abhängigkeit vom Dampfdruck in der Streuzelle und Anpassung der Gleichung 2.10 an die gemessene Kurve konnten sie die Größe kleiner Oligomere auf dem Tropfen bestimmen. So konnte *M. Wewer* das Auftreten von Absorptionslinien dem Monomer und dem Dimer des organischen Moleküls PTCDA zuordnen [Wewe04]. *J. Higgins* identifizierte mit Hilfe von Gleichung 2.10 bestimmte LIF-Linien als Signale von Quartett- bzw. Dublett-Alkalitrimeren [Higg98D], wobei im Fall der Alkalitrimere nur der Anstieg der Dotierungskurven für die Zuordnung benutzt wurde.

In diesem Abschnitt werden die Dotierungskurven von Kaliumclustern untersucht. Dabei soll geprüft werden, inwieweit das von [Vong03] entwickelte Dotierungsmodell, das die Bildung von Hochspinclustern auf den Tröpfchen beschreibt, mit den Dotierungskurven der Kaliumcluster übereinstimmt. An dieser Stelle sei hinzugefügt, dass ein Beweis für die Existenz dieser Systeme noch aussteht.

In Abbildung 5.2 sind die Dotierungskurven kleiner Kaliumcluster wiedergegeben. Die Heliumtröpfchen für diese Messungen wurden bei der Düsentemperatur $T_0 = 19\text{ K}$ und dem Stagnationsdruck $p_0 = 46\text{ bar}$ erzeugt. Die Wellenlänge des Laserlichts betrug $\lambda = 760\text{ nm}$.

5.1. Die Bildung der Alkalichuster

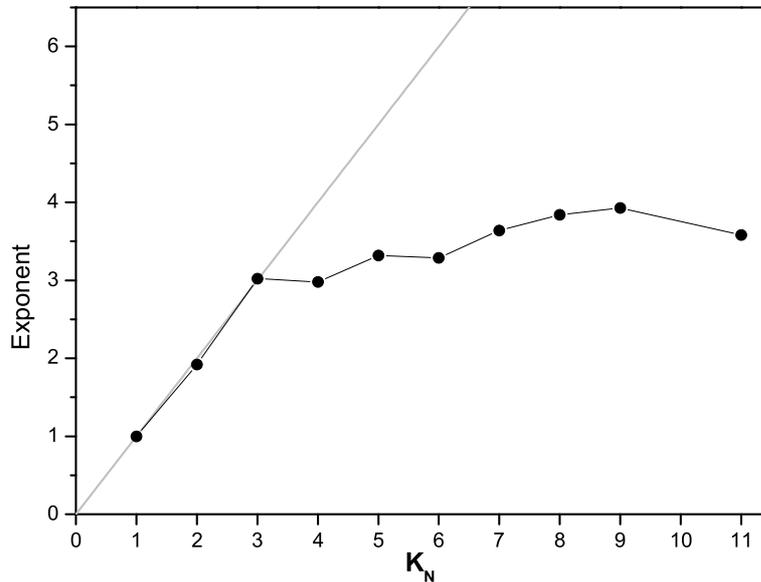


Abbildung 5.4: Die Exponenten k aus den Anpassungen der Poisson-Gleichung 2.10 an die Dotierungskurven aus Abb. 5.2. Die Gerade gibt den erwarteten Verlauf der Exponenten wieder.

Bei der Zuordnung zu einer der beiden in Abschnitt 2.1.4 vorgestellten Verteilungen scheinen die Dotierungskurven der $K_{3,-,9}^+$ eher dem Verlauf einer Poisson-Verteilung zu gleichen. In der Tat lässt sich Gleichung 2.10 gut an die gemessenen Dotierungskurven anpassen, wie in Abbildung 5.3 gezeigt wird. Für die Anpassung wurde die Kurve von K_6^+ gewählt, da dieser Cluster in den Massenspektren eine vergleichsweise geringe Zählrate besitzt und daher ein Zulauf von größeren, fragmentierenden Clustern gering zu sein scheint (siehe Abb. 5.1). Überraschenderweise beträgt der Wert des Exponenten in der Anpassung $k = 3,3$ anstatt $k = 6$, wie es nach der Poisson-Statistik zu erwarten wäre. Auch die Exponenten aus den Anpassungen an die Dotierungskurven der anderen Mikrocluster $K_{3,-,9}^+$ zeigen eine ähnliche Abweichung. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Anpassungen für K_1^+ und K_2^+ konnten nur an den Anstiegen der Dotierungskurven vorgenommen werden, da deren Zählrate deutlich durch Zulauf von größeren, fragmentierenden Clustern beeinflusst wird. Bei K_1^+ ist zudem zu großen Dichten hin ein Signalanstieg zusehen, der durch effusives Kalium erzeugt wird. Die Gerade in Abbildung 5.4 gibt den Verlauf der Exponenten wieder, wie dieser sich bei einer Dotierung gemäß der Poisson-Statistik ergeben würde. Während die Exponenten für $K_{1,-,3}^+$ gut mit den erwarteten Werten übereinstimmen, fallen diese für $K_{4,-,9}^+$ mit zunehmender

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

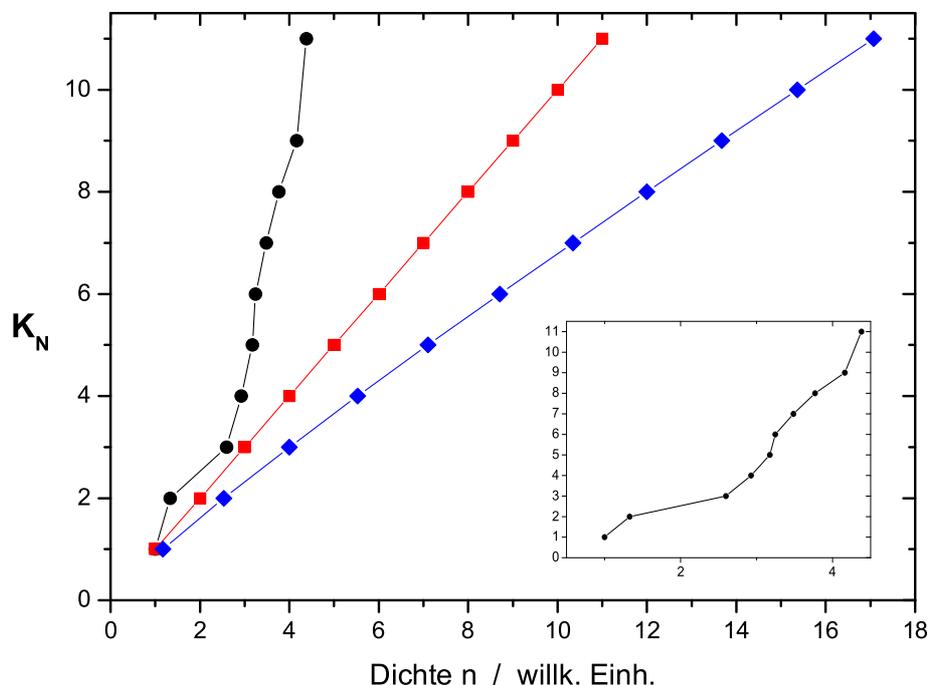


Abbildung 5.5: Die Lage der Maxima in Abhängigkeit von der Dichte n . Gezeigt werden die Maxima der verschiedenen Dotierungskurven aus Abb. 5.2 (schwarz) im Vergleich mit den theoretischen Lagen gemäß der Verteilungsgleichungen 2.10 (rot) und 2.14 (blau).

Größe immer stärker ab.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Lagen der Maxima, was in Abbildung 5.5 veranschaulicht werden soll. Die drei Kurven zeigen die Lagen der Maxima in Abhängigkeit von der Dichte n , wie sie sich aus den theoretischen Verteilungsgleichungen 2.10 (rot) und 2.14 (blau) ergeben würden im Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten aus Abbildung 5.2 (schwarz). Die roten Punkte stellen also die Maxima gemäß der reinen Poisson-Statistik und die blauen Punkte gemäß der Hochspinstatistik von [Vong03] dar. Deutlich ist zu erkennen, dass die experimentellen Werte keiner der beiden theoretischen Verteilungen folgen. Die Maxima aus den Messkurven kommen in einer raschen Abfolge, wobei zwischen den Maxima von K_2^+ und K_3^+ ein größerer Abstand besteht.

Nun könnte man behaupten, dass die Ursache für das abweichende Verhalten der Messwerte von den vorgestellten, statistischen Modellen in der Fragmentation der photoionisierten Oligomere zu finden sei, wie dies in Abbildung 5.1 beobachtet werden kann. Dies stimmt aber nicht mit den Ergeb-

5.1. Die Bildung der Alkalicluster

nissen aus Abbildung 5.5 überein. Die Fragmentation würde dazu führen, dass die Dotierungskurve eines stabilen Clusters (in diesem Fall die K_N^+ mit ungeradem N) durch Zulauf von größeren, weniger stabilen Clustern beeinflusst würde und sich dadurch zu höheren Dichten hin verschiebt. Während dieselbe Kurve der instabileren Cluster (hier die K_N^+ mit geradem N , ausgenommen K_2^+) kaum oder zumindest weniger verschoben würde. Insgesamt sollte sich somit die gerade-ungerade Alternation in den Massenspektren auch auf die Lage der Maxima niederschlagen. Dies wurde im Experiment aber nur ansatzweise beobachtet, wie an dem Ausschnitt in Abb. 5.5 noch einmal verdeutlicht werden soll. Im besonderen Maße ließe sich nicht die große Lücke zwischen K_2^+ und K_3^+ mit Fragmentation erklären, da sich K_2^+ als das bevorzugte Endion in der Fragmentationskette erweist (siehe Abb. 3.4, 5.6 und 5.1). Als Einwand an dieser Stelle könnte auch eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Dichte n aus der Gleichsetzung $T_{\text{Ofen}} = T_A$ erhoben werden. Auf Grund des Aufbaus der Dotierungseinheit wird diese Unsicherheit aber als sehr gering und daher für diese Diskussion unerheblich eingeschätzt.

Nach Auffassung des Autors reichen die vorgestellten Modelle nicht aus, um das beobachtete Dotierungsverhalten zu beschreiben. Ein großer Nachteil der Modelle besteht z.B. auch darin, dass die Schrumpfung der Tröpfchen durch die Verdampfungskühlung gar nicht oder nur unvollständig berücksichtigt wurde. Dies ist auch einer der Gründe, warum eine Anpassung des Hochspinmodells aus [Vong03] an die Messkurven in Abbildung 5.2 nicht gelang. In dem in [Vong03] vorgestellten Modell ist nur eine gleichmäßige Verkleinerung der Tröpfchen bzw. des Streuquerschnitts berücksichtigt. Je nach Vorgeschichte des einzelnen Tröpfchens - ob mehrere oder gar keine Abdampfungsprozesse stattfanden - liegt aber ein anderer Streuquerschnitt vor, so dass die ursprüngliche Log-Normalverteilung der Querschnitte gemäß Abschnitt 2.1.2 zusätzlich durch die inhomogene Schrumpfung der Tröpfchen verbreitert wird. Und diese Verbreiterung vergrößert sich von einer Dotierungsstufe zur nächsten. Daneben zeigt sich aber auch, dass das harte Auswahlkriterium *”nur die Agglomerate mit parallelem Spin überleben”* aus [Vong03] nicht haltbar ist, wie dies z.B. an den Experimenten am Kaliumdimer in Kapitel 4 sichtbar wird.

Um die störenden Einflüsse der Fragmentation bei der Messung von Dotierungskurven zu vermeiden, scheint als Nachweis der Hochspincluster lediglich die LIF-Intensität geeignet zu sein. Denn es zeigt sich, dass in den Emissionsspektren von angeregten Na- und K-Quartett-Trimeren neben den Trimer- auch Monomer- und Dimer-Linien auftauchen [Higg98D, Reho01]. Dabei entstehen die angeregten Mono- und Dimere durch Fragmentation des Trimers infolge eines Spin-Flips. Eine per Emission gemessene Dotierungskurve des Dimers würde durch das Trimer verschoben werden.

5.2 Die Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster

Die Untersuchung der Fragmentationsdynamik zählt zu den Methoden, mit denen die Stabilität eines angeregten Systems gemessen werden kann. In den Anfängen der Clusterphysik galt das Hauptinteresse dabei zunächst in der Bestimmung der Fragmentationsprodukte sowie deren Dissoziationsenergie [Habe92]. Im Fall der Metallcluster zeigte sich, dass deren Fragmentation primär aus einer Monomer- oder einer Dimerabspaltung besteht [Ekar01, Habe95]. Mit der Entwicklung der Kurzzeitspektroskopie ergab sich durch Pump-Probe-Experimente ein direkter Zugang zu der zeitaufgelösten Messung von Fragmentationsprozessen. So untersuchten *A. Ruff u.a.* freie $K_{3,-,9}$ -Cluster in Ein- und Zwei-Farben-Experimenten bei den Photonenenergien $E = 1,47 \text{ eV}$, $2,0 \text{ eV}$ und $2,94 \text{ eV}$ [Ruff96]. Während *H. Kühling u.a.* freie $Na_{3,-,10}$ in einem Zwei-Farben-Experiment beobachteten und dabei den Pumpimpuls im Bereich von $E = 2,92 - 2,97 \text{ eV}$ und die Probe von $E = 1,46 - 1,485 \text{ eV}$ variierten. Nahezu sämtliche freie Alkalicluster in diesen Experimenten zerfallen auf der sub-ps-Skala (siehe Abb. 5.10). Demgegenüber haben *S. Rutz u.a.* sowie *A. Lindinger u.a.* bei der Untersuchung von Wellenpaketen in Na_2K und K_3 Zerfallszeiten gemessen, die in der Größenordnung einiger ps lagen. Nach [Lind03] beträgt für Na_2K bei einer Anregung mit $\lambda = 620 \text{ nm}$ ($\simeq 2 \text{ eV}$) die Zerfallszeit $\tau = 3,28 \text{ ps}$. Bei K_3 liegt für die Anregungsenergien $E = 1,52 - 1,63 \text{ eV}$ die Zeitkonstante in dem Bereich $\tau = 3,8 - 7,1 \text{ ps}$ [Rutz96D]. Zum Vergleich beträgt nach [Ruff96] die Zeitkonstante für K_3 bei $E = 1,47 \text{ eV}$ nur $\tau = 0,58 \text{ ps}$. D.h., innerhalb des geringen Energieintervalls von nur $0,05 \text{ eV}$ kann der Zerfall um eine Größenordnung variieren. *Hertel u.a.* untersuchten die Fragmentation von Natriumclustern unter Berücksichtigung deren Isomerisierung [Hert97]. Dazu erzeugten sie einen Molekularstrahl „heißer“ Na-Cluster, deren Temperatur auf ca. 300 K geschätzt wurde, und ionisierten die Cluster mit einem UV-Photon der Energie $4,66 \text{ eV}$. Zur Erklärung der beobachteten Fragmentationsmuster musste neben der stabilsten Grundzustandsgeometrie zusätzlich ein beträchtlicher Anteil an Isomeren, also Clustern mit einem höheren Energieinhalt und somit einem geringeren IP, in dem Molekularstrahl berücksichtigt werden.

