Struktur und Energierelaxation elektronisch angeregter ^{3}He- und ^{4}He-Cluster

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Klaus von Haeften
aus Memmingen

Hamburg 1999

Structure and energy-relaxation of electronically excited ^{3}He- and ^{4}He-clusters

The structure and relaxation dynamics of electronically excited ^{3}He- and ^{4}He clusters are investigated using time- and energy-resolved luminescence spectroscopy. He clusters are ideal model systems for studying the changes of electronically excited states between atoms and many body systems because of their relatively simple electronic structure. A remarkable feature of He clusters is the fact that the density can be varied over 4 orders of magnitude depending on the cluster size and the isotope. Moreover, He clusters are good candidates for investigating relaxation dynamics using luminescence spectroscopy, because in liquid He the coupling between the electronically excited states is weak compared to other *pure* systems leading to a strong emission of discrete lines in the near infrared and visible range, due to transitions *between* electronically excited states.

The absorption bands of ^{3}He- and ^{4}He clusters although similar have different energies and widths. The bands can be assigned to transitions into perturbed, excited atomic states. The observed correlation of the energies and the line widths of the spectral features with the average density confirms the assignment to atomic excited states in the clusters and excludes excitons.

The relaxation of electronically excited He clusters depends on the excitation energy, the cluster size and the density of rotational states. Some of the observed differences between ^{3}He- and ^{4}He clusters are probably due to the superfluidity of the ^{4}He clusters. Depending on the energy range the following non-radiative processes dominate the relaxation; autoionisation (22,4 - 25,6 eV), dissociation (20,6 - 24,6 eV), and rotational/vibronic relaxation (18,0 - 22,4 eV).

After excitation of the clusters a variety of highly excited atomic and molecular states are populated leading to transitions into lower lying excited states. Depending on the cluster size these transitions occur either in bubbles as in liquid He or, as is more likely, after the desorption of the excited atoms and molecules in the vacuum. In ^{4}He clusters the bubbles are formed within a short time ($\sim$ps) after excitation and release energy until they move through the cluster at a velocity of $\sim$7 m/s without further energy loss. Depending on the energy, the inter nuclear distance and the dwell time of the excitation in the cluster the electron spin may be decoupled during the non-radiative relaxation leading to the population of triplet states. The analysis of the high resolution luminescence spectra revealed that the energy of the desorbed, electronically excited molecules is 30 meV, corresponding to 350 K which is 3 orders of magnitude greater than the temperature of the clusters and shows that the excited centers do not thermalize inside the clusters.

Publications: [Hae97]

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Struktur und Relaxationsprozesse elektronisch angeregter ^{3}He- und ^{4}He-Cluster mit der Methode der energie- und zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie untersucht. Aufgrund der einfachen elektronischen Struktur von He-Atomen eignen sich Heliumcluster als Modellsystem, um die Entwicklung der elektronisch angeregten Zustände beim Übergang zu einem Vielteilchensystem zu studieren. Eine Besonderheit ergibt sich aus der Möglichkeit, den Einfluß der Dichte zu untersuchen, die, abhängig vom Isotop und der Clustergröße, um bis zu vier Größenordnungen variiert. Heliumcluster sind auch ausgezeichnete Kandidaten, um Relaxationsprozesse in elektronisch angeregten Zuständen mit Lumineszenzspektroskopie zu untersuchen, da die Kopplung der Zustände schwach ist. Strahlungslose Prozesse führen kaum zu einer Entvölkerung, weshalb in flüssigem Helium strahlende Übergänge zwischen elektronisch angeregten Zuständen stattfinden, die im nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich liegen.

Die Absorptionsbanden von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern unterscheiden sich hinsichtlich der Energielage sowie der Linienbreite. Sie können Übergängen in gestörte atomare Zustände zugeordnet werden. Die beobachtete Korrelation der Energielagen und Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden mit der Dichte unterstützt eine Interpretation als *quasi-atomare Zustände*, wohingegen Exzitonen ausscheiden.

Die Relaxation elektronisch angeregter Heliumcluster hängt von der Anregungsenergie, der Clustergröße und der Rotationszustandsdichte ab. Einige der Unterschiede, die sich zwischen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern zeigen, sind vermutlich auf die Suprafluidität der ^{4}He-Cluster zurückzuführen. Je nach Energiebereich können dominante strahlungslose Prozesse unterschieden werden: Autoionisation (22,4 - 25,6 eV), Dissoziation (20,6 - 24,6 eV) und Rotations-/Vibrationsrelaxation (18,0 - 22,4 eV).

Nach der Anregung der Cluster werden eine Vielzahl hochangeregter molekularer und atomarer Zustände bevölkert, die in tieferliegende angeregte Zustände durch Emission im nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich übergehen. Abhängig von der Clustergröße finden die Übergänge entweder innerhalb von Blasen statt, die sich in kurzer Zeit ($\sim$ps) nach der Anregung im Cluster bilden, oder die angeregten Atome und Moleküle werden desorbiert und emittieren im Vakuum, einem weitaus häufigeren Prozeß. Im Fall von ^{4}He-Clustern geben die Blasen solange Energie ab, bis sie sich mit 7 m/s ballistisch durch den Cluster bewegen. Während der strahlungslosen Relaxation kann der Elektronenspin soweit entkoppelt werden, daß Triplettzustände besetzt werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß hängt von der Energie, dem Kernabstand des angeregten Zentrums und der Verweilzeit der Anregung im Cluster ab. Die Analyse hochaufgelöster Fluoreszenzspektren zeigt, daß die Besetzung eines Großteils der Rotationzustände durch eine Boltzmann-Verteilungsfunktion mit einer mittleren Energie von 30 meV bzw. 350 K beschrieben werden kann. Die mittlere Temperatur der angeregten Moleküle ist damit etwa 3 Größenordnungen höher als die Temperatur des Clusters, was belegt, daß eine Thermalisierung praktisch nicht stattfindet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **9**

2. Stand der Forschung **11**
2.1. Eigenschaften von Heliumclustern 11
2.1.1. Geometrische Struktur und Dichte 11
2.1.2. Bindung und Stabilität 16
2.1.3. Temperatur 16
2.1.4. Suprafluidität 17
2.2. Struktur und Relaxationsprozesse 19
2.2.1. Energierelaxation in kondensierten Edelgasen 19
2.2.2. Energietransportprozesse in Heliumclustern 21

3. Experimentelle Grundlagen und Methoden **23**
3.1. Lumineszenzspektroskopie von Clustern 23
3.1.1. Zeitkorrelierte Messungen 26
3.1.2. Spektralzerlegte Fluoreszenz 26
3.2. Herstellung von Heliumclustern 27
3.2.1. Isentrope Expansion von monoatomaren Gasen 27
3.2.2. Expansion von Helium 28
3.2.3. Größenbestimmung 29
3.3. Modifizierung des Experiments 33
3.3.1. Detektoren 33
3.3.1.1. Integrale Fluoreszenz 33
3.3.1.2. Spektral zerlegte Fluoreszenz 34
3.3.2. Verbesserungen an der Clusterquelle 36
3.3.3. Aufbau einer Recyclinganlage 37

4. Ergebnisse und Diskussion **41**
4.1. Struktur elektronisch angeregter Zustände 43
4.1.1. Rolle der Clustergröße und Dichte 43
4.1.2. Exzitonen 44
4.1.2.1. Wannierexzitonen 44
4.1.2.2. Intermediäre Exzitonen 45

4.1.2.3. Frenkelexzitonen . . . 45
4.1.2.4. Phononen, Halbwertsbreiten, Temperaturabhängigkeit . . 45
4.1.2.5. Exziton-Polariton Modell . . . 46
4.1.2.6. Exzitonen in Gasen, Clustern und Flüssigkeiten . . . 47
4.1.2.7. Exzitonen in Heliumclustern . . . 47
4.1.3. Quasi-atomare Anregungen . . . 49
4.1.4. Übersicht . . . 52
4.1.4.1. Anregungsspektren von He-Atomen . . . 52
4.1.4.2. Photoabsorption von dichtem He-Gas . . . 55
4.1.4.3. VUV- und IR&VIS-Anregungsspektren von He-Clustern 57
4.1.5. Vergleich zwischen ^{3}He und ^{4}He . . . 61
4.1.6. Zuordnung der Banden . . . 66
4.1.6.1. S-, p- und d-symmetrische Zustände . . . 66
4.1.6.2. Beiträge der Oberfläche . . . 72
4.1.6.3. Variation mit der Clustergröße . . . 76
4.1.6.4. Anregungsspektren sehr großer ^{3}He- und ^{4}He-Tröpfchen 79
4.1.7. Anregungsspektren mit Nachweis im 110 - 180 nm Bereich . . . 81
4.1.8. Linienbreiten . . . 85
4.1.8.1. Größenverteilung . . . 85
4.1.8.2. Resonanter Anregungstransfer . . . 85
4.1.8.3. Polaritonen . . . 86
4.1.9. Schlußfolgerungen . . . 87
4.2. Energierelaxationsprozesse . . . 88
4.2.1. Übersicht . . . 88
4.2.1.1. Lumineszenz elektronisch angeregten flüssigen Heliums . 88
4.2.1.2. Lumineszenz elektronisch angeregter He-Cluster . . . 90
4.2.2. Energietransferprozesse zwischen Atomen . . . 97
4.2.3. Singulett-Triplett-Übergänge . . . 102
4.2.3.1. Assoziative Ionisation und dissoziative Rekombination . 103
4.2.3.2. Strahlungslose Relaxation in den Rydbergzuständen . . . 104
4.2.3.3. Vergleich zwischen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern . . . 110
4.2.3.4. Abhängigkeit von der Clustergröße . . . 111
4.2.4. Bildung von angeregten Molekülen . . . 113
4.2.4.1. Variation mit der Clustergröße . . . 115
4.2.4.2. Variation mit der Anregungsenergie . . . 120
4.2.4.3. Rotationstemperatur der desorbierten Moleküle . . . 125
4.2.5. Energietransportprozesse in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern . . . 133
4.2.6. Quantenausbeute im IR&VIS-Spektralbereich . . . 144
4.2.7. Schlußfolgerungen über die Relaxation . . . 150

5. Zusammenfassung 153

A. Anhang **157**
A.1. Normierung auf den Strahlstrom 157
A.2. Berechnung der Verzweigungsverhältnisse 158
A.3. Kalibrierung der relativen Empfindlichkeit der Detektoren 160
A.3.1. Integrale Fluoreszenz im IR&VIS-Bereich 160
A.3.2. Spektral zerlegte Fluoreszenz 160
A.4. Auswertung der energieaufgelösten Fluoreszenzmessungen und Fehlerbetrachtung 162
A.5. Anteil angeregter Atome im Molekularstrahl 164
A.6. Bestimmung der Photoabsorption durch Messung der VUV-Fluoreszenz . . 165

B. Anhang: Parameter **167**
B.1. Clustergröße 167
B.2. Simulationsparameter 169
B.3. Energieniveaus von He 170

C. Übersichtsspektren von ^{3}He-Clustern **171**

Abbildungsverzeichnis **175**

Tabellenverzeichnis **179**

Literaturverzeichnis **180**

1. Einleitung

Die Untersuchung von Heliumclustern hat sich in den letzten drei Jahren zu einem vielversprechenden Forschungsgebiet entwickelt, das viele grundsätzliche physikalische wie chemische Fragen berührt [Hart96a] [Hig96] [Gre98] [Nau99]. Die große Attraktivität der He-Cluster beruht darauf, daß mit ihnen zwei moderne, interessante Forschungsthemen - *Cluster* [1] und *Helium* - miteinander vereinigt werden. So trägt das Wissen über Cluster, den Bindegliedern zwischen Atomen und Festkörpern, wesentlich zum Verständnis der Eigenschaften von Materie als Funktion der Dimensionalität und der Größe bei. Von den Fragestellungen her besteht eine direkte Verbindung zur Physik von Nanostrukturen und Nanokristallen. Hier hat sich ein Forschungszweig etabliert, dem im Hinblick auf die zunehmende Miniaturisierung in Elektronik und Technik eine große technologische Bedeutung beigemessen wird.

Kondensiertes Helium hat auf der anderen Seite seit der im Jahre 1908 erstmalig gelungenen Verflüssigung Forscher stets fasziniert. Viele seiner makroskopischen Eigenschaften, etwa seine Suprafluidität oder seine geringe Dichte, beruhen auf Quanteneffekten. Bis heute ist Helium eine unverzichtbare, wichtige Substanz aktiver Erforschung.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften flüssigen Heliums resultieren letztendlich aus der geringen Masse der Kerne, den beiden in der abgeschlossenen $1s$ Schale befindlichen Elektronen und der damit verbundenen schwachen Wechselwirkung der Heliumatome. Durch seine einfache elektronische Struktur eignet sich Helium als Modellsubstanz, um die angeregten elektronischen Zustände in der kondensierten Phase zu untersuchen. Besonders interessant ist, die Entwicklung der Struktur elektronisch angeregter Zustände beim Übergang zu einem Vielteilchensystem zu studieren. Dieses Ziel wird in meiner Arbeit mit der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung von Heliumclustern verfolgt. Dabei dienen He-Cluster nicht nur als Modellsystem, sie ermöglichen auch auf einzigartige Weise die Abhängigkeit von der Dichte zu analysieren. Sie variiert, abhängig vom Isotop (^{3}He, ^{4}He) und der Clustergröße, aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen He-Atomen um bis zu 4 Größenordnungen und sollte die optischen Eigenschaften der Cluster daher nachhaltig beeinflussen. Hier liegt ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

Eine weitere Besonderheit flüssigen Heliums ist seine Lumineszenz im nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich, die nach Anregung, beispielsweise mit Elektronen, emittiert wird [Den69]. Diese Lumineszenz stammt von Übergängen *zwischen elektronisch angereg-*

[1] Unter Clustern versteht man Strukturen, die aus einigen wenigen bis zu sehr vielen Atomen oder Molekülen zusammengesetzt sind.

ten Zuständen; Übergänge, die sonst in reinen, kondensierten Substanzen nicht beobachtet werden, weil strahlungslose Prozesse in der Regel zu einer schnellen Entvölkerung der hochangeregten Zustände führen. In flüssigem Helium ist die Kopplung mit den angeregten Zuständen dagegen sehr schwach, was sich auch darin äußert, daß das Lumineszenzspektrum aus diskreten Linien besteht, einer Eigenschaft, die eigentlich für Gase typisch ist.

In meiner Arbeit wird diese Eigenschaft genutzt, um Relaxationsprozesse in den elektronisch angeregten Zuständen von Heliumclustern detailliert zu studieren. Dazu werden ^{3}He- und ^{4}He-Cluster mit monochromatischer Synchrotronstrahlung angeregt und mit der Methode der energie- und zeitaufgelösten Fluoreszenz untersucht. Mit dieser Technik können die Anfangszustände und die Endzustände der Relaxation selektiv betrachtet werden. Im einzelnen geht es darum, welche Zustände nach der Anregung bevölkert werden, welche Relaxationsprozesse im Cluster ablaufen, welche Zentren sich bilden und ob die Relaxation von der Clustergröße abhängt.

2. Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird der Stand der Forschung auf dem Gebiet der Heliumcluster kurz umrissen. Es geht mir darum, ein möglichst aktuelles Bild über die Eigenschaften von Heliumclustern, die in dieser Arbeit als Modellsystem für elektronisch angeregte Isolatoren herangezogen werden, zu vermitteln. Ferner gebe ich einen kurzen Überblick über die Untersuchung der Struktur und Relaxationsprozesse in elektronisch angeregten kondensierten Edelgasen und Clustern und über die dabei verwendeten experimentellen Methoden.

2.1. Eigenschaften von Heliumclustern

Heliumcluster bilden zusammen mit Wasserstoffclustern die Gruppe der Quantencluster, deren Eigenschaften stark von Quanteneffekten geprägt sind. Das liegt an der geringen Masse sowie an der geschlossenen Elektronenschale der He-Atome bzw. der H_2-Moleküle und der daraus resultierenden schwachen Wechselwirkung untereinander. Die Amplitude der Nullpunktsschwingungen der Atome im flüssigen Helium ist von ähnlicher Größe wie der mittlere Bindungsabstand [Jor92].

2.1.1. Geometrische Struktur und Dichte

Die Struktur von He-Clustern ist durch die starke Unordnung der Atome, die verhältnismäßig leicht und spontan ihre Plätze wechseln können, geprägt. Wie Rechnungen zeigen, führt dies zu starken Dichte- und Energiefluktuationen [Pan86][Cle89][RaWh90]. Freie Heliumcluster werden niemals fest und werden daher oft als Quantenflüssigkeit bezeichnet. Die Amplitude der atomaren Nullpunktsschwingung ist in He-Clustern noch größer als in der Flüssigkeit, was an der Bindungsstärke pro Atom liegt, die in He-Clustern schwächer als im *Bulk* ist. Diese Eigenschaften führen zu der besonderen Oberflächenbeschaffenheit von Heliumclustern. Weil sich an der Oberfläche die Bindungsstärke pro Atom verringert und die Amplitude der Nullpunktsschwingung vergrößert, nimmt die Dichte in radialer Richtung ab und die Diffusivität der Atome zu. Aufgrund der geringeren Masse ist die Tendenz eine diffuse Oberfläche zu bilden bei ^{3}He- folglich noch stärker als bei ^{4}He-Clustern ausgeprägt.

Die radiale Dichteverteilung von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern wurden mit unterschiedlichen Methoden berechnet [Pan86][RaWh90][Str87][Wha94][Gar98][Pi99]. Sie hängt von der Clustergröße ab. Typische Dichteprofile von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern sind in Abbildung 2.1 skizziert. Im Zentrum großer Heliumcluster ist die Teilchendichte im Mittel genauso groß,

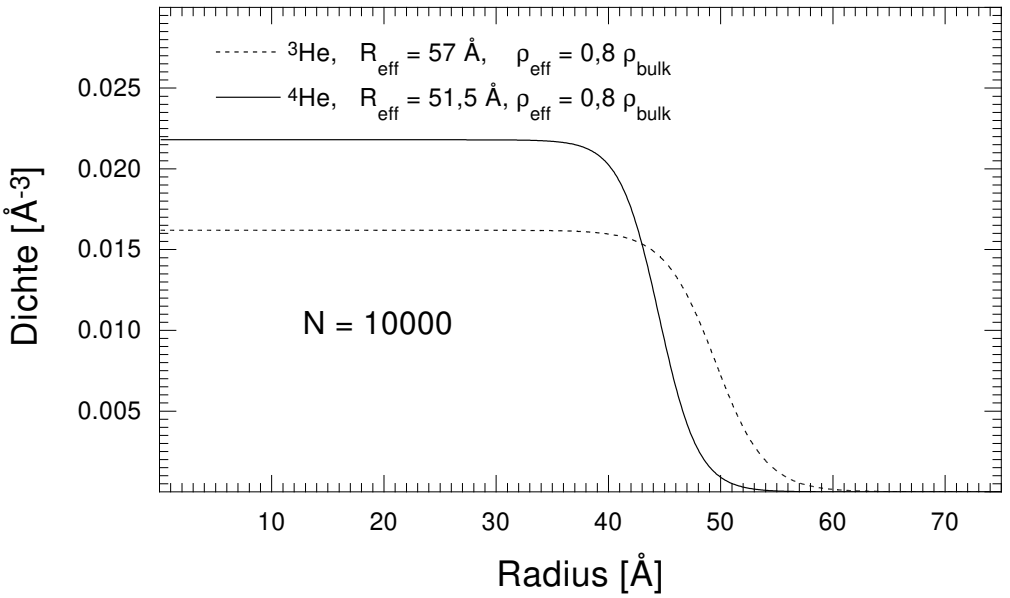

Abbildung 2.1.: Dichteprofile von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern der Größe $N = 10000$, die mit der Gleichung 2.1 aus [Harm98] berechnet worden sind. Für g wurden 7 bzw. 9 Å, für R wurden 44,5 bzw. 49,5 Å eingesetzt.

wie bei der Flüssigkeit (0.0218 $Å^{-3}$ für flüssiges ^{4}He, 0.0162 $Å^{-3}$ für flüssiges ^{3}He [1] nach Rosenblit und Jortner [Ros95]). In der Randschicht geht sie langsam gegen Null. Die Oberflächenschicht, in der die Dichte von 90% auf 10% des Maximalwerts abnimmt, ist Rechnungen zufolge, je nach Ansatz, zwischen 5,5 Å und 9,2 Å dick [Chi95] [Bar93] [Pan83] [Str87] [Sin89]. Für die Dicke der Oberfläche flüssigen Heliums, die ähnlich beschaffen ist, wurden vergleichbare Werte zwischen 6,5 Å und 9,4 Å gewonnen [Gui91][Str87][Osb89][Lur92].

Die radiale Dichteverteilung kann mit einem einfachen analytischen Ausdruck beschrieben werden [Harm98]:

$$\rho(r) = \frac{\rho_{bulk}}{2}(1 - \tanh(2\frac{r - R}{g})) \tag{2.1}$$

Hier ist R der Radius, an dem die Dichte $\rho(r)$ nur noch 50% von $r(0)$ beträgt. g ist ein Normierungsparameter, der die Dicke der Oberflächenschicht bestimmt. R ist geringfügig kleiner als R_{eff}. Für g kann man die Oberflächendichte in Å einsetzen. In grober Näherung gilt $R + g = R_{eff}$.

Heliumcluster sind auch mit der Methode der Atom-Streuung im Molekularstrahl untersucht worden. Dabei wird der Wirkungsquerschnitt für den Einfang und die Aufnahme

[1] Bei Hartmann [Hart97] weichen die Werte für ρ geringfügig ab: 0.0219 $Å^{-3}$ für flüssiges ^{4}He, 0.0165 $Å^{-3}$ für flüssiges ^{3}He.

eines Fremdatoms (Ar, Kr) sowie auch die Clustergrößenverteilung durch Messung des Ablenkwinkels bestimmt [Harm98]. Unter der Voraussetzung, daß die Dichte im Zentrum des Clusters dem Bulk-Wert entspricht, kann die mittlere Dichte der Cluster, bzw. die Dicke der Oberflächenschicht bestimmt werden. Die experimentell gewonnenen Werte stimmen mit den Resultaten von Dichtefunktionalrechnungen weitgehend überein [Harm98].

Die Dichte von Heliumclustern spielt in meiner Arbeit eine große Rolle, daher sollen eine Reihe von Begriffen und Schwierigkeiten, die sich aus der ungeordneten Struktur von Heliumclustern ergeben, näher erläutert werden. Die Begriffe Dichte und Teilchendichte werden im folgenden synonym verwendet.

In den meisten Fällen können Meßgrößen, die von der Dichte der Cluster abhängen, immer nur einen Mittelwert über das radiale Profil wiedergeben. In dieser Situation ist es praktisch, das 'Liquid-Drop'-Modell zu verwenden. Im Liquid-Drop-Modell wird die reale Form der Heliumcluster durch einen scharf begrenzten Tropfen homogener Dichte ρ_{eff} ersetzt. Die effektive Dichte ρ_{eff} hat einen Wert, der zwischen dem Maximalwert (im Zentrum) und dem Minimalwert (an der Oberfläche) der realen Verteilungsfunktion der Dichte liegt. In Abbildung 2.2 sind die Dichteprofile der gleichen Cluster wie aus Abbildung 2.1 im Liquid-Drop-Modell skizziert.

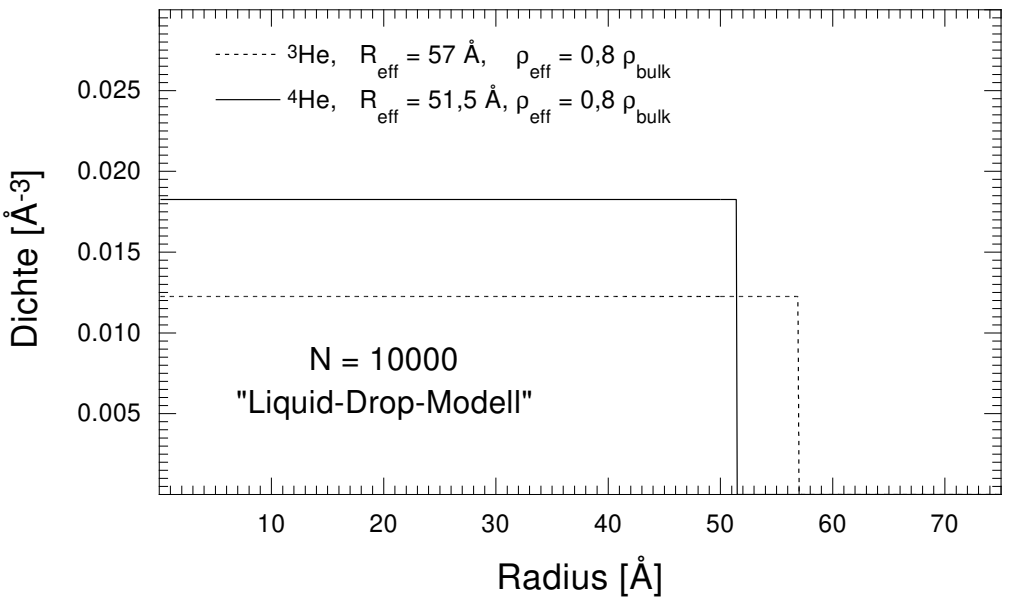

Abbildung 2.2.: Dichteverteilung der Cluster aus Abbildung 2.1 im Liquid-Drop Modell. Im Liquid-Drop-Modell ist die effektive Dichte ρ_{eff} innerhalb des Clusters konstant. Die Ausdehnung des Clusters ist scharf begrenzt. Der Clusterradius R_{eff} entspricht demjenigen Radius in Abbildung 2.1, an dem die Dichte auf Null abgenommen hat.

Im folgenden wird ein Problem, das sich im Zusammenhang mit der Bindungslänge a_0 stellt, näher untersucht. Da die Dichte von Heliumclustern längs des Radius variiert, wird

die Bindungslänge a_0 dies ebenfalls tun. Auf der Grundlage des Liquid-Drop Modells kann man hingegen eine mittlere Bindungslänge betrachten. Dadurch besteht ein ähnlich einfacher Zusammenhang zwischen dem Volumen V, der Teilchendichte ρ und der Bindungslänge a_0 wie in einem kubischen Kristall. Für diesen gilt:

$$V = a_0^3 \cdot N = \frac{N}{\rho} \tag{2.2}$$

$$\rho = \frac{1}{a_0^3} \tag{2.3}$$

Für ungeordnete Systeme und Flüssigkeiten wird häufig statt einer Bindungslänge a_0 der Begriff eines äquivalenten Radius, bzw. eines unit radius of the liquid r_0 verwendet [Pan86]. Während die Größe a_0, die im Bulk 3,58 Å beträgt, direkt aus der Dichte flüssigen Heliums folgt, bzw. experimentell mittels Röntgenbeugung bestimmt wurde [Ben76], erhält man für r_0 einen Wert von 2,22 Å, der folgendermaßen zustande kommt.

Man betrachtet dabei einen Cluster, der aus N kugelförmigen Teilchen mit dem Radius r_0 zusammengesetzt ist, unter der Randbedingung, daß das Volumen V_C des Clusters der Summe der Volumina aller Kugeln entspricht. Stellt man sich bildlich vor, daß alle diese Kugeln zu dem ursprünglichen Cluster zusammengesetzt werden, so erhält man ein Gebilde, bei dem sich die Kugeln an den engsten Stellen überschneiden. Durch die Überschneidung werden Leerräume zwischen den Kugeln kompensiert. In Abbildung 2.3 ist dies schematisch illustriert.

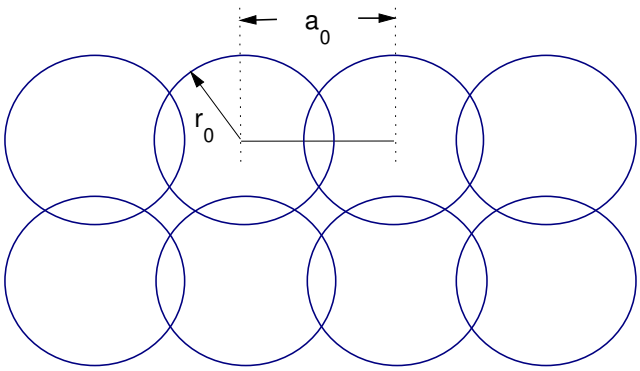

Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem äquivalenten Radius r_0 und der Bindungslänge a_0.

Im Rahmen des Liquid-Drop Modells - also bei homogener Dichte - gilt damit folgender Zusammenhang zwischen den Größen V_C, ρ, r_0 und a_0:

$$V_C = N \cdot \frac{4}{3}\pi r_0^3 = \frac{N}{\rho} \tag{2.4}$$

$$\rho = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \frac{1}{a_0^3} \tag{2.5}$$

$$r_0 = \left(\frac{1}{\frac{4}{3}\pi\rho}\right)^{1/3} \tag{2.6}$$

$$= 0.620 \cdot a_0 \tag{2.7}$$

Analog definiert sich der Radius R_N des Clusters:

$$R_N = r_0 N^{1/3} \tag{2.8}$$

Wird dagegen eine realistische Dichteverteilung zugrunde gelegt, muß über alle Radien gemittelt werden. Dadurch entsteht nach Pandharipande et al. folgender Ausdruck für r_0(N) [Pan86]:

$$r_0(N) = \left[\frac{5}{3} < r^2(N) >\right]^{1/2} / N^{1/3} \tag{2.9}$$

wobei $r^2(N)$ der mittlere quadratische Radius des Clusters ist. Für große N konvergiert r_0(N) gegen 2,22 Å, den Wert von r_0 für flüssiges Helium, den man auch auf der Grundlage des Liquid-Drop-Modells erhält. Bei kleinen Clustern kann man, je nachdem ob man vom Liquid-Drop-Modell oder von einer realen Dichteverteilung ausgeht, für r_0 unterschiedliche Werte erhalten. Dies liegt an der Art der Mittelung, die den Wert $< r^2(N) >$ bestimmt. Pandharipande et al. benutzen beispielsweise den Ausdruck $r_0(N) = 2,24 + 0,038N^{-1/3} + 2,29N^{-2/3}$ [Pan86].