Der einzige bisher bekannte Zerfall eines Hochspinsystems wurde indirekt an dem Emissionsspektrum von tröpfchengebundenem Quartett- Na_3 beobachtet [Reho01]. Nach Anregung des $2^4E' \leftarrow 1^4A'_2$ -Übergangs treten in dem Fluoreszenzspektrum neben der resonanten $2^4E' \rightarrow 1^4A'_2$ -Emission auch die Linien der atomaren $Na 3^2P_{3/2,1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ -Emission sowie die Linien der $Na_2 (B)1^1\Pi_u \rightarrow (X)1^1\Sigma_g^+$ -Emission des Singulett-Dimers auf. Die angeregten Dimere und Monomere entstehen durch Fragmentation des Na_3 , wobei die Fragmentation durch einen Spinumklapp an einem Kreuzungs-

5.2. Die Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster

		K	K ⁺	K ₂	K ₂ ⁺	K ₃	K ₃ ⁺	K ₄	K ₄ ⁺	K ₅	K ₅ ⁺
K ₃	→	0,19		0,19							
K ₄	→	0,67		0,36		0,67					
K ₅	→	0,43		0,59		0,59		0,43			
K ₆	→	0,85		0,77		1,25		0,77		0,85	
K ₃ ⁺	→	1,01	1,24	1,24	1,01						
K ₄ ⁺	→	0,35	1,39	0,85	0,85	1,39	0,35				
K ₅ ⁺	→	0,78	1,49	0,61	1,43	1,43	0,61	1,49	0,78		
K ₆ ⁺	→	0,57	1,63	0,83	1,32	0,98	0,98	1,32	0,83	1,63	0,57

Tabelle 5.1: Die Fragmentationsenergien (eV) verschiedener, metallischer K_N - und K_N^+ -Cluster (entnommen aus [Spie88]; siehe auch [Bréc87]). Zum Vergleich beträgt für den Kaliumfestkörper die Bindungsenergie 0,93 eV [Bréc95].

punkt zwischen dem Quartett- und dem Dublett-System des Na_3 ausgelöst wird. Aus der zeitlichen Entwicklung der Monomer- und Dimerlinien konnten *Reho u.a.* den Zerfall des Quartett- Na_3 abhängig von der Anregung auf $\tau = 0,4 - 1,4$ ns bestimmen. Nach Interpretation des Autors wird diese Zeit nahezu komplett für den Multiplettwechsel benötigt. Die eigentliche Fragmentation dauert nur wenige ps. Solche zusätzlichen Monomer- und Dimerlinien wurden auch nach Anregung der K_3 $1^4A_1'' \leftarrow 1^4A_2'$ - und $2^4E' \leftarrow 1^4A_2'$ -Übergänge beobachtet [Higg98D, Reho01]. Eine zeitliche Auswertung fand hier aber nicht statt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fragmentation von K_N -Clustern ($N=3-9,11$) untersucht, die an Heliumtröpfchen gebundenen sind. Die Mikrocluster wurden mit fs-Laserpulsen im Energiebereich von 1,47 eV bis 1,59 eV angeregt und ionisiert. Durch die fs-langen Laserpulse wird den Clustern in sehr kurzer Zeit Energie zugeführt. Das langsame Aufheizen wie z.B. bei ns-langen Pulsen findet hier nicht statt. Bei den Hochspinclustern kann durch eine Kaskade von Spin-Flips beim Übergang vom Van-der-Waals-ähnlichen zum metallischen Zustand zusätzlich Bindungsenergie freigesetzt werden. Im Fall von Kalium liefert jeder Spinumklapp einen Beitrag von $\approx 0,4 - 0,5$ eV; bei Na sogar $\approx 0,8$ eV (vgl. Tab. 2.2). Demgegenüber steht die Energie, die für die Ionisation bzw. für die Fragmentation aufgebracht werden muss. Die stärker gebundenen, metallischen K_N -Cluster mit $N = 3, -, 20$ besitzen ein IP von ca. $3 - 3,5$ eV und Fragmentationsenergien (für neutrale wie auch ionisierte K_n) im Bereich von $0,2 - 1$ eV [deHe93, Spie88, Bréc90]. In Abbildung 2.17 und Tabelle 5.1 sind die Dissoziationsenergien verschiedener K_n und K_n^+ wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Energien für Ionen vergleichbar mit denen der neutralen Cluster sind. Teil-

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

weise liegen diese sogar niedriger, je nachdem ob der Muttercluster eine gerade oder ungerade Anzahl an Valenzelektronen besitzt (vgl. auch [Hert97]).

Eine entscheidende Frage bei diesen Experimenten wird sein, wie schnell im Fall der Hochspincluster eine Umklappkaskade abläuft bzw. einsetzt. Tendenziell würde man erwarten, dass mit steigender Clustergröße die Dauer für eine Umklappkaskade abnimmt. Bei kleinen Clustern wird dieser Übergang an einem Kreuzungspunkt zweier Multiplettsysteme erwartet und damit von der Propagation eines Wellenpakets abhängig sein (vgl.[Reho01]). Mit steigender Teilchenzahl im Cluster nehmen die Dichte der Zustände und damit auch die Zahl der Übergangspunkte zu. Gleichzeitig vergrößert sich die Delokalisierung der Valenzelektronen. Dies führt zu einer höheren Wahrscheinlichkeit für einen Übergang der spinpolarisierten Elektronen in einen energetisch günstigeren, kollektiven und nicht mehr Atom gebundenen Zustand (siehe auch [Schu04]). Dadurch wird die Zeit für einen Spin-Flip bei großen Clustern kürzer eingeschätzt.

5.2.1 Die Echtzeitspektren zur Fragmentation

In Abbildung 5.6 sind die Echtzeitspektren der K_N^+ -Cluster mit $N = 3, -, 9$ bei der Wellenlänge $\lambda = 780 \text{ nm}$ ($\hat{=} 1,59 \text{ eV}$) zu sehen. Die Expansionsbedingungen für die Tröpfchen betragen in diesen Experimenten: $p_0 = 90 \text{ bar}$ Stagnationsdruck und $T_0 = 22 \text{ K}$ Düsentemperatur. Deutlich ist bei einigen Clustern ein Verlauf in der Ionenrate zu sehen, der nicht alleine mit einem einfachen, exponentiellen Zerfall erklärbar ist. So erkennt man z.B. bei K_4^+ zunächst einen Anstieg im Ionensignal bis $t_D \approx 2,5 \text{ ps}$. Danach fällt das Signal auf einen konstanten Untergrund ab. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass mit dem Pumpimpuls neben K_4 auch größere K_M ($M > 4$) angeregt werden. Diese größeren Cluster können in angeregte K_4 fragmentieren, die dann ebenfalls mit dem Probestrom ionisiert und nachgewiesen werden.

Um diesen Zulauf von größeren Teilchen zu berücksichtigen bzw. herauszufiltern, wurde von *H. Kühling u.a.* ein Ratenmodell vorgeschlagen, dessen Herleitung im Anhang skizziert wird [Kühl93]. Danach wird der zuvor dargestellte Fragmentationsverlauf durch

$$n_o \cdot e^{(-t/\tau_1)} + \frac{m_o \cdot \tau_2}{\tau_m - \tau_2} (e^{(-t/\tau_m)} - e^{(-t/\tau_2)})$$

beschrieben: K_N sei der zu untersuchende Cluster; von dem wird die Anzahl n_o bei der jeweiligen Energie angeregt. Diese zerfallen mit der Zeitkonstanten τ_1 . Gleichzeitig werden m_o größere Cluster $K_{M>N}$ angeregt. Deren Fragmentationszeiten sind τ_2 und τ_m (vgl. auch Tab. 5.2). Die Anpassungen des Modells an die Messungen sind in Abbildung 5.6 als schwarze Kurven wiedergegeben. Trotz der stark vereinfachenden Annahmen in dem Modell konnte eine gute Übereinstimmung in nahezu allen Echtzeitspektren der

5.2. Die Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster

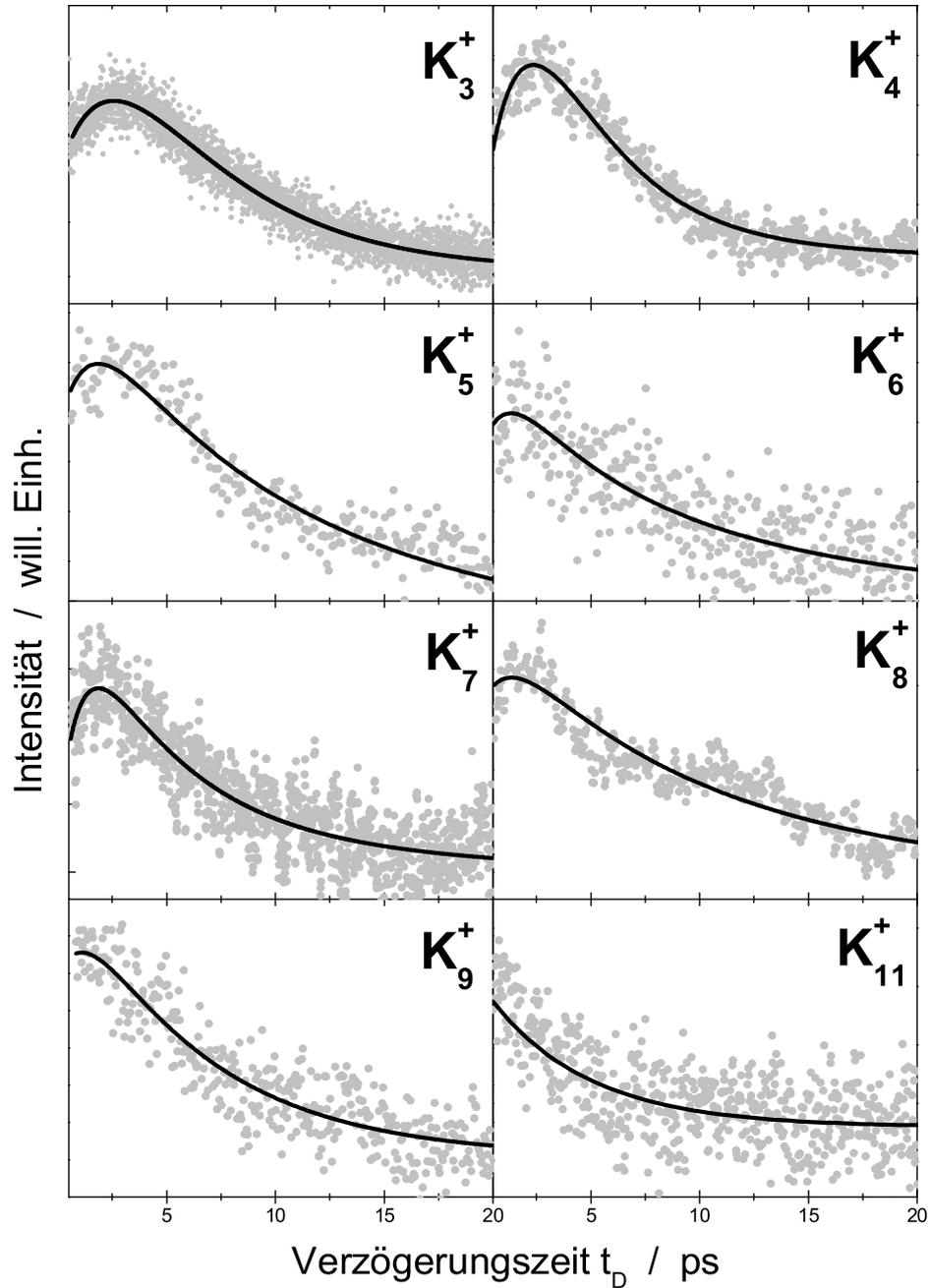


Abbildung 5.6: Echtzeitspektren zur Fragmentation tröpfchengebundener Kaliumcluster bei der Anregungsenergie $E = 1,59 \text{ eV}$. Die schwarzen Kurven stellen die beste Anpassung des Fragmentationsmodells aus [Kühl93] an die Messkurven dar (siehe Text).

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

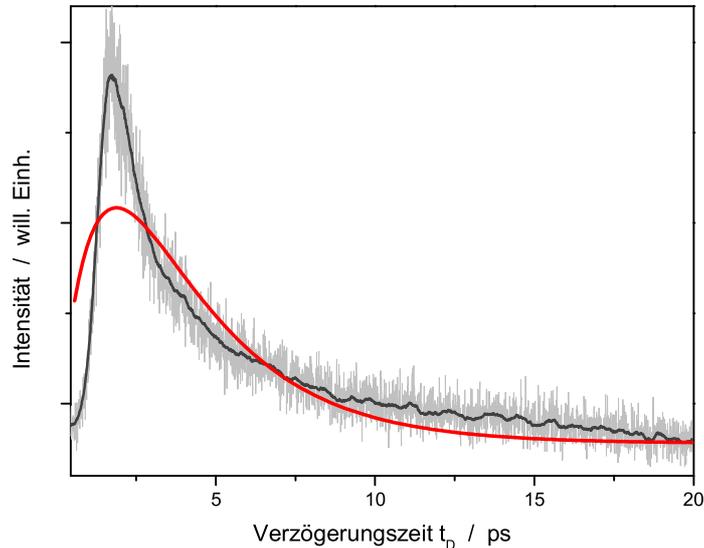


Abbildung 5.7: Echtzeitspektrum von K_3^+ bei $E = 1,46$ eV. Die rote Kurve gibt die beste Anpassung des Fragmentationsmodells aus [Kühl93] an die Messung wieder.

Kaliumcluster erzielt werden. Ausnahmen bildeten die Spektren von K_3^+ bei den Anregungsenergien 1,46 eV und 1,51 eV ($\hat{=} \lambda = 850 - 820$ nm). Das Ratenmodell konnte deren Verläufen gar nicht oder nur schlecht angepasst werden, wie an dem Echtzeitspektrum von K_3^+ bei 1,46 eV in Abbildung 5.7 gezeigt werden soll. Die rote Kurve stellt die beste Anpassung des Modells an das Messsignal dar. Neben der schlechten Übereinstimmung ist zusätzlich auch ein qualitativ unterschiedlicher Verlauf der beiden Kurven zu erkennen. Während das Echtzeitspektrum eine konkave Zunahme aufweist, ergibt das Modell immer einen konvexen Anstieg¹. Dieser prinzipiell verschiedene Verlauf ist nicht durch exponentielle Zerfälle erklärbar. Ein Grund für dieses abweichende Verhalten konnte jedoch bis jetzt nicht gefunden werden.

5.2.2 Diskussion der Fragmentationszeiten

Im Folgenden werden die mit dem Fragmentationsmodell gewonnenen Zerfallszeiten der tröpfchengebundenen K_N untersucht und mit entsprechenden Werten aus [Ruff96, Kühl94] für freie Alkalicluster verglichen. In Tabelle 5.2 sind die ermittelten Werte für die Zerfallszeiten $\tau_{1,2,m}$ und der Zulauf von jeweils größeren Clustern $M:N$ aufgelistet. Dabei bedeutet τ_1 die Zeitkonstante für die Fragmentation des betrachteten K_N . Größere Cluster $K_{M>N}$,

¹Es gilt dabei die mathematische Definition, dass bei positiver, zweiter Ableitung der Anstieg konkav und im negativen Fall konvex ist [KEM].

5.2. Die Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster

	(nm)	(eV)	τ_1 (ps)	M:N	τ_m/τ_2 (ps/ps)
K₃	780	1,59	7,28±1,43	3,0	3,27/3,38
	800	1,55	9,90±0,53	3,4	2,32/4,49
K₄	780	1,59	13,99±2,13	10	2,43/2,43
	800	1,55	7,16±3,33	4,3	3,06/3,07
	820	1,51	6,39±3,01	3,4	3,03/3,03
	843	1,47	8,93±1,33	1,5	2,58/3,27
K₅	780	1,59	11,27±2,06	0,4	1,23/25,95
	800	1,55	9,48±0,66	0,6	2,17/2,18
	820	1,51	6,37±0,21	0,5	2,17/2,17
	843	1,47	7,52±0,40		
K₆	780	1,59	13,08±2,38	1,1	1,02/4,14
	800	1,55	10,80±0,89	0,9	2,00/4,74
	820	1,51	6,26±0,50	0,7	1,62/1,62
	843	1,47	7,26±0,43	0,3	1,72/1,72
K₇	780	1,59	14,10±3,40	2,8	1,07/4,02
	800	1,55	10,93±1,16	0,4	4,15/4,15
	820	1,51	5,84±0,09		
	843	1,47	5,71±0,21		
K₈	780	1,59	14,70±1,43	0,5	1,59/1,59
	800	1,55	12,78±0,72	1,6	2,47/2,47
	820	1,51	7,92±0,45	0,7	0,52/0,52
	843	1,47	10,56±0,78	1,4	0,59/4,80
K₉	780	1,59	7,02±3,86	5	1,17/5,50
	800	1,55	9,42±0,32	1	1,84/2,79
	820	1,51	8,16±0,54	0,5	1,29/1,29
	843	1,47	6,24±0,77	0,6	1,16/1,16
K₁₁	780	1,59	4,56±0,41		
	820	1,51	2,84±0,24		
	843	1,47	3,21±0,29		

Tabelle 5.2: Die Fragmentationszeit τ_1 tröpfchengetragener K_N bei verschiedenen Anregungsenergien. Die Werte wurden mit Hilfe des Modells von [Kühl93] ermittelt. Dabei bedeuten M:N der Anteil an größeren Clustern $K_{M>N}$, die in das betrachtete K_N hinein und dann weiter fragmentieren; τ_m/τ_2 sind die hierfür benötigten Zeiten.

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

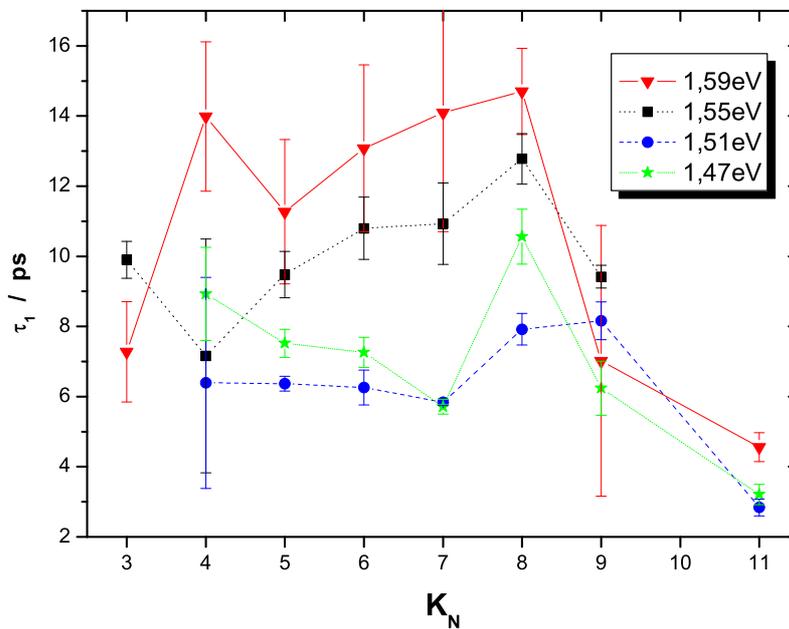


Abbildung 5.8: Die Fragmentationszeit τ_1 der verschiedenen K_n -Cluster aus Tabelle 5.2.

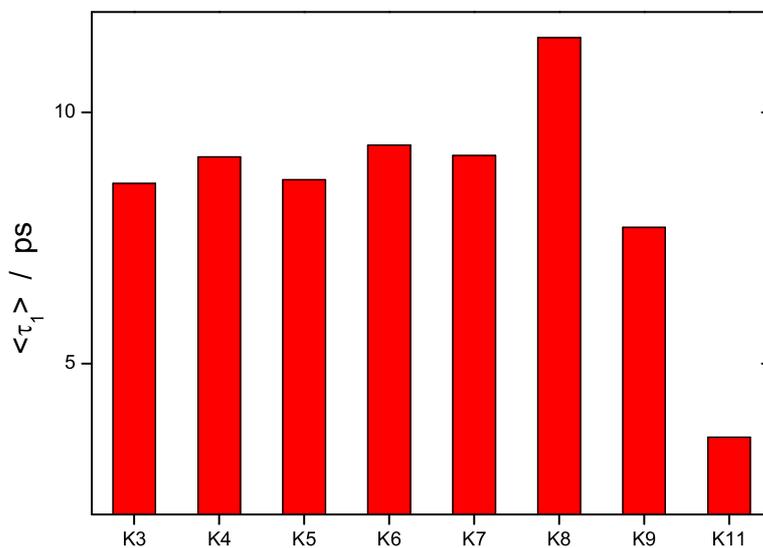


Abbildung 5.9: Die über alle Photonenenergien gemittelte Fragmentationszeit $\langle \tau_1 \rangle$ der verschiedenen K_n -Cluster aus Abbildung 5.8 bzw. Tabelle 5.2.

5.2. Die Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster

die ebenfalls angeregt wurden, können ins K_N fragmentieren und von da aus weiter zerfallen. Die entsprechenden Zeiten sind in der Spalte τ_m/τ_2 aufgelistet. Das Verhältnis M:N gibt den relativen Anteil an größeren Clustern in dem jeweiligen Fragmentationsverlauf wieder. Diejenigen Zeilen in denen weder das Verhältnis M:N noch die Zeiten τ_m/τ_2 aufgelistet sind, zeigen einen reinen exponentiellen Zerfall ohne erkennbaren Zulauf von größeren K_M .

Die Fragmentation in Abhängigkeit von der Clustergröße

In Abbildung 5.8 sind die Zeitkonstanten τ_1 aus Tabelle 5.2 in Abhängigkeit von der Clustergröße für die verschiedenen Photonenenergien dargestellt. Eine spezielle Abhängigkeit von der Clustergröße ist nicht zu erkennen. Allgemein kann aber eine gerade-ungerade Alternation in τ_1 ausgemacht werden, was noch einmal in Abbildung 5.9 anhand der über alle Energien gemittelten Zerfallszeit $\langle\tau_1\rangle$ deutlich gemacht werden soll. Demnach besitzen die K_N mit geradem N eine größere Zerfallskonstante $\langle\tau_1\rangle$ als ihre ungeraden Nachbarn. Dies ist gleich bedeutend mit einer geringeren Zerfallswahrscheinlichkeit $1/\tau$ der geraden K_N . Hier zeigt sich ein Verhalten, wie es nach dem Jellium-Modell für Metallcluster mit ihrer Schalenstruktur erwartet würde. Diese Muster werden auch in der Häufigkeitsverteilung oder beim IP von (metallischen) Alkaliclustern beobachtet [Habe95, deHe93]. Besonders der Unterschied in der Stabilität zwischen dem K_8 und dem K_9 wird ebenfalls in Abbildung 5.9 deutlich. Das Maximum bei K_8 zeigt die höchste Stabilität der betrachteten Cluster an.

Die gerade-ungerade Alternation wie auch die herausragende Stabilität des K_8 sind deutliche Indizien dafür, dass die tröpfchengetragenen K_n ebenfalls im kovalenten Zustand fragmentieren. Da diese aus energetischen Gründen aber vor der Anregung mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit Hochspinsysteme waren, müsste der Umklappprozess innerhalb weniger ps erfolgen.

Der direkte Vergleich mit der Gasphase soll anhand der Abbildung 5.10 gezogen werden. In dieser Abbildung sind die jeweiligen Zeiten τ_1 der tröpfchengebundenen K_N (HENDI) und der freien K_N (Gasphase) gegenübergestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die gebundenen Mikrocluster um ungefähr eine Größenordnung langsamer fragmentieren als die freien Cluster. Weiter fällt auf, dass die freien K_N nicht die erwarteten Zerfallsmuster von metallischen Clustern aufweisen. Eher im Gegenteil tritt die erhöhte Stabilität des freien K_8 nur bei 1,47 eV auf. Bei den anderen Messungen in der Gasphase (2,00 eV und 2,94 eV) besitzt dieser Cluster die geringste Stabilität von allen beobachteten. Eine Begründung für dieses unerwartete Verhalten wurde von den Autoren in [Ruff96] nicht angegeben.

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

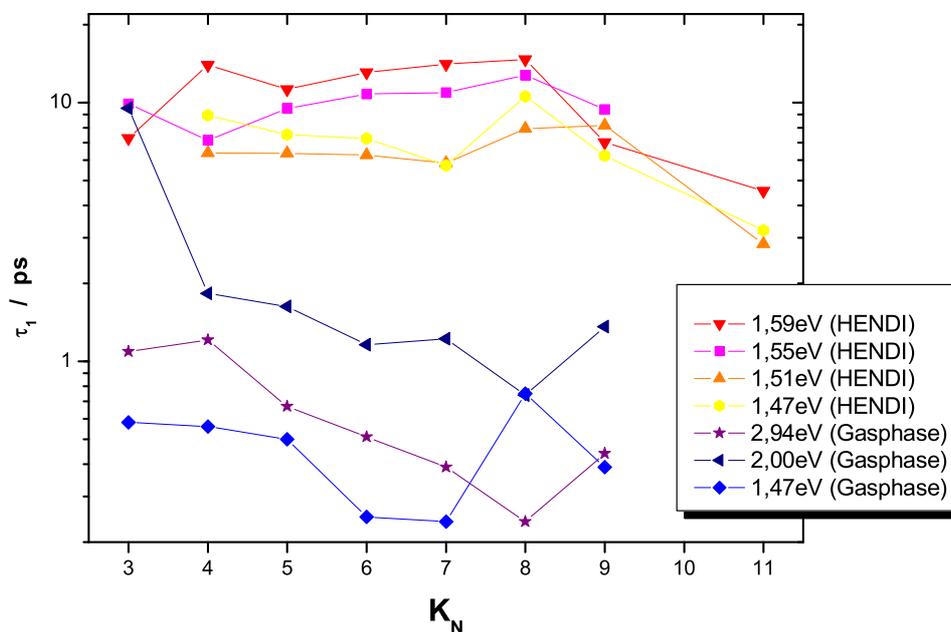


Abbildung 5.10: Vergleich der Fragmentationszeiten τ_1 von tröpfchengebundenen (HENDI) und freien (Gasphase) K_n bei verschiedenen Photonenergien. Die Werte für die Gasphase wurden aus [Ruff96] entnommen.

Die Fragmentation in Abhängigkeit von der Anregungsenergie

Bei der Untersuchung der Energieabhängigkeit der Zeitkonstanten τ_1 zeigt sich die Tendenz, dass mit steigender Photonenergie auch τ_1 zu nimmt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.11 graphisch dargestellt. Bei den meisten Clustern (K_4 , K_5 , K_6 und K_8) kann man zusätzlich ein Minimum bei 1,51 eV erkennen. Diese Cluster besitzen also bei dieser Anregungsenergie eine höhere Fragmentationswahrscheinlichkeit $1/\tau_1$ und damit eine geringere Stabilität.

Die Fragmentation in Abhängigkeit von der Größe der Heliumtröpfchen

Die Abhängigkeit der Fragmentation von der Größe der Heliumtröpfchen wurde anhand der Kaliumcluster K_7 und K_9 untersucht. Dabei wurde die Tröpfchengröße mit Hilfe der Düsentemperatur T_0 variiert. Die Expansionsbedingungen bei diesen Messungen lagen in dem Temperaturbereich $T_0 = 19 - 24$ K und bei einem Stagnationsdruck von $p_0 = 90$ bar. Nach Abschnitt 2.1.2 bedeutet eine fallende Düsentemperatur T_0 eine Zunahme in der An-

5.2. Die Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster

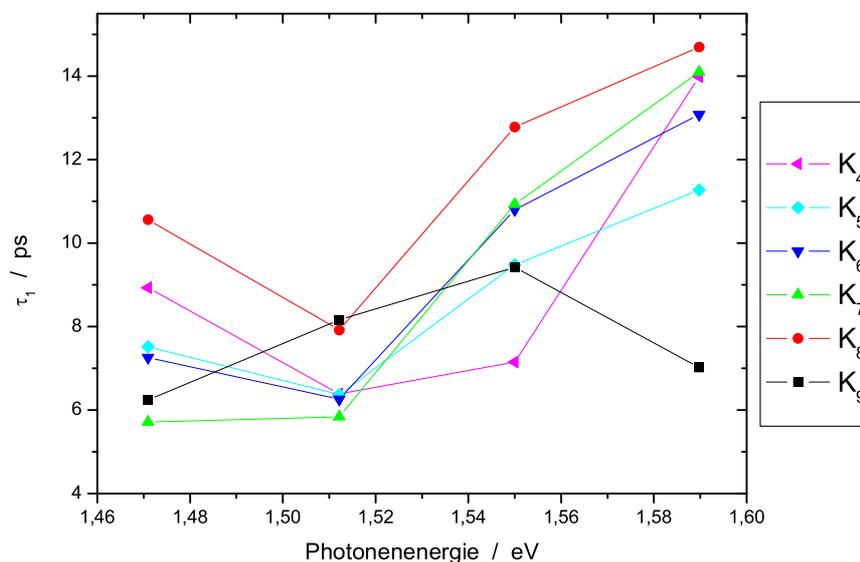


Abbildung 5.11: Die Fragmentationszeit tröpfchengebundener K_n in Abhängigkeit von der Photonenergie.

zahl der He-Atome pro Tröpfchen. Gemäß Abbildung 2.4 kann man die mittlere Größe der hier erzeugten Tröpfchen auf $\langle N \rangle \approx 4.000-10.000$ Heliumatome abschätzen.

In Abbildung 5.12 sind die Echtzeitspektren von K_7^+ -Clustern bei den Düsentemperaturen $T_0 = 20$ K, 22 K und 24 K wiedergegeben. Die Anregungsenergie in dieser Messreihe betrug 1,55 eV. Die Messkurven in der Abbildung zeigen einen exponentiellen Abfall, der mit fallender Düsentemperatur immer flacher verläuft. Demnach steigt also die Fragmentationszeit, je größer die Tröpfchen werden. Dieser Effekt wurde auch in den anderen Messungen beobachtet.

Die ermittelten Fragmentationszeiten τ_1 der Cluster K_7 und K_9 werden in der Tabelle 5.3 wiedergegeben, und in Abbildung 5.13 sind diese Zeiten gegenüber der Düsentemperatur aufgetragen. Die Anregungsenergien bei diesen Messungen betragen 1,55 eV und 1,51 eV. Wenn die Düsentemperatur T_0 von 24 K auf 19 K abgesenkt wird, steigt die Fragmentationszeit τ_1 von ≈ 5 ps auf ≈ 30 ps an. Einzige Ausnahme bildet K_7 bei 1,51 eV. Hier erhöht sich τ_1 nur auf ≈ 8 ps. Die Zunahme von τ_1 bedeutet zugleich eine Abnahme der Fragmentationswahrscheinlichkeit τ_1^{-1} . Die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit τ_1^{-1} von der Tröpfchengröße ist zusätzlich noch einmal in Abbildung 5.14 wiedergegeben. Der Radius der Tröpfchen in dieser Abbildung wurde mit Hilfe der Gleichung 2.5 abgeschätzt. Nach dieser Abbildung nimmt die Fragmentationswahrscheinlichkeit τ_1^{-1} um ca. 75% ab, wenn die

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

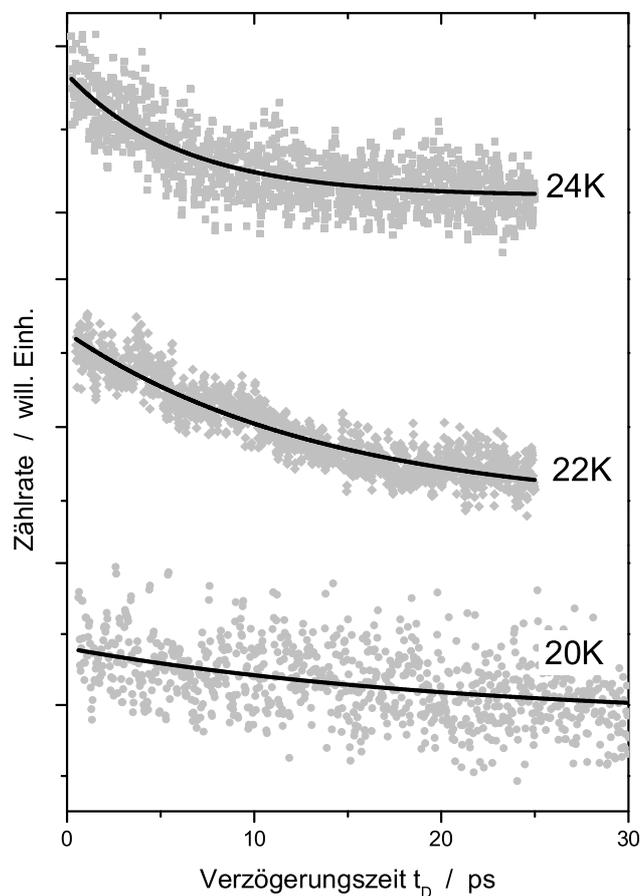


Abbildung 5.12: Echtzeitspektren zur Fragmentation tröpfchengebundener K_7 -Cluster bei verschiedenen Düsentemperaturen T_0 und einer Anregungsenergie von 1,55 eV. Die schwarzen Kurven geben die beste Anpassung einer Exponentialfunktion an die Messdaten wieder (vgl. Tab. 5.3).

Größe $\langle N \rangle$ der Tröpfchen verdoppelt wird.

Diskussion der gewonnenen Ergebnisse zur Fragmentation

Anhand der Abbildung 5.9 konnte eine gerade-ungerade Alternation in den mittleren Fragmentationszeiten $\langle \tau_1 \rangle$ und im besonderen Maße die herausragende Stabilität des K_8 festgestellt werden. Diese Charakteristika können als ein deutliches Indiz dafür genommen werden, dass die tröpfchengetragenen K_N -Cluster im metallischen Zustand fragmentieren. Demgegenüber werden die auf den Tröpfchen gebildeten Kaliumcluster aus energetischen Gründen,

5.2. Die Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster

	T_0	1,55 eV	1,51 eV
K ₇	24 K	6,15 ±0,33	5,23 ±0,26
	22 K	13,78 ±0,66	5,84 ±0,09
	20 K	21,53 ±5,50	
	19 K		8,76 ±1,70
K ₉	24 K	5,04 ±0,25	5,5 ±0,42
	22 K	9,32 ±0,53	7,83 ±0,36
	20 K	14,24 ±1,43	
	19 K	28,26 ±2,47	30,48 ±8,42

Tabelle 5.3: Die Fragmentationszeit τ_1 (in ps) der tröpfchengetragenen Cluster K₇ und K₉ in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_0 ; bei einem Stagnationsdruck von $p_0 = 90$ bar und den Anregungsenergien 1,51 eV und 1,55 eV. Da eine Anpassung des Modells aus [Kühl93] an die Messdaten bei den tiefen Düsentemperaturen ($T_0=20$ K bzw. 19 K) missglückte, erfolgte die Auswertung der Echtzeitspektren für diese Tabelle durch Anpassen einer Exponentialfunktion.

gemäß den Ausführungen in Kapitel 2, fast ausschließlich in einem Hochspinzustand erwartet. Metallische Kaliumcluster besitzen danach eine verschwindende Wahrscheinlichkeit auf den Tröpfchen gebildet zu werden.