In Streuexperimenten kann der integrale Wirkungsquerschnitt σ der Streuung von Heliumclustern mit Edelgasatomen gleichzeitig mit der Größenverteilung der Cluster bestimmt werden [Harm98]. Es stellt sich mit Hilfe einer exakten, quantenmechanischen Berechnung heraus, daß der Wirkungsquerschnitt σ_{app}, der bei diesen Experimenten gewonnen wird, mit sehr hoher Genauigkeit dem klassischen, geometrischen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{class}(N) = \pi \cdot R_{eff}^2$ der Cluster entspricht. Aus diesem Wert und der gemessenen mittleren Clustergröße N läßt sich analog zu Formel 2.5 die effektive Dichte ρ_{eff} bestimmen. Sie entspricht der Dichte des Clusters mit Radius R_{eff} im Liquid-Drop Modell [Harm98].

$$\sigma_{eff} = \pi \cdot R_{eff}^2 \tag{2.10}$$

$$\rho_{eff} = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma_{eff}^3}}N \tag{2.11}$$

Die effektive Dichte ρ_{eff} kann auf die Dichte des flüssigen Helium (ρ_{bulk} = 0.0218 Å^{-3} (^{4}He) bzw. 0.0162 Å^{-3} (^{3}He)) normiert werden.

$$\rho_0 = \frac{\rho_{eff}}{\rho_{bulk}} \tag{2.12}$$

Diese Größe ρ_0 ist in experimenteller Hinsicht sehr praktisch, weil sie den mit zunehmender Clustergröße abnehmenden Beitrag der dünnen Oberflächenschicht im Liquid-Drop Modell beschreiben kann, ohne auf die reale Dichteverteilung eingehen zu müssen. Wie zu erwarten, konvergieren die gemessenen Werte gegen die Dichte ρ_{bulk} des flüssigen Helium [Harm98].

Man kann nun die Gleichung 2.8 und 2.5 zu folgender Gleichung für den effektiven-, bzw. Liquid-Drop-Radius ${R_{eff}}^2$ als Funktion der normierten Dichte ρ_0 zusammenfassen:

$$R_{eff} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N}{\rho_{bulk} \cdot \rho_0} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.14}$$

2.1.2. Bindung und Stabilität

Bereits das ^{4}He-Dimer ist, wie auch alle größeren Cluster, stabil [Schöl94][Luo93]. Die Bindungsenergie eines Heliumatoms an den Cluster steigt monoton mit der Clustergröße [Pan83][Pan86][Str87][Kro94][Chi95][Lew97]. Insofern gibt es keine Größen, die Clustern einer erhöhten Stabilität entsprechen, wie dies bei Clustern anderer Substanzen etwa aufgrund von Schalenabschlüssen bekannt ist.

^{3}He-Cluster sind theoretischen Arbeiten zufolge erst ab einer Größe von etwa 30 bis 50 Atomen stabil [Pan86][Str87][Gui91][Joy91]. Weil ^{3}He-Atome Fermionen sind, fluktuiert bei größeren Clustern die Bindungsenergie mit zunehmender Clustergröße. Der Aufbau von ^{3}He-Clustern aus Fermionen ist mit dem Auffüllen der Schalenplätze mit Nukleonen beim Atomkernmodell vergleichbar. Hierzu sind eine Reihe theoretischer Untersuchungen erschienen [Str85] [Gui91] [Wei92] [Yan96], experimentelle Hinweise gibt es dagegen noch nicht.

Der Bildungsprozeß von ^{3}He-Clustern ist noch unverstanden, weil ein Dreierstoß nicht, wie es sonst der Fall ist, in einen gebundenen Dimerzustand führen kann.

2.1.3. Temperatur

Die Temperatur von Heliumclustern im Molekularstrahl wird durch das stetige Abdampfen von Heliumatomen von der Clusteroberfläche bestimmt. Aus der Bindungsenergie eines Atoms an der Oberfläche des Clusters und der Vibrationszeit kann die Abdampfrate und die Kühlleistung für diesen Prozeß relativ einfach bestimmt werden. Man erhält eine Temperatur

[2] Im Rahmen des Liquid-Drop-Modell kann für ^{4}He-Cluster die folgende praktische Gleichung in Einheiten von Å verwendet werden:

$$R_{\mathit{eff}} = 2,22067 \cdot \left(\frac{N}{\rho_0} \right)^{\left(\frac{1}{3}\right)} \tag{2.13}$$

von 0,4 K im Fall von ^{4}He-Clustern bei einer Flugzeit von $\sim 10^{-3}$s, die einer Flugstrecke [3] der Länge eines Meters entspricht [Gsp95]. Brink und Stringari haben unter der Annahme, daß in He-Clustern nur Oberflächenschwingungen angeregt sein können, die Zustandsdichte und daraus die Abdampfrate und letztendlich die Temperatur berechnet. Unter der Annahme von Flugzeiten von wiederum $\sim 10^{-3}$s beträgt demnach die Temperatur von ^{4}He-Clustern 0,3 K und die von ^{3}He-Clustern 0,15 K [Bri90].

Aufgrund der Intensitätsverteilung der Rotationslinien von SF_6- und OCS-Molekülen, die in ^{4}He- bzw. ^{3}He-Clustern eingelagert und zu Schwingungen angeregt worden sind, konnten die Clustertemperaturen kürzlich auch experimentell bestimmt werden. Man erhält einen Wert von $0,4$ K für ^{4}He- [Hart95] und $0,1$ - $0,15$ K für ^{3}He-Cluster [Harm97][Gre98].

Da die mittlere Flugstrecke der He-Cluster, die im Rahmen meiner Arbeit untersucht wurden, nur etwa 1-3 mm betrug und die Flugzeiten damit tausendmal kürzer waren, als die bei den oben zitierten Experimenten und Rechnungen, kann man davon ausgehen, daß die Temperatur der hier untersuchten Heliumcluster höher liegt. Schätzt man die Temperatur mit der einfachen Gleichung von Gspann ab [Gsp95], so erhält man einen Wert von $\sim$ 0,6 K, also eine etwas höhere Temperatur als 0,4 K, die sich bei längeren Flugstrecken ergibt. Trotzdem beziehe ich mich im folgenden, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes genannt wird, auf die experimentell bestimmten Temperaturen von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern, da in der Gleichung von Gspann zu viele unsichere Größen eingehen. Unabhängig davon würden bei einer Temperatur von 0,6 K statt 0,4 K wesentliche Eigenschaften von ^{4}He-Clustern - wie etwa ihre Suprafluidität - unbeeinflußt bleiben.

Aus dem gleichen Grund wird die Clustergröße der hier untersuchten He-Cluster bei vergleichbaren Expansionsbedingungen größer, als bei Experimenten mit längeren Flugstrecken sein. Die Cluster wachsen dem sogenannten *sudden freeze* Modell zufolge nicht mehr, wenn sie eine Strecke der Länge des 100-fachen Düsendurchmessers zurückgelegt haben [Toe77]. Insofern werden die He-Cluster beim Experiment CLULU auf dem Höhepunkt ihres Wachstums untersucht.

2.1.4. Suprafluidität

Von beiden Isotopen des Heliums sind suprafluide Phasen bekannt. Die Suprafluidität des flüssigen ^{4}Heliums resultiert letztendlich aus dem Betrag des Spins und der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung von He-Atomen. Weil ^{4}He-Atome keinen Spin tragen, gehören sie zur Teilchenklasse der Bosonen und können - weil sie untereinander nur sehr schwach wechselwirken - bei hinreichend tiefen Temperaturen einen Phasenübergang, die sogenannte Bose-Einstein-Kondensation vollziehen. In der Theorie der Bose-Einstein-Kondensation wird ein Idealfall beschrieben, wonach alle Bosonen, die untereinander nicht wechselwirken, bei einer bestimmten Temperatur T_λ in einen gemeinsamen, kollektiven Quantenzustand übergehen. Dieser Quantenzustand äußert sich auch in den makroskopischen Eigenschaften

[3] Die Länge von einem Meter ist charakteristisch für die Größenordnung der Flugstrecken bei den meisten Molekularstrahlapparaturen. Das Experiment CLULU ist - neben einigen anderen spektroskopischen Experimenten - in dieser Hinsicht eher eine Ausnahme.

des Kondensates. So treten im suprafluiden He ungewöhnliche Phänomene, wie zum Beispiel der sogenannte Springbrunneneffekt auf. Makroskopische Körper, die durch das suprafluide Helium bewegt werden, zeigen keinerlei Reibung. Dies wird auch bei mikroskopischen Teilchen, wie Ionen, metastabilen und elektronisch angeregten Teilchen beobachtet: Sie bewegen sich geradlinig, ohne nennenswerte Abschwächung durch das suprafluide Helium. Die Wärmeleitfähigkeit ist so hoch, daß sich Störungen ungehindert fortpflanzen können und daher auch keine Blasenbildung bei lokalen Erwärmungen beobachtet wird. Beim Überschreiten der Phasengrenze durchläuft die Wärmekapazität eine Singularität.

Da der Kernspin von ^{3}He-Atomen $1/2$ beträgt, gehören sie zu den Fermionen. Dennoch kann auch flüssiges ^{3}He eine Bose-Einstein-Kondensation vollziehen und suprafluid werden. Der Mechanismus ist jedoch anders als bei ^{4}He und die Temperatur, bei denen der Phasenübergang auftreten kann, ist ungefähr tausendmal niedriger ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ K). Entscheidend ist, daß sich bei mK-Temperaturen in flüssigem ^{3}He die Atome zu Quasibosonen (Cooperpaaren) verbinden können. Suprafluidität und Supraleitung sind deshalb verwandte Phänomene.

Eine Reihe von Rechnungen, und neuerdings auch Experimenten, haben klare Hinweise geliefert, daß auch ^{4}He-Cluster suprafluid sind [Sin89] [Hart96b] [Gre98]. Monte-Carlo-Rechnungen zeigten, daß die Dispersionskurve $E(K)$ von ^{4}He-Clustern bereits ab einer Größe von 70 Atomen Ähnlichkeiten mit der von supraflüssigem ^{4}He aufweist [RaWh90]. Diese Ähnlichkeit betrifft das Auftreten von Strukturen, die für die suprafluide Phase charakteristisch sind, und zwar das sogenannte Maxon, womit das erste Maximum, und das 'Roton', das darauffolgende Minimum in der Dispersionskurve, bezeichnet wird [RaWh90]. Bei einer Clustergröße von 240 Atomen sind Roton und Maxon deutlich sichtbar.

In Experimenten sind kürzlich Glyoxalmoleküle in ^{4}He-Clustern eingelagert und optisch angeregt worden. Ihr Absorptionsspektrum ist von Phononseitenbändern begleitet, die von der Wechselwirkung mit dem Heliumcluster herrühren. Aus der energetischen Lage und den Intensitäten läßt sich das Vorhandensein einer gegenüber dem flüssigen Helium leicht verzerrten Roton- und Maxon-Struktur ableiten [Hart96b]. Beim gleichen Experiment mit ^{3}He-Clustern ist diese Struktur, insbesondere die energetische Lücke zwischen Phononseitenband und Molekülresonanz, nicht beobachtbar [Pör99]. ^{3}He-Cluster sind demnach nicht suprafluid, was man aufgrund ihrer Temperatur von 0,15 K auch erwartet [Harm96][Harm99b].

Ein Kriterium für den suprafluiden Zustand kann möglicherweise auch die freie Rotation eines Moleküls in Heliumclustern sein [Gre98]. So zeigt das Infrarotanregungsspektrum von OCS-Molekülen, die in ^{3}He-Clustern eingelagert wurden, eine relativ breite Absorptionsbande, die auf eine verringerte Lebensdauer der Rotationsschwingungszustände hindeutet, weil es zu Streuprozessen mit den ^{3}He-Atomen im Cluster kommt. Werden zusätzlich 60 ^{4}He-Atome im dotierten ^{3}He-Cluster eingelagert, gruppieren diese sich naturgemäß um das OCS-Molekül. Im Anregungsspektrum dieses Clusterkomplexes tauchen dann anstelle der breiten Struktur diskrete Rotationslinien auf [Gre98].

2.2. Struktur und Relaxationsprozesse elektronisch angeregter kondensierter Edelgase und Edelgascluster

Die Struktur elektronisch angeregter kondensierter Edelgase kann mit einer Reihe experimenteller Techniken, wie der transienten Photoabsorptions-, der energie- und zeitaufgelösten Lumineszenz-, der energie- und winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie sowie der Messung der Photokonduktivität untersucht werden.

Aus der Theorie der Blochwellen folgt die Existenz von Bändern, ein wichtiges Merkmal von Festkörpern, das auch die festen Edelgase auszeichnet. Wird Translationssymmetrie des Gitters vorausgesetzt, können auf der Grundlage des Bändermodells Einteilchenzustände von Elektronen in Festkörpern beschrieben werden. Das Bändermodell kann sowohl für den Grundzustand als auch für angeregte Zustände angewendet werden. Da die festen Edelgase zu den Isolatoren gehören, befindet sich zwischen den Zuständen des Leitungs- und des Valenzbandes eine Bandlücke. Dennoch existieren angeregte Zustände innerhalb der Bandlücke, die als Exzitonen bezeichnet werden. Eine charakteristische Größe der Bandstruktur von Festkörpern ist die Bandlückenenergie E_g. Sie läßt sich sowohl aus den Energielagen der konvergierenden Serie der Wannierexzitonen aus dem Photoabsorptionsspektrum, als auch direkt aus dem Einsetzen der Photokonduktivität gewinnen. Eine detaillierte Beschreibung der Eigenschaften von Exzitonen in festen Edelgasen und Clustern findet man in den einleitenden Bemerkungen des Kapitels 4.2.

Seit kurzem wird auch die Struktur elektronisch angeregter Edelgascluster mit Methoden der Lumineszenzspektroskopie untersucht [Möl89]. Selbst wenn sich ihre Struktur nicht substanziell von den festen Edelgasen unterscheidet - so können Exzitonen in Clustern ebenfalls existieren - werden doch typische Clustereffekte beobachtet, die sich beispielsweise aus der räumlichen Begrenzung der Anregungen auf die Atome im Cluster ergeben. So werden die Eigenfrequenzen der höher liegenden Wannier-Exzitonen mit abnehmendem Clusterradius zunehmend zu höheren Energien hin verschoben.

Weil ein großer Anteil der Atome an der Oberfläche liegt, können Oberflächenexzitonen in Clustern besonders gut untersucht werden. Die gebrochenene Symmetrie an der Oberfläche erlaubt es zudem, transversale Exzitonen anzuregen, was im Festkörper normalerweise verbotenen ist. Eine Übersicht über die Struktur der elektronisch angeregten Zustände und anderer Eigenschaften von Clustern bietet der Übersichtsartikel von Jortner [Jor92]. Die Eigenschaften von Exzitonen in Clustern sind am Beispiel von Argonclustern in dem jüngeren Artikel von Wörmer übersichtlich dargestellt [Wör96].

2.2.1. Energierelaxationsprozesse in kondensierten Edelgasen und Clustern

Mit dem Begriff der Relaxation wird im folgenden die Konversion, Speicherung und Verteilung der Energie nach einer elektronischen Anregung bezeichnet. In kondensierten elek-

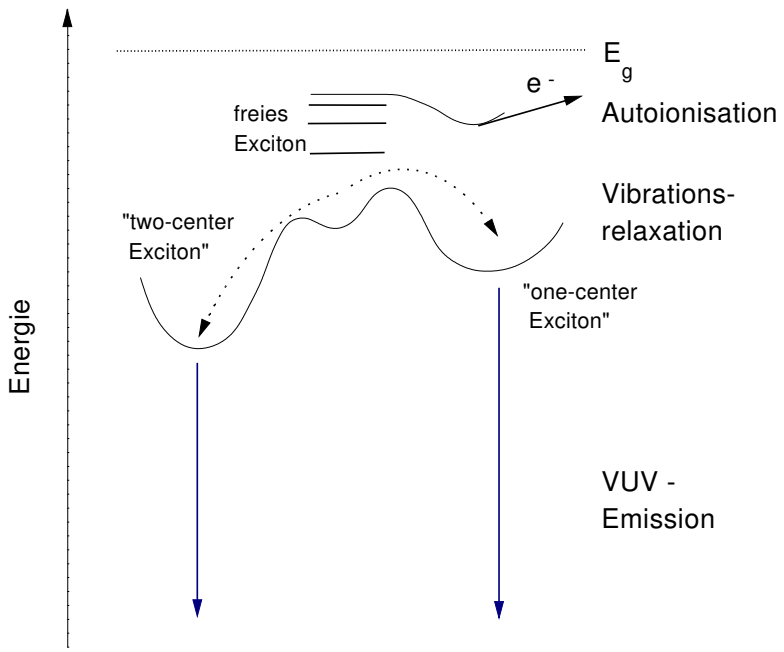

Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Energierelaxation in kondensierten elektronisch angeregten schweren Edelgasen.

tronisch angeregten Edelgasen können verschiedene Prozesse beobachtet und mit den Methoden der dispersiven und zeitaufgelösten Photolumineszenz und Photoemission untersucht werden. In Abbildung 2.4 ist schematisch skizziert, zu welchen Prozessen (*Exciton trapping*, Autoionisation und Elektron-Loch-Rekombination) es in elektronisch angeregten Edelgasen kommen kann. Unter *Exciton Trapping* wird die Lokalisation und Relaxation eines freien Exzitons in einem sogenannten *one center*- oder *two center*-Exziton-Zustand, der oft auch als molekulares Zentrum bezeichnet wird, verstanden. Im ersten Fall wird das Gitter um ein Atom, im zweiten Fall um zwei aneinander gebundene Atome herum verzerrrt. Strahlende Relaxationsprozesse finden in der Regel zwischen dem niedrigst liegenden, elektronisch angeregten Zustand des lokalisierten Exzitons und dem Grundzustand statt. Sie liegen bei allen Edelgasen im VUV-Spektralbereich. Der Besetzung der Zustände geht eine strahlungslose Vibrationsrelaxation voraus [Schwe85].

Flüssiges Helium stellt eine Ausnahme dar. Die Energie relaxiert in flüssigem Helium anders als in den schweren Edelgasen. Dies zeigt sich besonders deutlich daran, daß außer der VUV-Emission auch Lumineszenz im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich beobachtet wird. Sie rührt von Übergängen zwischen lokalisierten, angeregten Zuständen her, und zwar von angeregten Atomen und Molekülen, die sich innerhalb von Blasen im flüssigem Helium befinden [Den69] [Schwe85]. Ob sich die Energie in Exzitonenzuständen

lokalisieren kann, wird noch diskutiert (vergl. Abschnitt 4.1 sowie [Jop93] [Jop94]). Es ist gegenwärtig nicht klar, ob Exzitonen in flüssigem Helium oder in Heliumclustern existieren können.

Energietransferprozesse von angeregtem flüssigen Helium auf eingelagerte O_2- und N_2-Moleküle sind bereits von Jortner et al. beobachtet worden [Jor64]. Das Emissionsspektrum zeigte die für O_2- und N_2-Moleküle charakteristischen Schwingungsbanden[4].

Der Transport von Energie wird in flüssigem Helium stark durch seine Suprafluidität bestimmt. So bewegen sich metastabile und ionische He-Atome und -Moleküle ohne Reibung geradlinig durch die suprafluide Flüssigkeit [Sur68b].

Eine detaillierte und übersichtliche Beschreibung der Struktur und Relaxationsprozesse elektronisch angeregter kondensierter Edelgase findet man in dem Buch von Schwentner et al. [Schwe85].

Energierelaxationsprozesse werden gegenwärtig auch in elektronisch angeregten Edelgasclustern untersucht [Kar93] [Laa98]. Grundsätzlich verlaufen diese wiederum ähnlich wie in Festkörpern, wobei sich aus der Natur der Cluster folgende Besonderheiten ergeben:

- In Clustern kann weniger Energie auf die Vibrationsfreiheitsgrade übertragen werden als im Festkörper. Abhängig von der Clustergröße schmilzt der Cluster folglich mehr oder weniger schnell und desorbiert Atome, wodurch er sich wieder abkühlt und so eine Stabilisierung bewirkt werden kann.

- In elektronisch angeregten Clustern kann sich die Energie im Vergleich zum Festkörper relativ leicht auf der Oberfläche lokalisieren. Dort kommt es in vielen Fällen zur Desorption elektronisch angeregter Atome oder Moleküle. Die Desorptionswahrscheinlichkeit hängt von der Elektronenaffinität der Cluster, und damit von der Größe und der Substanz ab. So wird in Neonclustern die Desorption hochangeregter Atome bei allen Größen, bei Kr-, Ar-, und Xe-Clustern dagegen nur bei sehr kleinen Clustern beobachtet [Laa98].

- Innerhalb von Clustern kann die Energie auch durch strahlende Übergänge in den Grundzustand abgeführt werden, wie es bei Neon beobachtet worden ist [Kar93].

2.2.2. Energietransportprozesse in Heliumclustern

Energietransportprozesse können in elektronisch angeregten, negativ- oder positiv geladenen Heliumclustern untersucht werden. Heliumcluster lassen sich im Molekularstrahl vergleichsweise einfach mit Elektronen anregen. Dabei entstehen, je nach Elektronenenergie und Clustergröße, positiv oder negativ geladene oder auch neutrale angeregte Cluster. Mit einem Wien-, Flugzeit- oder Quadrupolmassenspektrometer läßt sich die Massenverteilung der geladenen Fragmente untersuchen. Untersuchungen von Buchenau et al. zeigten, daß

[4] Ein sehr ähnliches Spektrum zeigen O_2-dotierte Argoncluster, bei denen die Argonexcitonen selektiv angeregt worden sind [Wab99].

im Massenspektrum von Heliumclustern einige Massen - sogenannte *magische Zahlen* - besonders intensiv vertreten sind [Buc90]. Dabei wurde diskutiert, inwieweit die magischen Zahlen mit einer erhöhten Stabilität oder einem bevorzugten Relaxationsprozeß assoziiert sind [Buc91]. Ferner wurde ein Modell der elektronisch angeregten Zustände und der Energierelaxation in ionisierten Heliumclustern vorgeschlagen, das die Vibrationsrelaxation und Lokalisierung der Anregung mit einschließt [Buc91].

Vor kurzem wurden in einer anderen Gruppe Experimente dieser Art fortgesetzt und *Charge-Transfer-Prozesse* in reinen oder dotierten ionisierten Heliumclustern untersucht [Cal96][Cal98][Ruc98] [Seo98]. Die Experimente zeigen, daß die im Massenspektrum beobachteten magischen Zahlen auf besonders effiziente Fragmentationskanäle zurückzuführen sind. Die Analyse ergab, daß nach der Ionisation des Clusters, die Ladung zunächst von Atom zu Atom durch den Cluster hüpft und sich dann entweder an einem Fremdteilchen, einem Heliumatom oder einem He-Molekül lokalisiert. Für die mittlere Zeit, die für das Springen der Ladung benötigt wird, wurden in einer theoretischen Arbeit Werte zwischen 19 fs ($N = 200$) und 35 fs ($N = 20$) ermittelt [Hal98].

Nach dem Beschießen mit Elektronen werden langlebige, metastabile Cluster beobachtet. Dies wurde übereinstimmend damit erklärt, daß sich die Energie innerhalb des Clusters in den langlebigen 2^3S- und $a^3\Sigma_u^+$-Zuständen des He-Atoms bzw. -Moleküls lokalisieren kann. Die Eigenschaften metastabiler - und auch negativ geladene - Heliumcluster untersuchten u.a. die Mitarbeiter der Gruppe von Northby [Jia92]. Dort konnten kürzlich metastabile ^{4}He-Cluster mit einem Laser im nahen infraroten Spektralbereich angeregt und dabei ein diskretes Linienspektrum gefunden werden [Yur99]. Die scharfen Rotationslinien stammen aller Wahrscheinlichkeit nach von Übergängen metastabiler Heliummoleküle, die an die Oberfläche des Clusters gebunden sind.

Negativ geladene Heliumcluster lassen sich herstellen, indem an große Heliumcluster ($N \geq 10^5$) langsame Elektronen angelagert werden. Die Lebensdauer von negativ geladenen ^{4}He-Clustern steigt mit ihrer Größe von 10^{-3} bis zu $0,2$ s [Far98]. Laufen die negativ geladenen Heliumcluster durch elektrische Felder, so werden sie mit zunehmender Feldstärke neutralisiert. Während dies bei ^{4}He-Clustern allmählich geschieht, wird bei ^{3}He-Clustern ein schnelles Ansteigen bei Feldstärken von 1,45 kV/cm beobachtet [Far98]. Fárník et al. interpretieren diese Beobachtung anhand eines Modells, das von einer ballistischen oder viskosen Bewegung des Elektrons ausgeht, je nach nachdem, ob das Medium suprafluid oder normalflüssig ist.

Erste Untersuchungen der Energierelaxation in Heliumclustern sind mit der Methode der Lumineszenzspektroskopie und dem Einsetzen von Synchrotronstrahlung bereits Anfang der Neunziger Jahre am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) vorgenommen worden. Heliumcluster emittieren im VUV ein ähnliches Spektrum wie flüssiges Helium [Kar93b]. Die spektrale Verteilung der VUV-Fluoreszenz läßt aufgrund der reduzierten Auflösung und des hohen Rauschens zunächst kaum detailierte Rückschlüsse auf den Relaxationsmechanismus zu, deutet aber darauf hin, daß die Vibrationsrelaxation in Heliumclustern eine ähnliche Rolle, wie in festen Edelgasen spielt.

3. Experimentelle Grundlagen und Methoden

3.1. Lumineszenzspektroskopie von Clustern

Um die Struktur und Energierelaxationsprozesse elektronisch angeregter Cluster mit der Methode der Lumineszenzspektroskopie untersuchen zu können, wurde Ende der Achtziger Jahre das Experiment CLULU [1] am Strahlrohr I des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) aufgebaut [Kar93b].

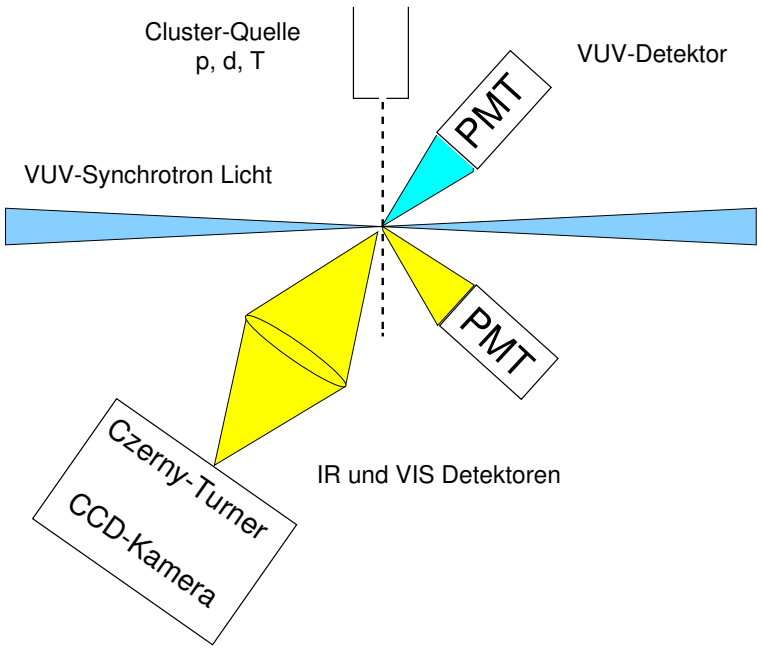

Abbildung 3.1.: Schematische Skizze des Experiments

Das Experiment CLULU ermöglicht es, Cluster herzustellen, mit Synchrotronlicht anzuregen und das dabei entstehende Fluoreszenzlicht mit verschiedenen Detektoren nachzu-

[1] Die Abkürzung CLULU steht für *Cluster luminescence*.

weisen. Eine schematische Skizze des Experiments ist in Abbildung 3.1, ein Seitenriß der Apparatur mit ihren wichtigsten Komponenten in Abbildung 3.2 zu sehen.

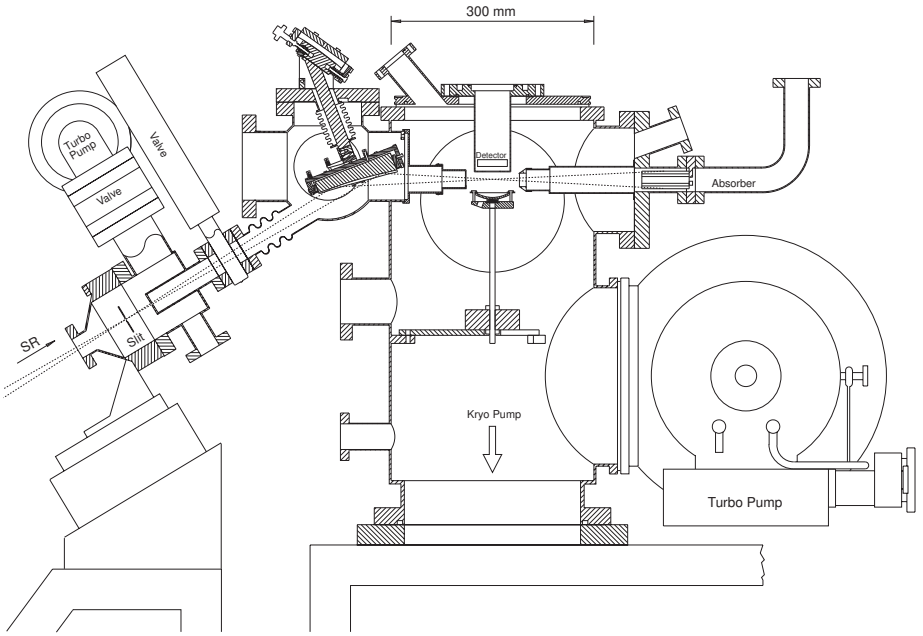

Abbildung 3.2.: Seitenriß der Meßapparatur CLULU. Von links wird das Synchrotronlicht vom Monochromator über das Strahlrohr mit einem Spiegel in den Rezipienten fokussiert. Rechts erkennt man die 2200 l/s Turbopumpe (TPH 2200, Pfeiffer). Der Rezipient ist fensterlos an den Speicherring angeflanscht, um die geforderte Transmission für VUV-Licht zu gewährleisten. Das ultrahohe Vakuum (UHV) im Primärmonochromator und im Speicherring ($p \leq 1 \cdot 10^{-9}$) wird mit der differentiellen Pumptechnik trotz hoher Gaslast bei den Clusterexperimenten aufrechterhalten.

Zum Experiment gehört eine Clusterquelle, mit der Cluster aus Gasen in einer Düsenstrahlexpansion präpariert werden können. Dabei gelangen sie in einer Überschallströmung über eine sehr kurze Flugstrecke im Bereich von Millimetern in den Fokus des Strahlrohrs I. Dort kreuzen sie einen Synchrotronlichtstrahl. Das Synchrotronlicht wird im Speicherring DORIS III erzeugt, mit Spiegeln in einen Monochromator gelenkt und von dort zum Experiment geleitet. Der Rezipient ist fensterlos mit dem Speicherring verbunden, um die Transmission des Synchrotronlichts im vakuumultravioletten Spektralbereich zu gewährleisten. Die Wellenlänge des Synchrotronlichts kann zwischen 3000Å und etwa 300Å mit einer Auflösung von 0,5Å bzw. 2,5Å verändert werden, wobei der spektrale Photonenfluß von der Reflektivität der Spiegel abhängt. Er ist in dem für Heliumcluster relevanten Bereich zwischen 500 und 600 Å nahezu konstant. Der Photonenfluß wurde mit einer

offenen Schottky-Diode des Typs *Hamamatsu G1127* gemessen; er betrug etwa $1 \cdot 10^{10}$ Photonen$/(s \cdot 100\ mA \cdot 2,5\ \AA)$.