Zur Lösung dieses scheinbaren Widerspruchs können zwei Erklärungsansätze aufgestellt werden:

Der erste Ansatz besteht in der Behauptung, dass sich im Gegensatz zu den in Kapitel 2 angestellten, energetischen Betrachtungen trotzdem viele metallisch gebundene Kaliumcluster auf den Heliumtröpfchen befinden können. Der Grund hierfür liegt in der Verteilung der Tröpfchengrößen, die nach Gleichung 2.4 einer Log-Normalverteilung folgt. Danach liegen auch bei einer unterkritischen Expansion Heliumtröpfchen mit einer Größe von einigen 10^4 He-Atome pro Tropfen vor. So besitzt z.B. ein Tröpfchenstrahl mit einer mittleren Größe von $\text{He}_{\langle 7500 \rangle}$ auch einen Anteil an Heliumtröpfchen von ca. 10% mit $N \approx 15000$ und noch ca. 1% mit $N \approx 25000$ Atome pro Tröpfchen [Harm98]. Damit besitzen zumindest die hier untersuchten Kaliumcluster K_{3,-,11} eine gewisse Wahrscheinlichkeit sich auf den Tröpfchen metallisch zu binden, so dass diese bei den Fragmentationsmessungen nachgewiesen wurden. Offen bliebe aber die Frage nach den Van-der-Waals-ähnlich gebundenen K-Clustern. Deren Existenz wurde ja bereits für die Dimere und Trimere bewiesen. Und man kann davon ausgehen, dass auch größere Hochspincluster gebildet werden. Im Fall einer sehr langsamen Fragmentation der Hochspincluster gemäß [Reho01] würden diese einen nahezu konstanten Untergrund in Abbildung 5.6 ergeben. Der zeitabhängige Anteil macht aber ca. 1/3 des Gesamtsignals in den Echtzeitspektren der Abbildung

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

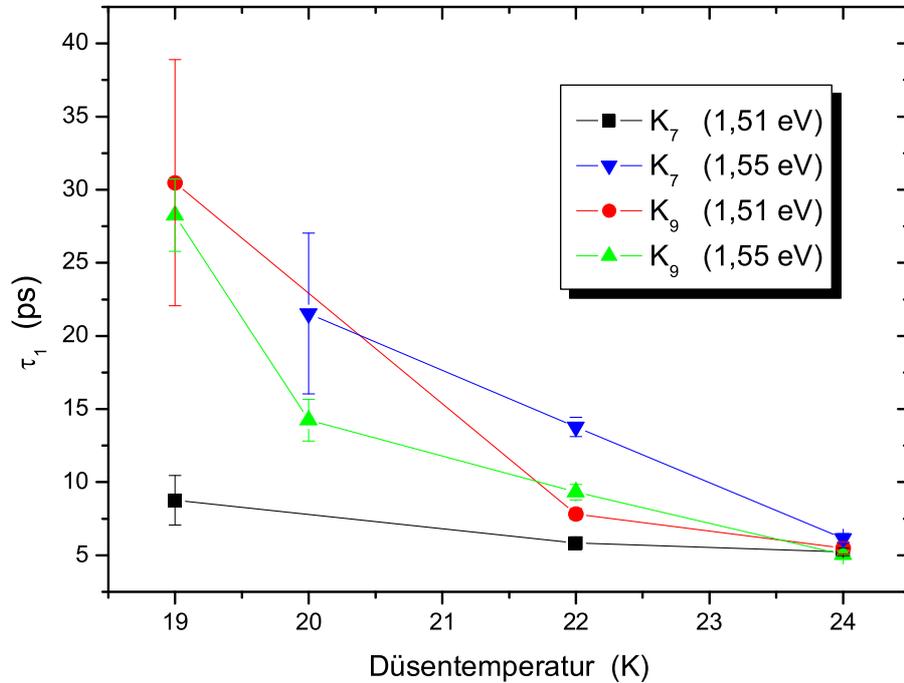


Abbildung 5.13: Die Zeitkonstante τ_1 der tröpfchengebundenen Kaliumcluster K_7 und K_9 in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_0 (siehe Tab. 5.3).

5.6 aus - auch bei den Trimeren. Dies ist in diesem Zusammenhang relativ hoch, da nach [Higg98D, Higg98] die tröpfchengebundenen Kaliumtrimere bisher nur in polarisierten Spinzuständen beobachtet wurden. Tröpfchengebundene K-Trimere in unpolarisierten Zuständen konnten bis jetzt noch nicht spektroskopisch nachgewiesen werden. Es erscheint damit sehr unwahrscheinlich, dass die beobachtete Fragmentationsdynamik durch metallische Kaliumcluster erzeugt wird.

Die zweite und nach Auffassung des Autors die wahrscheinlichere Erklärung besteht in einer sehr raschen Umklappkaskade, die durch den ultrakurzen Pumpimpuls ausgelöst wird. Der Umklappprozess erfolgt in diesem Fall innerhalb weniger ps. Zu klären bliebe hier die Frage, durch welchen Effekt die Spins umgeklappt werden. Ist dies nur an den Kreuzungspunkten von Potentialflächen der verschiedenen Spinsysteme möglich, dann ist die Dauer einer Kaskade von der Geschwindigkeit eines durch den Pumpimpuls angeregten Wellenpakets abhängig. Die bei der Spin-Flip-Kaskade freiwerdende Bindungsenergie kann zu einem Teil von dem Heliumtröpfchen mittels der Verdampfungskühlung abgeführt werden. Wie im Folgenden noch

5.2. Die Fragmentationsdynamik kleiner Kaliumcluster

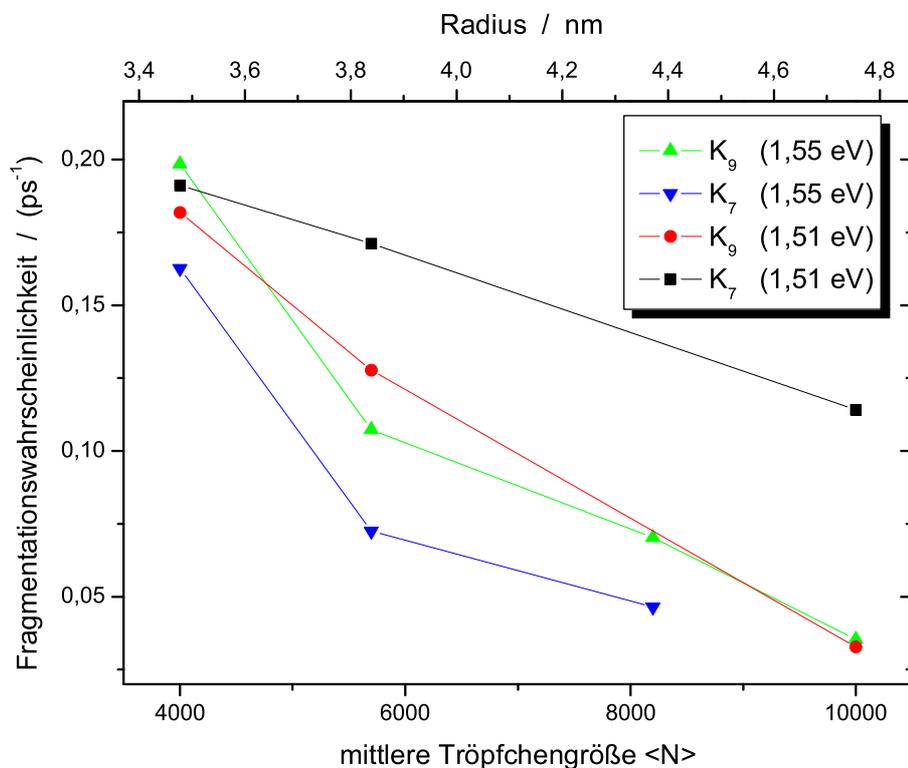


Abbildung 5.14: Die Fragmentationswahrscheinlichkeit τ_1^{-1} gemäß Tabelle 5.3 in Abhängigkeit von der geschätzten Anzahl an Heliumatome pro Tröpfchen und dem sich daraus ergebenden Radius der Tröpfchen (siehe Text).

deutlich wird, besitzt dieser Mechanismus eine hohe Kühleffektivität. Der andere Teil der Bindungsenergie kann durch sequentielle Dissoziation von Monomeren bzw. Dimeren abgegeben werden. Wobei dieser Prozess solange stattfindet, wie genügend Überschussenergie oberhalb der Dissoziationskante zur Verfügung steht [Hert97]. Diese Argumentation wird durch ein Vergleich der Zufussraten M:N aus Tabelle 5.2 mit Werten aus der Literatur bestätigt [Schr98, Ruff96, Kühl94]. So liegen die M:N-Werte für den tröpfchengebundenen Fall durchweg über den entsprechenden Werten in der Gasphase. Ob im Rahmen dieser Argumentation der große Unterschied in τ_1 zwischen den tröpfchengetragenen und den freien Clustern stärker einer Verzögerung durch die Verdampfungskühlung oder der Dauer einer Umklappkaskade zuzuschreiben ist, kann nicht festgelegt werden.

Der direkte Vergleich mit Literaturwerten für die Fragmentation freier Kaliumcluster zeigt eine um ungefähr eine Größenordnung höhere Zeitkonstante bei den tröpfchengetragenen Clustern. Diese verzögernde Wirkung der Heliumtröpfchen äußert sich auch bei einer Erniedrigung der Düsen-

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

temperatur: durch Vergrößerung der Tröpfchen kann die Dissoziationszeit τ_1 der K_N deutlich verlängert werden. Dieser Zusammenhang kann der Kühleffektivität der Heliumtröpfchen zugeschrieben werden. Über die Kopplung zwischen den Schwingungsfreiheitsgraden der Mikrocluster und den Moden des Tröpfchens sowie durch den Mechanismus der Verdampfungskühlung kann schnell innere Energie (E^*) des angeregten Clusters abgegeben werden. Die Absenkung der inneren Energie E^* bewirkt, dass die Fragmentationswahrscheinlichkeit $1/\tau$ der Cluster sinkt bzw. deren Stabilität sich erhöht. Nach der statistischen RRK (Rice-Ramsberger-Kassel)-Theorie ergibt sich für einen Cluster aus N Atomen hierbei der Zusammenhang

$$\tau^{-1} \approx (1 - D_N/E^*)^{s-1} \quad (5.1)$$

dabei bedeuten $s = 3N - 6$ die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Clusters und D_N die Dissoziationsenergie für ein Atom [Habe95]. Der Kühlmechanismus der Tröpfchen steht damit in direkter Konkurrenz zu der Energieabgabe durch Dissoziation (letztere erfolgt für freie Cluster innerhalb einer ps). Je größer die Tröpfchen sind umso mehr Heliumatome befinden sich in der Umgebung der angeregten Kaliumcluster. Dieses gilt für eine Bindung an die Oberfläche der Tröpfchen wie auch für einen gelösten Zustand. Damit stehen auch mehr He-Atome zu Verfügung, die gleichzeitig abgedampft werden können, wodurch die Effektivität der Kühlung erhöht wird. Daneben besitzen größere Heliumtröpfchen nach [Stri91] auch eine höhere Zustandsdichte bzw. eine höhere Anzahl an Moden, an die der angeregte Cluster ankoppeln kann. Eine Vergrößerung der Kopplungsmöglichkeiten führt zu einem schnelleren Energietransfer. Abschließend kann festgestellt werden, dass trotz der schwachen Wechselwirkung zwischen den Schwingungsfreiheitsgraden der Mikrocluster und den Moden des Tröpfchens hierüber sehr effektiv Energie abgeführt wird.

Weiter oben wurde bereits die Interpretation aufgestellt, dass die gemessene Dissoziationszeit den Umklappprozess der Spins beinhaltet. Aus den Messungen bei $T_0 = 24$ K kann im Rahmen dieser Argumentation geschlossen werden, dass die Dauer der Umklappkaskade bei den betrachteten K_N -Clustern weniger als 5 ps beträgt.

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden Experimente an tröpfchengetragenen Kaliumclustern vorgestellt. Im ersten Teil wurde die Bildung der Cluster auf den Heliumtröpfchen untersucht. Im zweiten Teil stand die Fragmentation der tröpfchengetragenen Cluster $K_{3,-,9,11}$ im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Gemäß Kapitel 2 werden aus energetischen Überlegungen heraus die Kaliumcluster auf den Heliumtröpfchen, die einer unterkritischen Expansion entstammen, fast ausschließlich als Hochspinsysteme erwartet. Dies

5.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

konnte durch spektroskopische Untersuchungen in früheren Experimenten anderer Gruppen für Di- und Trimere bestätigt werden. Die Gründe hierfür sind in der Größe der erzeugten Heliumtröpfchen und dem Mechanismus der Verdampfungskühlung zu finden. Ein von *S. Vongehr* und *V. Kresin* speziell für diese Hochspinsysteme aufgestelltes Modell zur Dotierung der Tröpfchen konnte durch unsere Experimente nicht bestätigt werden. Auf der einen Seite zeigte sich, dass die beobachteten Massenspektren stark von Fragmentationsmustern durchzogen waren, welche durch die Photoionisation der Cluster erzeugt wurden. Auf der anderen Seite erwies sich das Modell als unvollständig. Neben dem teilweise widerlegten Auswahlkriterium, dass nur die Hochspincluster auf den Tröpfchen verbleiben, konnte auch das Problem der Schrumpfung der Tröpfchen durch die Dotierung nicht zufrieden stellend gelöst werden. Die alternativ betrachtete Poisson-Statistik, die bisher als Modell für die Dotierung herangezogen wurde, konnte ebenfalls nicht mit den beobachteten Phänomenen (Lage der Maxima, Höhe des Exponenten k) in Einklang gebracht werden. Insgesamt kann festgestellt werden, dass der Bildungsprozess der Alkalicluster auf den Heliumtröpfchen nur unvollständig verstanden ist.

Im zweiten Teil des Kapitels wurde die Fragmentation der tröpfchenge-tragenen Cluster K_N , mit $N = 3, \dots, 9, 11$, untersucht. Die Auswertung der Echtzeitspektren erfolgte mit einem in [Kühl93] vorgeschlagenen Fragmentationsmodell. Die ermittelten Werte konnten mit Daten aus der Literatur zu analogen Messungen an freien Alkaliclustern verglichen werden. Es zeigte sich, dass die Fragmentation der tröpfchenge-bundenen Cluster wesentlich langsamer verläuft als die der freien, metallisch gebundenen K_N . Bei den in dieser Arbeit untersuchten Fragmentationsdynamiken konnten Charakteristika festgestellt werden, die typischerweise Metallclustern zugeschrieben werden. Als ein besonderes Merkmal ist hier die deutlich höhere Stabilität des K_8 gegenüber dem K_9 zu nennen. Diese weitaus höhere Stabilität des K_8 wird gemäß dem Jellium-Modell durch einen Schalenabschluss in der Elektronenkonfiguration erzeugt. Demnach scheint es, dass die tröpfchenge-bundenen K_N ebenfalls im metallischen Zustand fragmentieren. Dies steht aber in Widerspruch zu der vorhergesagten Exklusivität der Hochspinzustände. Als Lösung werden zwei Möglichkeiten vorgeschlagen, von denen die zweite nach Auffassung des Autors als wahrscheinlicher erscheint:

1. Trotz der scheinbaren Ausschließung können sich metallisch gebundene Alkalicluster auf den Heliumtröpfchen bilden. Es ist deren Fragmentation, die beobachtet wurde.
2. Die Umklappkaskade der Spins beim Übergang von dem Hochspin-zustand in einen unpolarisierten Spin-zustand erfolgt innerhalb weniger ps nach der Anregung durch den Pump-puls.

Im Weiteren konnte ein Einfluss der Heliumumgebung auf die Fragmen-

5. Spektroskopie zur Fragmentationsdynamik

tationsdynamik der angeregten Kaliumcluster beobachtet werden. Dieser äußert sich, wie bereits erwähnt, auf der einen Seite in einer wesentlich längeren Fragmentationszeit der tröpfchengebundenen gegenüber den freien Kaliumclustern. Auf der anderen Seite zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Zerfallszeit von der Tröpfchengröße: durch Vergrößerung der Heliumtröpfchen auf die doppelte Teilchenzahl konnte die Zeitkonstante bis auf ungefähr den fünffachen Wert angehoben werden. Diese Vergrößerung der Zerfallszeit oder auch Abnahme der Fragmentationswahrscheinlichkeit wird mit einer schnellen Absenkung der inneren Energie der Cluster begründet. Dabei wird die innere Energie der Cluster durch Kopplung an die Moden des Heliumtröpfchens und durch die Verdampfungskühlung der Tröpfchen rasch abgeführt. Durch Vergrößern der Tropfen erhöhen sich einerseits die Anzahl der Moden, an die der Cluster ankoppeln kann, und andererseits die Menge an Heliumatome, die für die Verdampfung zur Verfügung stehen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden erste Untersuchungen zur Kurzzeitdynamik in Alkalidimeren und -mikroclustern vorgestellt, die an die Oberfläche suprafluiden Heliumtröpfchen gebunden waren. Die Experimente umfassten Pump-Probe-Messungen auf der fs-Skala zur Vibrationsdynamik an den Dimeren und zur Fragmentationsdynamik an den Clustern. Allgemein wurde mit den Untersuchungen gezeigt, dass solche extrem kurzen Abläufe auch auf Heliumtröpfchen mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie beobachtet werden können.