Wird ein Cluster durch das Licht elektronisch angeregt, so kann die Absorption über seinen strahlenden Zerfall nachgewiesen werden. Dazu muß der Lichtstrahl kollimiert und der Detektor so angeordnet werden, daß nur das Fluoreszenzlicht und nicht das anregende Licht registriert wird. Diese Meßmethode ist im Vergleich zur Transmissionsabsorptionsspektroskopie sehr empfindlich.

Mit der Methode, Fluoreszenz nachzuweisen, kann ein Spektrum gewonnen werden, daß in guter Näherung zur Photoabsorption proportional ist. Dies ist immer dann der Fall, wenn nach jeder Anregung genau ein Fluoreszenzereignis registriert wird. In vielen Fällen ist es günstig, Detektoren zu verwenden, die nur in bestimmten Spektralbereichen sensitiv sind. So kann mit einem Photomultiplier, der nur im vakuumultravioletten (VUV) Spektralbereich empfindlich ist, beispielsweise die Photoabsorption von Edelgasatomen gemessen werden. Dies ist auch in den Fällen möglich, wenn die angeregten Atomzustände über Kaskaden strahlend zerfallen; denn alle diese Übergänge liegen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich (VIS&IR), mit Ausnahme des letzten, der im VUV liegt.

Weil am Experiment CLULU verschiedene, in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen empfindliche Photomultipliertypen verwendet werden, können während der Aufnahme eines Anregungsspektrums mit der Messung der Photoabsorption gleichzeitig Informationen über die Verteilung der Anregungsenergie in bestimmte Zerfallskanäle gewonnen werden. Die integrale Fluoreszenz kann im VUV-Bereich alternativ mit zwei Photomultipliern des Typs *XP2020* oder *RCA8575* nachgewiesen werden. Gleichzeitig kann die integrale Lumineszenz im IR&VIS-Bereich mit einem Photomultiplier des Typs *R943-02* sowie die spektral zerlegte Lumineszenz im IR&VIS-Bereich mit einer LN_2-gekühlten CCD-Kamera des Typs *LN/CCD-1100PB* detektiert werden. Zusätzlich besteht die Option, einen sogenannten *solar blind*-Photomultiplier des Typs *R2050* zu verwenden. Ein Solar-Blind-Photomultiplier detektiert die VUV-Fluoreszenz in einem beschränkten Spektralbereich von 110-180 nm. Da die Anzahl der Flansche am Experiment CLULU beschränkt ist, kann der Solar-Blind Detektor nicht gleichzeitig, sondern nur im Austausch gegen einen anderen VUV-Detektor betrieben werden. Die Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Detektorsysteme.

Tabelle 3.1.: Detektoren am Experiment CLULU und ihr Anwendungsbereich

	VUV		IR&VIS	
Anwendung	integr. VUV	'solar-blind'	integr. IR&VIS	spectral. IR&VIS
Typ	*XP2020*, *RCA8575*	*R2050*	*R943-02*	*LN/CCD-1100PB*
Fenster	Glas & NaSal	MgF_2	Quarzglas	LIF & Suprasil
Spektralber.	28 - 570 nm	110 - 180 nm	170 - 850 nm	190 - 1080 nm

Die Fluoreszenz von Clustern wird mit verschiedenen Detektoren über das sogenannte 'Single-Photon-Counting'-Verfahren nachgewiesen, d.h. die elektrischen Pulse, die beim Auftreffen eines Photons auf der Photokathode eines Photomultipliers entstehen, werden gezählt.

Bei der Aufnahme von Anregungsspektren wird zunächst die Wellenlänge des Monochromators ausgelesen. Dann beginnt das 'Single-Photon-Counting'. Während einer vorgegebenen Zeitdauer t_m werden die Ereignisse (cts) in einem Register gezählt und nach Abschluß der Messung ausgelesen und in einem DEC-Alpha 3000 Rechner zusammen mit der Wellenlänge gespeichert. Danach wird der Monochromator um ein vorgegebenes Wellenlängenintervall auf eine neue Soll-Wellenlänge verfahren.

Um die exponentiell mit der Zeit abnehmende Intensität $I(t)$ der Synchrotronstrahlung im Speicherring auszugleichen, wird die Meßdauer t_m kontinuierlich verlängert (siehe Anhang A.1).

Die Fluoreszenzintensität ist in den Anregungsspektren, die in meiner Arbeit abgebildet sind, in der Einheit $cts/(s \cdot 100\ mA)$ angegeben.

3.1.1. Zeitkorrelierte Messungen

Zeitkorrelierte Messungen vermitteln direkte Einblicke in die Relaxationsdynamik von Clustern. Die Methode des Single-Photon-Counting und die Verwendung schneller Detektoren ermöglichen es, das zeitlich periodische Synchrotronlicht für zeitkorrelierte Messungen zu nutzen.

Zeitkorrelierte Anregungsspektren können aufgenommen werden, indem die Zeit, die zwischen einem nachgewiesenen Fluoreszenzereignis und dem folgenden anregenden Lichtblitz vergeht, gemessen wird. Es werden aber nur jene Ereignisse, die in einem bestimmten, vorgegebenen Zeitintervall nach dem Anregungslichtblitz liegen, gezählt und aufgezeichnet.

Alternativ dazu kann man ein zeitliches Abklingspektrum gewinnen, wenn bei einer festen Anregungsenergie die Fluoreszenzereignisse zusammen mit der gemessenen Zeitdifferenz in einem Vielkanalanalysator sortiert, gezählt und gespeichert werden.

Die Lichtblitze, die mit dem Speichering DORIS erzeugt werden, sind im Idealfall 130 ps lang. Im sogenannten 5 (bzw. 2 oder 1) Bunch-Betrieb wiederholen sich die 5 (bzw. 2 oder 1) Lichtblitze alle 964 ns. Dadurch können die Lebensdauern elektronisch angeregter Zustände über den großen Bereich von - im Idealfall - 130 ps bis zu 1 μs gemessen werden.

3.1.2. Spektralzerlegte Fluoreszenz

Energierelaxationsprozesse von Clustern können untersucht werden, indem das Lumineszenzlicht elektronisch angeregter Cluster spektralzerlegt wird. Dazu wurde ein 275 mm Cerny-Turner-Spektrometer in Verbindung mit einer hochempfindlichen CCD-Kamera, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, installiert. Das Spektrometer umfaßt den sichtbaren, nahen ultravioletten und nahen infraroten Spektralbereich und ist über ein LiF-Fenster an den Rezipienten angekoppelt. Die Funktionsweise des Spektrometers, der CCD-Kamera und die Aufnahmetechnik der Emissionsspektren wird in Abschnitt 3.3.1 erklärt.

Der Grundaufbau des gesamten Experiments CLULU ist bei Karnbach detailliert [Kar93a] beschrieben. In den folgenden Abschnitten beschränke ich mich auf Abweichungen, die durch Neuinstallationen entstanden sind.

3.2. Herstellung von Heliumclustern

3.2.1. Isentrope Expansion von monoatomaren Gasen

Heliumcluster können - wie andere Edelgascluster auch - in einer isentropen Expansion hergestellt werden. Hierzu wird ein Gas durch eine Düse unter hohem Druck ins Vakuum expandiert. Im Idealfall wandelt sich die Enthalpie eines monoatomaren Gases vollständig in kinetische Energie um. Dann ist die Relativgeschwindigkeit der Gasmoleküle Δv gegenüber der Strahlgeschwindigkeit v unendlich klein, was gleichbedeutend mit einer extrem tiefen Temperatur ist. Die tiefe Temperatur und schmale Geschwindigkeitsverteilung wird mit dem sogenannten *Speed Ratio S* quantitativ beschrieben [Toe77]:[2]

$$S = 1,66\frac{v}{\Delta v} \tag{3.1}$$

Die Zustandsänderung, die das Gas bei der Expansion durch eine Düse erfährt, kann im Druck (p)-Temperatur (T) Diagramm als Bewegung entlang einer Isentrope gut dargestellt werden. Wenn sich das Gas so stark abkühlt, daß die Dampfdruckkurve überschritten wird und die Dichte dabei ausreichend groß ist, daß Dreierstöße zwischen den Teilchen stattfinden, kommt es zur Kondensation. Die Größe der dadurch gebildeten Cluster hängt von der Anzahl der Stöße und der Dichte ab [Bec56] [Hag81]. Anders ausgedrückt, wird die Größe der Cluster dadurch bestimmt, wie schnell die Phasengrenze erreicht wird, bzw. wie weit die Startwerte p_0 und T_0 von der Phasengrenze entfernt liegen. So läßt sich die Größe von Edelgasclustern (Ne, Ar, Kr, Xe) bei bekannten Startparametern p_0, T_0 und dem Düsendurchmesser d gut vorhersagen. Eine vielfach verwendete Skalierungsregel, die auf der Gültigkeit der idealen Gasgleichung basiert, wird von Hagena und Obert angegeben [HaOb72]. Sie liefert einen universellen, materialunabhängigen Kondensationsparameter Γ^*:

$$\Gamma^* = K \cdot p_0 \cdot d^{0,85} \cdot T_0^{-2,2875} \tag{3.2}$$

Hier wird der Expansionsdruck p_0 in mbar, die Expansionstemperatur T_0 in K und der Düsendurchmesser d in μm eingesetzt. Der Exponent von 0,85 gilt für Lochdüsen. Die Konstante K ist proportional zur Sublimationsenthalpie. Sie beträgt im Fall von Helium 3,85 [Sta89]. Die entsprechenden Werte für die anderen Edelgase sind bei Stapelfeldt tabelliert [Sta89].

Die Clustergröße errechnet sich dann als Funktion von Γ^* nach Wörmer [Wör90] folgendermaßen:

$$< N >= e^{a_0 + a_1 \cdot ln(\Gamma^*)^{0,1} + a_2 \cdot ln(\Gamma^*)^{0,2}} \tag{3.3}$$

[2] Bei Heliumatomstrahlen werden oft speed ratios von S = 200 erreicht [Toe77]. Das speed ratio bei Heliumclusterstrahlen beträgt etwa 50 [Buc90].

Die Parameter haben die Werte: a_0 = 2021,339 , a_1 = -3448,907 , a_2 =1471,807. Oft reicht auch der einfachere Ausdruck:

$$< N >= 38 \cdot \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^2 \tag{3.4}$$

3.2.2. Expansion von Helium

Die isentrope Expansion von Helium unterscheidet sich in einigen Punkten von der anderer Edelgase. Zum einen kondensiert Helium schlecht, weil der kritische Punkt beim Druck $p_c = 2,27$ mbar und bei der vergleichsweise tiefen Temperatur von $T_c = 5,20$ K liegt, zum anderen ist der Wirkungsquerschnitt für Stöße bei tiefen Temperaturen ungewöhnlich hoch [Toe77]. Für die Bildung von Clustern hat das folgende Konsequenzen:

1. Die Startwerte p_0 und T_0 müssen bei relativ tiefen Temperaturen und hohen Drücken liegen, d.h. in unmittelbarer Umgebung des kritischen Punktes.

2. Da die Zustandsänderung in Nähe des kritischen Punkts stattfindet, muß sie durch die Van-der-Waals-Gleichung beschrieben werden. [3] Die Skalierungsregeln können, da sie auf der Voraussetzung eines idealen Gases beruhen, hier nur noch sehr bedingt gelten.

3. Aufgrund des großen Stoßwirkungsquerschnitts trägt eine hohe Teilchendichte bei Helium viel effektiver zur Clusterbildung bei als bei den schweren Edelgasen, sofern die Temperatur des Heliums tief genug ist.

Abbildung 3.3 zeigt das p-T Diagramm von He in dem für die Clustererzeugung relevanten Bereich in doppellogarithmischer Auftragung (nach Buchenau et al. [Buc90]). Aus der Lage der Phasengrenzkurven im p-T-Diagramm ergibt sich ein weiterer wichtiger Unterschied zur Expansion von schweren Edelgasen. Nach Buchenau et al. kann das Phasendiagramm in drei Bereiche eingeteilt werden, in denen die Heliumcluster auf sehr unterschiedliche Weise entstehen [Buc90]. Die drei Expansionsbereiche werden durch die kritische Isentrope, die in der Verlängerung des kritischen Punktes liegen, getrennt.

Der Bereich I beschreibt die klassische Düsenstrahlexpansion, bei der die Isentropen die Phasengrenze zwischen Gas und der Flüssigkeit schneiden. Sie verlaufen so, daß die Expansion in der Gasphase beginnt und zur Kondensation führt, wenn die Phasengrenze überschritten wird. Das Speed Ratio der Heliumclusterstrahlen beträgt unter diesen Bedingungen etwa 50 [Buc90].

Im Bereich II verläuft die Expansion entlang jener Isentropen, die in der unmittelbaren Nähe der kritischen Isentrope liegen. Die Clusterstrahlen haben ein sehr kleines Speed Ratio von 5 und eine extrem breite Größenverteilung [Harm97].

Die Isentropen im Bereich III verlaufen so, daß Startpunkte mit Endpunkten, die in der flüssigen Phase liegen, verbunden werden, ohne daß die Phasengrenze geschnitten wird.

[3] In der Nähe des kritischen Punktes ist die ideale Gasgleichung nicht mehr gültig.

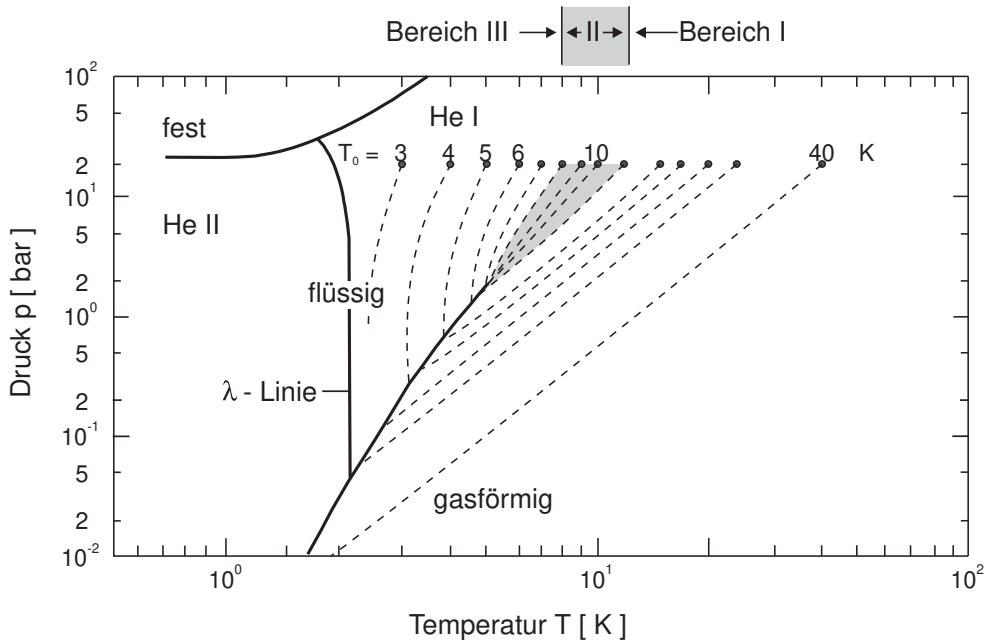

Abbildung 3.3.: p-T-Diagramm von ^{4}He nach Buchenau et al. [Buc90]. Die Isentropen sind gestrichelt, die Phasengrenzen mit durchgezogenen Linien eingezeichnet. Der kritische Punkt liegt dort, wo die Grenzlinie zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase endet. In der Düsenstrahlexpansion verlaufen Zustandsänderungen entlang der Isentropen. Die Anfangswerte p_0 und T_0 werden in die Bereiche I, II oder III eingeteilt.

Heliumcluster, die unter diesen Expansionsbedingungen gebildet werden, sind besonders groß ($N = 10^6$-10^8). Skalierungsregeln sind für den Bereich der sogenannten überkritischen Expansion nur schwer zu formulieren.

3.2.3. Größenbestimmung

Die für Heliumcluster nur bedingte Gültigkeit der Gleichungen 3.2 und 3.4 zeigt sich daran, daß die errechneten Clustergrößen um etwa einen Faktor 100 - 200 niedriger liegen als die gemessenen.

Ganz generell ist es schwierig, zuverlässige Größenangaben bei Heliumclustern zu machen. Massenspektrometer, die mit Elektronenstoßionisation arbeiten, liefern keine der Wirklichkeit entsprechende Größenverteilung der Heliumcluster, denn ihr Spektrum wird durch das relativ komplexe Fragmentationsverhalten bestimmt. Nach der Ionisation fragmentieren Heliumcluster bevorzugt in Dimer-Ionen und kleine ionische Komplexe [Cal98].

Im folgenden werden einige Methoden vorgestellt, mit denen gegenwärtig versucht wird, die Größe von Heliumclustern zu bestimmen. Dann wird diskutiert, welche Größe Helium-

cluster haben, die unter den gleichen Expansionsbedingungen, die ich in meiner Arbeit verwendet habe, präpariert werden.

Recht zuverlässige Größenbestimmungen werden mit Streuexperimenten erreicht, bei denen die Heliumcluster einzelne Atome aus einem Querstrahl einfangen und dadurch abgelenkt werden [Harm98]. Die so gewonnene Größenverteilung läßt sich durch eine Log-Normal-Verteilung beschreiben [Lew93] [Harm98]:

$$P(N) = \frac{1}{2\pi}\frac{}{N\delta}exp\left[-\frac{(lnN-\mu)^2}{2\delta^2}\right] \tag{3.5}$$

mit der mittleren Clustergröße $\overline{N}$

$$\overline{N} = exp\left(\mu + \frac{\delta^2}{2}\right) \tag{3.6}$$

und der Halbwertsbreite ΔN_{fwhm}

$$\Delta N_{fwhm} = exp(\mu - \delta^2 + \delta sqrt2ln2) - exp(\mu - \delta^2 - \delta sqrt2ln) \tag{3.7}$$

Als Näherung kann man für ΔN_{fwhm} auch $\overline{N}$ verwenden [Harm98].

Sogenannte *Strahlabschwächungs-* oder *Depletionspektroskopie-Experimente* von dotierten Heliumclustern können ebenfalls Informationen über die Clustergröße liefern. In Depletionspektroskopie-Experimenten wird die Abschwächung ΔI eines Molekularstrahls der Intensität I als Folge des Abdampfens von Heliumatomen aufgrund der Photoabsorption des eingelagerten Chromophors gemessen. Clustergrößen können gewonnen werden, weil das Strahlabschwächungssignal ΔI mit der Clustergröße korreliert ist [Hart97] [Hart99a] [Harm99b].

Wird zur Messung der Strahlintensität ein Massenspektrometer verwendet, daß mit Elektronenstoßionisation arbeitet, gilt unter der Annahme, daß Volumen und Masse proportional sind:

$$N = c\frac{I}{\Delta I} \tag{3.8}$$

Dabei ist c eine Kalibrierungskonstante, I ist die Intensität des Molekularstrahls.

Die mit der Methode der Depletionspektroskopie bestimmten Clustergrößen korrelieren bis zu einer Größe von N = 7500 mit denen, welche mit Hilfe der Ablenkmethode bestimmt wurden. Für noch größere Cluster liefert die Depletionspektroskopie Werte, die um bis zu einem Faktor 2,25 größer sind. Hartmann schreibt, daß aufgrund der bei großen Clustern schlechten Winkelauflösung, die Depletionspektroskopie vertrauenswürdigere Werte liefern soll [Hart97]. Das Verfahren eignet sich für Größen zwischen 1000 und 10^5 Atomen [Hart97]. Wird zur Größenbestimmung von Clustern die Strahlabschwächung über ein Massenspektrometer gemessen, so muß auch gewährleistet sein, daß die Ionisationswahrscheinlichkeit des Chromophors von der Clustergröße unabhängig ist. Wie man am Beispiel NO-dotierter Heliumcluster sieht, ist dies nicht immer der Fall [Cal96].

An sehr große Cluster (N = 10^6- 10^8), die in überkritischer Expansion präpariert worden sind, lassen sich Elektronen anlagern. Die Trajektorien der einfach negativ geladenen Heliumcluster können mit elektronenoptischen Elementen manipuliert werden. Dies kann zur Größenselektion - etwa mit einem Wien-Filter - genutzt werden. [Jia92][Hen98][Knu99].

Das Volumen sehr großer Cluster (N = 10^6- 10^8) kann auch mit einem Transmissionsgitter in Nanometergröße bestimmt werden. Dieses gleicht einem Sieb, mit dem man im Molekularstrahl die Cluster 'filtern' kann. Durch Drehen des Gitters kann die maximale Clustergröße, die transmittiert wird, variiert werden [Schöl98].

Da Clusterteilchen im Molekularstrahl auch Welleneigenschaften haben, kann man Cluster durch Beugung ablenken. Die Gitterkonstante des oben beschriebenen Transmissionsgitters liegt in der Größenordnung der de-Broglie-Wellen sehr kleiner He-Cluster (Dimere ($R \sim 50$ $\mathring{A}$), Trimere ...). Diese können somit durch Beugung in Transmission zerstörungsfrei und präzise selektiert werden [Schöl94].

Sehr grobe Rückschlüsse über die Clustergröße lassen sich aus spektroskopischen Untersuchungen ziehen. Während sich in einem Größenbereich von 5000 bis 50000 Atomen die Formen der Photoanregungsspektren von Heliumclustern untereinander nur wenig unterscheiden, zeichnen sich die Photoanregungsspektren extrem großer Heliumtröpfchen durch Verzerrungen aus. Sie rühren daher, daß die Cluster aufgrund ihrer Größe das Licht stärker streuen und nicht mehr optisch dünn sind [Kar93b].

Die Größe von ^{3}He-Clustern läßt sich prinzipiell mit den gleichen Methoden bestimmen, die oben beschrieben sind, aber noch schwieriger skalieren als die von ^{4}He-Clustern. Wie Rechnungen zeigen, sind ^{3}He-Cluster erst ab einer Größe von 30 Atomen stabil [Pan86][Str87]. Somit scheinen Dreierstöße als Bildungsmechanismus nicht in Frage zu kommen. Dementsprechend beobachtet man im Experiment eine untere Grenze bei der Clustergröße von $N = 2000$.

Harms et al. haben die Größe von ^{3}He-Clustern mit der Methode der Depletionspektroskopie untersucht [Harm99b]. Dabei ziehen Harms et al. folgende Schlußfolgerungen [Harm99b]:

1. Die minimale Größe der ^{3}He-Cluster ist $N = 2000$.

2. Die Größe der ^{3}He-Cluster hängt nur unwesentlich von ^{4}He-Verunreinigungen ab. Bei Verunreinigungen mit 0,12 - 1,2 % ^{4}He wird keine eindeutig korrelierte Änderung der Clustergröße beobachtet. Verunreinigungen mit ^{4}He können ^{3}He-Cluster um bis zu einen Faktor von 5 größer werden lassen (4% ^{4}He in ^{3}He$_n$).

3. Es gibt zwei charakteristische Bereiche, in denen die Expansionsparameter liegen. Mit sinkender Düsentemperatur T_0 steigt die Clustergröße zunächst sanft, dann plötzlich sehr schnell an. Dieses schnelle Ansteigen wird mit der Nähe zur kritischen Isentropen in Verbindung gebracht.

Die Photoanregungsspektren von ^{3}He-Clustern, die in dieser Arbeit gezeigt werden, dokumentieren ebenfalls, daß es zwei deutlich unterschiedliche Größenbereiche der ^{3}He-Cluster gibt. Obwohl die Expansionstemperatur T_0 nur um 1 - 2 K variiert wird, ändert sich

die Form der Anregungsspektren drastisch. Die VUV-Anregungsspektren der größten Cluster sind - sehr wahrscheinlich aufgrund von Reflexionseffekten - stark verzerrt. Auch sind sie optisch nicht mehr dünn.

Bei der absoluten Bestimmung der Größe von ^{3}He-Clustern beziehe ich mich auf die oben zusammengefaßten Resultate der Untersuchungen von Harms et al. [Harm99b] (Vgl. auch Abschnitt B.1).

Ich habe bei den Experimenten Lochdüsen mit unterschiedlichen Durchmessern d von 5 μm, 20 μm, 30 μm, 40 μm, und 60 μm, sowie eine konische Düse im Durchmesser von 100 μm und einem halben Öffnungswinkel von 15^0 verwendet. Die Clustergröße wurde ausschließlich durch Variieren der Düsentemperatur eingestellt.

Nach dem Wechsel auf eine andere Düse wurde der Stagnationsdruck p_0 so eingestellt, daß das Produkt $p_0 \cdot d$ immer konstant blieb (60 μm$\cdot$ 2 bar, 40 μm$\cdot$ 3 bar, 30 μm$\cdot$ 4 bar). Die Größenskalierung vereinfacht sich dadurch, weil unabhängig von der jeweils verwendeten Düse die Funktion der Clustergröße von der Temperatur T_0 gleich bleibt. Durch Vergleichen der Anregungsspektren, die sich in einem Größenbereich zwischen 500 und 5000 Atomen sehr empfindlich mit der Clustergröße ändern, konnte die Skalierung kontrolliert und bestätigt werden.

Nur in einem Fall wurde eine 20 μm große Lochdüse in Kombination mit einem Stagnationsdruck von 12 bar anstatt von 6 bar eingesetzt, um einen besonders hohen Fluß zu erreichen. Für die Bestimmung der Clustergröße habe ich in diesem Fall die Skalierungsformel von Hagena an die Meßwerte von Harms et. al [Harm98] angepaßt. Ich habe dabei den Temperaturexponenten leicht erhöht und den konstanten Faktor neu bestimmt. Der Ausdruck für die Clustergröße N lautet dann

$$N = 2,83378 \cdot 10^5 \cdot \frac{p_0^2 \cdot d^{1,7}}{T^{5,07}} \tag{3.9}$$

Wie in Hagenas Gleichung 3.2 für Γ^* wird in dieser Gleichung der Expansionsdruck p_0 in mbar, die Expansionstemperatur T_0 in K und der Düsendurchmesser d in μm eingesetzt.

3.3. Modifizierung des Experiments

Um die Struktur und Energierelaxationsprozesse von elektronisch angeregten ^{3}He- und ^{4}He-Clustern mit lumineszenzspektroskopischen Methoden untersuchen zu können, mußten einige Komponenten des Experiments CLULU verbessert und andere vollkommen neu aufgebaut werden. Die Verbesserungen und Neukonstruktionen betrafen die folgenden Komponenten:

1. Detektoren: Die Empfindlichkeit der Detektorsysteme mußte verbessert werden, um beispielsweise rotationsaufgelöste Fluoreszenzspektren von angeregten He_2^*-Molekülen mit hinreichend guter Statistik aufnehmen zu können.

2. Meßelektronik und Software: Bei den zu erwartenden langen Belichtungszeiten von ca. einer Stunde muß mit einem sehr hohen Untergrundanteil durch Myonenabsorption in den energieaufgelösten Fluoreszenzspektren gerechnet werden. Um die Spektren auswerten zu können, mußte deshalb ein Rauschunterdrückungssystem entwickelt werden.

3. Clusterquelle: Um ^{3}He-Cluster mit der Molekularstrahltechnik herstellen zu können, muß die Düse auf besonders niedrige Temperaturen gekühlt werden. Dafür mußte die Clusterquelle optimiert werden.

4. Gasrückgewinnung: Speziell für die Untersuchung von ^{3}He-Clustern mußte eine Recyclinganlage entwickelt und angefertigt werden, weil der angesichts des hohen Preises und der Menge des Gases, die bei Clusterexperimenten in der Regel verbraucht wird, ein konventioneller Betrieb in hohem Maß unwirtschaftlich gewesen wäre.

3.3.1. Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit der Fluoreszenzdetektoren

3.3.1.1. Integrale Fluoreszenz

Das integrale Fluoreszenzlicht wird, wie aus Abbildung 3.1 ersichtlich ist, mit drei Detektorsystemen in ausgewählten Spektralbereichen nachgewiesen. Die Photoabsorption wird über das Fluoreszenzsignal im vakuumultravioletten (VUV)-Spektralbereich gemessen [Kar93b]. In meiner Arbeit wurden alternativ zwei Photomultiplier mit 2-Zoll-Photokathoden, und zwar ein *8575* von *RCA* und ein *XP2020* von *Valvo*, eingesetzt. Beide wurden mit einem Konverter aus Natriumsalizilat versehen, der das VUV-Licht in Photonen mit Wellenlängen umwandelt, für die die Photomultiplier empfindlich sind. Für den *RCA 8575* wurde außerdem eine Kathodenkühlung angefertigt, mit der die Röhre auf -7 ^{0} C gekühlt werden konnte. Die Dunkelpulse ließen sich so um den Faktor 10 reduzieren. Die Halterungen wurden neu gefertigt, um die Kathoden möglichst dicht am Fokus plazieren zu können (ca. 20 - 30 mm). Das Verfahren, zur Messung der VUV-Fluoreszenz, die Kombination von Natriumsalizilat und einem Photomultiplier anstatt eines offenen Channelplates zu verwenden, wurde aufgrund

der hohen Zuverlässigkeit und Lichtempfindlichkeit gewählt. Es ist außerdem recht robust gegenüber Druckschwankungen. Der Nachteil bestand in der - gegenüber einem Channelplate - relativ schlechten Zeitauflösung von etwa 15 - 20 ns.

Werden He-Atome und -Moleküle in höher angeregten Zuständen von elektronisch angeregten Clustern desorbiert, können diese über Kaskaden strahlend zerfallen und Photonen im sichtbaren (VIS) und nahen infraroten (IR) Spektralbereich emittieren. Die Stärke der IR/VIS-Lumineszenz gibt Auskunft über die Besetzungswahrscheinlichkeit dieser Zustände. Besonders aussagekräftig ist das Verhältnis der IR/VIS-Lumineszenz zur Photoabsorption.

Um Photonen im nahen infraroten Spektralbereich empfindlich nachweisen zu können, muß man Photomultiplier mit Photokathodenmaterialien verwenden, die eine niedrige Austrittsarbeit für Elektronen haben. Dadurch ist der Anteil des thermischen Rauschens am Signal dieser Detektoren relativ hoch. Mit einer Kathodenkühlung kann bei IR-empfindlichen Detektoren eine besonders wirksame Rauschunterdrückung erzielt werden.

Die IR/VIS-Lumineszenz wird am Experiment CLULU mit einem Peltier-gekühlten *R943*-Photomultiplier von *Hamamatsu* gemessen. Der Detektor ist mit einem starren Linsensystem ausgestattet und wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Leyla Moussavizadeh aufgebaut [Mou96]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden kleine Änderungen vorgenommen, um die Kühlleistung zu verbessern. Der Peltier-Wärmetauscher wurde an eine zusätzliche Kühleinheit (Wasser mit Frostschutzmittel bei -15 ^{0} C) angeschlossen, so daß die Photomultiplierröhre auf Temperaturen unter -50 ^{0}C gekühlt werden konnte. Die Dunkelpulsrate betrug unter diesen Bedingungen 2 - 15 cps bei einer Versorgungsspannung von 1575 V. Die Ausgangspulse des *R943*-Photomultiplier wurden 200-fach vorverstärkt und dann diskriminiert.