Die Wellenpaketanregung in tröpfchengebundenen Dimeren

Wie in der Gasphase so können auch in Alkalidimeren, die an Heliumtröpfchen gebunden sind, Wellenpakete erzeugt und deren Propagation in Echtzeit verfolgt werden. Beim K_2 waren dies Wellenpakete in den verschiedenen Singulett-Zuständen: $X^1\Sigma_g^+$, dem Grundzustand, dem angeregten $A^1\Sigma_u^+$ und in dem Ryberg-ähnlichen Zustand $2^1\Pi_g$. Beim Natriumdimer hingegen konnte die Wellenpaketpropagation in zwei Triplett-Zuständen verfolgt werden: dem tiefsten Triplett-Zustand (a) $1^3\Sigma_u^+$ und dem (c) $1^3\Sigma_g^+$. Nach Wissen des Autors ist es das erste Mal, dass ein Wellenpaket in einem solchen Hochspinsystem beobachtet werden konnte.

Anhand der Oszillationen in den Echtzeitspektren konnten die Perioden T und Phasen Φ der Wellenpaketbewegung ermittelt werden. Und mit Hilfe der Fourier-Analyse wurden die in den Wellenpaketen enthaltenen Frequenzen und deren Amplitude bestimmt. Aus diesen Daten konnten die Ionisationswege, die die Dimere bei den verschiedenen Pump-Probe-Sequenzen durchlaufen, festgelegt werden.

Um nachgewiesen zu werden, müssen die Dimere von den Tröpfchen desorbieren. Im Fall der angeregten Kaliumdimere konnte die Desorption

6. Zusammenfassung und Ausblick

in Echtzeit verfolgt werden. Die Desorptionszeit wurde dabei auf ca. 3 ps bestimmt.

Ein Einfluss der Heliummatrix auf die Vibrationsniveaus der Zustände $A^1\Sigma_u^+$ und $2^1\Pi_g$ des Kaliumdimers konnte anhand der Verschiebung der Niveaubstände sichtbar gemacht werden. Dabei wurde gezeigt, dass der $2^1\Pi_g$ durch die Matrix um einige 10 cm^{-1} energetisch abgesenkt wird. Beim $A^1\Sigma_u^+$ konnte während der Desorption die Verschiebung der Niveaubstände anhand von Spektrogrammen zeitaufgelöst sichtbar gemacht werden. Bei der WP-Anregung im Grundzustand des K_2 wie auch im tiefsten Triplett-Zustand des Na_2 , dem $(a)1^3\Sigma_u^+$, konnte ein Einfluss der Matrix auf diese Zustände nicht festgestellt werden. Die Anregung in den höheren $(c)1^3\Sigma_g^+$ -Zustand des Na_2 lag demgegenüber in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für das tröpfchengebundenen Natriumdimer.

Auf Grund der besonderen Eigenschaften der Heliumtröpfchen war der Ausgangszustand der Dimere jeweils der tiefste Multiplettzustand: beim K_2 der $X^1\Sigma_g^+$ und beim Na_2 der $(a)1^3\Sigma_u^+$. Die Erzeugung eines Wellenpakets im $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand des K_2 wie auch im $(a)1^3\Sigma_u^+$ -Zustand des Na_2 erfolgt durch resonant stimulierte Raman-Streuung (RSRS). Dabei zeigte sich, dass die RSRS-Anregung auf den Tröpfchen weitaus geringere Laserintensitäten benötigt als in der Gasphase. Daneben wurde bei beiden Dimeren der RSRS-Übergang (teilweise) bevorzugt angeregt.

Die Bildungswahrscheinlichkeit und Fragmentationsdynamik von Alkaliclustern auf den Tröpfchen

Die Bildung von kleinen Kaliumclustern auf den Heliumtröpfchen wurde mit verschiedenen Methoden untersucht und die Ergebnisse mit theoretischen Modellen verglichen. Auf Grund von energetischen Betrachtungen werden die Mikrocluster auf den Tröpfchen nahezu ausschließlich in so genannten Hochspinzuständen erwartet. Ein von *S. Vongehr* und *V. Kresin* entwickeltes, statistisches Modell zur Bildung der Van-der-Waals-ähnlich gebundenen Cluster auf den Tröpfchen konnte allerdings nicht bestätigt werden. Zum einen waren die Massenspektren stark von Fragmentationsmustern durchzogen, die durch die Art des Nachweises begründet sind. Zum anderen konnte an verschiedenen Beispielen gezeigt werden, dass der Bildungsprozess ein Verhalten zeigt, das mit den bisherigen Modellen (Poisson-Statistik, Hochspinmodell) nicht erklärt wird. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Bildung größerer Alkalicluster auf den Tröpfchen noch nicht vollständig verstanden ist.

Die Fragmentation der tröpfchengebundenen Kaliumcluster $K_{3,-,9,11}$ wurde mit Hilfe der Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse wurden mit Literaturangaben zu analogen Experimenten an freien K_N verglichen.

Die tröpfchengetragenen K_N wiesen dabei ein Verhalten auf, wie es für

Metallcluster mit ihren unpolarisierten Elektronenzuständen charakteristisch ist (Schalenabschluss bei 8 Elektronen, etc.). Dies widerspricht der Hochspintheorie. Eine Lösung dieses Widerspruchs wurde anhand von zwei Erklärungsversuchen diskutiert. Nach Auffassung des Autors ist eine sehr schnelle Umklappkaskade der Spins vom polarisierten zum unpolarisierten Zustand der Elektronen die wahrscheinlichere Erklärung.

Daneben konnte ein deutlicher Einfluss der Heliummatrix auf die Fragmentation beobachtet werden. Dieser Einfluss äußert sich auf der einen Seite in einer um ungefähr eine Größenordnung höheren Zeitkonstante im Vergleich zu freien Clustern. Auf der anderen Seite zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Fragmentationszeit von der Größe der Heliumtröpfchen. Mit zunehmender Größe stieg auch die entsprechende Zeitkonstante an. Dieser Effekt wurde mit der Kühlungsleistung der Tröpfchen begründet, die in Konkurrenz zur Dissoziation der Cluster steht. Die bei der Anregung erzeugte innere Energie der Clustern wird teilweise an das Heliumtröpfchen abgegeben, wodurch dieses aufgeheizt wird. Das Tröpfchen seinerseits kann durch Abdampfen einzelner Heliumatome wieder zu seiner Gleichgewichtstemperatur relaxieren.

Ausblick

Wie bereits in der Einleitung dargestellt, wurden die hier vorgestellten Experimente im Rahmen einer Kooperation zwischen dem Max-Born-Institut in Berlin und unserer Arbeitsgruppe in Bielefeld durchgeführt. In den Experimenten am MBI ist erfolgreich die Vereinbarkeit von HENDI und Kurzzeitspektroskopie gezeigt worden. In dem speziellen Fall dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie Wellenpaket- und Fragmentationsdynamiken in Alkalidotierungen untersucht. Es bietet sich daher an, die Pump-Probe-Spektroskopie zur Wellenpaketdynamik auch auf andere Spezies, wie z.B. organische Moleküle oder Mischcluster aus verschiedenen Alkali-Elementen, auszudehnen. Die Möglichkeit auf den Tröpfchen Agglomerate zu generieren, die in der Gasphase nicht gebildet werden können (wie z.B. die Hochspincluster), bietet dabei weiteres Potential.

Was speziell die Hochspincluster angeht, so steht ein eindeutiger Beweis für die größeren Alkalicluster noch aus. Bisher konnten nur verschiedene Triplett-Dimere (Li_2 , Na_2 und K_2) sowie die Quartet-Trimere Na_3 und K_3 (spektroskopisch) identifiziert werden.

Ebenso hat sich gezeigt, dass die Dotierung oder besser gesagt der Bildungsprozess von Alkaliclustern auf den Heliumtröpfchen nicht vollständig verstanden ist. Auch hier sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

Anhang A

Die Dotierung mittels Laserverdampfung

In dem folgenden Artikel wird eine Technik vorgestellt, bei der die Heliumtröpfchen mit Material dotiert werden, das knapp unterhalb des Expansionsbereichs des Heliums mit Hilfe eines Lasers verdampft wurde. Das verdampfte und teilweise auch ionisierte Material dringt daraufhin in das Kondensationsgebiet der Tröpfchen ein und kann sich dort bereits während der Tröpfchenbildung anlagern. Diese Methode wurde in unserer Gruppe entwickelt und verfolgt das Ziel, die Dotierung der Tröpfchen mit Ionen und hochschmelzenden Materialien zu ermöglichen [Mend01]. Dieses wird mit der herkömmlichen Pick-Up-Methode nicht erreicht. So betragen z.B. die im Ofen maximal erreichbaren Temperaturen ca. 1000°C . Diese Temperaturen reichen bei vielen Metallen nicht aus, um einen notwendigen Dampfdruck von $\approx 10^{-4}$ mbar zu erzeugen. Daneben wies der Versuch, die per Pick-Up eingelagerten Fremdteilchen nachträglich zu ionisieren, keinen Erfolg auf, da nur einzelne Ionen und keine tröpfchengetragenen nachgewiesen werden konnten. Ein Grund hierfür konnte allerdings nicht gefunden werden.

Trotz der anfänglichen Erfolge dieser Technik wies diese den gravierenden Nachteil starker Ablagerungen auf Oberflächen auf. Da die Ablation wenige mm unterhalb des Tröpfchenstrahls zwischen der Expansionsdüse und erstem Skimmer erfolgt (siehe auch Abb. 3.1) und das verdampfte Material ungehindert in den Raum zwischen Düse und Skimmer expandieren konnte, bildeten sich nach einiger Zeit Ablagerungen auf der Tröpfchenquelle wie auch dem Skimmer. In Abhängigkeit vom Material lag diese Zeitspanne im Bereich weniger Stunden. Diese Ablagerungen konnten so groß sein, dass die Expansion des Heliums aus der Düse wie auch die Funktion des Skimmers gestört wurden.

Eine Weiterentwicklung dieser Technik benutzt eine Abschirmung, bzw. Kapselung der Verdampfung [Bran05]. Erste Ergebnisse zeigen, dass die Ablagerungen dadurch vollständig eliminiert werden konnten.

Characterization of laser ablation as a means for doping helium nanodroplets

P. Claas, S.-O. Mende, and F. Stienkemeier^{a)}

Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, D-33615 Bielefeld, Germany

(Received 19 February 2003; accepted 4 June 2003)

Helium nanodroplets are doped with metal atoms by means of laser evaporation. The material is evaporated directly in front of the helium nozzle by a pulsed laser. In comparison with conventional pickup from an oven we deduce that the droplets can be loaded with more than one atom per droplet on average. Conditions and efficiencies for loading are evaluated. Furthermore, metal ions can be attached to helium droplets by this method, allowing isolation of charged particles at temperatures below 1 K. In this way we can directly measure size distributions of helium nanodroplets which are compared to results using other techniques. © 2003 American Institute of Physics.
[DOI: 10.1063/1.1602943]

I. INTRODUCTION

Helium nanodroplet isolation (HENDI) has been developed as a powerful tool for spectroscopic studies of atoms and molecules at very low temperatures.^{1–4} In these studies the peculiar properties of liquid helium are exploited to cool down attached species to temperatures below 1 K and to probe them with minimal perturbation in a matrix environment. The peculiarities are, on one hand, the superfluid state, leading to efficient cooling and frictionless motion, and, on the other hand, the inert, liquid and very diffuse condition of helium at that temperature which results in isotropic, very weak interaction. To date, most studies have concentrated on frequency domain microwave,⁵ infrared,² as well as electronic spectroscopy.³ Furthermore, photoelectron spectroscopy,⁶ real-time spectroscopy⁷ and ion imaging⁴¹ have already been applied and various new experiments are on the way. In all the experiments the beam of helium droplets has been generated in a supersonic expansion from a cold nozzle (typical temperatures: 6–25 K). A crucial point in all these studies is the availability of dopant material. Since coexpansion of helium and the dopant is not an option because of the cryogenic temperatures of the nozzle, the helium droplets have to be loaded further downstream. Loading is achieved upon inelastic scattering with the dopant gas and commonly referred to as the pick-up technique.⁸ This technique requires a certain density of molecules in the gas phase. In many studies the gases have been directly let into the doping region. Materials that have to be evaporated in an oven to generate the required vapor pressures were for the first time utilized in experiments involving alkali metals.⁹ To date, the use of a pick-up oven has been extended to a variety of metals^{10–15} as well as to organic molecules (see Table I in Ref. 3). In a recent task, another cornerstone with respect to the variety of dopants has been achieved by picking up radicals in a pyrolysis source.¹⁶

At elevated pick-up pressure, more than one atom or

molecule is collected by the droplet and hence clusters and complexes can form.¹⁷ Clusters up to a couple of thousand atoms have been grown by successive pick-up.¹⁸ In this way, the evolution of properties to relatively large size clusters or complexes can be probed. Finally doping successively different constituents allows one to design specific complexes which could not have been formed in any other way.¹⁹

With a pick-up region of 10 cm, an equivalent partial pressure of 10^{-5} mbar is enough to dope the droplets with one chromophore on average. Although this pressure is very low, many atoms and molecules cannot be evaporated by conventional heating or it is at least impractical to do: either temperatures are too high (e.g., a great many metals) or the molecules are too fragile to survive heating (e.g., most of larger organic compounds). For both types in principle this problem can be circumvented by laser evaporation/desorption. The use of laser evaporation for the generation of intense cluster beams has a long history as a standard technique particularly in studies on metal clusters.^{20,21} However, in the combination with helium droplet beams it has not been clear whether laser-ablated particles can be utilized to be captured by the fragile droplets. The relatively high kinetic energies are generally too large to dissipate by evaporative cooling. Ghazarian and co-workers introduced laser evaporation combined with a pulsed helium droplet source (PDS) operated in the vapor above liquid helium.²² They reported pick-up by helium droplets of neutral and charged copper atoms as well as electrons from a laser plasma generated on a rotating disk at cryogenic temperatures. At first glance their approach seems to be very similar to the experiments presented here. However, so far helium beam spectroscopy has used nanodroplet beams expanded in high vacuum, and this shows crucial differences: in Ghazarian *et al.*'s experiments helium droplets are even produced when setting source conditions (stagnation pressure, temperature) to values under which droplet formation was not observed when operating a PDS under high vacuum conditions. The authors' interpretation is that droplet formation occurs by postexpansion condensation in the chamber filled with helium at pressures on

^{a)}Electronic mail: franks@physik.uni-bielefeld.de

A. Die Dotierung mittels Laserverdampfung

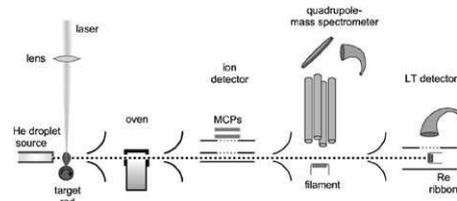


FIG. 1. Experimental setup comprised of a series of differentially pumped vacuum chambers: The first one contains the helium droplet source and the setup for doping by means of laser evaporation. In the second chamber is the oven for continuous pickup of thermally evaporated material. Different devices for detecting neutral as well as charged droplets follow in additional UHV chambers: A time-of-flight arrangement with pulsed extraction of ions and detection using multichannel plates; a quadrupole mass spectrometer with electron bombardment ionizer; a Langmuir–Taylor surface ionization detector.

the order of 10 Torr.²² The mechanism is not well understood at present and results in beam velocities less than 50 m/s. Droplet sizes were not given but they are probably substantially larger than the commonly used 10 000 helium atoms per droplet for spectroscopic measurements. The aspects of energy distributions and energy dissipation are based on very different mechanisms: In one case continuous scattering with background helium gas is crucial for droplet formation; laser-ablated particles are expected to thermalize in the helium vapor before they attach to droplets. In the other case nanodroplets are isolated in vacuum with only evaporative cooling to thermalize dopants.

In this article we demonstrate that also helium nanodroplet beams (He_N , $N \approx 10\,000$) expanded in vacuum can be loaded from a laser ablation process. We find that doping of helium droplets by laser evaporation (DLE) is as efficient as pick-up from an oven. In addition to evaporation of neutral metals, helium nanodroplets have been loaded directly with ions, thereby enabling the study of ionic species at millikelvin temperatures. In this way, spectroscopic studies of specific ions at low temperatures can be performed which are particularly relevant with respect to astrophysical observations. Finally, the extension to laser desorption of biological relevant molecules which has been commonly used in other studies²³ is apparent.

Because of the power densities required, laser evaporation can only be performed using pulsed lasers. Compared to continuous wave (cw) pick-up from an oven, one might consider this a drawback. However, since in many experiments pulsed lasers and time-of-flight methods are used, and a PDS already was adopted to form a nanodroplet beam in high vacuum,²⁴ a pulsed method for doping is especially suited for an increasing number of future studies.

II. EXPERIMENT

The experimental setup for laser evaporation combined with helium nanodroplets has been tested in different machines using various lasers. Figure 1 gives an overview of the arrangement for doping and the different detectors used

in our experiments although not all the components shown in Fig. 1 have been combined in that order in a fixed apparatus.