3.3.1.2. Spektral zerlegte Fluoreszenz

Im IR&VIS Bereich kann die spektral zerlegte Lumineszenz mit einem Acton SP275-Spektrometer in Verbindung mit einer flüssig-Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera (*LN/CCD-1100PB*) der Firma *Princeton Instruments* nachgewiesen werden [Mou96][Hae95]. Die theoretische spektrale Auflösung beträgt 1,8 Å bei Verwendung des 1200-Strich Gitters, einer Pixelgröße der CCD-Kamera von 24μm und einer Spaltbreite von 80μm. Dabei wird der gesamte CCD-Chip von einem Wellenlängenbereich von 600 Å überdeckt. Die theoretische Auflösung stimmt mit der gemessenen gut überein.

Im Rahmen der Diplomarbeit von Tim Laarmann wurden umfangreiche Verbesserungen an der optischen Ankopplung vorgenommen, da, wie Simulationen zeigten, mit dem vorhandenen Linsensystem nur etwa 5% des Lichts in das Spektrometer gelangten [Mou96] [Laa98].

Durch Verwendung eines Linsensystems (Abbildung 3.4) aus zwei Achromaten aus LiF und Suprasil ließen sich die Abbildungsfehler drastisch reduzieren und das Licht sehr effizient vom Fokus durch einen 80 μm breiten Spalt in das Spektrometer einkoppeln. Weiterhin wurde das ganze Spektrometer auf einem XYZ-Justiertisch montiert. Dadurch konnte auch bei veränderter Fokusposition das Spektrometer optimal angepaßt werden [Laa98]. Schließlich wurde noch der letzte Fokusierspiegel des Synchrotronstrahlrohrs, der bei [Jop94] be-

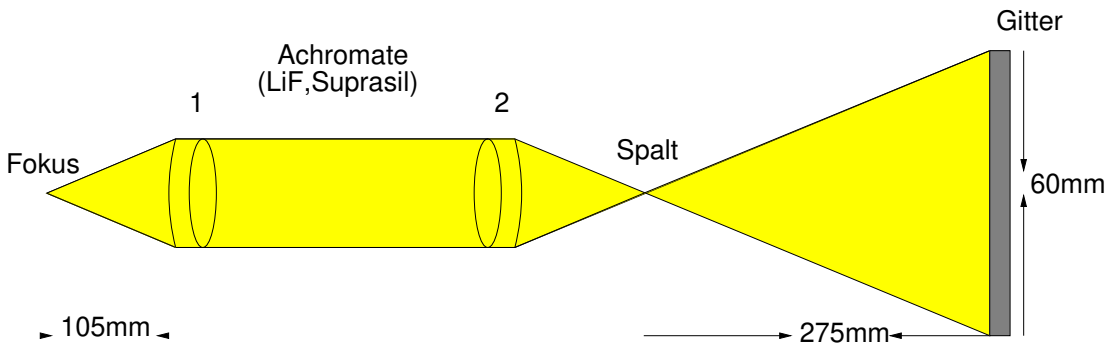

Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der optischen Ankopplung des Acton SP275 Spektrometers mit Achromaten aus LiF und Suprasil (nach Laarmann [Laa98])

schrieben ist, aus der Design-Achse herausgeschwenkt und neu positioniert, weil sich das Experiment und das Strahlrohr im Verlauf der Jahre durch sein Eigengewicht verschoben hatte.

Die Software, die den Monochromator steuert und die CCD-Kamera ausliest wurde von dem Produkt *CSMA* auf *WINSPEC* von *Princeton Instruments* umgestellt. Dadurch konnten eine Reihe von technischen Problemen gelöst, vor allem aber die Betriebssicherheit erhöht werden. Dennoch mußte ich ein Programmpaket zur Rauschunterdrückung schreiben, denn das Meßsignal der Kamera war bei längeren Belichtungszeiten mit einem Untergrund, der von Myonenabsorption einzelner Pixel herrührte - sogenannten Cosmics - überlagert.

Die Cosmics erscheinen als scharfe Linien im Spektrum und sind daher oft nur schwer von den ebenfalls scharfen Linien der Atom- und Molekülübergänge zu unterscheiden. Das durch die Cosmics verursachte Untergrundsignal ist aufgrund der hier benutzten langen Belichtungzeiten beträchtlich. Im Mittel treffen zwei Cosmics pro Sekunde auf der Chipfläche auf. Das Rauschunterdrückungsprogramm ”Cosmics” benutzt einen Algorithmus, mit dem die mit Cosmics besetzten Pixel durch Vergleichen mit Nachbarpixeln, sofern diese nicht auch von Cosmics besetzt sind, detektiert werden können, wobei die Kriterien individuell eingestellt werden können. Die Meßwerte werden dann durch Mittelwerte, die aus den benachbarten Pixeln gebildet werden, sofern diese nicht auch mit Cosmics besetzt sind, ersetzt. Dabei gibt es die Randbedingung, daß so wenig individuelle Pixel wie möglich ausgelesen werden sollen, da jedes Auslesen der Pixel von einem unverhältnismäßig starken Rauschen begleitet wird. Folglich sollte die Belichtungszeit möglichst lang sein und möglichst viele Pixel zu einer Einheit zusammengefaßt (*pixel binning*) werden.

Aufgrund der guten Abbildungseigenschaften des neuen Linsensystems wurde der größte Teil des Lichts auf die zentrale Fläche des CCD-Chips abgebildet, so daß auch nur dieser Teil ausgelesen wurde, um den Untergrundanteil aus Cosmics, Dunkelstrom und Rauschen so weit wie möglich zu reduzieren. Dazu wurden die 330 Pixel in der nichtdispersiven y-Richtung in 6 getrennte Einheiten unterteilt, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist.

Diese 6 Streifen hatten die Breite von 17, 14, 13, 13, 14 und 17 Pixel und waren sym-

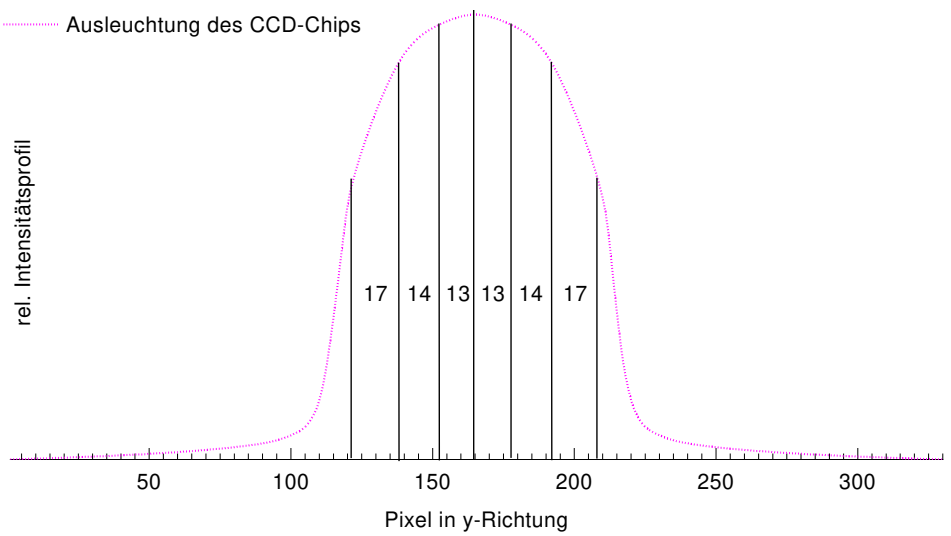

Abbildung 3.5.: Ausleuchtungsprofil des CCD-Chips in nichtdispersiver Richtung bei Verwendung einer Spaltbreite von 80μm. Einteilung des Chips in Streifen unterschiedlicher Breite, um die Ausleuchtung auszugleichen.

metrisch um die Mitte des Chips angeordnet. Diese Aufteilung hatte den Sinn, die zu den Rändern der ausgeleuchteten Zone hin abnehmende Intensität auszugleichen. Ferner ließen sich so mehrere Spektren simultan und unabhängig voneinander aufnehmen. Bei optimaler Justierung konnte eine nahezu gleichmäßige Intensität der Spektren erzielt werden; eine für eine optimale Rauschunterdrückung wichtige Voraussetzung, weil das Programm "Cosmics" durch Vergleichen der 6 Spektren arbeitet. Mit diesen Spezifikationen wurde für die Aufnahme hochaufgelöster Spektren eine Stunde lang belichtet. Die Cosmic-Untergrundsignale konnten dabei vollständig weggerechnet und durch Mittelwerte der benachbarten Spektren ersetzt werden, ohne die Intensität signifikant zu verfälschen .

Die in dieser Arbeit gezeigten Originalspektren zeigen Intensitäten, die dem Mittelwert der Intensitäten aller 6 Streifen entsprechen. Dadurch erscheint das durch das Auslesen erzeugte Rauschen von ursprünglich 5 Counts entsprechend schwächer.

3.3.2. Verbesserungen an der Clusterquelle

An der Clusterquelle wurden einige Verbesserungen vorgenommen, um den Teilchenfluß zu erhöhen, zu stabilisieren und um tiefere Temperaturen bei gleichzeitig hoher Kühlleistung erzeugen zu können. Gerade der letzte Punkt war im Hinblick auf die Präparation von ^{3}He-Clustern ein vorrangiges Ziel.

Die Clusterquelle besteht aus einer Düse, die über einen Wärmetauscher mit einem Verdampferkryostat der Firma *Cryovac* verbunden ist. Sie ist bei [Jop94] beschrieben. Die Verbindungsdrähte zur Temperaturmeßdiode wurden durch Spezialdraht mit extrem geringer

Wärmeleitung (*WSL/32-100* der Firma *Lake Shore*) ersetzt und entlang der Gaszuleitung verlegt. Auf diese Weise war der Wärmegradient definiert und es wurde verhindert, daß die Temperaturmeßdiode eine zu hohe Temperatur anzeigte. Ein zusätzlicher zylindrischer Wärmeschild aus poliertem Kupfer wurde um die Düse herum montiert, um gegen Wärmestrahlung abzuschirmen. Die minimal erreichbare Temperatur ohne Gaslast lag bei 5 K.

Um den Teilchenfluß zu stabilisieren, wurde der Sinterfilter unmittelbar vor der Düse gegen einen neuen ausgetauscht, sorgfältig mit Indium abgedichtet und montiert. Dadurch wurde verhindert, daß die Düse durch Fremdgasanteile im He, wie in der Vergangenheit häufig geschehen, zufror. Bei der Verwendung von Gasen verschiedener Hersteller (Linde 6.0 und DESY-Helium 5.6) wurden keine Unterschiede festgestellt. Mit diesen Verbesserungen konnten reproduzierbare Teilchenflüsse im Experimentierbetrieb erreicht werden. Die Intensitätschwankung des Molekularstrahls, die das Rauschen in den Anregungsspektren im wesentlichen bestimmen, wurde auf ein vorher nicht erreichtes Mindestmaß reduziert.

Der maximal mögliche Teilchenfluß wird letztendlich durch das Einsetzen der Wärmeleitung durch das He-Gas in der Kammer begrenzt. Deshalb steigt die Temperatur der Düse bei sehr hohen Gasflüssen an, wodurch der Gasfluß unter Umständen soweit reduziert wird, daß keine He-Cluster mehr erzeugt werden können. Um eine Vorstellung davon zu gewinnen, gebe ich folgendes Beispiel: Bei der Verwendung einer 40 μm großen Lochdüse, den Expansionsparametern T_0 = 9,2 K, p_0 = 3,0 bar und einem Pumpensaugvermögen von nominell 2200 l/s wird ein Druck von 1-2$\cdot 10^{-3}$ torr auf einem Ionisationsmanometer abgelesen. Berücksichtigt man die um etwa $1/10$ geringere Ionisationswahrscheinlichkeit von He gegenüber Luft sowie das bei He gegenüber Luft reduzierte Saugvermögen der verwendeten Turbopumpe, so ergibt sich ein Teilchenfluß von etwa 50 bar $\cdot$ l/h (mit $p = 1 \cdot 10^{-2}$ mbar, S = 1400 l/s).

3.3.3. Aufbau einer Recyclinganlage

Das He-Gas, aus dem die Cluster hergestellt werden, wird gewöhnlich aus den Vakuumpumpen des Experiments CLULU in eine Abgasleitung gepumpt, die zu einer zentralen Anlage von DESY führt, wo es aufgefangen und gereinigt wird. Da ^{3}He-Gas zur Zeit etwa 500 \$ je bar $\cdot$ l kostet, würden bei den oben berechneten Gasflüssen und den oft tagelangen Messungen unvertretbar hohe Betriebskosten entstehen. Daher mußte eine Recyclinganlage entworfen und aufgebaut werden, die das abgepumpte Gas direkt am Experiment wieder auffängt, komprimiert und reinigt. Die Anlage sollte folgende Anforderungen erfüllen:

1. Geringer Gasverlust an ^{3}He.

2. Verhindern des Zufrierens der Düse durch:

   a) Reinigung des ^{3}He-Gases von Fremdanteilen, wie Pumpenöl.

   b) Vollständige Evakuierbarkeit des gesamten Systems, inklusive der Vorpumpen, damit vor dem Befüllen mit ^{3}He der Luftanteil weit genug reduziert ist.

Um die Kontamination mit Öl weitestgehend zu unterdrücken, wurde ein Membrankompressor mit Elektromotorantrieb vom Typ *PM13143-186.13* der Firma *KNF Neuberger, Freiburg* sowie eine Hochdruckreinigung des Gases durch Al_2O_3 in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff verwendet.

Der schematische Aufbau der Recyclinganlage ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Das Gas gelangt zunächt vom Auspuffilter der letzten Drehschieberpumpe des Rezipienten in einen groben Ölfilter, in dem Öldampf an kalter Kupferwolle kondensiert und zurückfließen kann. Dann strömt das Gas in den Membrankompressor. Der Düsendruck p_0 wird über eine Rückkopplung mit Hilfe eines Druckminderers geregelt, damit der Motor nicht überlastet wird. Einen zusätzlichen Überlastungsschutz bietet ein Überstromschalter. Anschließend läuft das Gas durch eine 3 m lange, 10 mm starke Kühlschlange (mit einem Innendurchmesser von 8 mm), die mit einem Adsorptionsmittel (Al_2O_3) gefüllt ist und sich in einem Bad mit flüssigem Stickstoff befindet. Durch die große Oberfläche des Adsorptionsmittels und der vergleichsweise tiefen Temperatur von flüssigem Stickstoff werden Fremdgase ausgefroren und das He-Gas gereinigt. Der Adsorptionsfilter kann ausgeheizt und regeneriert werden. Nach der Reinigungsstufe ist ein Rückschlagventil eingebaut, hinter dem der Zulauf des frischen ^{3}He über einen Druckminderer von der Gasflasche erfolgt. Danach gelangt das Gas zur Düse. Die Anlage kann an verschiedenen Punkten mit kleinen Drehschieberpumpen, die, um Ölkontamination zu verhindern, mit Adsorptionsfiltern ausgerüstet sein müssen, evakuiert werden. Die Schweißarbeiten und der größte Teil der Verrohrung und der Montage mit 6 mm Edelstahlrohr sind von der Firma $HighTec$ vorgenommen worden. Da in der Anlage auch Messingteile verwendet wurden, kann sie nur mit nicht-korrosiven Gasen betrieben werden.

Die Evakuierung des Systems bereitete zunächst große Probleme, da die anfangs verwendeten Drehschieber- und Rootspumpen E2M80 und EH500 der Firma *Edwards*, wie sich zeigte, nicht ihren angegebenen Spezifikationen hinsichtlich der Leckrate entsprachen. So konnte die Drehschieberpumpe nicht evakuiert werden, weil der Simmering auf der Hauptwelle konstruktionsbedingt nur in eine Druckrichtung dichtete. Daraufhin wurden beide Pumpen durch einen Pumpstand der Firma *Leybold* mit einer *RUVAC 250*-Rootspumpe in Spaltrohrmotorausführung und einer *TRIVAC 65* in sogenannter heliumdichter Ausführung ersetzt, die den Anforderungen an die Evakuierbarkeit genügten.

Zum Spülen und anschließenden Füllen der Anlage wurden der Vorratsflasche 7 bar l ^{3}He entnommen. Über eine Dauer des Experiments von 60 Stunden wurde kein nennenswerter Verlust gemessen. Es wurde ^{3}He-Gas mit einer Isotopenreinheit von 99,95% verwendet. Außerdem wurde der Fluß durch die Düse kontrolliert und dabei keine Änderung, etwa durch Zufrieren der Düse beobachtet.

Zusammenfassend stelle ich fest, daß die Recyclinganlage allen Anforderungen entsprach.

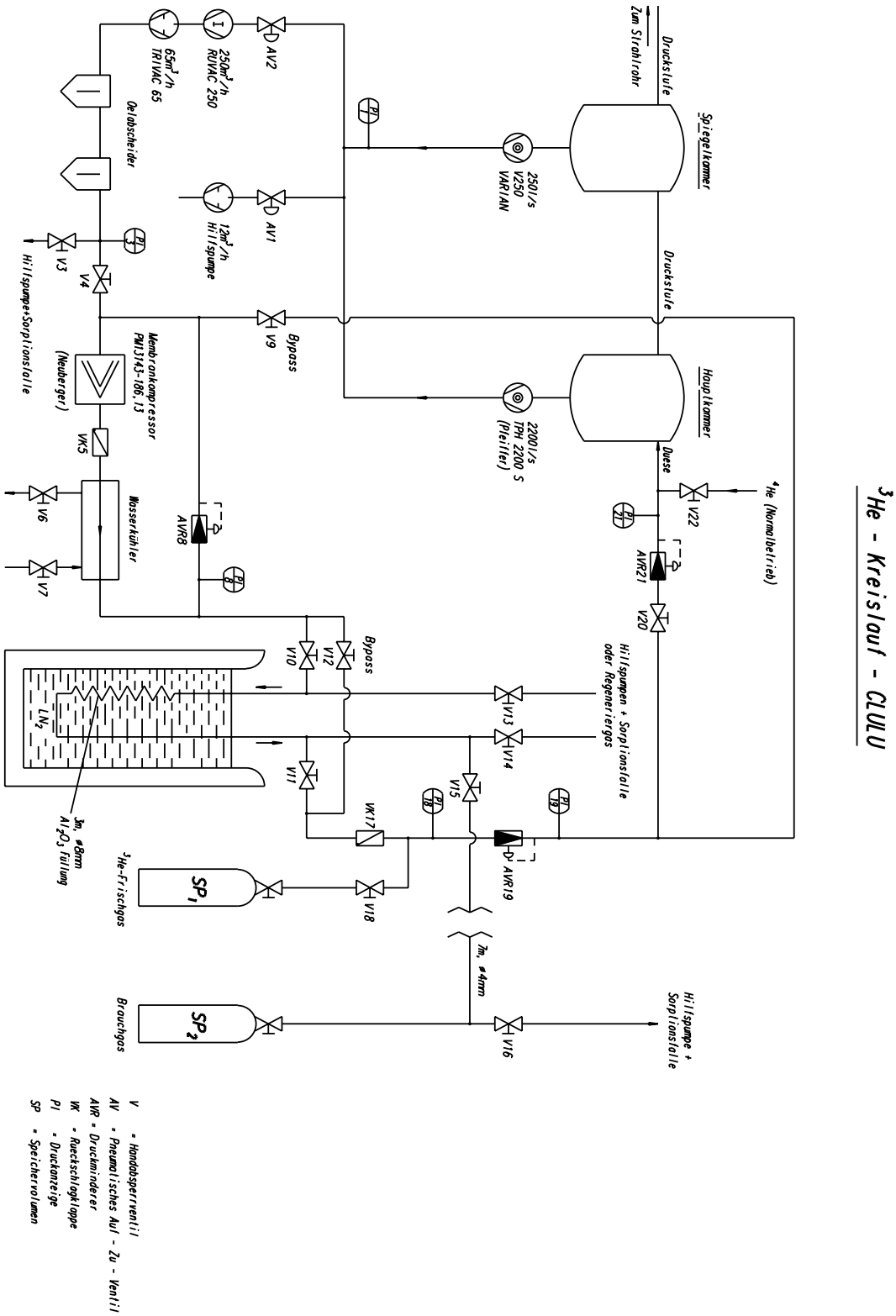

Abbildung 3.6.: Recyclinganlage für die Herstellung von ^{3}He-Clustern.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel stelle ich die experimentellen Ergebnisse meiner Untersuchungen vor und diskutiere die Schlußfolgerungen, die sich aus ihnen ergeben. Dabei werden zwei Aspekte behandelt:

1. Die Struktur der elektronisch angeregten Zustände: Zu dieser Frage werden in erster Linie Photoanregungsspektren analysiert, wozu sich die beiden folgenden Konzepte anbieten:

   a) Das Modell der *Exzitonen*, ein generell erfolgreiches Konzept, um elektronisch angeregte Zustände kondensierter nicht-metallischer Substanzen zu beschreiben;

   b) ein Modell *quasi-atomarer Anregungen*. Dies ist ein Ansatz, der von den Eigenschaften der Gasphase ausgeht und die Änderung der Struktur elektronisch angeregter Heliumatome unter dem Einfluß einer zunehmenden Dichte beschreibt. Da die Dichte zwischen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern sowie zwischen unterschiedlich großen He-Clustern variiert, sollte sie sich in der Photoabsorption bemerkbar machen.

2. Relaxation: Die Zerfallsprozesse in elektronisch angeregten He-Clustern werden überwiegend mit der Methode der energie- und zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie untersucht. Das Ziel ist, ein detailliertes Bild der Relaxation in Heliumclustern zu entwerfen und die dominanten Zerfallsprozesse benennen zu können. Dabei geht es im einzelnen um:

   a) die Lokalisation der Anregung in atomare oder molekulare Zustände sowie die Desorption und Lumineszenz elektronisch hochangeregter He-Atome und -Moleküle,

   b) den Mechanismus des strahlungslosen Transfers von Anregungsenergie auf andere Zustände,

   c) das Wechseln der Kopplung des Elektronenspins während der Relaxation,

   d) das Thermalisierungsverhalten und die Rotationsrelaxation der Moleküle im Cluster, das durch Vergleichen zwischen gemessenen und berechneten hochaufgelösten Lumineszenzspektren von elektronisch angeregten $^3He_2$- und $^4He_2$-Molekülen untersucht wird,

e) die Transporteigenschaften von lokalisierten elektronischen Anregungen in He-Clustern und die Beeinflussung durch Suprafluidität,

f) die Quantenausbeute im nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich nach elektronischer Anregung.

4.1. Struktur der elektronisch angeregten Zustände

Im Folgenden wird zunächst erläutert, mit welchen Erwartungen eine vergleichende Untersuchung von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern verknüpft ist. Dann werden die Konzepte der *Exzitonen* und der *quasi-atomaren Anregungen* vorgestellt und diskutiert, inwiefern man sie auf He-Cluster anwenden kann. Nach einem kurzen Überblick über die Meßergebnisse folgt eine rein phänomenologische Beschreibung der Anregungsspektren. Ein zentraler Punkt in meiner Untersuchung, der Unterschied zwischen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern, wird anhand der Anregungsspektren gesondert vorgestellt. Anschließend geht es um die Zuordnung der Banden. Zu dieser Frage werden verschiedene Details, auch Ergebnisse aus den Messungen der spektral zerlegten Fluoreszenz, mit einbezogen. Ferner werden Beiträge der Oberflächenanregung und die Änderung mit der Clustergröße berücksichtigt. Am Ende des Abschnitts werden die Ergebnisse zusammengefaßt.

4.1.1. Die Rolle der Clustergröße und der Dichte

Die Struktur der elektronisch angeregten Zustände kondensierter Substanzen wird durch Eigenschaften, wie beispielsweise der chemischen Zusammensetzung, der elektrischen Leitfähigkeit oder ihrer Kristallstruktur geprägt. Die Isotopie spielt dagegen in der Regel eine untergeordnete Rolle. Da sich die physikalischen Eigenschaften von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern teilweise drastisch unterscheiden [1] obwohl sie chemisch identisch sind, ist zu vermuten, daß der relativ große Dichteunterschied zwischen beiden Isotopen auch die Wechselwirkung zwischen den Atomen nachhaltig beeinflussen wird. Diese Auswirkungen sollten sich in den Anregungsspektren bemerkbar machen.

Nun stellt sich die Frage, ob die Erkenntnisse über die Struktur elektronisch angeregter He-Cluster in ein allgemeingültiges Konzept eingeordnet werden können. Da die ungeordnete Struktur eine gemeinsame Eigenschaft von dichtem He-Gas, flüssigem He und He-Clustern ist, sollte die Beeinflussung durch die Dichte in allen drei Fällen ähnlich sein. Jedoch unterscheiden sich Gase, Flüssigkeiten und Cluster in dem wichtigen Punkt der Begrenzung der Orbitale angeregter Zustände durch die Oberfläche. Bei Clustern erwartet man deshalb im allgemeinen eine Abhängigkeit von ihrer Größe und der Ausdehnung der Orbitale.

Eine Besonderheit von Heliumclustern ist, daß sich aus der Größenabhängigkeit auch automatisch eine Dichteabhängigkeit ergibt, weil sich die mittlere Dichte mit der Clustergröße ändert (vergl. Abschnitt 2.1.1). Deshalb ist es interessant, Dichteänderungen einerseits vor dem Hintergrund unterschiedlich großer Cluster und andererseits unterschiedlicher Isotope zu betrachten.

[1] Hier sei kurz an die wichtigsten Unterschiede erinnert: Der Kernspin von ^{3}He ist $1/2$, der von ^{4}He Null, ^{3}He-Cluster sind 0,1 K kalt und normalflüssig, während ^{4}He-Cluster 0,4 K kalt sind und suprafluid sind, die Dichte L^{3}Heliums beträgt $3/4$ von derjenigen L^{4}Heliums.

4.1.2. Exzitonen

Als Exzitonen werden gebundene Elektron-Loch-Paare bezeichnet. Das Konzept der Exzitonen kann auf eine Vielzahl von Nichtmetallen angewendet werden und beschreibt ihre optischen Eigenschaften und die Struktur der elektronisch angeregten Zustände sehr erfolgreich [Schwe85]. Gerade die Anregungen von festen Edelgasen, besonders die von Neon, die unterhalb der Bandkante E_G liegen, lassen sich gut auf der Grundlage eines Exzitonenmodells verstehen. Exzitonen beobachtet man auch in Flüssigkeiten, in Clustern der schweren Edelgase und in dichten Gasen. Bevor nun die Frage behandelt wird, ob das Anregungsspektrum von Heliumclustern mit dem Exzitonen-Modell beschrieben werden kann, sollen seine Grundzüge im Folgenden kurz vorgestellt werden.

4.1.2.1. Wannierexzitonen

Wannierexzitonen sind Zustände, die bei einer schwachen Bindung zwischen Elektron und Loch im Gitter des Festkörpers auftreten. Dies ist dann der Fall, wenn die Gitterkonstante, bzw. die Bindungslänge klein gegenüber dem Exzitonenradius ist.

Elektronen- und Lochfunktion überlappen einander nur sehr wenig, ihre Wechselwirkung wird daher hauptsächlich von der langreichweitigen Coulombwechselwirkung bestimmt. Die Austauschwechselwirkung kann vernachlässigt werden. Das Energiespektrum kann daher mit dem einfachen Hamilton-Operator eines Teilchens, das sich in einem Zentralpotential befindet, berechnet werden. Es hat somit große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Wasserstoffatoms und kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$E(n, \vec{K}) = E_g - \frac{\mu\, e^4}{8h^2 \epsilon_r^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2\, \vec{K}^2}{2(m_e + m_h)} \tag{4.1}$$

Dabei ist E_g die Bandlückenenergie. $\mu = m_e \cdot m_h/(m_e + m_h)$ ist die reduzierte Masse des Exzitons, die sich aus den effektiven Massen des Elektrons m_e und des Lochs m_h zusammensetzt, ϵ_0 ist die Vakuum- und ϵ_r ist die relative, materialspezifische Dielektrizitätskonstante, $\vec{K}$ ist der Wellenvektor des Exzitons, der die Bewegung durch das Kristallgitter beschreibt. Das energetisch tiefste Exziton hat die Quantenzahl $n = 1$. Alle Größen müssen in SI-Einheiten eingesetzt werden. [Zim87].

Analog kann der Bohrsche Radius der Exzitonen mit folgender Formel berechnet werden (in SI-Einheiten):

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{\pi \mu e^2} n^2 \tag{4.2}$$

Das Wannier-Modell beschreibt gut die experimentell beobachteten Exzitonen der schweren Edelgase mit den höheren Hauptquantenzahlen $n \geq 2$. Da die Intensität der Exzitonenbanden mit zunehmender Quantenzahl schnell abnimmt, sind die Zustände mit $n = 5$ und 6 nur unter besonderen Bedingungen beobachtbar.

Aus den experimentell bestimmten Energielagen der Exzitonen mit den höheren Hauptquantenzahlen kann auf der Grundlage des Wannier-Modells die Energie der Bandlücke E_G, die Dielektrizitätskonstante ϵ_r sowie die effektive Masse μ bestimmt werden.

4.1.2.2. Intermediäre Exzitonen

Der berechnete Radius des $n = 1$-Wannier-Exzitons ist aufgrund der niedrigen Dielektrizitätskonstanten der Edelgase kleiner als der Abstand zu den benachbarten Atomen. So ist es auch nicht verwunderlich, daß die berechneten Energien der Wannier-Exzitonen von den gemessenen Werten abweichen. Deshalb werden die $n = 1$-Exzitonen auch als intermediäre Exzitonen bezeichnet.

Es gibt Konzepte, mit deren Hilfe man auf der Grundlage des Wannierexzitonenmodells Korrekturen einfügen kann und dadurch recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Energiewerten erzielt:

1. Die *central cell correction* beruht auf einer stärkeren Gewichtung der repulsiven Wechselwirkung mit den Nachbaratomen bei kleinen Kernabständen. Dadurch wird die Energie des Exzitons zu höheren Energien verschoben [Herm66].

2. Das *quantum defect model* modifiziert die Wannier-Formel, indem - analog zur Beschreibung der Alkali-Atom-Energieniveaus - die Hauptquantenzahl n durch einen Quantendefekt $n + \delta$ ersetzt wird [Res78]. Der Quantendefekt beträgt 0 bei Xe und $0,3$ bei Ne.

4.1.2.3. Frenkelexzitonen

Frenkelexzitonen beschreiben den Fall stark gebundener Elektron-Loch-Zustände. Ihre Orbitale sind kleiner als die der Wannier-Exzitonen, sie sind innerhalb einer Elementarzelle lokalisiert und die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch wird wesentlich von kurzreichweitigen Anteilen, wie der Austauschenergie bestimmt.