The molecular beam machine for generation of helium droplets has been used mainly for spectroscopic studies and is described in detail elsewhere.¹³ In short, helium gas (stagnation pressure P_0 : 30–100 bar) expands through a cold (temperature T_0 : 15–26 K) nozzle 5 μm in diameter. The droplet size can be varied by changing the expansion conditions (T_0, P_0). Behind the first skimmer (diameter: 400 μm , distance: 20 mm) is an oven that provides the vapor for pickup of the chromophores in a separate vacuum chamber. The cylindrical oven with 3 mm entrance and exit orifices is heated via radiation from a coaxial heater with tantalum coils. The oven was filled with sodium, for which we precisely know the doping conditions from spectroscopic measurements, i.e., the average number of sodium atoms per droplet. Further downstream under ultrahigh vacuum (UHV) conditions several detectors have been used

- (1) A time-of-flight arrangement in which after pulsed extraction and a field free region ions can be mass analyzed by means of time correlated detection in a multichannel plate detector.
- (2) A quadrupole mass spectrometer in which neutral species are ionized by electron bombardment.
- (3) A Langmuir–Taylor surface ionization detector which can accurately measure the number of alkali and alkaline earth doped helium droplets.²⁵

The setup for doping the droplets by means of laser evaporation was installed directly in the droplet source chamber. Apart from the fact that in this way a doped helium droplet beam can be produced with only one vacuum chamber, there is another crucial reason choosing this option. In order to carry dopants, the helium droplets have to dissipate the kinetic energy upon impact by evaporation of helium atoms. The total energy a droplet of 10 000 helium atoms can dissipate by complete evaporation is 6 eV.³⁸ Since the atoms from a laser plasma have large kinetic energies, the probability of ejected particles being trapped in a droplet is low. Having the laser-evaporated atoms directly in front of the nozzle allows two extra processes: on one hand the ejected atoms with high kinetic energy can be “precooled” during scattering processes with the high density of the outer beam of helium atoms. This major part of the expanded helium is skimmed upon entry into the second chamber in order to establish the good vacuum conditions required downstream. On the other hand, the laser evaporated material can directly serve as a seed and enhance condensation of droplets. The measured cluster size distributions presented later indicate that the latter process appears to be important.

The dopant material is evaporated from a target rod which is oriented perpendicularly with respect to the droplet beam. No housing or shielding was installed. The rod carries out rotational and translational motion in order to evenly spread ablation over the rod. We used rods 3–5 mm in diameter. The position (distance from the nozzle and distance from the droplet beam) can be varied during operation. The optimal position was found to be 6 mm below the beam axis

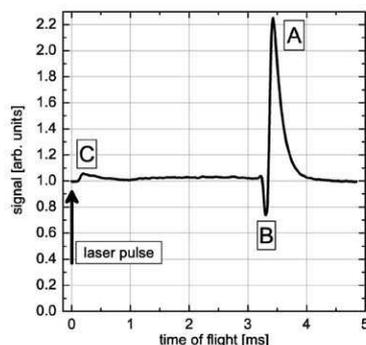


FIG. 2. LT surface ionization signal of sodium-doped helium droplets as a function of time. The constant background represents doping from the heated oven; the peaks labeled A, B and C rise from the laser ablation process (power density: 10^9 W/cm², nozzle temperature: $T_0 = 19$ K, stagnation pressure: $P_0 = 70$ bar).

and 10 mm away from the nozzle, although there is no substantial dependence of the measured intensities on the exact position. For the ablation a frequency doubled Nd:YAG laser ($\lambda = 532$ nm) and alternatively an excimer laser ($\lambda = 308$ nm) was focused ($f = 300$ mm) onto the target material. The energy per pulse was of the order of 20 mJ. The optimum energy is material dependent and not very crucial.³⁹ Repetition rates up to 50 Hz have been used, limited only by the lasers available.

III. RESULTS AND INTERPRETATION

A. Doping neutral atoms

The performance of DLE is illustrated in Fig. 2. We used sodium as the dopant material because the efficiency of doping can be quantified in comparison with well defined pickup from the oven. For the measurements shown in Fig. 2 the oven temperature was set to conditions where a maximum of singly doped helium droplets is present in the beam. In this case, in a statistical, successive pick-up process 58% of all droplets carry one metal atom. The correct behavior was checked by recording the Poisson distributions¹⁷ by spectroscopic identification by means of laser-induced fluorescence. In this way, fragmentation processes which play a role on mass separation after the ionizing process, and might bias measured intensities, are avoided. The constant level of helium droplets doped from the oven, normalized to 1 in Fig. 2, is increased (peaks A and C) but also decreased (dip B) at different times delayed from the pulse of the ablation laser. Providing the distance to the detection unit each delay time can be attributed to the velocity along the beam axis.

Peak A corresponds to the droplet beam velocity of the order of 400 m/s and depicts the DLE process. The amount of extra intensity compared to the optimized average of one atom per droplet suggests that DLE also gives a quantitatively comparable doping probability. Moreover, providing that the initially doped ensemble is time of flight broadened (discussed below), the average number of atoms captured is

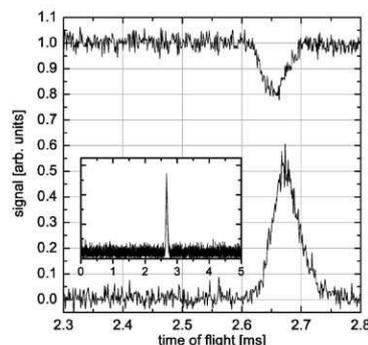


FIG. 3. Upper trace: Droplet beam intensity measured in the quadrupole mass spectrometer after electron impact ionization. The signal was recorded by setting the quadrupole filter to mass 8 amu. Lower trace: Time-of-flight signal of mass 24 giving the intensity of magnesium-doped droplets.

even larger for the droplets in the initially doped pulse. This demonstrates that doping is very efficient and even clusters or complexes of molecules can be isolated in helium nanodroplets by this means. Furthermore, when choosing high laser pulse energies, it may already be that a significant amount of clusters form before pickup during cooling within the gas of helium atoms and attach to the droplets afterwards. In this way the formation of selected conformers that have been observed upon formation in helium droplets^{26–28} can be circumvented.

Dip B indicates that the ablation of atoms in the source chamber leads to a decrease in the flux of doped droplets. The lower intensity measured can be caused by several reasons: on one hand, scattering of particles with high kinetic energies leads to destruction of the droplets. In this way a lower number can be doped in the oven afterwards. The higher the kinetic energy of an ablated atom, the faster the atom interacts with the droplet beam. In this way dip B is shifted towards earlier times compared to peak A. On the other hand, droplets can be doped with charged particles from the ionizing plasma. A charged droplet cannot reach the ionizing surface of the LT detector because of the electric fields. Hence, the appearance of charged droplets reduces the intensity plotted in Fig. 2. Finally, ion-seeded cluster growth (discussed below) increases the droplet size but reduces the total number of droplets.

Peak C corresponds to velocities of 1500–8000 m/s which is much more than the droplet beam velocity but complies with typical particle velocities from an ablation plasma. Hence we interpret peak C as ablated atoms which are scattered in the beam direction and enter the detector without being picked up by a droplet. We only observe these atoms at power densities beyond 0.1 GW/cm². Apparently, high densities of ablated atoms are required for this process to occur.

To analyze the width of the observed features, peaks A and B can be separated by using mass selection in the quadrupole mass spectrometer. In Fig. 3 the time-of-flight intensities are plotted when ablating magnesium. The lower trace

A. Die Dotierung mittels Laserverdampfung

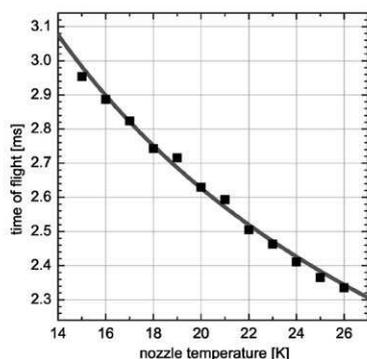


FIG. 4. Time of flight of magnesium-doped helium droplets ionized and registered in the quadrupole mass spectrometer. With an increase in nozzle temperature the velocity of the beam increases. As a comparison the solid line gives the flight time assuming the theoretical terminal velocity ($v = \sqrt{5kT_0/m_{He}}$) of supersonic expansion. The time offset was adjusted to fit the curve measured.

is recorded on the atomic mass of magnesium (24 amu) and gives the number of magnesium atoms carried by helium droplets. The detection of bare dopant masses is a well known feature of this detection method: decomposition of droplets upon electron impact is caused by the relatively large electron energies. A reliable measure for the droplet beam intensity is the signal for mass 8 amu (Ref. 40) (upper trace in Fig. 3). In this way dip B comes out separately. We observe typical depletion of about 20%. However, depending on the laser power and focusing conditions, complete depletion of the droplet beam can be achieved. The width of the observed features is comprised of different origins: (a) the velocity spread of the helium beam (0.5%–1%)²⁹ and the corresponding time-of-flight broadening lead to a width at detector distance of $\approx 30 \mu\text{s}$. (b) The length of the section of the helium droplet beam that is able to capture ablated atoms defines an initial width of the doped pulse. The region is limited by the nozzle skimmer distance, and corresponds to $50 \mu\text{s}$ of flight time. (c) The duration of ablating particles is mainly determined by the laser pulse width and because of that is negligible. However, by varying the focusing conditions, widths from 50 to 120 μs have been recorded for magnesium atoms. This means that the droplets can pick up atoms for quite a long time and that this duration significantly contributes to the widths observed. In order for that to happen, the ablated atoms must undergo many scattering processes before being picked up. The fact that the scattering and deceleration of captured atoms take a significant amount of time can already be deduced from the shift of features A and B. (d) The results using LT surface ionization (Fig. 2) are additionally broadened by the response time of the detector of $\approx 50 \mu\text{s}$.

The absolute positions of the peaks depend on the velocity of the droplet beam and can be varied by changing the helium expansion conditions, i.e., the nozzle temperature T_0 and the stagnation pressure P_0 . In Fig. 4 the measured time

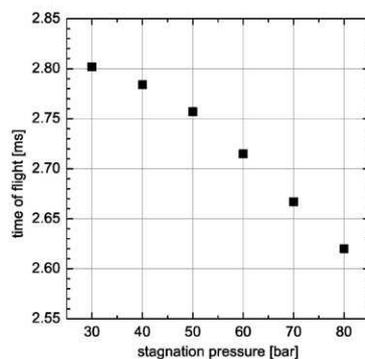


FIG. 5. Same as Fig. 4 but varying the helium stagnation pressure of the droplet source.

of flight (position of the maximum) is plotted versus the nozzle temperature. Comparison with the calculated times assuming the theoretical terminal velocity of a supersonic expansion ($v = \sqrt{5kT_0/m_{He}}$)³⁰ confirms that doped atoms are carried by the droplets without significantly deteriorating the properties of the droplet beam. In Fig. 5 the dependence on the helium stagnation pressure is shown. At higher pressures more energy is put into the forward direction of the expanding atoms. We also got similar curves for the surface ionization signals of ablated sodium as well as for the depletion signals. Hence the features observed can unambiguously be correlated with the droplet beam.

B. Doping ions

The generation of a plasma by focusing the laser onto the target material leads inevitably to a certain degree of ionization of the evaporated material. Ions produced in this way have been utilized in several experiments for, e.g., the generation of beams of metal cluster ions.^{20,21} The isolation of ions in helium droplets has several interesting perspectives. Charged atoms such as, e.g., alkaline earth atoms, are interesting with respect to interaction with a helium environment.^{31,32} In particular, the formation of “bubble” and “snowball” structures has been an issue.³³ On the other hand, the isolation of cluster ions as well as of molecular ions opens up the possibility of studying these entities at millikelvin temperatures.

We probed the abundance of helium droplets loaded with ions in a time-of-flight detector which extracts ions perpendicular to the droplet beam in a pulsed electric field (cf. Fig. 1). Since we observed features having different beam velocities for the neutral metals (peaks A and C in Fig. 2), ions can also be detected at different arrival times in the detector. Again, we observe at early times ions of evaporated material which directly enter the detection region without being attached to droplets. In the case of magnesium as the target material, we observe only bare Mg monomer ions in the time-of-flight spectra. By shifting the extraction pulse farther delayed from the laser pulse, positively charged helium drop-

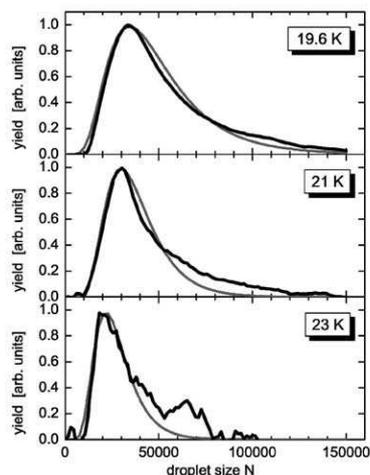


FIG. 6. Size distributions of ion-doped helium droplets deduced from time-of-flight spectra upon pulsed extraction perpendicular to the droplet beam ($T_0=19$ K, $P_0=80$ bar). The gray lines are log-normal distributions fitted to the measured data. The parameters are given in Table I.

lets can be identified in the time-of-flight spectra. We observe broad, asymmetric mass distributions. In Fig. 6 measured curves for three different nozzle temperatures are shown. The resolution of the detector is $m/\Delta m = 9.5$ and the error in the absolute mass scale is less than 10%. The time-of-flight data are converted into units of the number of helium atoms. These can be compared with mass distributions of helium droplets obtained by other techniques. One should note here that the size distribution of droplet beams is a crucial property in many experiments. The determination of cross sections¹⁷ or interpretations of relaxation mechanisms and absorption line broadening³⁴ are only two examples where absolute cluster sizes are a prerequisite for interpretation of the data. In general the problem of measuring size distributions is that all standard mass selection techniques (e.g., time of flight, quadrupole filters, magnetic sector fields) require charged particles. On the other hand, a technique for charging helium droplets without severe fragmentation is hard to realize. Toennies and co-workers looked for alternative techniques to determine droplet size distributions.^{35,36} For example, a scattering deflection method was applied which, in turn, is for other reasons experimentally challenging. The results are up to now the important reference for all experimental studies. The distributions obtained follow log-normal functions and the corresponding mean cluster sizes associated with defined expansion parameters (P_0, T_0) are given. For the conditions in our measurements mean cluster sizes of 4000, 6000 and 10 000 are deduced for nozzle temperatures of 23, 21 and 19.6 K, respectively.³⁶

In contrast to that, our measured sizes are much larger. Included in Fig. 6 are log-normal fits with the parameters given in Table I. Mean sizes up to almost 50 000 helium

TABLE I. Parameters σ , μ and the mean size \bar{N} of the corresponding fits in Fig. 6 using the log-normal distribution: $P(N) = 1/\sqrt{2\pi}\sigma N e^{-[(\ln N - \mu)^2/2\sigma^2]}$. A total error of 10% is estimated for \bar{N} , primarily due to experimental uncertainties.

T_0 (K)	μ	σ	\bar{N}
19.6	10.692	0.5	47 700
21	10.463	0.4	37 900
23	10.146	0.4	27 600

atoms per droplet are deduced from our measurements. At first glance larger size distributions are surprising because a disturbance from the interaction with high energy atoms is expected to decrease droplet sizes by evaporative dissipation of the energy. One reason might be that only the larger droplets are able to pick up ions. We do not think this applies because it would mean that the cooling process determines the cutoff at small cluster sizes. Then one would expect this cutoff to be at small sizes (less than 1000) and independent of the nozzle temperature, in contrast to the results shown here. Moreover, in general these effects would not lead to log-normal distributions. It may well be that the measured higher intensities in the tail of the distributions can be explained in this way. The only way left to increase the droplets size is a mechanism where the ions serve as seeds to enhance condensation. Since condensation occurs only within a few nozzle diameters behind the nozzle, one would, in the first place, not favor doping by this means. Providing the former determination of neutral helium cluster sizes to be correct, our measurements show that laser-evaporated ions substantially assist the condensation of large helium droplets.

The absolute number of ion-doped helium droplets is much stronger depending on the expansion conditions compared to the formation of neutral clusters (Fig. 7). We find a roughly exponential increase in the number of charged droplets decreasing the nozzle temperature. The number of drop-

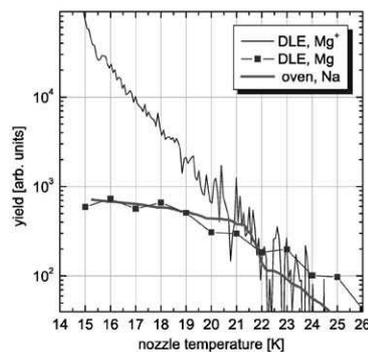


FIG. 7. Comparison of the nozzle temperature dependence of the yield of doped droplets. The number of charged droplets increases almost exponentially with a decrease in the nozzle temperature. The Mg and Na curves are normalized to fit the high temperature region of the ionic curve. DLE was recorded at $P_0=70$ bar, the sodium curve at $P_0=50$ bar.

A. Die Dotierung mittels Laserverdampfung

lets doped with neutral atoms from the DLE process as well as “conventionally” doped droplets exhibit a plateau or even a maximum slightly below 20 K depending on the stagnation pressure applied. The strong increase of the ion signal can be rationalized as follows: the helium throughput increases at lower nozzle temperatures. In this way more helium atoms are present for precooling the hot atoms from the plasma. Since an enhanced increase is not present for the neutral atoms from the laser plasma, either the kinetic energy of the ions is much higher, or the “seeding” mechanism has a strong dependence on the number of available helium atoms.