Alle Atome im Gitter sind vertauschbar und ihre Zustände sind entartet. Aufgrund eines resonanten Transfers von Energie kann eine Koppelung der Zustände auftreten. Durch Polarisation der umgebenden Atome kann auch die Entartung aufgehoben werden und der Zustand spaltet in ein Band auf. Somit resultiert aus der Koppelung mit anderen Atomen eine Delokalisierung des Zustands. Die Bandbreite Γ ist ein Maß für die Stärke der Koppelung und der sogenannten Transferzeit τ_T, die eine Anregung für den Wechsel auf einen anderen Gitterplatz benötigt. Es gilt:

$$\Gamma \cdot \tau_T = \hbar \tag{4.3}$$

4.1.2.4. Phononenstreuung, Halbwertsbreiten und Temperaturabhängigkeit

Die Streuung des Exzitons mit Phononen führt zu einer Verbreiterung des Absorptionsprofils. Dadurch hängt die Breite einer Exzitonbande von der Temperatur, die die Besetzungs-

dichte der Phononen bestimmt, ab. Eine wichtige Größe ist die Aufenthaltsdauer bzw. die Transferzeit τ_T, die das Exziton für den Wechsel auf einen anderen Gitterplatz benötigt.

Man unterscheidet die Fälle starker und schwacher Exziton-Phonon-Streuung. Im ersten Fall ist die Aufenthaltsdauer groß und das Exziton nimmt die Energiefluktuationen des Gitters wahr. Läßt sich die Gitterbewegung durch ein harmonisches Kraftgesetz beschreiben, so folgt daraus, daß die optische Absorption ein Gaußprofil hat. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite Γ ist dann:

$$\Gamma \sim T^{1/2} \tag{4.4}$$

Im Fall schwacher Koppelung ist die Transferzeit τ_T klein gegenüber der Streuzeit τ_S, die die mittlere Zeitperiode für Streuprozesse des Elektrons mit dem Gitter charakterisiert. Das Absorptionsprofil ist dann lorentzförmig und die Halbwertsbreite Γ der Lorentz-Funktion hängt quadratisch von der Temperatur ab:

$$\Gamma \sim T^2 \tag{4.5}$$

4.1.2.5. Exziton-Polariton Modell

Die Halbwertsbreiten der Exzitonenabsorptionsbanden in festen Edelgasen können im allgemeinen recht gut mit dem *Exziton-Polariton-Modell* beschrieben werden. Mit Polaritonen werden Mischzustände bezeichnet, die aus der starken Kopplung zwischen einer elektromagnetischen Welle und der Welle, welche die Bewegung eines Oszillators im Festkörper beschreibt entstehen. Wie sich in Ionenkristallen mechanische Wellen ausbreiten, können sich auch Exzitonen als Wellen durch den Festkörper bewegen. In beiden Fällen tritt eine Polarisation auf, welche die optischen Eigenschaften bestimmt. Ein entscheidender Punkt ist, daß der Oszillator transversal oder longitudinal zur elektromagnetischen Welle schwingen kann, wodurch unterschiedliche Polarisationen und somit unterschiedliche Eigenfrequenzen ω_T und ω_L hervorgerufen werden. Aus der Dispersionsrelation der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\omega)$ folgt, daß es ein Frequenzintervall $\Gamma = \omega_L - \omega_T$ gibt, in dem keine Polaritonenzustände liegen. Im Idealfall verschwindender Dämpfung dringt somit kein Licht im Bereich zwischen ω_T und ω_L in den Festkörper ein, was sich anhand der hohen Reflektivität zeigt.

Da Exzitonen eine Dispersion besitzen, kann dennoch Licht im Bereich zwischen ω_T und ω_L absorbiert werden. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande wird dabei von der Energiedifferenz $\Gamma = \omega_L - \omega_T$ bestimmt. Fugol et al. geben für die Halbwertsbreite folgenden Ausdruck an:

$$\Gamma = \omega_L - \omega_T = \frac{4\pi e^2 F}{\epsilon_\infty 2\omega_T m_0 V} \tag{4.6}$$

In der Gleichung bedeuten F die Oszillatorstärke, ϵ_∞ die Dielektrizitätskonstante bei hohen Frequenzen, m_0 die Elektronenmasse und V das Einheitszellenvolumen.

4.1.2.6. Exzitonen in Gasen, Clustern und Flüssigkeiten

Die Frage, ob Exzitonen in nichtpolaren Flüssigkeiten beobachtbar seien, ist bereits von Rice und Jortner in den Sechziger Jahren diskutiert und grundsätzlich bejaht worden [Ric66] [Ric68]. Ein wichtiges Kriterium ist dabei der Charakter der Streuung zwischen Elektron und Gitteratomen.

Ein ausgedehntes Wannierexziton kann nur existieren, wenn die Streuung schwach ist und die Elektronenwelle ihren Wellenvektor $\vec{K}$ hinreichend lange beibehält. Insofern kann bereits die elastische Streuung, die nur die Richtung des Wellenvektors $\vec{K}$ ändert, die Bildung von Wannierexzitonen verhindern [Jop94]. Inwieweit nun die Transporteigenschaften von Elektronen in den Fluiden eine Vorhersage über die Existenz von Wannierexzitonen gestatten, ist nicht hundertprozentig klar [Schwe85].

In flüssigem Xe konnten Exzitonen optisch angeregt und bei verschiedenen Temperaturen und Dichten untersucht werden [Lap80] [Lap87]. Ein prinzipielles Problem besteht darin, daß die Bandbreiten der Exzitonen aufgrund der für die Präparation der flüssigen Phase notwendigerweise hohen Temperaturen recht groß sind. In einer Arbeit von Subtil et al. wird das Exzitonenspektrum von flüssigem und festem Xe bei gleicher Temperatur verglichen [Sub87]. Während die $n = 3,\ 4$ Exzitonen in der festen Phase noch spektral aufgelöst werden können, wird in der flüssigen Phase das $n = 4$ Exziton nicht beobachtet.

Die Energien der Exzitonen in flüssigem Xe verschieben sich mit steigender Temperatur zu niedrigeren Werten [Ste73]. Ferner hängen sie von der Dichte der Flüssigkeit ab [Lap77]. Auch hier verschiebt sich die Energie der Exzitonen zu niedrigeren Werten.

In dichten Gasen können Exzitonen ebenfalls beobachtet werden [Lap80] [Lap87]. Dabei gibt es keinen kontinuierlichen Übergang zwischen lokalisierten atomaren Zuständen und den $n = 1$ Exzitonen. Sie tauchen erst ab einer bestimmten Dichte auf.

Exzitonen werden in Clustern der schweren Edelgase bereits seit den späten sechziger Jahren beobachtet und seit kurzen intensiv mit der Methode der Lumineszenzspektroskopie untersucht [Wör96].

Die Dichte freier Cluster der schweren Edelgase, welche mit der Molekularstrahltechnik hergestellt werden, ist nahezu unabhängig von ihrer Größe. Sie kann nicht manipuliert werden. Die innere Temperatur der Cluster läßt sich dagegen mit der Methode der *Koexpansion* in Grenzen variieren. Exzitonen in Clustern der schweren Edelgase unterliegen hauptsächlich - je nach Ausdehnung ihrer Orbitale - dem Einfluß der Clustergröße. Dies kann stellvertretend für die anderen Edelgase anhand von Ar-Clustern besonders gut beobachtet werden [Wör96]. Die räumliche Begrenzung der Exzitonen auf den Cluster führt im allgemeinen zu einer mit abnehmendem Clusterradius zunehmenden Blauverschiebung ihrer Energien.

4.1.2.7. Können Exzitonen in Heliumclustern beobachtet werden?

Inwiefern erwartet man nun, Exzitonen in Heliumclustern zu beobachten? Zwei Punkte spielen bei dieser Frage eine wichtige Rolle:

- Der Bindungsabstand in flüssigem He (3,58 Å) ist im Vergleich zu den berechneten Radien der Wannierexzitonen (Tabelle 4.1) sehr groß. Daraus folgt, daß nicht nur das

$n = 1$ Exziton, sondern auch das $n = 2$ Exziton intermediären Charakter hätten und Wannierexzitonen erst ab $n = 3$ beobachtbar wären [Jop94].

- Die Beweglichkeit von Elektronen in Helium nimmt bei tiefen Temperaturen und zunehmender Dichte um fünf Größenordnungen ab ($0,1\,\mathrm{cm}^2/V \cdot s$ bei $2 \cdot 10^{21}$ Atomen pro cm^3 und 4,2 K). Joppien betont allerdings, daß aus der reduzierten Beweglichkeit nicht die Schlußfolgerung gezogen werden könne, daß Exzitonen in flüssigem Helium nicht existieren könnten [Jop94]. Eine wichtige Rolle würden jedoch die im Vergleich zu den anderen flüssigen Edelgasen starken Dichtefluktuationen flüssigen Heliums spielen [Jop94]. Diese können aufgrund von Streuung das Entstehen ebener Wellen, wie am Beispiel des $n = 4$ Exzitons in flüssigem Xenon zu sehen ist [Sub87], nachhaltig behindern. Die Breite der Exzitonenbänder wäre in He so groß, daß sie sich stark überlappen und spektral nicht mehr aufzulösen wären.

In früheren Arbeiten sind einige Ansätze gemacht worden, ein Exzitonenmodell auf flüssiges Helium bzw. Heliumcluster anzuwenden.

Buchenau et al. berechnen die Bandlückenenergie E_G aus der Potentialbarriere zwischen einem Elektron und Heliumatomen von $+1,1$ eV, einer Polarisationsenergie von $-0,15$ eV und der atomaren Ionisationsgrenze von $+24,56$ eV. Sie erhalten für E_G einen Wert von $25,5$ eV. Die Energien der Wannierexzitonen berechnen sie nach einer Formel analog zu 4.1 mit einer effektiven Masse $\mu = m_e$ und der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = 1,055$ von He. Die Energien der $n = 3,\ 4,\ 5$ Wannierexzitonen liegen dann bei 24,2 bzw 24,8 und 25,1 eV.

Tabelle 4.1.: Radien der Orbitale angeregter He-Atome (Bohrsche Atomradien für H nach der Formel $r_n = a_0 \cdot n^2$) und Wannierexzitonen nach Formel 4.2 in flüssigem He, sowie deren Bindungsenergien nach Joppien [Jop94]. Die Tabelle berücksichtigt zwei Fälle: $\mu = m_e$ (nach [Buc91]) sowie $\mu = 0,8 \cdot m_e$ (wie Neon, vergl. [Jop94]). Die Bandlückenenergie E_G ist 25,5 eV und die Dielektrizitätskonstante ϵ ist 1,055. Die Hauptquantenzahlen n_a und n_w sind in dieser Darstellung um Eins versetzt worden, um Wannierexzitonen mit quasiatomaren Anregungen hinsichtlich ihrer energetischen Lage vergleichen zu können.

n_a	r_a [Å]	n_w	r_w [Å]		B_n [eV]		$B_{exp.}$ [eV]
			$\mu = 1$	$\mu = 0,8$	$\mu = 1$	$\mu = 0,8$	
2	2,11	1	0,558	0,700	12,22	9,78	3,86 (Bande B)
3	4,76	2	2,23	2,79	3,06	2,44	1,55 (Bande E)
4	8,46	3	5,02	6,28	1,36	1,09	

Joppien hat versucht, die Banden von großen Heliumclustern als Wannierexzitonen auf der Grundlage des Quantendefektmodells zu erklären [Jop94]. Der schlüssigste Ansatz geht von der Interpretation der stärksten Bande bei 21,64 eV [2] als $n = 1$, und der Bande bei

[2] Die Energie bezieht sich bei Joppien auf den Schwerpunkt und nicht auf das Maximum [Jop94].

23,95 eV als $n = 2$ Exziton (Vgl. auch Spektren in Abbildung 4.5), einer Bandlückenenergie E_G von 25,5 eV, einem Quantendefekt δ von 0,73 sowie einer effektiven Masse μ von 0,945 freien Elektronenmassen aus. Die höheren Exzitonen lägen dann bei 24,67 eV und 25,0 eV.

Aufgrund des hohen Quantendefekts von 0,73 folgert Joppien allerdings, daß das reine Wannier-Modell nicht angemessen ist und intermediäre Exzitonen die Banden besser beschreiben würden.

Im Frenkel-Modell spielt die Entartung der isolierten atomaren Zustände eine wichtige Rolle, weil sie durch einen resonanten Transfermechanismus aneinander koppeln können und so eine Delokalisierung der Zustände bewirken. Joppien diskutiert in diesem Zusammenhang eine interessante Konsequenz, die sich aus der großen Unordnung der Atome in flüssigem Helium ergibt. Sie führt zu lokal unterschiedlichen Energien der elektronisch angeregten Zustände der He-Atome. Dadurch wird ein resonanter Transfer verhindert und die Delokalisierung aufgehoben [Jop94].

Gillian und Woods-Halley haben Rechnungen auf der Grundlage des Modells der Frenkelexzitonen in einer Flüssigkeit für flüssiges Helium angestellt [Gil70]. Sie vergleichen ihr Ergebnis mit den experimentellen Daten der Reflektivitätsmessung von Surko et al. [Sur69]. Die berechnete Bandbreite von 0,15 eV und die Lage des $n = 1$ Exzitons bei 21,14 eV weichen jedoch deutlich von den beobachteten Werten (0,4 eV und 21,64 eV bei He_n) ab. Die große Differenz erklärt Joppien damit, daß Gillian und Woods-Halley die Überlappung der angeregten Orbitale vernachlässigt haben [Jop94].

4.1.3. Lokale, quasi-atomare und molekulare Anregungen

Die Diskussion, ob und inwiefern die elektronisch angeregten Zustände in flüssigem He als Exzitonen beschrieben werden können, zeigt, daß das Exzitonenmodell möglicherweise doch mehr Komplikationen als Vereinfachungen bereitet, und deshalb ungeeignet ist.

Joppien schlägt deshalb vor, die angeregten Zustände in einem Modell, das von lokalen angeregten Zuständen ausgeht, zu beschreiben [Jop94]. Die Wechselwirkung wird aufgrund der Abstandsverhältnisse zwischen den nächsten Nachbarn durch molekulare Potentiale bestimmt. Das Absorptionsprofil resultiert nach dem Franck-Condon-Prinzip aus der Paarkorrelationsfunktion der He-Atome im Grundzustand und dem Wechselwirkungspotential im angeregten Zustand als Funktion der Konfigurationskoordinate. Dieses kann aus der Superposition der Paarpotentiale der 6 nächsten Nachbarn bestimmt werden. Joppien bemerkt hierzu, daß aufgrund der reduzierten, gerichteten Raumausfüllung eines p-Orbitals nur ein Drittel der Nachbaratome - also 2 statt 6 - zur Wechselwirkung beitragen.

Dies soll an einem konkreten Beispiel erläutert werden. Dazu wird die optisch-erlaubte Anregung eines He-Atoms in den 2^1P-Zustand im Konfigurationskoordinatenmodell betrachtet (Abbildung 4.1). Die Wechselwirkung des angeregten He-Atoms im 2^1P-Zustand mit einem Nachbaratom im Grundzustand wird dann durch den $D\,^1\Sigma_u^+$ Zustand beschrieben. Die Wechselwirkung ist bei mittleren Kernabständen repulsiv. Gubermann und Goddard haben ein Maximum des Potentialwalls mit einer Höhe von 0,63 eV bei einem Kernabstand von 1,99 Å berechnet. Nimmt man die Paarkorrelationsfunktion oder den mittleren Bindungsabstand in flüssigem He, so findet ein senkrechter Übergang bei einem Kernabstand

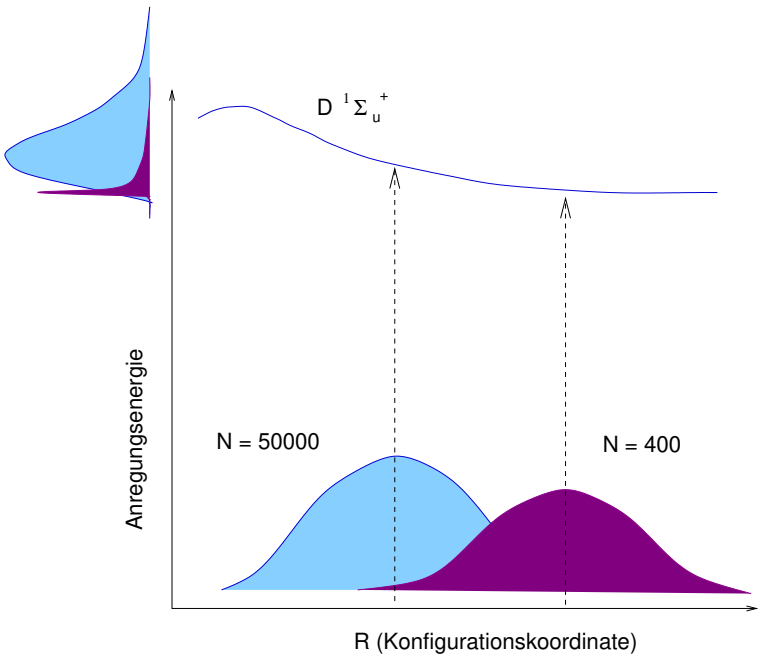

Abbildung 4.1.: Schematisches Konfigurationskoordinatendiagramm, das verdeutlicht, wie die optischen Absorptionsbanden in flüssigem He und in He-Clustern zustande kommen. Die Darstellung impliziert ein Modell, daß von lokalen, quasi-atomaren bzw. molekularen Anregungen ausgeht. Zur Vereinfachung habe ich die Potentialkurve des Grundzustands nicht mit eingezeichnet. Das Absorptionsprofil wird von dem Verlauf der $D\ ^1\Sigma_u^+$ Potentialkurve und der Paarkorrelationsfunktion in He-Clustern bestimmt. Letztere ändert sich mit der Clustergröße; die Paarkorrelationsfunktionen von $N = 400$ und $N = 50000$ Clustern und die resultierenden Absorptionsprofile sind eingezeichnet.

von 3,58 Å statt. Da die Nullpunktsschwingungsamplitude in flüssigem He von ähnlicher Größenordnung ist [Jor92], können Übergänge auch bei einem Kernabstand von 1,99 Å - dort liegt das Maximum des Potentialwalls - stattfinden. Die maximale Blauverschiebung ΔE ist dann $0,63 \cdot 2 = 1,26$ eV, was gut mit der maximalen Blauverschiebung der entsprechenden Bande im Reflexionsspektrum des flüssigen Heliums und der Absorption von ^{4}He-Clustern übereinstimmt.

Die Beschreibung des Absorptionsprofils als Funktion einer Konfigurationskoordinate impliziert eine Abhängigkeit von der Teilchendichte. Dies wird aus der Abbildung 4.1 ersichtlich. Das Absorptionsprofil ist hier für verschieden große He-Cluster abgebildet. Da die mittleren Atomabstände in Heliumclustern von der Clustergröße abhängen (Abschnitt 2.1.1), ändert sich das Absorptionsprofil entsprechend.

Der Ansatz, die elektronisch angeregten Zustände von Heliumclustern als 'quasi-atomare' oder 'quasi-molekulare' Anregungen zu beschreiben, wird im folgenden favorisiert. Dabei werde ich insbesondere auf die unterschiedliche Dichte von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern

eingehen. Ferner betrachte ich Clustergrößeneffekte und stelle einen Bezug zur Dichte her, denn eine besondere Eigenschaft von Heliumclustern im Vergleich zu anderen Edelgasclustern ist, daß sich ihre mittlere Dichte - wie in den vorangehenden Abschnitten ausgeführt worden ist - mit der Größe ändert (Vgl. Abschnitt 2.1.1).

Prinzipiell kann mit diesem Ansatz auf der Grundlage der berechneten Dichteprofile (Vgl. [Harm98] u.a. in Abschnitt 2.1.1) das Photoabsorptionsspektrum von Heliumclustern simuliert werden, was aber den Rahmen meiner Arbeit sprengt. Eine große Schwierigkeit ist dabei, daß der Potentialverlauf bei mittleren Kernabständen zwischen 1,5 und 4 Å sehr genau bekannt sein muß. Das ist leider nicht der Fall.

4.1.4. Übersicht

Dieser Abschnitt bietet eine vergleichende Übersicht über die Fluoreszenzanregungsspektren von He-Atomen im Molekularstrahl, dichtem He-Gas in der Zelle und ^{4}He-Clustern im Molekularstrahl. Es werden außerdem Anregungsspektren gezeigt, die mit dem IR&VIS empfindlichen Photomultiplier *R943* erstmals aufgenommen wurden, da diese Technik in meiner Arbeit eine zentrale Bedeutung hat und auch Rückschlüsse auf die Struktur der elektronisch angeregten Zustände gewährt.

Wie eingangs erwähnt wurde, sind die Anregungsspektren, die über die Fluoreszenz im vakuumultravioletten Spektralbereich (VUV) nachgewiesen werden, in guter Näherung zu der Photoabsorption proportional. Im folgenden werde ich die Begriffe *VUV-Fluoreszenzausbeute* und *Photoabsorption* synonym verwenden.

4.1.4.1. Anregungsspektren von He-Atomen

Das Photoabsorptionsspektrum von He-Atomen ist besonders einfach. In Abbildung 4.2 sieht man das VUV- und das IR&VIS-Fluoreszenzanregungspektrum von ^{4}He-Atomen, die bei Raumtemperatur expandiert wurden, weshalb die Bildung von Clustern ausgeschlossen werden kann. Die Resonanzlinien entsprechen den dipolerlaubten Übergängen aus dem $1s\ ^1S_0$ Grundzustand in die angeregten $n - p\,^1P_1$ Zustände, wobei ich mit n die Hauptquantenzahl bezeichne.

Ich möchte jedoch auf zwei Besonderheiten des abgebildeten Spektrums hinweisen.

Die erste Besonderheit betrifft die Intensität der VUV-Fluoreszenzlinien. Oberhalb von $n = 3$ nimmt die Intensität der Linien ab. Dies erwartet man auch angesichts der mit zunehmender Hauptquantenzahl geringer werdenden Überlappung der Wellenfunktionen. Umso unverständlicher erscheint es zunächst, daß die $1s\,^1S_0 \rightarrow 2p\,^1P_1$-Linie schwächer als die $1s^1S_0 \rightarrow 3p^1P_1$-Linie ist. Der Effekt ist druckabhängig und kann folgendermaßen erklärt werden:

He Atome können entlang der differentiellen Druckstufen in das Synchrotronlicht-Strahlrohr hineinfließen. Zwar nimmt der Druck schnell um mehrere Größenordnungen ab, aber die im Vergleich zur Ausdehnung des Fokus lange Strecke führt dazu, daß die Heliumatome das Licht genau bei den Resonanzenergien des He - je nach nach Oszillatorstärke - unterschiedlich stark abschwächen. Der Effekt ist aufgrund der komplizierten Druck- bzw. He-Dichteverhältnisse äußerst schwer zu quantifizieren. Das Experiment ist in dieser Form daher ungeeignet, absolute Absorptionsquerschnitte von Atomstrahlen zu messen. Atomstrahlanregungsspektren können also auch nicht zur Eichung der absoluten Empfindlichkeit der Meßapparatur und damit nicht zur Bestimmung absoluter Absorptionswirkungsquerschnitte von He-Clustern herangezogen werden. Ich möchte jedoch betonen, daß dieser Störeffekt die Photoabsorptionsspektren von Clustern nicht beeinträchtigen kann, weil Cluster aufgrund der Strömungsverhältnisse im Molekularstrahl nicht in das Synchrotronlicht-Strahlrohr hineinfließen können. Sie würden dabei sofort an Grenzschichten zerstört werden.

Die zweite Besonderheit betrifft das IR&VIS-Spektrum. Der *R943* Photomultiplier weist Photonen im nahen infraroten, sichtbaren, und durch die Verwendung eines MgF_2-

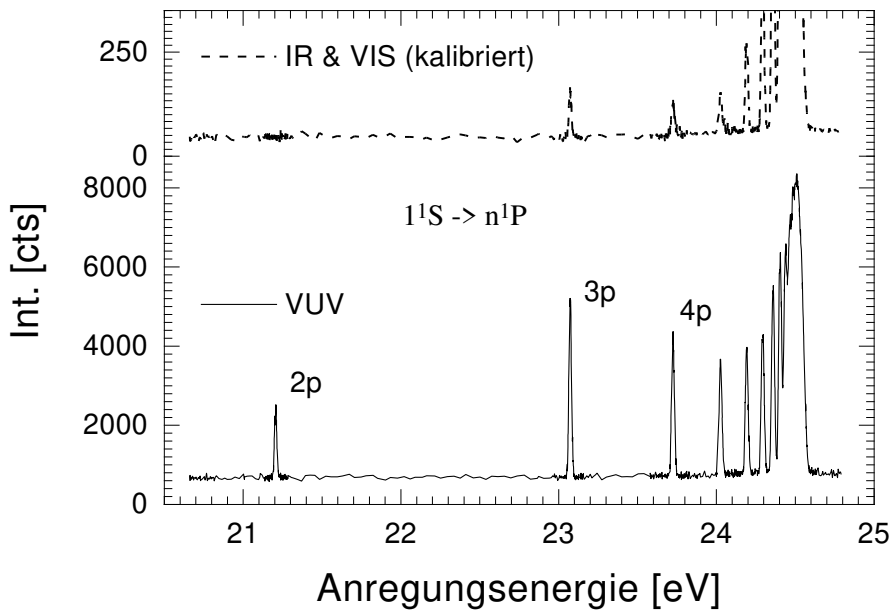

Abbildung 4.2.: Photoanregungsspektrum von ^{4}He-Atomen im Molekularstrahl mit Nachweis der VUV- und IR&VIS-Fluoreszenz. In der IR&VIS Zählrate ist bereits die relative Empfindlichkeit der Detektoren zueinander berücksichtigt worden. Die scheinbar zunehmende Intensität der Rydberglinien ($n \geq 6$) kommt durch die spektrale Überlappung der Absorptionslinien zustande. Die geringe Intensität der $1s\,^1S_0 \rightarrow 2p\,^1P_1$-Linie sowie die Intensität der IR&VIS Linien wird im Text diskutiert.

Linsensystems, auch im nahen UV-Bereich nach, sofern keine Filter eingesetzt wurden. Der Detektor ist daher auf die Übergänge des Heliums zum Grundzustand, die alle bei kürzeren Wellenlängen als 584 Å liegen, unempfindlich. Die Linien im IR&VIS-Spektrum haben folgenden Ursprung:

Werden höher liegende n-p Zustände angeregt, so können außer dem VUV-Zerfall in den Grundzustand auch verzweigte Kaskadenübergänge stattfinden. Diese Übergänge zu den tieferliegenden angeregten Zuständen liegen im IR&VIS-Spektralbereich und damit auch im Empfindlichkeitsbereich des *R943* Detektors. Die Intensität ist im Vergleich zum VUV-Spektrum deswegen so gering, weil der Einsteinkoeffizient für die Emission stark von der Übergangsenergie abhängt [Blo72]. Dies ist anhand von Gleichung 4.7 zu sehen.

$$A_m^n = \frac{4\omega_{mn}^3}{3hc^3} \sum \mid M_{mn} \mid^2 \tag{4.7}$$

Hier bedeuten A_m^n der Einsteinkoeffizient des Übergangs vom Zustand m nach n, ω ist die Kreisfrequenz und M_{mn} das Matrixelement des Übergangs.

Wie in Abbildung 4.2 ferner zu erkennen ist, hat die Energieabhängigkeit des Einsteinkoeffizienten besonders drastische Auswirkungen für die $1s^1S_0 \rightarrow 2p^1P_1$-Linie bei 21,2 eV,

die im IR&VIS Bereich praktisch nicht nachgewiesen wird. Wird der $2p^1P_1$-Zustand des Heliums angeregt, kann zwar prinzipiell ein Infrarot-Übergang zum $2s^1S_0$-Zustand stattfinden, die Wellenlänge dieses Übergangs liegt jedoch mit 20581 Å auch weit außerhalb des Empfindlichkeitsbereichs des Detektors.

Die bekannten tabellierten (Tabelle A.1) Einsteinkoeffizienten [RaSm85] können somit zur Kalibrierung der relativen Empfindlichkeit der beiden Detektoren zueinander benutzt werden (Vgl. Anhang A.3.1).

Das He-Absorptionsspektrum eignet sich sehr gut zur Wellenlängenkalibrierung und wurde vor allen Messungen stets zur Eichung des Primärmonochromators benutzt. Geringe Nichtlinearitäten des Primärmonochromators führen dazu, daß nicht alle Atomstrahllinien hundertprozentig mit ihren Sollwerten zu Deckung gebracht werden können. Die Eichung wurde daher immer anhand des $1s^1S_0 \rightarrow 3p^1P_1$-Übergangs (537,030 Å; bzw. 23,086 eV) vorgenommen. Auf diese Linie beziehen sich alle angegebenen Wellenlängen von Anregungsspektren.

Die anhand der $1s^1S_0 \rightarrow 3p^1P_1$-Linie gemessene Auflösung betrug im Mittel 0,6 Å also etwas mehr als die theoretische Auflösung des 2 m, 15^0 McPherson Monochromators mit 100 μm Spalten. Dies entspricht einer Auflösung von 26 meV bei einer Energie von 23 eV.

Anregungsspektren von Heliumatomen, die mit dem *R2050* (Solarblind)-Detektor aufgenommen worden sind, zeigen, wie zu erwarten, kein Signal. Der *R2050* Detektor ist nur im Wellenlängenbereich von 1000 bis 1800 Å empfindlich. In diesem Spektralbereich gibt es keine Emissionen von He-Atomen.

Die Linienpositionen von ^{3}He- und ^{4}He-Atomen unterscheiden sich im Rahmen der hier verwendeten spektralen Auflösung - wie zu erwarten - nicht.

4.1.4.2. Absorptionsspektrum von dichtem He-Gas

Wie ich in den einleitenden Bemerkungen zur Struktur der elektronisch angeregten Zustände flüssigen Heliums bereits ausgeführt habe, spielt die molekulare Wechselwirkung des Heliums eine wichtige Rolle. Deshalb möchte ich kurz auf das Photoabsorptionsspektrum von dichtem He Gas eingehen.

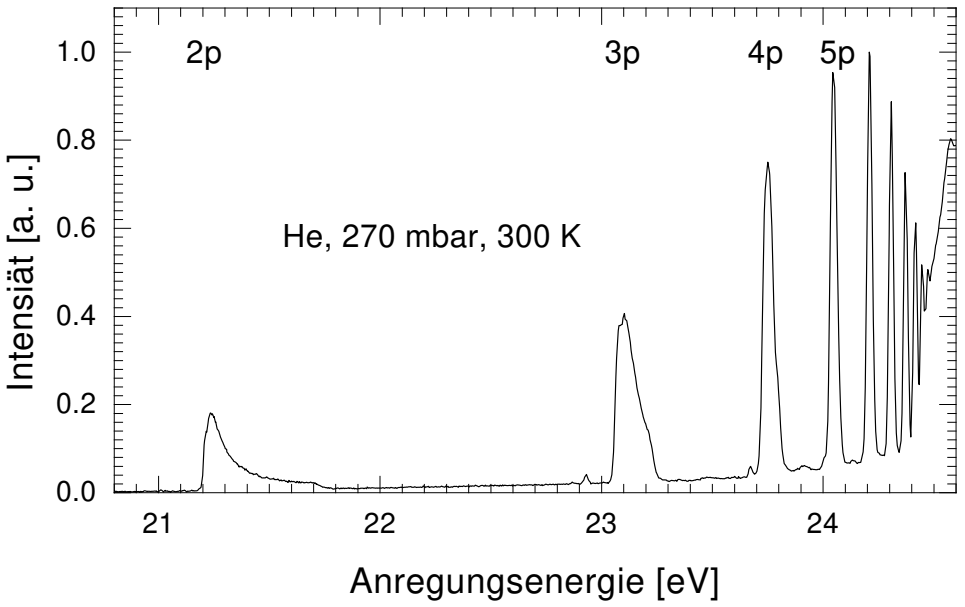

Abbildung 4.3.: Absorptionsspektrum von $^4He_2^*$ nach Guzielski et al. [Guz91].

Das Absorptionsspektrum von dichtem Heliumgas ist von Tanaka und Yoshino bei Temperaturen von 77 K [Tan69], bzw. von Chow et al. bei verschiedenen Temperaturen zwischen 77 K und 300 K aufgenommen worden [Chow71]. Guzielski et al. haben die Absorption von He_2 Stoßkomplexen (Abbildung 4.3) durch Messung der Fluoreszenz mit monochromatischer Synchrotronstrahlung bei Temperaturen von 300 K bestimmt [Guz91]. Die Spektren liefern Informationen über den Potentialverlauf der elektronisch angeregten Zustände von He_2-Molekülen bei mittleren und größeren (1,5Å - 5 Å) Kernabständen. In diesem Bereich sind die Potentialkurven, in die die dipol-erlaubten Übergänge erfolgen, von Barrieren geprägt, die eine Höhe von bis zu 0,6 eV haben können. Eine schematische Darstellung der Potentialkurven der angeregten Zustände ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

Die Potentialwälle bei mittleren Kernabständen resultieren aus vermiedenen Kreuzungen zwischen den Kurven der gebundenen Zustände, die aus den energetisch höher liegenden Zuständen der separierten Atome entstehen, und den repulsiven, die um eine Hauptquantenzahl tiefer liegen [Gub75]. So haben alle $^1\Sigma_u^+$-Zustände mit 2pσ-, 3pσ-, 4fσ- und alle $^1\Pi_u$-Zustände mit 2pπ-, 3pπ-, 4fπ-Rydberg-Orbitalen abstoßende Potentialwälle. Die Höhe der Potentialwälle Δ E nimmt mit steigender Hauptquantenzahl ab, wobei $\Delta E \cdot n^3 = konst.$

ist, wie Guzielski et al. zeigen. Qualitativ kann dies durch das Zusammenrücken der Energieniveaus mit zunehmender Hauptquantenzahl verstanden werden [Guz91].

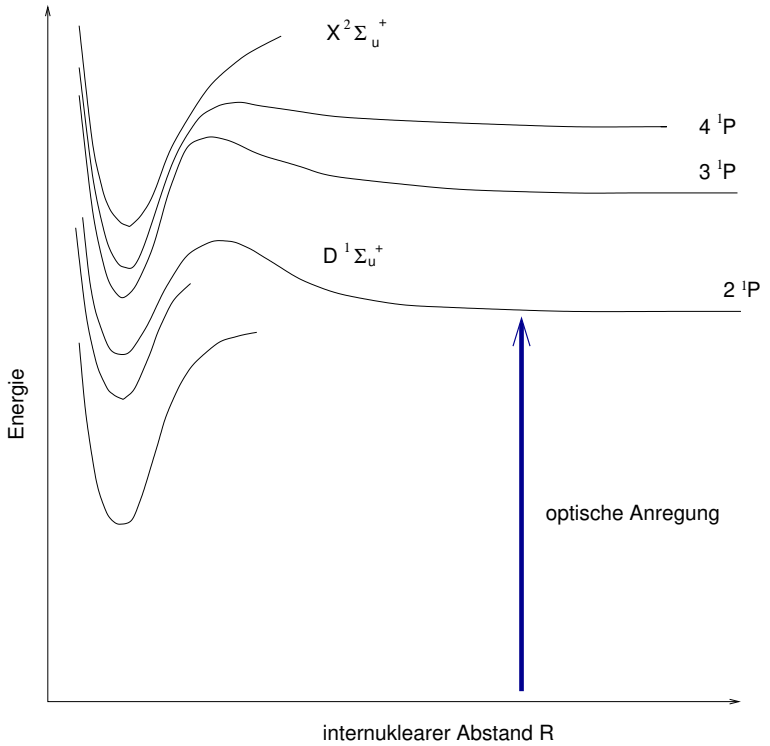

Abbildung 4.4.: Schematisches Potentialkurvendiagramm von He_2^* nach Guzielski et al. [Guz91]. Die Σ-Zustände, in die Dipol-Übergänge erlaubt sind, zeichnen sich durch Potentialwälle bei Kernabständen um 1,5 Å herum aus.

Die Ergebnisse von Guzielski et al. werden von Joppien analysiert, diskutiert und in die Interpretation der Absorptionsbanden von Heliumclustern mit einbezogen. Joppien zeigt anhand einer Simulation auf der Basis des Franck-Condon-Prinzips, daß sich die erste Bande des Dimer-Stoßkomplex-Spektrums bei 300 K als Übergang aus dem ungebundenen $X\,^1\Sigma_g^+$-Grundzustand in den repulsiven Teil des $D^1\Sigma_u^+$ Zustand erklären läßt.

Die Simulation ergibt für eine Temperatur von 0,4 K, wie sie beim gebundenen ^{4}He-Dimer im Düsenstrahl vorliegt, eine scharfe Linie, die sich im Rahmen der spektralen Auflösung des Experiments von 26 meV mit der Resonanzlinie von He-Atomen deckt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß sich die Absorptionsspektren von Heliumdimeren - im Gegensatz zu Dimeren der anderen Edelgase - nicht von der Absorption von Atomen unterscheiden lassen [Jop94]. Da die Dichten von kleinen Heliumclustern ähnlich gering sind wie die von Heliumdimeren, und optische Übergänge daher ebenfalls bei relativ großen Kernabständen erfolgen, erwartet man auch bei diesen - wenn man von der spektralen Auflösung von 26 meV ausgeht - keine spektrale Verschiebung gegenüber den atomaren Resonanzlinien.

4.1.4.3. VUV- und IR&VIS-Anregungsspektren von He-Clustern

In der folgenden Übersicht werden VUV- und IR&VIS-Anregungsspektren von ^{4}He-Clustern einer Größenreihe von $N = 400$ bis $N = 50000$ gezeigt und rein phänomenologisch beschrieben. Dazu greife ich auf die Indizierung zurück, die Joppien zur Klassifizierung der Absorptionsbanden von ^{4}He-Clustern vorgeschlagen hat [Jop93][Jop94]. VUV-Anregungsspektren von ^{4}He-Clustern wurden bereits von Joppien untersucht und diskutiert [Jop93] [Jop94]. Die in meiner Arbeit gezeigten VUV-Anregungsspektren von ^{4}Heliumclustern, die in guter Näherung zur Absorption proportional sind (Vgl. Abschnitt 3.1 und A.6), sind unter anderen Expansionsbedingungen aufgenommen worden, als bei Joppien. Die Spektren unterscheiden sich zwar nicht in ihrer Form, die ihnen zugeordneten Clustergrößen weichen jedoch von derjenigen Joppiens ab. Die Präparationsbedingungen (p_0, T_0, d) sowie die zugeordneten Clustergrößen sind in den abgebildeten Spektren indiziert (vgl. Abschnitt 3.2.3).

In Abbildung 4.5 sind Photoabsorptionsspektren von ^{4}He-Clustern in einem weiten Größenbereich gezeigt. Das Absorptionsspektrum kleiner Cluster ($N = 400$) ist von relativ schmalen Resonanzen bei Energien der n-^1P Zustände von He geprägt. [3] Es zeigt große Ähnlichkeit mit dem von He-Atomen (Abbildung 4.2) und dichtem He-Gas (Abbildung 4.3). Ein Unterschied ist dennoch in den zu hohen Energien auslaufenden Schultern zu erkennen. Sie verlaufen gleichmäßig und zeigen nicht das Abschneiden, das beim Absorptionsspektrum von dichtem Gas beispielsweise bei 21,65 eV beobachtet wird. Ein zweiter Unterschied zeigt sich im Vergleich zum Absorptionsspektrum von Atomen. Bei Heliumclustern beobachtet man - wie übrigens bei dichtem He-Gas auch - schwache, schmale Resonanzen bei Energien der n-^1S Zustände von He. Diese Übergänge sind für Dipolstrahlung im He-Atom verboten und werden dementsprechend auch nicht beobachtet.

Mit zunehmender Clustergröße gewinnen die Schultern, bzw. Ausläufer zunehmend an Intensität und erstrecken sich gleichzeitig zu immer höheren Energien. Dabei entstehen breite Bänder, die die Resonanzlinien der Rydbergzustände, die höher als $n = 3$ liegen, miteinander verbinden.

Mit weiter zunehmender Clustergröße ändern die Bänder auch zunehmend ihre Form. Während die Schultern bei kleinen Clustern asymmetrisch sind, sind sie bei großen Clustern Gauß- oder Lorentzförmig. Das Absorptionsspektrum größerer Heliumcluster ($N \geq 5000$) zeigt mehrere der einige 100 meV breiten Gauß- oder Lorentzförmigen Banden, von denen sich diejenigen, die sich bei höheren Energien als 23 eV befinden, überlappen.

Joppien hat die Banden nach höheren Energien hin alphabetisch in der Folge A, B, C, D, E, F und G durchnumeriert (vgl. Abbildung 4.5). Wie die Abbildung 4.5 zeigt, dominiert die Bande B das Spektrum sehr großer He-Cluster. Der Schwerpunkt, bzw. das Maximum der Bande, verschiebt sich leicht mit zunehmender Clustergröße zu höheren Energien. Auch die Halbwertsbreite der Banden verändert sich mit der Größe der Cluster. Beide Größen

[3] Inwiefern sich die Absorptionsspektren von Heliumclustern, die kleiner als $N = 400$ in ihrer Form vom Absorptionsspektrum von He-Atomen unterscheiden, konnte in den im Rahmen meiner Arbeit durchgeführten Experimenten nicht untersucht werden, da die Breite ihrer Resonanzlinien durch die Auflösung des Monochromators begrenzt ist.

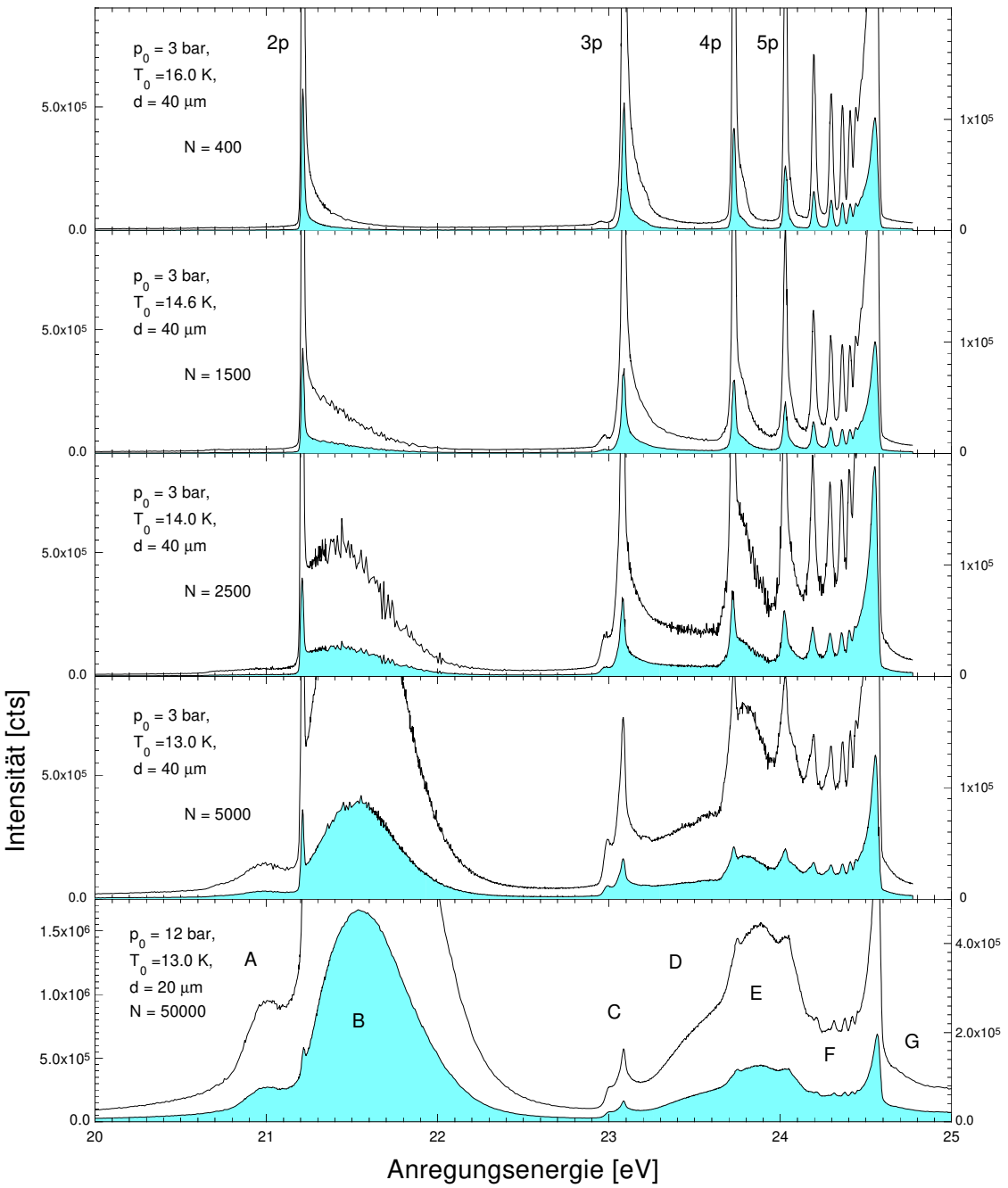

Abbildung 4.5.: VUV-Anregungsspektrum von ^{4}He-Clustern. Die VUV-Fluoreszenz ist in guter Näherung proportional zur Photoabsorption. Die dünne Linie ist eine vergrößerte Darstellung. Ich habe die Banden im Spektrum der $N = 50000$ Cluster alphabetisch so indiziert, wie es Joppien vorgeschlagen hat [Jop93] [Jop94].

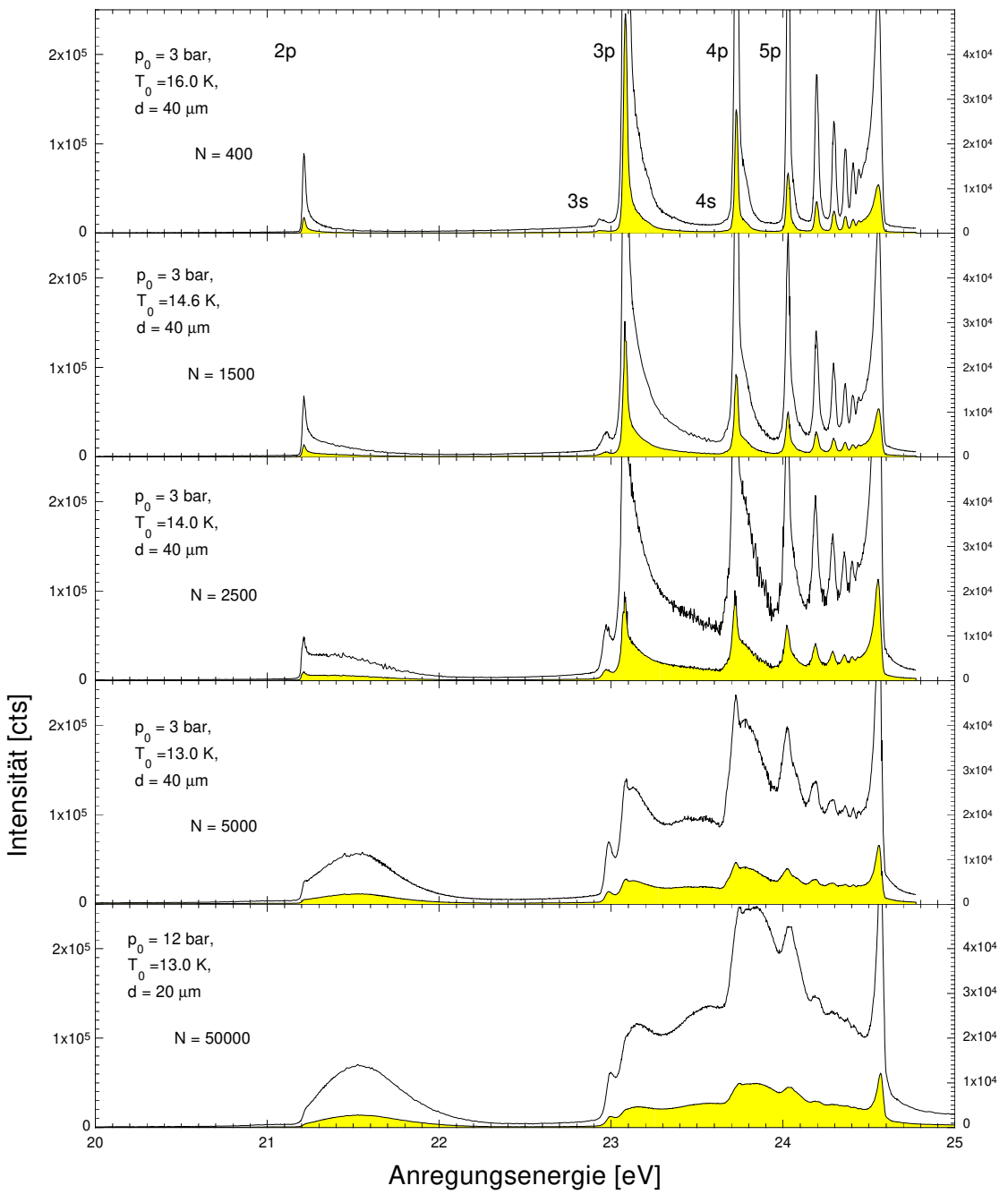

Abbildung 4.6.: Anregungsspektrum von ^{4}He-Clustern mit Nachweis im IR&VIS Spektralbereich. Die dünne Linie ist eine vergrößerte Darstellung. Die IR&VIS-Anregungsspektren sind den VUV-Anregungsspektren von ^{4}He-Clustern ähnlich, zeigen aber deutlichere Strukturen.

- Energieverschiebung und Halbwertsbreite - sind von Joppien mit Anpassungsrechnungen bestimmt und als Funktion der Clustergröße tabelliert worden [Jop94].

Die Banden A und B sind auch in den Reflexionsmessungen an flüssigem Helium in sehr ähnlicher Form, wie in großen Clustern, zu erkennen [Sur69]. Bereits Surko et al. - soviel sei hier vorgegriffen - assoziieren die Banden aufgrund ihrer energetischen Lage mit den 2^1S bzw. 2^1P Zuständen.

Bei der Aufnahme der Anregungsspektren wurden im Rahmen meiner Arbeit erstmals auch gleichzeitige Messungen der IR&VIS-Lumineszenz von He-Clustern vorgenommen. Diese IR&VIS-Anregungsspektren möchte ich hier kurz vorstellen und auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den VUV-Anregungsspektren hinweisen.

Die IR&VIS-Anregungsspektren (Abbildung 4.6) zeigen im allgemeinen eine große Ähnlichkeit mit den Absorptionsspektren. Die Spektren kleiner Cluster zeigen im IR&VIS die gleichen schmalen Linien und Schultern. Ein wichtiger Unterschied zum IR&VIS-Spektrum von He-Atomen besteht jedoch in der Intensität der Linien. Sie ist um einiges höher als bei Atomen. Besonders deutlich wird dies anhand der $1s^1S_0 \rightarrow 2p^1P_1$ Linie, die im IR&VIS-Atomspektrum vollkommen fehlt, bei Clustern jedoch ausgeprägt zu erkennen ist. Wie diese Intensitätssteigerung zustande kommt, werde ich detailliert in den folgenden Abschnitten, in denen es um die Zuordnung der Banden geht, erläutern.

Mit zunehmender Clustergröße bilden sich - genau wie im VUV-Anregungsspektrum - Banden aus. Bei Clustern, die im Mittel größer als $N = 2500$ sind, beobachtet man jedoch teilweise erhebliche Unterschiede zum VUV-Anregungsspektrum in der Form der Banden, die oberhalb von 23 eV liegen. Sie zeigen deutlich mehr Strukturen als im VUV-Anregungsspektrum und können nicht mehr nach C, D, E, F und G klassifiziert werden. Ferner beobachtet man, daß die Bande A im IR&VIS-Anregungsspektrum praktisch fehlt, während die Bande B große Ähnlichkeit mit derjenigen im VUV-Anregungsspektrum hat. Ein weiterer Unterschied zum VUV-Anregungsspektrum großer Cluster betrifft die schmalen Resonanzlinien. Sie sind oberhalb von 23,7 eV (4p) deutlicher ausgeprägt, als im VUV-Anregungsspektrum. Auch die Breite dieser Resonanzlinien ist geringfügig größer.

4.1.5. Vergleich der Anregungsspektren von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern

Sofern die Dichte wirklich eine Größe ist, von der die Struktur der elektronisch angeregten Zustände in Heliumclustern wesentlich abhängt, so sollte sich dies auf die Anregungsspektren von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern auswirken. In Abbildung 4.7 sind deshalb Photoabsorptions- und IR&VIS-Anregungsspektren von ^{3}He- und ^{4}He Clustern gezeigt, um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen ihnen feststellen zu können.

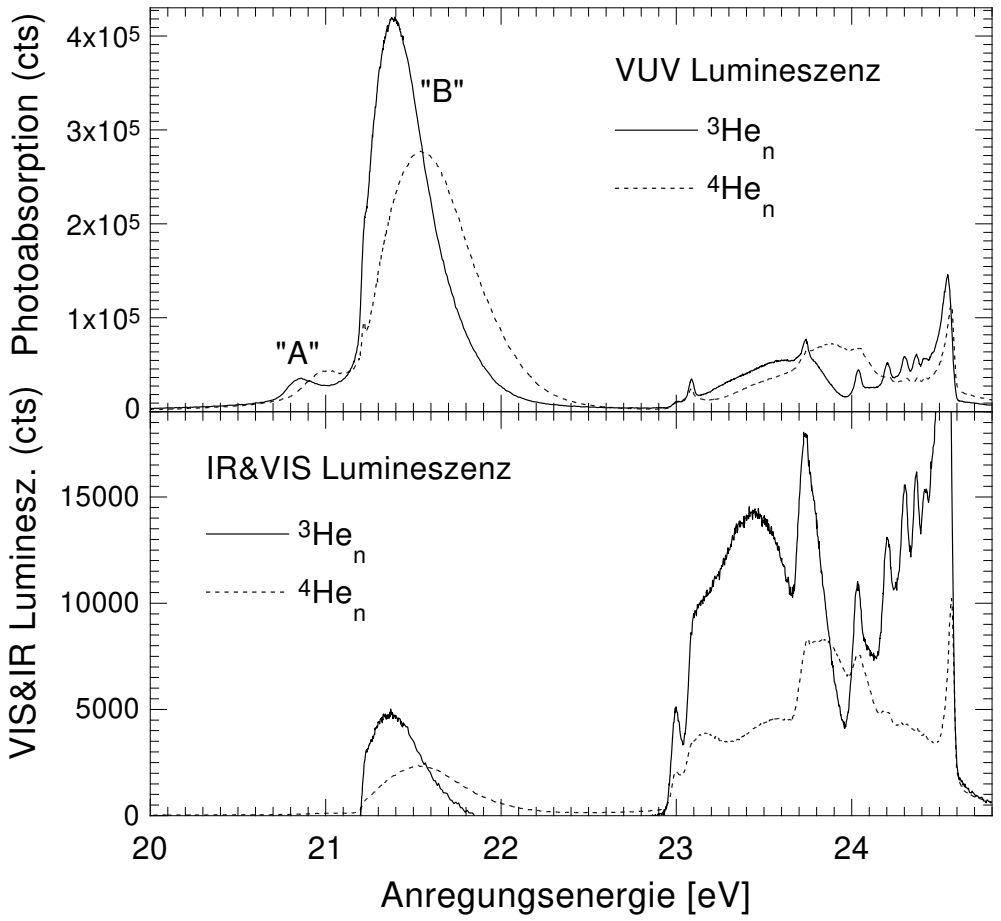

Abbildung 4.7.: Anregungsspektrum von ^{3}He-Clustern ($N = 5000$) mit Nachweis im VUV- und IR&VIS-Spektralbereich. Zum Vergleich sind Anregungsspektren großer ^{4}He-Cluster ($N = 50000$) gezeigt.

Vorweg möchte ich einige Bemerkungen zu den Expansionsparametern, die ich zur Präparation der ^{3}He-Cluster, die ich in meiner Arbeit untersucht habe, sowie zur Größe der Cluster machen. In allen Fällen wurden eine $5\ \mu$m große Lochdüse und ein Stagnationsdruck P_0 von 7 bar verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde ^{3}He-Gas bei 11 K, 10,5 K, 9,8 K,

9,0 K, 8,0 K und 7,2 K expandiert. Während bei 11 K nur atomare Linien im Spektrum zu sehen sind, zeigt das Spektrum, das bei 10,5 K aufgenommen wurde - noch sehr verrauscht - breite Banden, die bei 9,8 K bereits vollends ausgeprägt sind. Das Spektrum, das bei 9,8 K aufgenommen worden wurde, zeigt nur marginale Unterschiede zu dem bei $T_0 = 9,0$ K. Größere Unterschiede werden hingegen bei noch tieferen Temperaturen beobachtet. Die Spektren, die bei 8,0 und 7,2 K aufgenommen wurden, sind untereinander wiederum recht ähnlich und zeigen die typischen Verzerrungen, wie sie auch beim Anregungsspektrum sehr großer ^{4}He-Tröpfchen ($N = 10^5 - 10^7$) beobachtet werden - ein Hinweis auf ihre große Ausdehnung. Die Temperatur von 7,2 K konnte nicht weiter unterschritten werden.

Ein Vergleich der Expansionsparameter mit denen von Harms et al. [Harm99b] führt zu der folgenden Skalierung der Clustergrößen: 9,8 K: $N = 5000$; 9,0 K: $N = 1 \cdot 10^4$; 8,0 K: $N = 1,7 \cdot 10^4$ und 7,2 K: $N = 3 \cdot 10^4$.

Die Form der Anregungsspektren von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern ähnelt sich, was man aufgrund der chemischen Identität der Substanzen auch erwartet; allerdings gibt es auch einige deutliche Unterschiede. So sind auch in den Anregungsspektren von ^{3}He-Clustern die für große ^{4}He-Cluster typischen Banden A und B klar zu erkennen. Interessanterweise liegen die Banden A und B jedoch bei anderen Energien als in ^{4}He-Clustern. Außerdem ist die Halbwertsbreite beider Banden geringer.

Tabelle 4.2.: Linienbreiten (fwhm) Γ [meV] der Banden A und B in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern und die mit ihnen verknüpfte Lebensdauer τ [fs]

	Γ_A	τ_A	Γ_B	τ_B
$^3He_{5\cdot10^3}$	220	2,99	385	1,71
$^3He_{1\cdot10^4}$	220	2,99	420	1,57
$^4He_{5\cdot10^4}$	380	1,73	580	1,13

Oberhalb von 23 eV unterscheiden sich die Anregungsspektren von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern weitaus stärker. So sind die Banden C und D noch recht ähnlich, wohingegen die Banden E und F erhebliche Unterschiede aufweisen, sofern man überhaupt von der Existenz einer Bande F bei ^{3}He-Clustern sprechen kann.

Mit Hilfe der Tabelle 4.3, in der die Energielagen der Banden A und B sowie die Verschiebungen ihrer Resonanzenergie gegenüber den atomaren $2s^1S_0$ bzw. $2p^1P_1$ Zuständen für ^{3}He- und ^{4}He-Cluster aufgetragen sind, kann man einen quantitativen Eindruck der Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren bekommen.

Da die elektronische Wechselwirkung in beiden Substanzen gleich ist, sind die beobachteten Unterschiede vermutlich allein auf den Einfluß der Dichte, der Nullpunktsbewegung und der Polarisierbarkeit bzw. der Dielektrizitätskonstante (ϵ_r (L^{4}He, 2,09 K) = 1,055, ϵ_r (L^{3}He, 2,09 K) = 1,0428 [Ros95]) zurückzuführen.

Wie die Experimente von Guzielski et al. [Guz91] und theoretische Arbeiten von Gubermann et al. [Gub75][Gub81] zeigen, ist die Wechselwirkung zwischen angeregten und

Tabelle 4.3.: Energielagen der Maxima der Banden A und B in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern und deren Energieverschiebung gegenüber den atomaren $2s^1S_0$ und $2p^1P_1$-Zuständen. Alle Werte in eV.

	Energielagen [eV]		Energieverschiebung [eV]	
Zustand	$2s^1S_0$	$2p^1P_1$	$2s^1S_0$	$2p^1P_1$
He_1	20,615	21,217	0	0
Bande	A	B	A	B
$^4He_{2500}$	20,98	21,39	0,365	0,317
	20,76		0,145	
$^4He_{5\cdot10^3}$	21,00	21,55	0,385	0,333
$^4He_{5\cdot10^4}$	21,02	21,55	0,405	0,333
$^3He_{5\cdot10^3}$	20,87	21,38	0,255	0,163
$^3He_{1\cdot10^4}$	20,87	21,38	0,255	0,163

neutralen He-Atomen bei Kernabständen, die größer als 2 Å sind, repulsiv. In einem Bild quasi-atomarer Anregungen wird die Störung durch die repulsive Wechselwirkung, der attraktiven Polarisation der umgebenden Heliumatome sowie durch die Kräfte, die nötig sind, eine Blase um das angeregte Atom zu bilden, bewirkt.[4] Hinzu kommt die Anzahl und der Abstand der umgebenden Atome. Qualitativ kann somit die Form und energetische Lage der Banden A und B in ^{3}He-Clustern im Rahmen des eingangs vorgestellten Modells quasi-atomarer, lokaler Anregungen erklärt werden. Ich verweise in diesem Zusammenhang auf die Bemerkungen in Abschnitt 4.1.3 und die schematische Darstellung von optischen Anregungen im Konfigurationskoordinatendiagramm in Abbildung 4.1.