As far as the absolute number of ion-doped droplets is concerned, Fig. 7 gives the number of registered charged droplets per laser shot. At a temperature of 19 K the amount is approximately 1% of the number of droplets carrying neutral atoms. However, focusing conditions as well as laser pulse energy substantially alter the yield of picked up ionized atoms.

Although in this article only results on alkali and alkaline earth atoms are presented, we know from other experiments using laser evaporation sources that the laser evaporation process is to a great extent versatile as far as the selection of evaporated material is concerned. Transition metals with extreme low vapor pressures can be used as well as noble metals or, e.g., carbon. From laser desorption sources that produce supersonic beams of biological relevant molecules²³ it has been shown that fragile organic molecules can be put into the gas phase from pressed mixtures with carbon. In these sources infrared lasers are utilized, there by avoiding absorption of laser photons by the fragile molecules. From our results, no reason has come up to indicate that the diversity of probes cannot be combined with the helium isolation technique. Hence, many existing studies will be available at temperatures below 1 K.

ACKNOWLEDGMENTS

The first measurements were performed within a series of experiments at the Max-Born-Institute (Berlin) and the authors thank C. P. Schulz for his support and for the YAG laser. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged.

¹J. A. Northby, *J. Chem. Phys.* **115**, 10065 (2001).

²C. Callegari, K. Lehmann, R. Schmied, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **115**, 10090 (2001).

³F. Stienkemeier and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **115**, 10119 (2001).

⁴F. Dalfovo and S. Stringari, *J. Chem. Phys.* **115**, 10078 (2001).

⁵I. Reinhard, C. Callegari, A. Conjusteau, K. Lehmann, and G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5036 (1999).

⁶P. Radcliffe, A. Przystawik, T. Diederich, T. Döppner, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer (unpublished results, 2002).

⁷C. P. Schulz, P. Claas, and F. Stienkemeier, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 153401 (2001).

⁸T. E. Gough, M. Mengel, P. A. Rowntree, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **83**, 4958 (1985).

⁹F. Stienkemeier, J. Higgins, W. E. Ernst, and G. Scoles, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **98**, 413 (1995).

¹⁰A. Bartelt, J. D. Close, F. Federmann, K. Hoffmann, N. Quaas, and J. P. Toennies, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **39**, 1 (1997).

¹¹F. Stienkemeier, F. Meier, and H. O. Lutz, *J. Chem. Phys.* **107**, 10816 (1997).

¹²F. Federmann, K. Hoffmann, N. Quaas, and J. P. Toennies, *Eur. Phys. J. D* **9**, 11 (1999).

¹³F. Stienkemeier, F. Meier, and H. O. Lutz, *Eur. Phys. J. D* **9**, 313 (1999).

¹⁴J. Reho, U. Merker, M. R. Radcliff, K. Lehmann, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **112**, 8409 (2000).

¹⁵J. Reho, U. Merker, M. R. Radcliff, K. Lehmann, and G. Scoles, *J. Phys. Chem. A* **104**, 3620 (2000).

¹⁶J. Küpper, J. Merritt, and R. Miller, *J. Chem. Phys.* **117**, 647 (2002).

¹⁷M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **102**, 8191 (1995).

¹⁸T. Döppner, T. Diederich, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer, *Eur. Phys. J. D* **16**, 13 (2001).

¹⁹K. Nauta, D. Moore, P. Stiles, and R. Miller, *Science* **292**, 481 (2001).

²⁰H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules*, Vol. 32 Springer Series in Chemical Physics (Springer, Berlin, 1994).

²¹W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).

²²V. Ghazarian, J. Elooranta, and V. Apkarian, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3606 (2002).

²³R. Weinkauff, J.-P. Schermann, M. S. deVries, and K. Kleinermanns, *Eur. Phys. J. D* **20**, 309 (2002).

²⁴M. Slipchenko, S. Kuma, M. T., and A. F. Vilesov, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3600 (2002).

²⁵F. Stienkemeier, M. Wewer, F. Meier, and H. O. Lutz, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3480 (2000).

²⁶K. Nauta and R. E. Miller, *Science* **283**, 1895 (1999).

²⁷K. Nauta and R. Miller, *Science* **287**, 293 (2000).

²⁸J. Higgins, C. Callegari, J. Reho, F. Stienkemeier, W. E. Ernst, K. K. Lehmann, M. Gutowski, and G. Scoles, *Science* **273**, 629 (1996).

²⁹H. Buchenau, E. L. Knuth, J. Northby, J. P. Toennies, and C. Winkler, *J. Chem. Phys.* **92**, 6875 (1990).

³⁰H. Haberland, U. Buck, and M. Tolle, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1712 (1985).

³¹B. Tabbert, M. Beau, H. Günther, W. Häußler, C. Hönninger, K. Meyer, B. Plagemann, and G. zu Putlitz, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **97**, 425 (1995).

³²B. Tabbert, H. Günther, and G. zu Putlitz, *J. Low Temp. Phys.* **109**, 653 (1997).

³³H. Günther, M. Foerste, M. Kunze, G. zu Putlitz, and U. von Stein, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **101**, 613 (1996).

³⁴C. Callegari, I. Reinhard, K. K. Lehmann, G. Scoles, K. Nauta, and R. Miller, *J. Chem. Phys.* **113**, 4636 (2000).

³⁵M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.* **206**, 381 (1993).

³⁶J. Harms and J. P. Toennies (unpublished results, 2002).

³⁷S. Stringari and J. Treiner, *J. Chem. Phys.* **87**, 5021 (1987).

³⁸Here we assume that each evaporated helium atom takes away its binding energy of 4.9 cm^{-1} (after Ref. 37).

³⁹Tenfold energy results in double yield for doping.

⁴⁰The He_2^+ is a pronounced fragment ion formed upon electron impact ionization of a helium droplet.

⁴¹A. Brown, A. Kasimov, and M. Drabbels (unpublished results, 2002).

Anhang B

Modell zur Fragmentation kleiner Cluster

Um die Fragmentation angeregter Na_3 -Cluster in einem Pump-Probe-Experiment zu beschreiben, leiteten *H. Kühling u.a.* ein Ratenmodell her, in dem neben dem Zerfall des Natriumtrimers auch größere, fragmentierende Na-Cluster berücksichtigt werden [Kühl93]. In dem vorgestellten Experiment wurden die Trimere mit dem Pumpuls in den D-Zustand angeregt, von dem aus sie fragmentieren können, und mit dem Probepuls dann ionisiert. Das Messsignal zeigte dabei einen Verlauf, der nur damit erklärt werden konnte, dass neben den Na_3 -Clustern auch größere Cluster ($\text{Na}_{m>3}$) fragmentieren und ebenfalls als Na_3^+ nachgewiesen werden. In diesem vereinfachten Modell werden alle $\text{Na}_{m>3}$ gleichermaßen behandelt, also zu einer Spezies zusammengefasst. Dennoch konnte dieses Modell auf eine Reihe von weiteren Fragmentationsmessungen angewandt werden [Kühl94, Ruff96, Rutz96D].

Das Fragmentationsmodell soll nun anhand von Abbildung B.1 erläutert werden. Der zu untersuchende Cluster sei K_n . Mit dem Pumpuls wird eine Anzahl von N K_n -Clustern in den Zustand n_1 angeregt. Die angeregten Cluster fragmentieren von dort aus mit der Zeitkonstanten τ_1 in einen kleineren Cluster K_o , mit $o < n$. Mit dem Pumpuls wird ebenfalls eine Anzahl von M größeren Clustern K_m , mit $m > n$, in einen Zustand n_m angeregt. Diese M Cluster bevölkern mit der Zeitkonstanten τ_m den Zustand n_2 des Clusters K_n und zerfallen von dort aus mit der Zeitkonstanten τ_2 weiter. Mit dem Probepuls können die Cluster ionisiert und dann massensepariert nachgewiesen werden. Die Anzahl der zu der Verzögerungszeit t zwischen Pump- und Probepuls nachgewiesenen K_n^+ -Cluster ist dann proportional zu $n(t) = n_1(t) + n_2(t)$.

Für das Modell kann ein System gekoppelter Differentialgleichungen aufgestellt werden, von dem hier nur die Lösung angegeben werden soll:

B. Modell zur Fragmentation kleiner Cluster

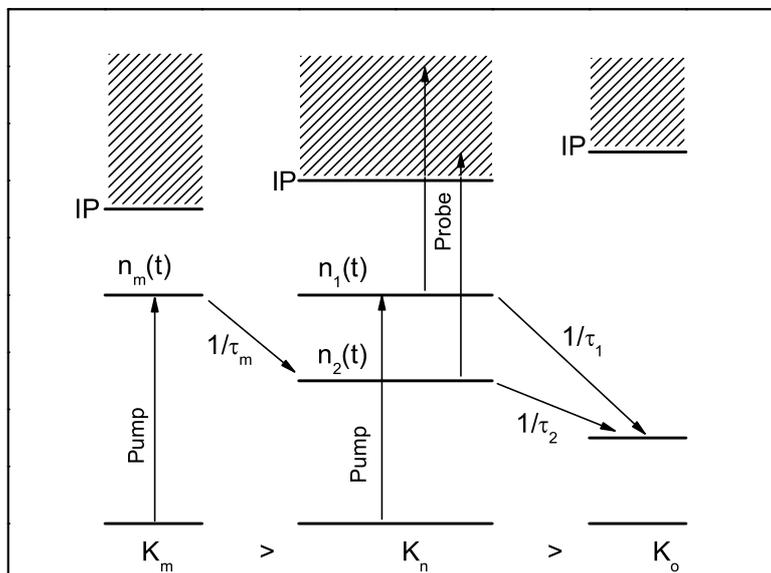


Abbildung B.1: Fragmentationsmodell für angeregte Kaliumcluster nach [Kühl93]. Betrachtet wird hier der zeitliche Verlauf der K_n^+ . Dabei ist $n_1(t)$ die Anzahl der direkt mit dem Pumpimpuls angeregten K_n -Cluster, die mit der Zeitkonstanten τ_1 zerfallen. Mit dem Pumpimpuls werden ebenfalls größere Kaliumcluster $K_{m>n}$ angeregt, die mit τ_m ins K_n und von dort mit τ_2 weiter fragmentieren. Mit dem Probepuls werden die Besetzungen $n_1(t)$ und $n_2(t)$ abgefragt.

$$n_m(t) = M e^{-t/\tau_m} + \text{konst.}$$

$$n_1(t) = N e^{-t/\tau_1} + \text{konst.}$$

$$n_2(t) = \frac{M\tau_2}{\tau_m - \tau_2} (e^{-t/\tau_m} - e^{-t/\tau_2}) + \text{konst.}$$

Daraus ergibt sich als Ratengleichung

$$n(t) = N e^{(-t/\tau_1)} + \frac{M\tau_2}{\tau_m - \tau_2} (e^{(-t/\tau_m)} - e^{(-t/\tau_2)})$$

Für eine genaue Analyse muss allerdings auch noch die zeitliche Breite der anregenden Laserpulse berücksichtigt werden. Ist $s(t)$ die Kreuzkorrelation aus dem Pump- und dem Probepuls, dann erfolgt eine Anpassung an die Messdaten mit der Faltung $n(t) \star s(t)$ aus der Besetzung $n(t)$ und der Kreuzkorrelation $s(t)$.

Literaturverzeichnis

- [Air Liquide] Homepage der Fa. Air Liquide, France: „<http://www.air-liquide.com/en/business/products/gases/gasdata/>“
- [Amio91] C. Amiot: „*The $X^1\Sigma_g^+$ electronic state of K_2* “, J. Mol. Spectrosc. **147**, 370 (1991)
- [Anci95] F. Ancilotto, P. B. Lerner und M. W. Cole: „*Physics of Solvation*“, J. Low Temp. Phys. **101**, 1123 (1995)
- [Bäue00] D. Bäuerle: „*Laser Processing and Chemistry*“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2000)
- [Bork96] J. Borkowski: „*Aufbau eines Femtosekunden-Lasers mit Anwendung zur Multiphotonen-Ionisation von Edelgasen*“, Dissertation, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld (1996)
- [Bran05] A. Branding: Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, (voraussichtlich 2006)
- [Bréc87] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J.-Ph. Roux, D. Pavolini und F. Spiegelmann: „*Adiabatic decomposition of mass-selected alkali clusters*“, J. Chem. Phys. **87**, 5694 (1987)
- [Bréc90] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos und J. Leygnier: „*Cohesive energies of K_n^+ $5 < n < 200$ from photoevaporation experiments*“, J. Chem. Phys. **93**, 7449 (1990)
- [Bréc95] C. Bréchnac in „*Clusters of Atoms and Molecules*“, Hrsg. H. Haberland, Springer-Verlag, Berlin, (1995)
- [Brin90] D. M. Brink und S. Stringari: „*Density of states and evaporation rate of helium clusters*“, Z. Phys. D **15**, 257 (1990)
- [Brix01] T. Brixner und G. Gerber: „*Laser-optimierte Femtochemie*“, Phys. Bl. **4**, 33 (2001)

LITERATURVERZEICHNIS

- [Brix04] T. Brixner, G. Krampert, T. Pfeiffer, R. Selle, G. Gerber, M. Wollenhaupt, O. Graefe, C. Horn, D. Liese und T. Baumert: „*Quantum Control by Ultrafast Polarization Shaping*“, Phys. Rev. Lett. **92**, 2083011 (2004)
- [Buch90] H. Buchenau, E. L. Knuth, J. Northby, J. P. Toennies und C. Winkler: „*Mass spectra and time-of-flight distributions of helium cluster beams*“, J. Chem. Phys. **92**, 6875 (1990)
- [Chan99] E. S. Chang, J. Li, J. Zhang, C.-C. Tsai, J. Bahns und W. C. Stwalley: „*Theory and analysis of sodium dimer Rydberg states observed by all-optical triple resonance spectroscopy*“, J. Chem. Phys. **111**, 6247 (1999)
- [Claa03] P. Claas, S.-O. Mende und F. Stienkemeier: „*Characterization of laser ablation as a means for doping helium nano droplets*“, Rev. Sci. Instr. **74**, 4071 (2003)
- [Demt87] W. Demtröder und H.-J. Foth: „*Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen*“, Phys. Bl. **43**, 7 (1987)
- [Döpp01] T. Döppner, Th. Diederich, J. Tiggesbäumker und K.-H. Meiwes-Broer: „*Femtosecond ionization of magnesium clusters grown in ultra-cold helium droplets*“, Eur. Phys. J. D **16**, 13 (2001)
- [Drop04] G. Droppelmann, O. Bünermann, C. P. Schulz und S. Stienkemeier: „*Formation Times of RbHe Exciplexes on the Surface of Superfluid versus Normal Fluid Helium Nanodroplets*“, Phys. Rev. Lett. **93**, 0234021 (2004)
- [Drop05] G. Droppelmann: „*Helium-Nanotröpfchen: Pump-Probe-Ionisation von Alkalidotierungen und Spinechostreuung an undotierten Tropfen*“, Dissertation, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld (2005)
- [Ekar01] W. Eckardt (Hrsg.): „*Metal Clusters*“, Wiley Series in Theoretical Chemistry, John Wiley & Sons, Chichester (2001)
- [Färb94] A. Färbert, J. Koch, T. Platz und W. Demtröder: „*Vibrationally resolved resonant two-photon ionization spectroscopy of the $1^3\Sigma_g^+(b) \leftarrow 1^3\Sigma_u^+(x)$ transition of Na_2* “, Chem. Phys. Lett. **223**, 546 (1994)
- [Fouc92] M. Foucrault, P. Millie und J.P. Daudey: „*Nonperturbative method for core-valence correlation in pseudopotential calculations: Application to the Rb_2 and Cs_2 molecules*“, J. Chem. Phys. **96**, 1257 (1992)