Da sich die mittlere Dichte von Heliumclustern mit ihrer Größe ändert, ist es interessant, die energetische Position der Maxima der Banden A und B bei ^{3}He-Clustern mit derjenigen von ^{4}He-Clustern, deren mittlere Dichte gleich groß ist, zu vergleichen. Dies ist beispielsweise auf der Grundlage des Liquid-Drop-Modells möglich, mit dessen Hilfe man die reale, nicht konstante Verteilung der Dichte in einem He-Cluster durch eine konstante Dichte ersetzen kann (vergl. Abschnitt 2.1.1). Dadurch entstehen natürlich Ungenauigkeiten. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der relativ breiten Verteilung der Clustergrößen in einem Düsenstrahl. Bei Clustergrößen um $N = 1000$ hat dieser Fehler weitaus nachhaltigere Auswirkungen als im Größenregime von $N = 10000$, weil sich die mittlere Dichte bei kleinen Clustern sehr viel schneller ändert [Pan86] [Harm98].

Wie groß sind nun ^{4}He-Cluster, deren effektive, mittlere Dichte genauso groß ist wie die von ^{3}He-Clustern der Größe $N = 10000$? Diese Frage läßt sich mit Hilfe der folgenden Gleichung, den bekannten *Bulk*-Dichten von flüssigem ^{3}He und ^{4}He von $0,0162\,\mathring{A}^{-3}$ bzw.

[4] Im Abschnitt 4.2.5 sind im Zusammenhang mit Blasenzuständen in flüssigem He Formeln für die Energieterme angegeben, die auch hier Gültigkeit haben.

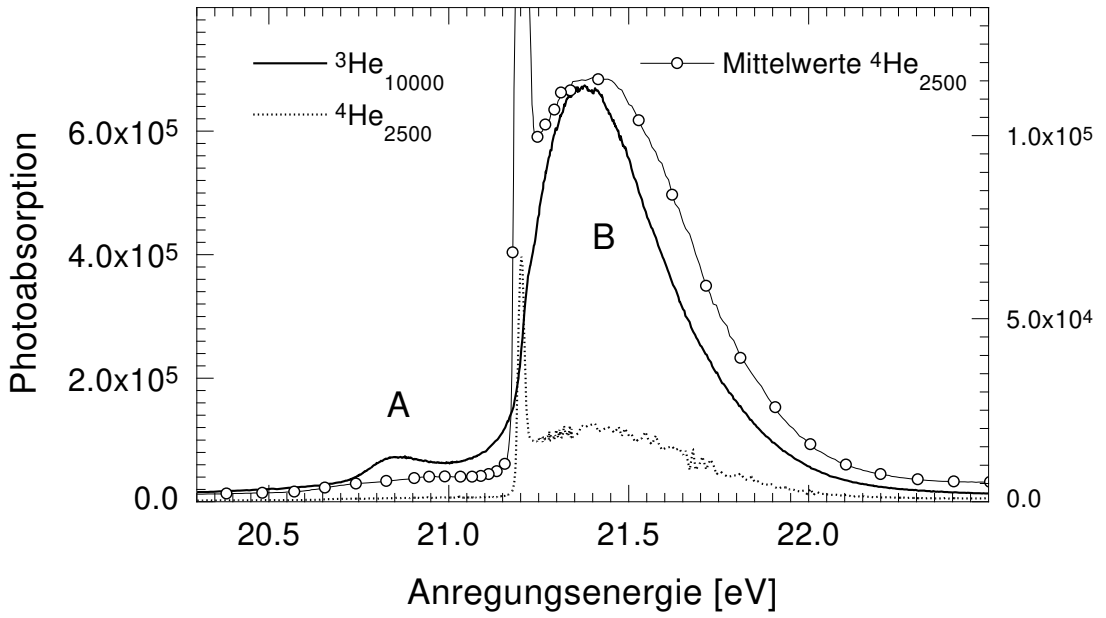

Abbildung 4.8.: Vergleich der VUV-Anregungsspektren von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern, deren mittlere Dichte ähnlich groß ist. Die ^{3}He-Cluster haben eine Größe von $N = 10000$, die der ^{4}He-Cluster eine von $N = 2500$. Die mittlere Dichte ρ beträgt in beiden Fällen $0,0146\ \mathring{A}^{-3}$. Die Lage des Maximums der Banden stimmt bei beiden Clustern im Fall der Bande B recht gut überein. Der Unterschied in der Breite der Banden - besonders der Bande A - ist vermutlich in der bei einer mittleren Größe von $N = 2500$ besonders nachteiligen Größenverteilung der Cluster sowie in der Vernachlässigung eines realen Dichteprofils begründet. Um die Spektren besser miteinander vergleichen zu können, habe ich das der ^{4}He-Cluster über jeweils 15 Meßpunkte gemittelt.

$0,0218\ \mathring{A}^{-3}$, sowie der von der Clustergröße abhängigen normierten Dichte $\rho_0(N)$ beantworten

$$\rho_0(N)_{^3He} \cdot \rho_{L^3He} = \rho_0(N)_{^4He} \cdot \rho_{L^4He} \tag{4.8}$$

Es zeigt sich, daß ^{3}He-Cluster der Größe $N = 10000$ eine mittlere Dichte haben, die nahezu identisch mit der von ^{4}He-Clustern der Größe $N = 2500$ ist. Bei dieser Abschätzung wurden die Werte der effektiven, normierten Dichte ρ_0 von Harms et al. verwendet [Harm99b].

In Abbildung 4.8 ist ein Ausschnitt aus dem Anregungsspektrum von ^{3}He-Clustern einer Größe von $N = 10000$ und von ^{4}He-Clustern einer Größe von $N = 2500$ gezeigt - die Cluster sollten nach den vorangegangenen Aussagen die selbe Dichte besitzen. Die energetische Lage des Maximums stimmt im Fall von Bande B tatsächlich recht gut überein.

Dennoch unterscheiden sich beide Spektren bei genauerer Betrachtung. So ist die Breite von Bande A bei den ^{4}He-Clustern - sie zeigt dort eine Doppelstruktur - zu groß, um eine Korrelation mit der Dichte feststellen zu können. Die unterschiedliche Breite der Ban-

de B in beiden Spektren ist mit ziemlicher Sicherheit eine Folge der Größenverteilung der Cluster im Molekularstrahl. Da sich - wie oben bereits bemerkt - die mittleren Dichten der Cluster in einem Größenbereich um $N = 2500$ relativ stark ändern, erwartet man in dem Spektrum von $^4He_{2500}$ starke Beiträge, die auf Wechselwirkungen bei sehr unterschiedlichen Dichten zurückgehen. Die scharfe Resonanzlinie bei 21,22 eV ist ein deutliches Indiz dafür. Beim Anregungsspektrum von $^3He_{10000}$ tritt dieses Problem in den Hintergrund, da die mittlere Dichte der unterschiedlich großen Cluster im Düsenstrahl sehr viel homogener ist. Dazu kommt, daß kleine ^{3}He-Cluster ($N \leq 2000$) sehr wahrscheinlich nicht vorhanden sind [Harm99b], was man wiederum auch daran erkennt, daß die Resonanzlinie bei 21,22 eV nahezu vollständig fehlt. Ein weiterer Grund, weswegen sich die Bandenform letztendlich doch unterscheidet, liegt vermutlich in der realen Dichteverteilung der He-Cluster, die bei den oben angestellten Überlegungen durch den Liquid-Drop-Ansatz vernachlässigt wurde.

4.1.6. Zuordnung der Banden

Bevor weitere Rückschlüsse aus den Anregungsspektren gezogen werden, möchte ich eine Zuordnung der Banden in den Spektren, die in Abschnitt 4.1.4.3 und 4.1.5 vorgestellt worden sind, vorschlagen und phänomenologisch begründen. Dabei wird ein Modell quasi-atomarer und molekularer Zustände, das die in Abschnitt 4.1 genannten Argumente nahelegen, favorisiert.

4.1.6.1. Absorptionsbanden, die mit s-, p- und d-symmetrischen atomaren Zuständen assoziiert sind

Die Assoziation der Resonanzlinien in den Anregungsspektren von Clustern der Größe $N = 400$ mit atomaren Zuständen ist angesichts der energetischen Überlappung mit Atomlinien naheliegend und trivial. Man fragt sich allerdings angesichts dieser großen Ähnlichkeit, ob die Linien wirklich von Clustern stammen. So könnte man vermuten, daß die Skalierungsregeln nicht stimmen. Tatsächlich handelt es sich aber um Absorptionsspektren kleiner Cluster. Dafür sprechen unter anderem die Intensitäten im IR&VIS Anregungsspektrum.

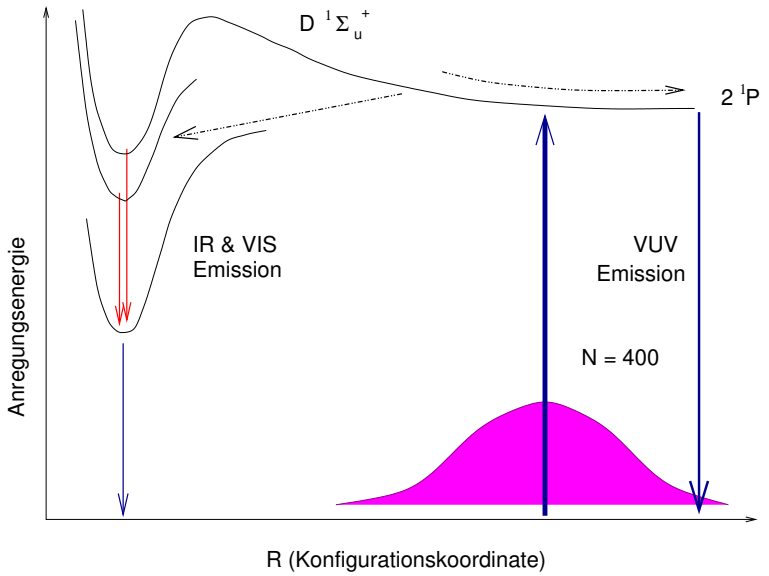

Abbildung 4.9.: Die schematische Darstellung zeigt, wie es zum Ansteigen der IR&VIS Intensitäten bei der optischen Anregung von Heliumclustern kommt. Bei Anregungen im Energiebereich von 21 - 22 eV (2^1P) können etwa durch Tunnelprozesse oder resonanten Energietransfer stark gebundene, angeregte molekulare Zustände bevölkert werden, zwischen denen in Folge Übergänge stattfinden, deren Spektrum im IR&VIS Bereich liegt.

4.1.6.1.1. Zuordnung von Banden mit Hilfe des IR&VIS-Anregungsspektrums: Auf den markanten Unterschied zwischen dem IR&VIS Anregungsspektrum von

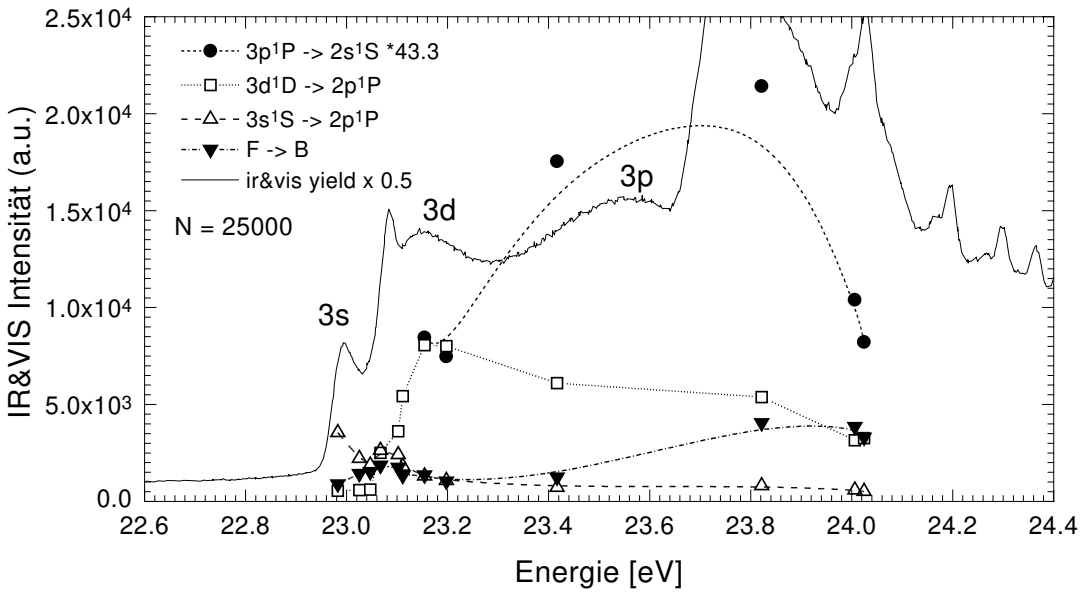

Abbildung 4.10.: Zuordnung von s-, p- und d-symmetrischen elektronisch angeregten Zuständen mit Hilfe des IR&VIS Anregungsspektrums. Zum Vergleich mit den Banden im IR&VIS Anregungsspektrum sind die vier stärksten Linien aus der spektral zerlegten IR&VIS-Lumineszenz als Funktion der Anregungsenergie gezeigt (Auflösung 26 meV). Die Energieabhängigkeit der Desorption von Atomen, die sich in $3s^1S_0$-, $3d^1D_2$- und $3p^1P_1$-Zuständen befinden, ist mit diskreten Banden, die als s-, p- und d-symmetrische gestörte atomare Zustände interpretiert werden, korreliert.

kleinen He-Clustern und dem von He-Atomen, daß die Intensität der IR&VIS- gegenüber der VUV-Fluoreszenz stark ansteigt, habe ich bereits hingewiesen (vgl. Abbildung 4.2, Abbildung 4.6 und Abbildung 4.5). Besonders deutlich ist dies anhand der $1s^1S_0 \rightarrow 2p^1P_1$-Linie bei 21,2 eV, die im IR&VIS-Spektrum von Atomen vollkommen fehlt, zu erkennen. Der Grund für das Ansteigen der IR&VIS Intensität der Linie bei 21,2 eV bei Clustern liegt in der Bildung angeregter He-Moleküle, die vom Cluster desorbiert werden und im wesentlichen mit den Übergängen $E \rightarrow A$, $F \rightarrow B$, $D \rightarrow B$ und mit zunehmender Clustergröße auch $C \rightarrow A$ im IR&VIS emittieren. Dies verdeutlicht Abbildung 4.9.

Aus dem Verhältnis zwischen IR&VIS- und VUV-Licht kann letztendlich der maximale Anteil an Helium Atomen im Düsenstrahl abgeschätzt werden. Dies ist umso besser möglich, je höher das Verhältnis zwischen IR&VIS- und VUV-Licht bei Clustern im Vergleich zu Atomen ist. Wird beispielsweise mit jedem detektierten VUV-Photon bei 21,2 eV auch genau ein IR&VIS Photon registriert, so sieht man, daß der Anteil der Atome im Strahl nahezu Null ist. In Abschnitt A.5 ist detailliert geschildert, wie eine obere Grenze des Anteils von Helium Atomen ausgerechnet werden kann. So ergibt sich im Fall von $N = 400$-Clustern

ein maximaler Anteil von 7% an Atomen, für größere Cluster ist er kleiner.

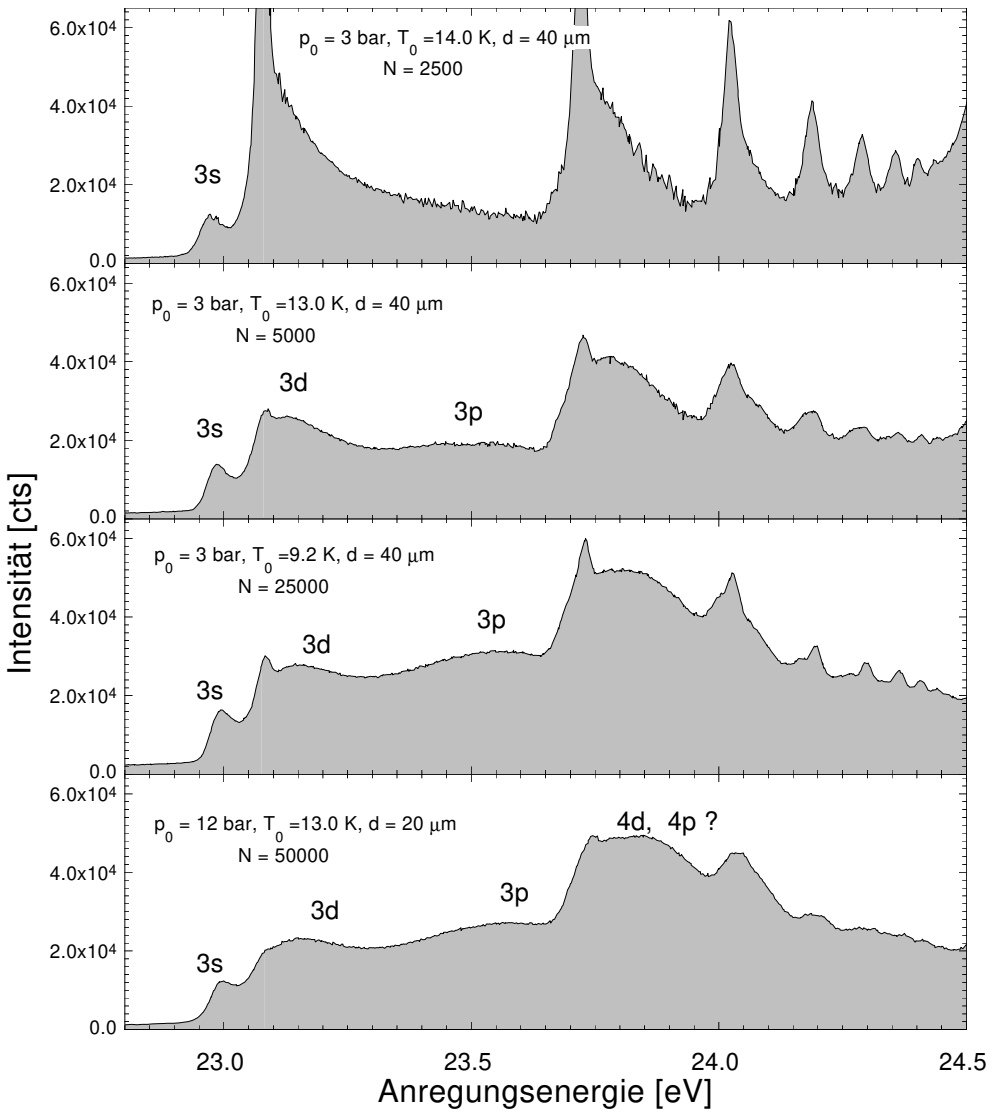

Abbildung 4.11.: Anregungsspektrum der Rydbergzustände von ^{4}He-Clustern mit Nachweis im IR&VIS Spektralbereich.

Da die scharfen Linien im Anregungsspektrum aus Abbildung 4.6 von der Absorption kleiner Cluster herrühren, liegt es nahe, sie extrem schwach gestörten atomaren n-p Zuständen zuzuordnen.

Bei den anderen, energetisch höher liegenden Resonanzlinien führen ähnliche Prozesse zum Ansteigen der IR&VIS Intensität gegenüber der des He-Atomstrahls. Die Analyse der spektral zerlegten IR&VIS-Lumineszenz zeigt, daß es hier neben der Besetzung von ange-

regten Molekülzuständen auch zur Lokalisierung der Anregungsenergie in Zuständen, die in Folge zu einer Desorption von Atomen in s-, p- oder d- Zuständen führen, kommt. Diese zerfallen strahlend über eine IR&VIS-Kaskade. Anhand von Abbildung 4.10 kann dies quantitativ verglichen werden. Die Banden lassen sich demnach $3s^1S_0$-, $3p^1P_1$-, und $3d^1D_2$-Zuständen zuordnen. Die Banden in Abbildung 4.10 sind entsprechend indiziert.

Wie Abbildung 4.11 ferner zeigt, verschiebt sich die Lage der Maxima der 3s-, 3d- und 3p-Banden mit zunehmender Clustergröße zu höheren Energien. Die Energieverschiebung wird in den folgenden Abschnitten noch detailliert diskutiert.

4.1.6.1.2. Zuordnung von S-Zuständen mit Hilfe des VUV-Anregungsspektrums In den VUV-Anregungsspektren in Abbildung 4.5 sind sehr schwach Resonanzen in der energetischen Nähe der n-s Zustände von He zu erkennen. Aufgrund der Drehimpulsauswahlregel $|\Delta l| = 1$ können mit Dipolstrahlung keine s-Zustände des He-Atoms angeregt werden (vgl. das Atomanregungsspektrum in Abbildung 4.2). Eine Störung der atomaren s-Zustände kann jedoch dazu führen, daß die Auswahlregel ihre Gültigkeit verliert.

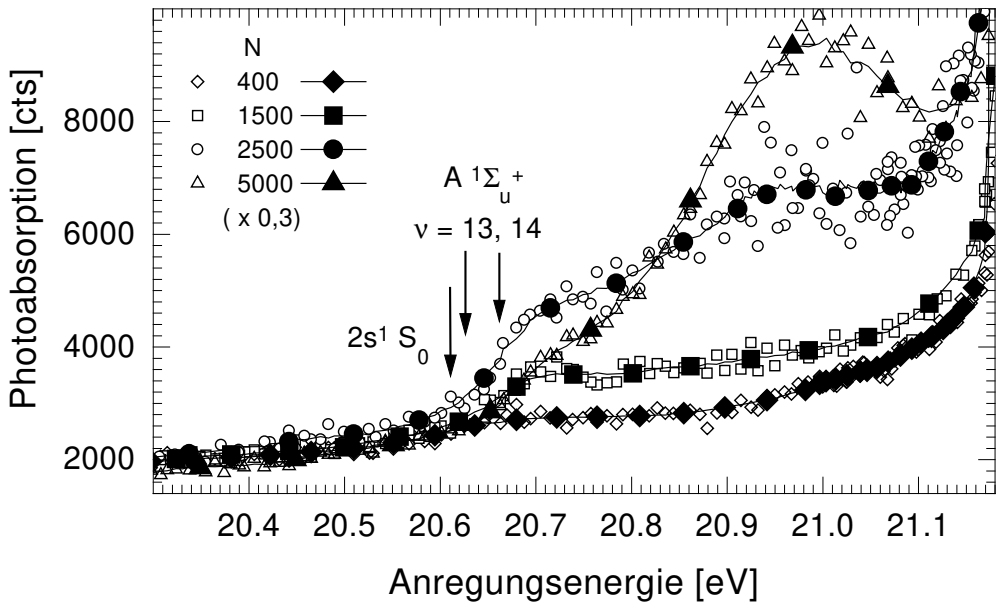

Abbildung 4.12.: Photoabsorptionsspektrum von kleineren ^{4}He-Clustern im Spektralbereich der 2^1S Zustände. Die Mittelwerte der Meßpunkte sind als durchgezogenen Linien zusätzlich gezeigt, um den spektralen Verlauf deutlicher zu machen.

Abbildung 4.12 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der VUV-Anregungsspektren von ^{4}He-Clustern. Man beobachtet eine Struktur, die leicht gegenüber dem $2s^1S_0$-Niveau des Heliumatoms blauverschoben ist. Anhand der für die drei Clustergrößen N = 500, N = 1500 und N = 2500 abgebildeten Spektren wird deutlich, daß die Blauverschiebung und die Inten-

sität mit der Clustergröße stärker wird. Bei Clustern der Größe N = 5000 hat sich eine weitere Struktur, die Bande A, ausgebildet. Beide Strukturen überlappen stark, aber es scheint sich um zwei getrennte Resonanzen zu handeln. Die energetisch tieferliegende scharfe Linie kann als Anregung in gestörte $2s^1S_0$- bzw. als Anregung in den $v = 13$ und $v = 14$ Schwingungszustand des $A^1\Sigma_u^+$-Zustands interpretiert werden. Tanaka und Yoshino finden die zwei stärksten Absorptionen von dichtem Heliumgas bei 600,042 Å (20,662 eV, $v = 14$) und 601,061 Å (20,627 eV, $v = 13$) [Tan69].

Es werden auch Übergänge in gestörte $3s^1S$-Zustände beobachtet. Das $3s^1S_0$ Niveau des freien Heliumatoms liegt bei einer Energie von 22,920 eV. Der Übergang im Cluster ist - wie im Fall der 2s Resonanzen - blauverschoben. Im Unterschied zu der Doppelstruktur in der Nähe des $2s^1S_0$-Zustands, handelt es sich hier aber nur um eine Resonanz. Das Linienprofil und die mit der Clustergröße zunehmende Blauverschiebung kann in der vergrößerten Darstellung 4.13 betrachtet werden. In den nächsten beiden Abschnitten wird im Zusammenhang mit der Oberfläche der Cluster und der Variation mit der Größe detaillierter auf die 3s-Linien und ihre Halbwertsbreiten eingegangen.

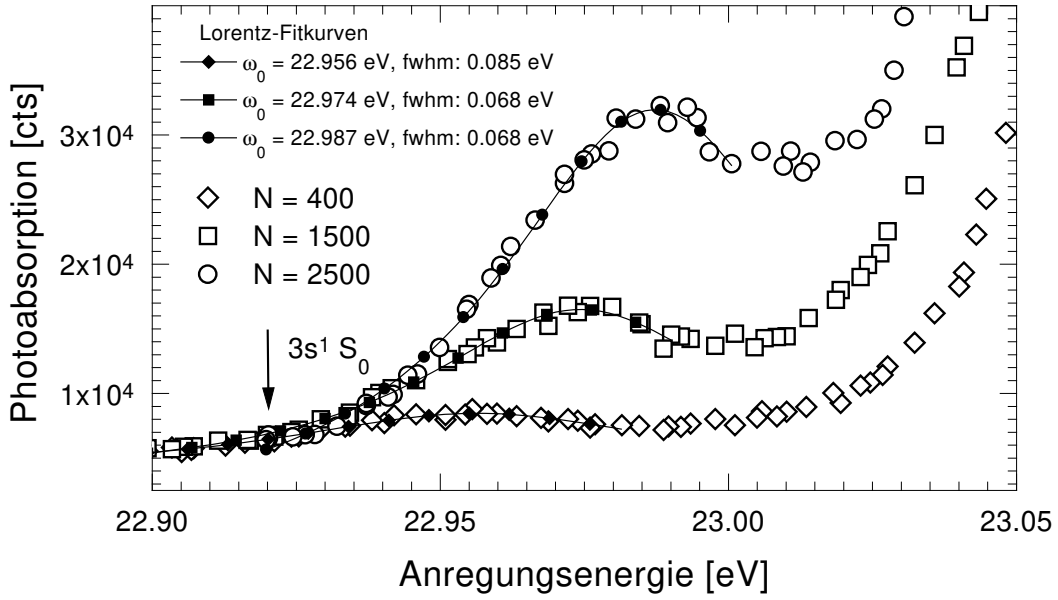

Abbildung 4.13.: Photoabsorptionsspektrum von ^{4}He-Clustern im Spektralbereich der 3s Zustände sowie angepaßte Lorentzkurven.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen:

1. Die gegenüber einem He-Atomstrahl deutlich höhere Intensität im IR&VIS-Spektralbereich ist ein wichtiger Beleg für die Absorption von Clustern. Die scharfen Linien im Anregungsspektrum von kleinen Clustern werden daher extrem schwach gestörten n-p Zuständen zugeordnet.

2. Das IR&VIS-Anregungsspektrum von He-Clustern, die größer als $N = 2500$ sind, zeigt Banden, die sich gestörten atomaren 3s-, 3p- und 3d-Zuständen zuordnen lassen.

3. Übergänge aus dem Grundzustand in die angeregten n-s Zustände des Heliumatoms sind verboten. In Heliumclustern sind Übergänge in gestörte n-s Zustände erlaubt, weswegen Linien, die gegenüber den n-s Niveaus des freien Heliumatoms blauverschoben und leicht verbreitert sind, bereits bei kleinen Clustern im Absorptionsspektrum beobachtet werden. Die Stärke der Blauverschiebung und die Linienstärke nehmen mit der Clustergröße zu.

4.1.6.2. Beiträge der Oberfläche

Es gibt zwei experimentelle Beobachtungen, die auf spezifische Beiträge der Oberfläche hinweisen. Dies sind zum einen die schmalen n-p und n-s Resonanzlinien in den VUV- und besonders in den IR&VIS-Anregungsspektren, die bei allen Clustergrößen eine leichte Verbreiterung gegenüber den n-p Linien des Atomstrahlspektrums (vgl. Abbildung 4.2) zeigen. Zum anderen beobachtet man bei einigen Anregungsenergien einen drastischen Anstieg der IR&VIS Lumineszenz gegenüber der VUV-Fluoreszenz. Wie im folgenden näher ausgeführt wird, lassen sich daraus Rückschlüsse über die Anregung von Atomen in der Oberflächenschicht von Heliumclustern ziehen.

4.1.6.2.1. Verbreiterung von Resonanzlinien: Die Abbildung 4.11 zeigt IR&VIS-Anregungsspektren von größeren ^{4}He-Clustern. Der Übersichtlichkeit halber ist nur der Energiebereich zwischen 22,8 eV und 24,5 eV gezeigt. Man beobachtet scharfe Resonanzlinien bei Energien der atomaren n-p Serie, ganz ähnlich, wie im Anregungsspektrum kleiner Cluster. Die Linienbreite nimmt mit zunehmender Clustergröße zu. Selbst bei großen Clustern sind sie neben breiten Bandenstrukturen noch deutlich zu erkennen. Die Linien im IR&VIS-Anregungsspektrum sind fast ebenso stark wie im VUV-Anregungsspektrum. Sie können also nicht von freien Atomen, die immer mit im Strahl vorhanden sind, kommen. Es läßt sich zwanglos erklären, daß diese Linien von schwach gestörten Atomen aus der Oberflächenschicht herrühren. Mit zunehmender Clustergröße nimmt die Bindungslänge auch in dieser Schicht immer mehr zu, so daß die Störung der Atome durch ihre Nachbarn stärker wird und zu einer kontinuierlichen Verbreiterung der Linien führt.

4.1.6.2.2. Desorptionsprozesse nach der Anregung von einzelnen Atomen in der Oberflächenschicht: Übergänge vom $1s^1S_0$ Grundzustand in den angeregten $3s^1S_0$ Zustand des Heliumatoms sind aufgrund der sphärischen Symmetrie des Wechselwirkungspotentials im Atom verboten und dementsprechend im Anregungsspektrum von He-Atomen in Abbildung 4.2 auch nicht zu sehen. An der Oberfläche von Heliumclustern ist die sphärische Symmetrie nicht mehr vorhanden, weswegen die atomaren $3s^1S_0$ Zustände mit anderen Zuständen gemischt werden, und deswegen Übergänge mit Dipolstrahlung möglich werden.