LITERATURVERZEICHNIS

- [Gris00] R. E. Grisenti, Schöllkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Köhler und 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)
- [Habe92] H. Haberland in „*Bergmann-Schäfer: Vielteilchensysteme*“, de Gruyter, Berlin, (1992)
- [Habe95] H. Haberland (Hrsg.) in „*Clusters of Atoms and Molecules*“, Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [Häge99] A. Hägele: „*Aufbau einer Quelle zur Erzeugung von dotierten Helium-Clustern*“, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld (1999)
- [Hage87] O. F. Hagen: „*Condensation in Free Jets: Comparison of Rare Gases and Metals*“, Z. Phys. D, **4**, 291 (1987)
- [Harm98] J. Harms, J. P. Toennies und F. Dalfovo: „*Density of superfluid helium droplets*“, Physical Review B **58**, 3341 (1998)
- [Hart95] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies und A. F. Vilesov: „*Rotationally Resolved Spectroscopy of SF₆ in Liquid Helium Clusters: A Molecular Probe of Cluster Temperatur*“, Phys. Rev. Lett. **75**, 1566 (1995)
- [Hart96a] M. Hartmann, R. Miller, J. P. Toennies und A. F. Vilesov: „*High-Resolution Molecular Spectroscopy of van der Waals Clusters in Liquid Helium Droplets*“, Science **272**, 1631 (1996)
- [Hart96b] M. Hartmann, F. Mielke, J. P. Toennies, A. F. Vilesov und G. Benedek: „*Direct Spectroscopic Observation of Elementary Excitations in Superfluid He Droplets*“, Phys. Rev. Lett. **76**, 4560 (1996)
- [deHe93] W. A. de Heer: „*The physics of simple metal clusters*“, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993)
- [Hert97] I. V. Hertel, C. P. Schulz, A. Goerke, H. Palm und G. Leipelt: „*Fragmentation analysis of size selected sodium clusters*“, J. Chem. Phys. **107**, 3528 (1997)
- [Higg96] J. Higgins, C. Callegari, J. Reho, F. Stienkemeier, W. E. Ernst, K. K. Lehmann, M. Gutowski und G. Scoles: „*Photoinduced Chemical Dynamics of High-Spin Alkali Trimers*“, Science **273**, 629 (1996)
- [Higg98] J. Higgins, C. Callegari, J. Reho, F. Stienkemeier, W. E. Ernst, M. Gutowski und G. Scoles: „*Helium Cluster Isolation Spectroscopy of Alkali Dimers in the Triplet Manifold*“, J. Chem. Phys. **102**, 4952 (1998)

LITERATURVERZEICHNIS

- [Higg98D] J. Higgins: „*Helium Cluster Isolation Spectroscopy*“, Dissertation, Department of Chemistry, Princeton University (1998)
- [Ho00] T.-S. Ho, H. Rabitz und G. Scoles: „*Reproducing kernel technique for extracting accurate potentials from spectral data: Potential curves of the two lowest states $X^1\Sigma_g^+$ and $a^3\Sigma_u^+$ of the sodium dimer*“, J. Chem. Phys. **112**, 6218 (2000)
- [Jeun88] G. H. Jeung und A. J. Ross: „*Electronic structure of the lowest $1,3\Sigma_g^+$, $1,3\Sigma_u^+$, $1,3\Pi_g$, $1,3\Pi_u$, $1,3\Delta_g$ and $1,3\Delta_u$ states of K_2 from valence CI calculations*“ J. Phys. B **21**, 1473 (1988)
- [Jone96] K. M. Jones et al.: „*Direct measurement of the ground-state dissociation energy of Na_2* “, Phys. Rev A **54**, R1006 (1996)
- [JCP01] Sonderausgabe des Journal of Chemical Physics: „*Helium Nanodroplets: A Novel Medium for Chemistry and Physics*“, J. Chem. Phys. **115**, 10065 (2001)
- [Jort83] J. Jortner: „*Level Structure and Dynamics of Clusters*“, Ber. Bunsenges. **88**, 1 (1983)
- [KEM] W. Gellert, H. Küstner, M. Hellwich und H. Kästner [Hrsg.]: „*Kleine Enzyklopädie Mathematik*“, Pfalz Verlag, Basel Leipzig, (1966)
- [Klei99] U. Kleinekathöfer, M. Lewerenz und M. Mladenović: „*Long Range Binding in Alkali-Helium Pairs*“, Phys. Rev. Lett. **83**, 4717 (1999)
- [Kühl93] H. Kühling, S. Rutz, K. Kobe, E. Schreiber und L. Wöste: „*Femtosecond Fragmentation of the Na_3 D State*“, J. Phys. Chem. **97**, 12500 (1993)
- [Kühl94] H. Kühling, K. Kobe, S. Rutz, E. Schreiber und L. Wöste: „*Odd-Even Alternation of Femtosecond Fragmentation Processes of Excited $Na_{n=3-10}$ Clusters*“, J. Phys. Chem. **98**, 6679 (1994)
- [Lern95] P. B. Lerner und M. W. Cole: „*Alkali Dimers on the Surface of Liquid Helium*“, J. Low Temp. Phys. **100**, 501 (1995)
- [Lewe93] M. Lewerenz, B. Schilling und J. P. Toennies: „*A new scattering deflection method for determining and selecting the sizes of large liquid clusters of 4He* “, Chem. Phys. Lett. **206**, 381 (1993)
- [Lewe95] M. Lewerenz, B. Schilling und J. P. Toennies: „*Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters*“, J. Chem. Phys. **102**, 8191 (1995)
- [LdP] U. Kilian und C. Weber [Red.]: „*Lexikon der Physik*“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin, (1999)

LITERATURVERZEICHNIS

- [Li84] L. Li, S. F. Rice und R. W. Field: „*The Na₂ a³Σ_u⁺ state. Rotationally resolved OODR ³Π_g–a³Σ_u⁺ fluorescence spectroscopy*“, J. Chem. Phys. **82**, 1178 (1985)
- [Li90] L. Li, A. M. Lyyra, W. T. Luh und W. C. Stwalley: „*Observation of the ³⁹K₂ a³Σ_u⁺ state by perturbation facilitated optical-optical double resonance resolved fluorescence spectroscopy*“, J. Chem. Phys. **93**, 8452 (1990)
- [Li92] L. Li, Qingshi Z., A. M. Lyyra, T.-J. Wang, W. C. Stwalley, R. W. Field und M. H. Alexander: „*Collision-induced transitions between A¹Σ_u⁺ and b³Π_u states of Na₂: The gateway effect of perturbed levels*“, J. Chem. Phys. **97**, 8835 (1992)
- [Lind03] A. Lindinger, C. Lupulescu, A. Bartelt, Š. Vajda und L. Wöste: „*Coherent control of alkali cluster fragmentation dynamics*“, Spectrochim. Acta, Part B **58**, 1109 (2003)
- [Lind87] D. M. Lindsay, Y. Wang, T. F. George: „*The Hückel model for small metal clusters. II. Orbital energies, shell structures, ionization potentials, and extrapolation to the bulk limit*“, J. Chem. Phys. **87**, 3500 (1987)
- [Lyyr89] A. M. Lyyra, T. T. Luh, L. Li, H. Wang und W. C. Stwalley: „*The A¹Σ_u⁺ state of the potassium dimer*“, J. Chem. Phys. **97**, 8835 (1992)
- [Magn93] S. Magnier, Ph. Millié, O. Dulieu und F. Masnouseeuws: „*Potential curves for the ground and excited states of the Na₂ molecule up to the (3s+5p) dissociation limit: Results of two different effective potential calculations*“, J. Chem. Phys. **98**, 7113 (1993)
- [Magn96] S. Magnier und Ph. Millié: „*Potential curves for the ground and numerous highly excited electronic states of K₂ and NaK*“, Phys. Rev. A **54**, 204 (1996)
- [Mayo05] R. Mayol, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Facultad de Física, Universitat de Barcelona (2005)
- [Mend01] S.-O. Mende: „*Laser Ablation zur Dotierung von supraflüssigen Helium-Nanotröpfchen*“, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, (2001)
- [Mera01] M. Merawa und M. Rerat: „*Ab initio calculation of excited state dipole polarizability - Application to the first ^{1,3}Σ_{g,u}⁺ states of Li₂*“, Eur. Phys. J. D **17**, 329 (2001)
- [Mey05] W. Meyer, *private Mitteilungen*, Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern (2005)

LITERATURVERZEICHNIS

- [Nico99] C. Nicole, M. A. Bouchène, C. Meier, S. Magnier, E. Schreiber und B. Girard: „*Competition of different ionization pathways in K_2 studied by ultrafast pump-probe Spectroscopy: A comparison between theory and experiment*“, J. Chem. Phys. **111**, 1 (1999)
- [Nort01] J. A. Northby: „*Experimental studies of helium droplets*“, J. Chem. Phys. **115**, 10065 (2001)
- [Paus99] R. Pausch, M. Heid, T. Chen, W. Kiefer und H. Schwörer: „*Selective generation and control of excited vibrational wave packets in the electronic ground state of K_2* “, J. Chem. Phys. **110**, 9560 (1999)
- [Quaa97] N. Quaas: „*Spektroskopie an Metallclustern eingelagert in Heliumtröpfchen*“, Diplomarbeit, MPI für Strömungsforschung, Bericht 101/1997, Göttingen (1997)
- [Reho01] J. H. Reho, J. Higgins, M. Nooijen, K. K. Lehmann und G. Scoles: „*Photoinduced nonadiabatic dynamics in quartet Na_3 and K_3 formed using helium nanodroplet isolation*“, J. Chem. Phys. **115**, 10265 (2001)
- [Ried95] R. de Vivie-Riedle, B. Reischl, S. Rutz und E. Schreiber: „*Femtosecond Study of Multiphoton Ionization Processes in K_2 at Moderate Laser Intensities*“, J. Chem. Phys. **99**, 16829 (1995)
- [Ried96] R. de Vivie-Riedle, K. Kobe, J. Manz, W. Meyer, B. Reischl, S. Rutz, E. Schreiber und L. Wöste: „*Femtosecond Study of Multiphoton Ionization Processes in K_2 : From Pump-Probe to Control*“, J. Chem. Phys. **100**, 7789 (1996)
- [Ross86] A. J. Ross, P. Crozet, J. D’Incan und C. Effantin: „*The ground state, $X^1\Sigma_g^+$, of the potassium dimer*“, J. Phys. B **19**, L145 (1986)
- [Rote98] F. Rotermund und V. Petrov: „*Generation of the fourth harmonic of a femtosecond Ti:sapphire laser*“, opt. Lett. **23**, 1040 (1998)
- [Ruff96] A. Ruff, S. Rutz, E. Schreiber und L. Wöste: „*Ultrafast photodissociation of $K_{n=3..9}$ clusters*“, Z. Phys. D **37**, 175 (1996)
- [Rutz96] S. Rutz, R. de Vivie-Riedle und E. Schreiber: „*Femtosecond wave-packet propagation in spin-orbit-coupled electronic states of $^{39,39}K_2$ and $^{39,41}K_2$* “, Phys. Rev. A **54**, 306 (1996)
- [Rutz96D] S. Rutz: „*Femtosekundenspektroskopie zur Wellenpaketdynamik in Alkalidimeren und -trimeren*“, Dissertation, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin (1996)
- [Rutz97] S. Rutz und E. Schreiber: „*Fractional revivals of wave packets in the $A^1\Sigma_u^+$ state of K_2 . A comparison of two different pump and probe cycles by spectrograms*“, Chem. Phys. Lett. **269**, 9 (1997)

LITERATURVERZEICHNIS

- [Sait88] S. Saito und M. L. Cohen: „*Jellium-model calculation for dimer decays of potassium clusters*“, Phys. Rev. B **38**, 1123 (1988)
- [Schr98] E. Schreiber: „*Femtosecond Real-Time Spectroscopy of Small Molecules and Clusters*“, Springer Tracts in Modern Physics **143**, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1998)
- [Schu01] C. P. Schulz, P. Claas und S. Stienkemeier: „*Formation of K^*He Exciplexes on the Surface of Helium Nanodroplets Studied in Real Time*“, Phys. Rev. Lett. **87**, 1534011 (2001)
- [Schu02] C. P. Schulz, *persönliche Mitteilungen*, Max-Born-Institut, Berlin (2002)
- [Schu04] C. P. Schulz, P. Claas, D. Schumacher und S. Stienkemeier: „*Formation and Stability of High-Spin Alkali Clusters*“, Phys. Rev. Lett. **92**, 0134011 (2004)
- [Scol00] G. Scoles und K. K. Lehmann: „*Nanomatrices Are Cool*“, Science **287**, 2429 (2000)
- [Spie88] F. Spiegelmann und D. Pavolini: „*Ab initio calculations of the electronic structure of small Na_n , Na_n^+ , K_n and K_n^+ clusters ($n \leq 6$) including core-valence interaction*“, J. Chem. Phys. **89**, 4954 (1988)
- [Stie95] F. Stienkemeier, W. E. Ernst, J. Higgins und G. Scoles: „*On the use of liquid helium cluster beams for the preparation and spectroscopy of the triplet states of alkali dimers and other weak bound complexes*“, J. Chem. Phys. **102**, 615 (1995)
- [Stie96] F. Stienkemeier, J. Higgins, C. Callegari, S.I. Kanorski, W. E. Ernst und G. Scoles: „*Spectroscopy of alkali atoms (Li , Na , K) attached to large helium clusters*“, Z Phys. D **38**, 253 (1996)
- [Stie99] F. Stienkemeier, F. Meier, A. Hägele, H. O. Lutz, E. Schreiber, C. P. Schulz und I. V. Hertel: „*Coherence and Relaxation in Potassium-Doped Helium Droplets Studied by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy*“, Phys. Rev. Lett. **83**, 2320 (1999)
- [Stie01] F. Stienkemeier und A. F. Vilesov: „*Electronic spectroscopy in He droplets*“, J. Chem. Phys. **115**, 10119 (2001)
- [Stie] F. Stienkemeier, P. Claas und C. P. Schulz: „*The Response of the Superfluid Environment upon Excitation of Cesium Atoms Attached to Helium Nanodroplets*“, in Vorbereitung
- [Stri87] S. Stringari und J. Treiner: „*Systematics of liquid helium clusters*“, J. Chem. Phys. **87**, 5021 (1987)

LITERATURVERZEICHNIS

- [Stri91] S. Stringari: „*Dynamics of Helium Clusters*“, in „*Excitations in Two-Dimensional and Three-Dimensional Quantum Fluids*“, von Wyatt und Lauter (Hrsg.), Plenum Press, New York (1991)
- [Toen98] J. P. Toennies und A. F. Vilesov: „*Spectroscopy of Atoms and Molecules in Liquid Helium*“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 1 (1998)
- [Toen04] J. P. Toennies und A. F. Vilesov: „*Suprafluide Helium-Tröpfchen: außergewöhnlich kalte Nanomatrices für Moleküle und molekulare Komplexe*“, *Angew. Chem.* **116**, 2674 (2004)
- [Viss03] S. P. de Visser, D. Danovich und S. Shaik: „*Ferromagnetic bonding in high-spin alkali-metal clusters. How does sodium compares to lithium?*“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 158 (2003)
- [Vong02] S. Vongehr, A. A. Scheidemann, C. Wittig und V. V. Kresin: „*Growing ultracold sodium clusters by using helium nanodroplets*“, *Chem. Phys. Lett.* **353**, 89 (2002)
- [Vong03] S. Vongehr und V. V. Kresin: „*Unusual pickup statistics of high-spin alkali agglomerates on helium nanodroplets*“, *J. Chem. Phys.* **119**, 11124 (2003)
- [Wewe04] M. Wewer: „*Spektroskopie an Perylen-Derivaten und deren Oligomeren in Helium-Tröpfchen*“, Dissertation, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld (2004)
- [Wewe99] M. Wewer: „*Aufbau und Erprobung eines Langmuir-Taylor Detektors zum Nachweis dotierter Helium-Cluster*“, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld (1999)
- [Zado97] R. Zadoyan, J. Almy und V. A. Apkarian: „*Lattice dynamics from the eyes of the chromophore: Real-time studies of I₂ isolated in rare gas matrices*“, *Faraday Discuss.* **108**, 255 (1997)
- [Zewa95] A. H. Zewail (Hrsg.): „*Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*“, Ausg. 1&2, World Scientific Series in 20th Century Chemistry, World Scientific, Singapore (1995)

Danksagung

An dieser Stelle will ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Als ersten möchte ich hier Prof. Dr. Frank Stienkemeier nennen, der mir diese Arbeit ermöglicht hat. Seine ständige Bereitschaft zur Diskussion und seine vielen Ratschläge und Ideen haben mir während der Zusammenarbeit sehr viel geholfen.

Mein spezieller Dank gilt auch den Leuten aus unserer Arbeitsgruppe „Clusterphysik“, die ich hier in der alphabetischen Reihenfolge nennen möchte: Oliver Bünermann, Andreas Branding, Stjepan Cunovic, Dr. Georg Droppelmann, Sven-Oliver Mende, Kai Multhaupt, Dirk Schumacher, Christian Pott, Jens Weber und Dr. Markus Wewer. Ihr ward ein super Team.

Weiter möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen der Etage D0 für das freundschaftliche und offene Arbeitsklima bedanken.

Ein großer Dank geht auch an die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Max-Born-Instituts in Berlin. Besonders hervorheben möchte ich Dr. *C.P.* Schulz: durch seine ruhige Art gestaltete sich auch in den langen Nächten am MBI das Experimentieren sehr entspannt. Daneben bedanke ich mich bei Dr. V. Petrov für die Betreuung am Femtosekundenlaser. Stellvertretend für die übrigen Mitarbeiter möchte ich an dieser Stelle noch Christiana Bobbert und Helmut Lippert nennen.

Mein Dank gilt auch an den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Werkstätten, die zur Lösung vieler Probleme beigetragen haben.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit geht mein besonderer Dank an Eric Zibert und Dr. Georg Droppelmann.

Und schließlich will ich mich herzlichst bei meiner Lebenspartnerin Sabine Weymann und meinen beiden Töchtern Johanna und Friederike, für ihre Geduld mit mir bedanken.

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation alleine und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Gütersloh, im Januar 2006

Patrick Claas