Sobald es zur Kondensation von He-Atomen zu Clustern kommt, tauchen - wie in Abschnitt 4.1.6.1.2 beschrieben wurde - Linien auf, die als Übergänge in schwach gestörte $3s^1S_0$ Zustände interpretiert werden können. Sie sind für alle Clustergrößen stets gegenüber dem $3s^1S_0$ Atomniveau blauverschoben. Die Blauverschiebung deutet auf eine replusive Wechselwirkung mit den benachbarten Atomen hin. Sie ist vermutlich umso schwächer, je größer der Bindungsabstand zu den benachbarten Atomen ist, also, je weiter ein angeregtes Atom vom Zentrum des Clusters entfernt ist. Analog verhält es sich mit der Oszillatorstärke.

Interessanterweise sind die 3s-Resonanzen auch von einem überproportional starken Ansteigen im IR&VIS Spektralbereich begleitet. Dies wird anhand von Abbildung 4.14, in der die auf die Photoabsorption normierte IR&VIS-Lumineszenz für eine Reihe unterschiedlich

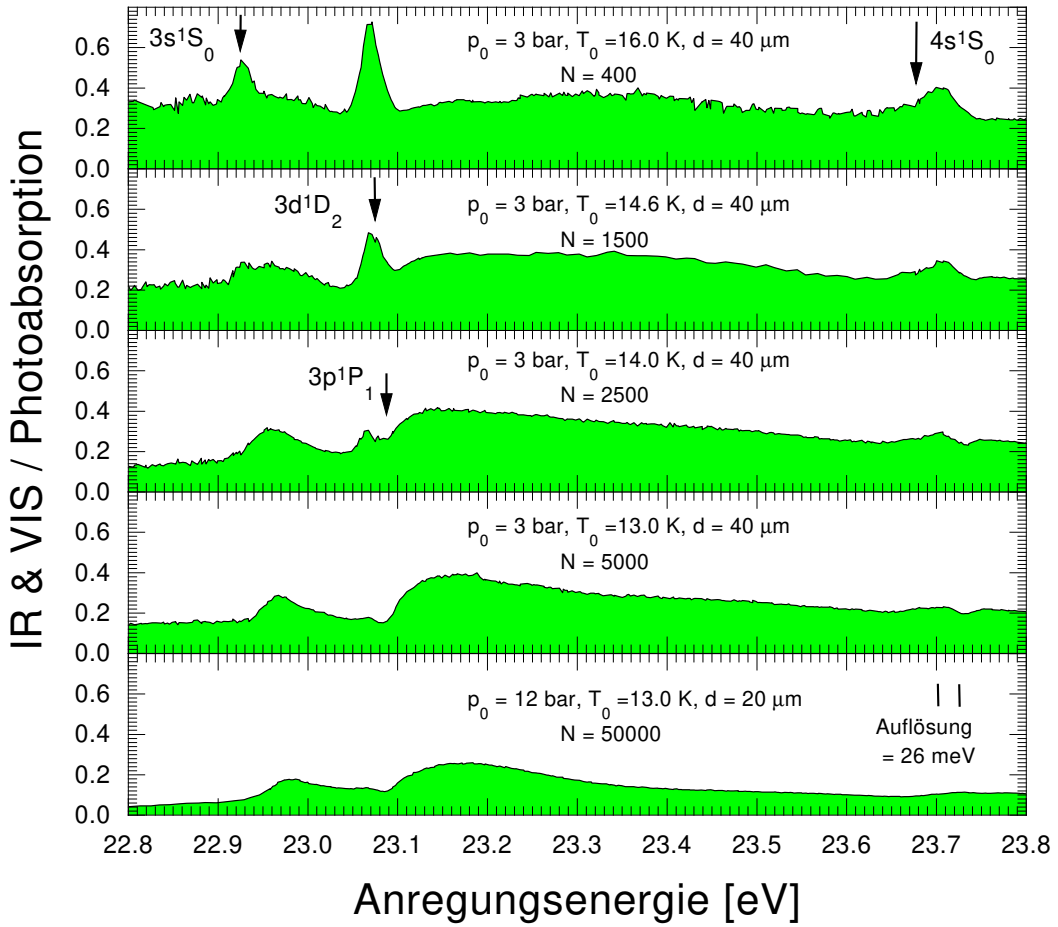

Abbildung 4.14.: IR&VIS-Anregungsspektren, die auf die Photoabsorption normiert worden sind. Die hohe IR&VIS Ausbeute ist generell eine Folge der Energieumverteilung im Cluster und der anschließenden Desorption elektronisch angeregter Moleküle und Atome. Die starken Resonanzen bei 22,9, 23,1 und 23,7 eV haben im einzelnen folgende Ursache: Nach der Anregung von Oberflächenatomen in 3^1S-, 3^1D- und 4^1S Zuständen (Pfeile) kommt es zur unmittelbaren Desorption der angeregten Atome und zu einem Anstieg der IR&VIS Lumineszenz gegenüber der VUV-Fluoreszenz, weil die Auswahlregeln nur Zerfallskaskaden mit mindestens einem IR&VIS Übergang zulassen. Mit zunehmender Clustergröße nimmt der Anteil der schwach gestörten Oberflächenatome und damit auch der scharfen Resonanzlinien ab.

großer Cluster gezeigt wird, verdeutlicht. Besonders bei kleinen Clustern erkennt man scharfe Resonanzen, bei denen das Verhältnis zwischen IR&VIS-Lumineszenz und Photoabsorption deutlich höher als bei anderen Clusterabsorptionsbanden ist. Innerhalb der Monochromatorauflösung deckt sich die erste scharfe Linie bei 22,920 eV mit dem $3s^1S_0$-, die zweite bei 23,07 eV mit dem $3d^1D_2$-Zustand. Im Photoabsorptionsspektrum ist die $3d^1D_2$-Linie

dagegen nur als Schulter energetisch unterhalb von der "3-p" Resonanz schwach erkennbar.

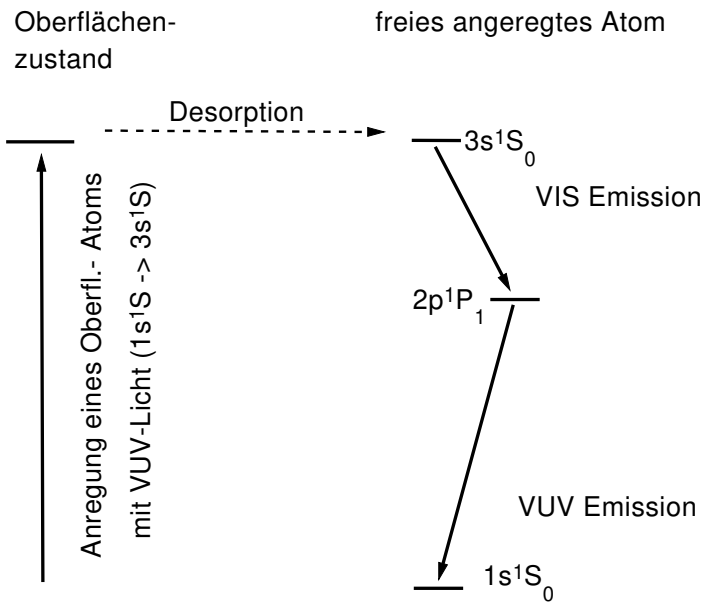

Abbildung 4.15.: Schematische Darstellung der Desorption und anschließenden Emission angeregter He-Atome von der Oberfläche von He-Clustern und dem damit verbundenen Anstieg der IR&VIS Lumineszenz gegenüber der VUV-Fluoreszenz am Beispiel der 3s Zustände.

Die starke Ausbeute im IR&VIS Bereich läßt sich wie folgt erklären: Nach Anregung in einen gestörten $3s^1S_0$ Zustand kommt es zur Desorption angeregter Atome. Bei der Desorption können die Atome nur in den tiefer liegenden $3s^1S_0$-Zustand relaxieren. Die $3p^1P_1$- und der $3d^1D_1$-Zustände liegen energetisch höher und sind somit für das desorbierte Atom nicht mehr zu erreichen. Beim freien Atom sind direkte Übergänge vom $3s^1S_0$-Zustand aus in den Grundzustand verboten, so daß die einzig erlaubte Relaxation über die IR&VIS Kaskade mit anschließendem VUV-Übergang erfolgt (Abbildung 4.15). Das Verhältnis zwischen IR&VIS-Lumineszenz und VUV-Fluoreszenz ist dann - im Idealfall - genau eins.

Anhand von Abbildung 4.14 erkennt man, daß im Fall der Anregung des gestörten $3d^1D_1$-Oberflächenzustands die IR&VIS Ausbeute fast 80% beträgt. Die schmale Linienbreite der Resonanzen in Abbildung 4.14 spricht dafür, daß tatsächlich einzelne schwach gestörte Atome in der Oberflächenschicht von He-Clustern angeregt werden. Dies wird vor allem deutlich, wenn man das auf die Photoabsorption normierte IR&VIS-Spektrum von $N = 400$ Clustern in Abbildung 4.14 mit dem zugehörigen Photoabsorptionsspektrum aus Abbildung 4.13 vergleicht. Weil die Oszillatorstärke der Anregung von He-Atomen in den $3s^1S_0$-Zustand mit abnehmender Stärke der Störung gegen Null geht, kann die Absorption von schwach gestörten Atomen im VUV-Spektrum nicht in Erscheinung treten. Umgekehrt verhält es sich dagegen mit der IR&VIS Ausbeute. Vermutlich kann die Desorption von

He-Atomen im $3s^1S_0$-Zustand resonant mit der Anregungsenergie erfolgen. Deshalb ist eine starke Linie im Spektrum in Abbildung 4.14 zu sehen, die energetisch im Rahmen der Auflösung exakt mit dem $3s^1S_0$-Niveau von He übereinstimmt.

Schlußfolgernd kann festgestellt werden, daß die Energieniveaus von Atomen in der Oberflächenschicht von Heliumclustern vermutlich aufgrund der geringen Dichte an der Oberfläche nur äußerst schwach gestört werden. Man erwartet und beobachtet daher relativ scharfe Linien im Absorptionsspektrum, sofern es nicht zu Überlagerungen mit starken, breiten Banden kommt.

4.1.6.3. Variation mit der Clustergröße

In den zurückliegenden Abschnitten wurde gezeigt, daß sich viele der in den Anregungsspektren beobachteten Banden gestörten angeregten Zuständen des Heliumatoms zuordnen lassen. Die Stärke der Störung sollte somit letztendlich von der Bindungslänge und der Koordinationszahl und somit von der Dichte der He-Cluster abhängen. Dieser Gedanke wurde bereits bei der Interpretation der unterschiedlichen Energielagen der Banden A und B in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern verfolgt. Da Heliumcluster mit ihrer Größe auch ihre mittlere Dichte ändern, sollten sich die Störungen der atomaren angeregten Zustände als Größeneffekt in den Anregungsspektren durch kontinuierliche Verschiebungen bemerkbar machen.

Ein Problem dabei ist, daß sich die Banden, so zum Beispiel Bande B, erst ab einer bestimmten Größe der Cluster sich mit einem ausgeprägten Maximum bemerkbar machen. Die einzige Ausnahme ist der gestörte $3s^1S_0$-Zustand. Er ist in den VUV-Anregungsspektren von He-Clustern aller Größen mit einem ausgeprägten Maximum zu erkennen.

Es bietet sich daher an, die Variation mit der Clustergröße sowie die Korrelation mit der mittleren Bindungslänge a_0 und dem effektiven Atomradius r_0 anhand des $3s^1S_0$-Zustands genauer zu untersuchen. Die Größen a_0 und r_0 können aus der effektiven, normierten Dichte ρ_0, die Harms et al. als Funktion der Clustergröße bestimmt hat, [Harm98] berechnet werden. Ferner sollen bei größeren Clustern die Energielagen und die Verschiebung des Maximums der $3s^1S_0$-Absorptionsbande mit jener der $3d^1D_2$- und den $3p^1P_1$-Banden verglichen werden. Dies ist in Tabelle 4.4 gezeigt. Die Energielagen der Maxima der $3d^1D_2$- und der $3p^1P_1$-Banden stammen allerdings nicht aus Absorptions- sondern aus den IR&VIS Anregungsspektren in Abbbildung 4.11, da in den Absorptionsspektren keine diskreten Maxima zu erkennen sind.

In Abbildung 4.16 ist die Blauverschiebung der $3s^1S_0$-, der $3p^1P_1$- und der $3d^1D_2$-Linie als Funktion der Clustergröße, der mittleren Bindungslänge a_0 und des effektiven Atomradius r_0 aufgetragen. Die Blauverschiebung der $3s^1S_0$-Linie nimmt mit der Clustergröße zu und konvergiert gegen einen festen Wert. Die Abhängigkeit der Blauverschiebung von der Bindungslänge ist in etwa linear. Gleiches gilt für die $3p^1P_1$-Linie. Die drei Meßpunkte liegen in etwa auf einer Geraden. Interessant ist, daß die Verschiebung der $3p^1P_1$-Linie im IR&VIS-Anregungsspektrum von ^{3}He-Clustern in Bezug auf die Bindungslänge mit den entsprechenden Werten für ^{4}He-Cluster korreliert. Ich habe dies in der Abbildung 4.16 durch eine gestrichelte Linie angedeutet.

Die monotone Variation der Verschiebung unterstreicht, daß man die Banden in He-Clustern als gestörte atomare Zustände beschreiben kann, sofern man die repulsive Wechselwirkung den Flanken der Wälle in den Potentialkurven des He_2^* zuschreibt. Dennoch stößt der Versuch im Fall der 3s-Bande aus den abgebildeten Funktionen auf einen reinen Dichteeffekt zurückzuschliessen, in dieser rein phänomenologischen Betrachtung auf Widersprüche. Die Verschiebung des Maximums der 3s-Bande von ^{3}He-Clustern hat bei allen vier in meiner Arbeit untersuchten Clustergrößen den gleichen Wert von 0,084 eV. Sie ist damit genauso groß wie bei ^{4}He-Clustern. Gerade dies sollte aber aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen nicht der Fall sein. Man würde erwarten, daß die Abhängigkeit von der Bindungslänge in ^{3}He-Clustern genauso groß wie in ^{4}He-Clustern ist. Die Bindungslänge von

Tabelle 4.4.: Energielagen der gestörten atomaren Zustände und Energieverschiebung gegenüber den Gasphasenwerten. Alle Energien in eV, r_0 in Å.

			Energielagen [eV]				
			^4He_n			^3He_n	
N	ρ_0	r_0	3^1S	3^1D	3^1P	3^1S	3^1P
Atom			22.920	23.073	23.086		23.086
400	0,60	2.648	22.956				
1500	0,67	2.541	22.974				
2500	0,71	2.494	22.987				
3000	0,72	2.478	22.993				
5000	0,76	2.433	22.997	23.13	23.5	23.004	23.43
25000	0,86	2.334	23.002	23.16	23.55		
50000	0,89	2.304	23.004	23.17	23.57		

			Energieverschiebung [eV]				
			^4He_n			^3He_n	
N	ρ_0	r_0	3^1S	3^1D	3^1P	3^1S	3^1P
400	0,60	2.648	0.036				
1500	0,67	2.541	0.054				
2500	0,71	2.494	0.067				
3000	0,72	2.478	0.073				
5000	0,76	2.433	0.077	0.057	0.414	0,084	0.344
25000	0,86	2.334	0.082	0.087	0.464		
50000	0,89	2.304	0.084	0.097	0.484		

$^3He_{1\cdot10^4}$ ist 4,09 Å, wenn man eine effektive normierte Dichte ρ_0 von 0,9 zugrunde legt. Bei einer Bindungslänge von 4,09 Å beträgt die Verschiebung der 3s Bande im Spektrum von ^{4}He-Clustern aber nur 0,074 eV und nicht 0,084 eV.

Schließlich zeigen die Tabelle 4.4 und Abbildung 4.16, daß sich die Stärke der Blauverschiebung für den $3s^1S_0$-Zustand bei kleinen Clustern schneller ändert als bei großen. Die Größenverteilung der Cluster im Molekularstrahl führt nun dazu, daß die gemessene Halbwertsbreite der 3s- Linie - wie man anhand von Abbildung 4.13 sieht - bei kleinen Clustern am größten ist und mit zunehmender Clustergröße kontinuierlich abnimmt. Sie beträgt bei Clustern der Größe $N = 400$ 85 meV, bei Clustern der Größe $N = 1500$ hingegen 65 meV.

Den Einfluß der Großenverteilung kann man mit Formel 4.9 ausrechnen. Setzt man in Formel 4.9 für dN als Näherung N ein und bestimmt man $dS(N)/dN$ aus den Werten in Tabelle 4.4, so erhält man für die Abweichung $\Delta S(N)$ bei Clustern der mittleren Größe

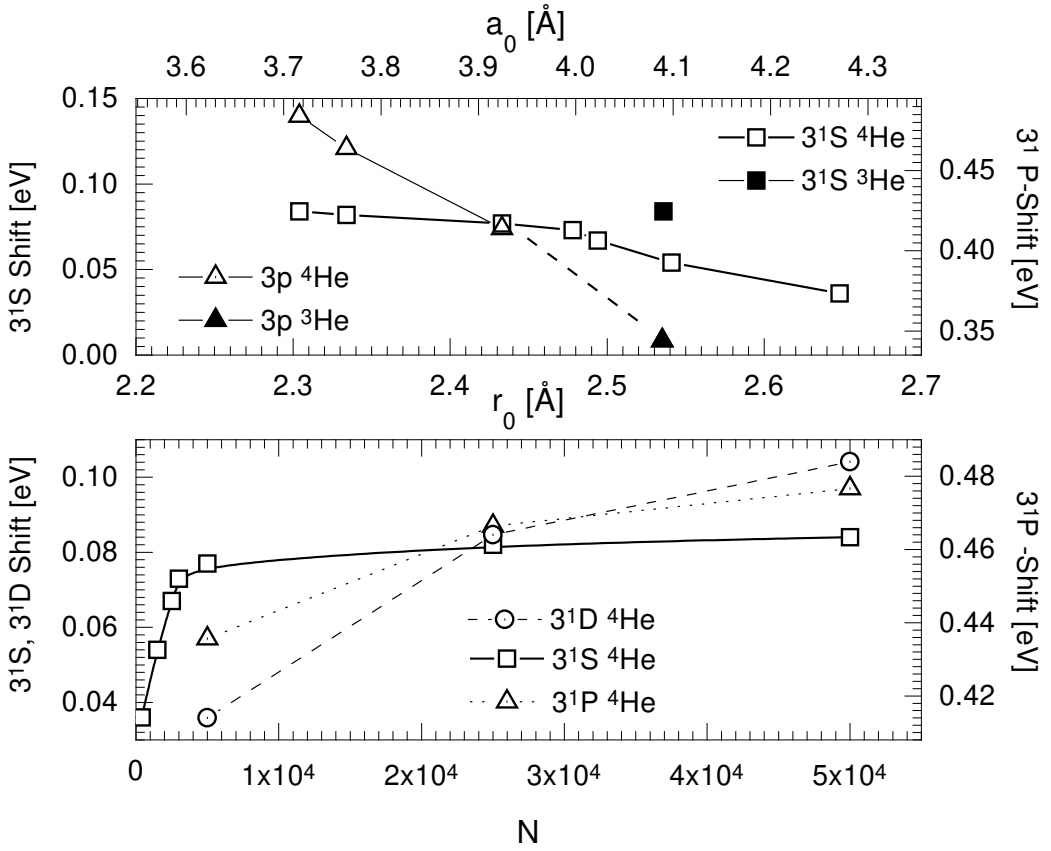

Abbildung 4.16.: Die Verschiebung (*Shift*) der Resonanzenergie der gestörten 3s-, 3d-, und 3p-Zustände gegenüber den Atomniveaus ist als Funktion der Clustergröße, des effektiven Radius r_0 und der Bindungslänge a_0 aufgetragen. Beim 3s-Zustand ist der Shift der Photoabsorption, bei den 3d- und 3p-Zuständen ist der Shift des integralen IR&VIS-Signals gezeigt.

$N = 400$ einen Wert von 30,25 meV und 10,125 meV für $N = 25000$. Wird das gemessene Linienprofil durch eine Gaußkurve mit der oben berechneten Halbwertsbreite entfaltet, - man kann näherungsweise die Halbwertsbreiten subtrahieren - so erhält man für beide Clustergrößen eine homogene Linienbreite von ~ 50 meV.

4.1.6.4. Anregungsspektren sehr großer ^{3}He- und ^{4}He-Tröpfchen

Bei Expansion "aus der flüssigen Phase", also Bereich III im Phasendiagramm aus Buchenau et al. [Buc90] entstehen große Helium-Tröpfchen mit einer sehr breiten Größenverteilung. Die ^{4}He-Cluster erreichen Größen zwischen $N = 10^5$ und $N = 10^7$.

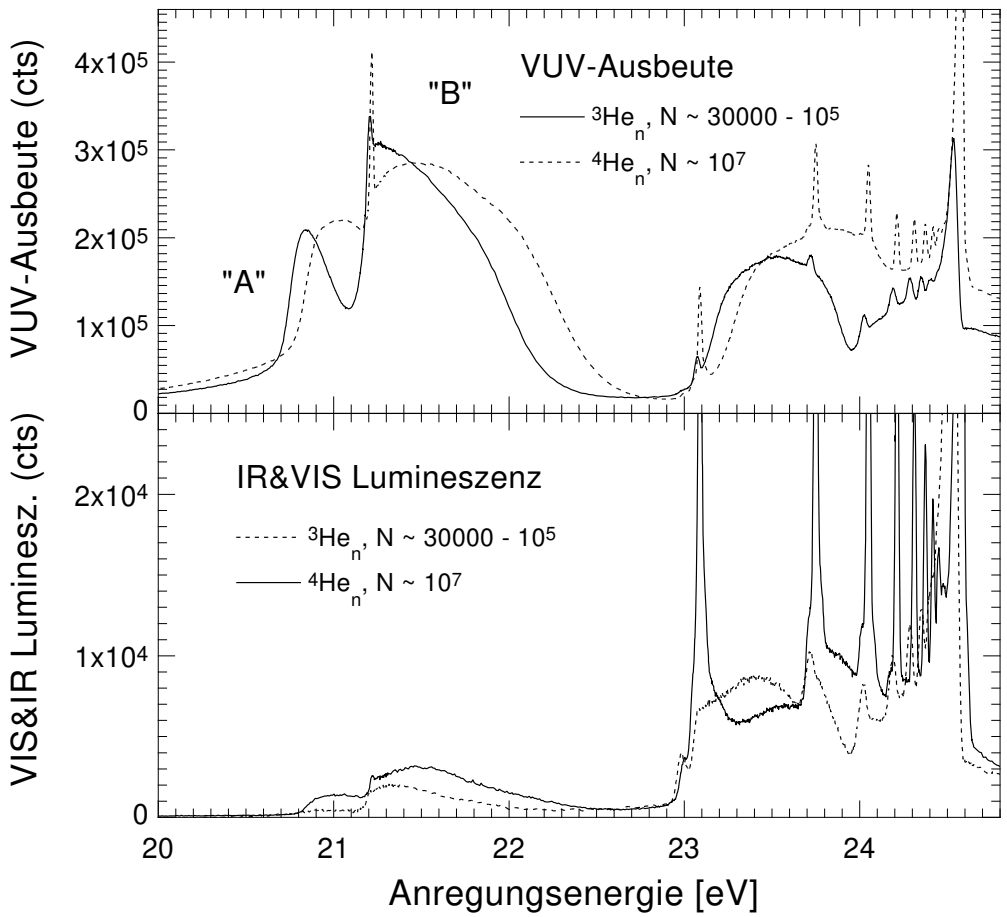

Abbildung 4.17.: Anregungsspektren von sehr großen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern im VUV- und IR&VIS-Spektralbereich. Die ^{4}He-Tröpfchen haben eine mittlere Größe von etwa 10^7 Atomen. Die Spektren zeigen verzerrte Banden, da neben der Fluoreszenz ein großer Teil des Spektrums von der Reflexion des Lichts an den Clustern herrührt. Cluster dieser Größe sind nicht mehr optisch dünn. Die ^{3}He-Cluster sind im Mittel zwischen 30000 und 10^5 Atomen groß.

In Abbildung 4.17 sind IR&VIS- sowie VUV-Spektren von großen ^{3}He- und ^{4}He-Tröpfchen gezeigt. Auffällig ist die starke Asymmetrie der Bande B, sowohl bei den ^{3}He-, als auch bei den ^{4}He-Clustern. Die Spektren von großen ^{4}He-Tröpfchen unterscheiden sich somit drastisch von den VUV-Anregungsspektren der größten ^{4}He-Cluster, die in Abbildung 4.5 ge-

zeigt sind, obwohl sich deren Form der Banden über einen weiten Bereich von $N = 5000$ bis $N = 50000$ nicht mehr wesentlich zu ändern scheint.

Zwei Gründe können für die Verzerrung der Spektren, die offensichtlich erst beim Überschreiten einer gewissen Größenschwelle auftritt, verantwortlich sein:

1. Die Cluster sind nicht mehr optisch dünn und die Absorption ist nicht mehr proportional zur Clustergröße. Dies kann man beispielsweise anhand des Intensitätsverhältnisses zwischen Bande A und Bande B sehen, wenn man dieses mit Spektren von kleineren Cluster im Größenbereich von $N = 5000$ bis $N = 50000$ aus Abbildung 4.5 vergleicht.

2. Die große Ausdehnung der Tröpfchen führt dazu, daß ein erheblicher Teil des anregenden Lichts von der Oberfläche reflektiert und von den Detektoren nachgewiesen wird. Weil das Anregungsspektrum nun einen großen Anteil des reflektierten Lichts gegenüber dem Fluoreszenzlicht enthält, ist es nicht mehr proportional zur Photoabsorption. Reflexionseffekte spielen eine verstärkte Rolle, wenn der Radius des Clusters in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge des anregenden Lichts (50 nm) liegt.

Die Größenskalierung der ^{3}He-Cluster nach Harms et al. steht somit im Widerspruch zu den hier gezeigten Messungen. Das Intensitätsverhältnis zwischen Bande A und B spricht deutlich für das Einsetzen einer Sättigung in der Absorption von ^{3}He-Clustern. Die Cluster sollten demnach ähnlich groß wie die ^{4}He-Cluster sein, da die Oszillatorstärke pro Atom die selbe ist. Vergleicht man jedoch die Expansionsbedingungen mit denen von Harms et al., assoziiert man eine Clustergröße von maximal $N = 3 \cdot 10^4$.

4.1.7. Anregungsspektren mit Nachweis im 110 - 180 nm (Solar-Blind) Bereich

In zwei Fällen, und zwar für Cluster der Größen $N = 1500$ und $N = 50000$, wurden Anregungsspektren im spektralen Nachweisbereich von 110 - 180 nm (6,9 - 11,3 eV) aufgenommen. Dazu mußte der Detektor, mit dem die integrale VUV-Fluoreszenz gemessen wird, gegen einen *Solar Blind* Photomultiplier, den *R2050*, ausgetauscht werden. Dadurch ging die Möglichkeit verloren, die Empfindlichkeit der Detektoren relativ zueinander anhand eines simultan aufgenommenen Spektrums zu kalibrieren. Dennoch zeigen die Spektren einige Besonderheiten, die sowohl in Bezug zur Struktur als auch im Hinblick auf die Relaxationsprozesse elektronisch angeregter Heliumcluster interessante Rückschlüsse erlauben.

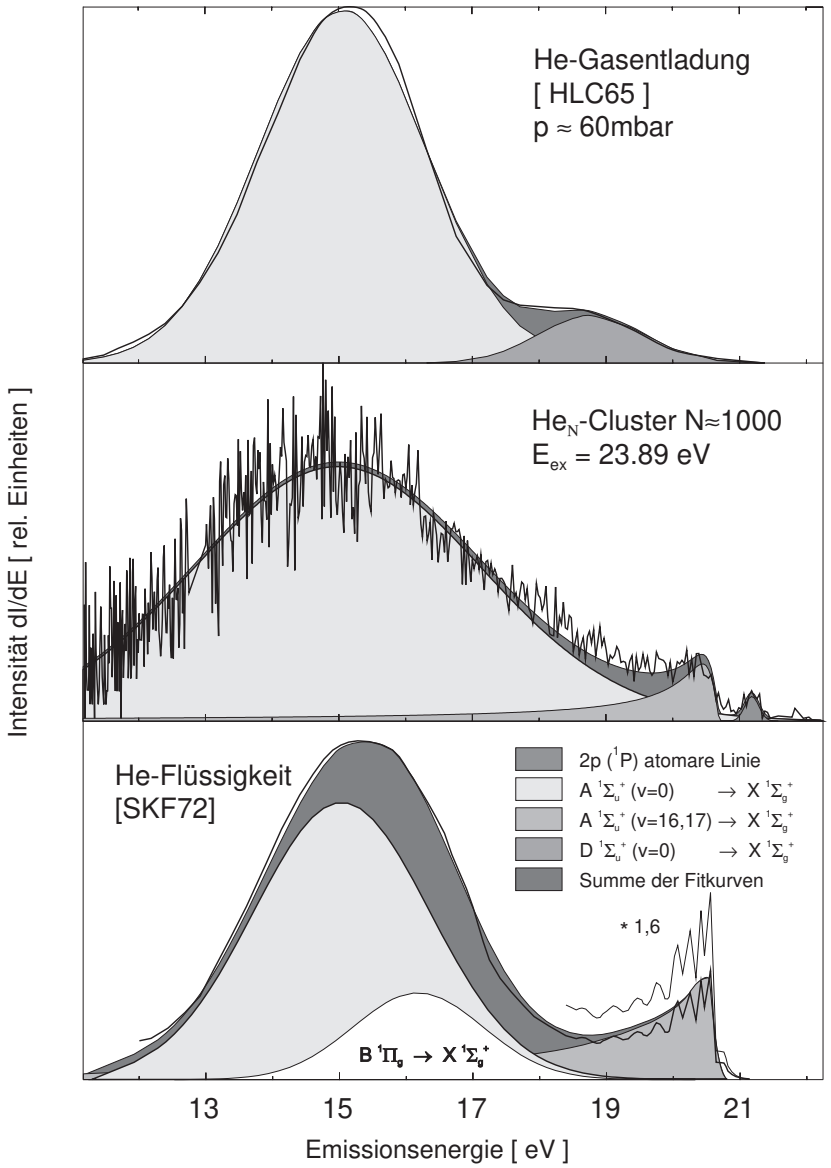

Abbildung 4.18.: VUV-Fluoreszenz von He-Gas, flüssigem He und He-Clustern nach Karnbach [Kar93].

Der verwendete Solar Blind Photomultiplier ist, wie eingangs beschrieben, im relativ schmalen Spektralbereich zwischen 110 nm und 180 nm empfindlich. Es gibt keine Emission von angeregten Heliumatomen, die in diesem Spektralbereich liegt. Alle Übergänge in den Grundzustand finden bei kürzeren, alle denkbaren Übergänge zwischen den angeregten Zuständen finden bei längeren Wellenlängen statt. Der Solar-Blind Detektor ist daher unempfindlich auf die Fluoreszenz desorbierter angeregter Heliumatome. Ferner ist das Solar-Blind-Anregungsspektrum von He-Clustern frei von Streulicht.

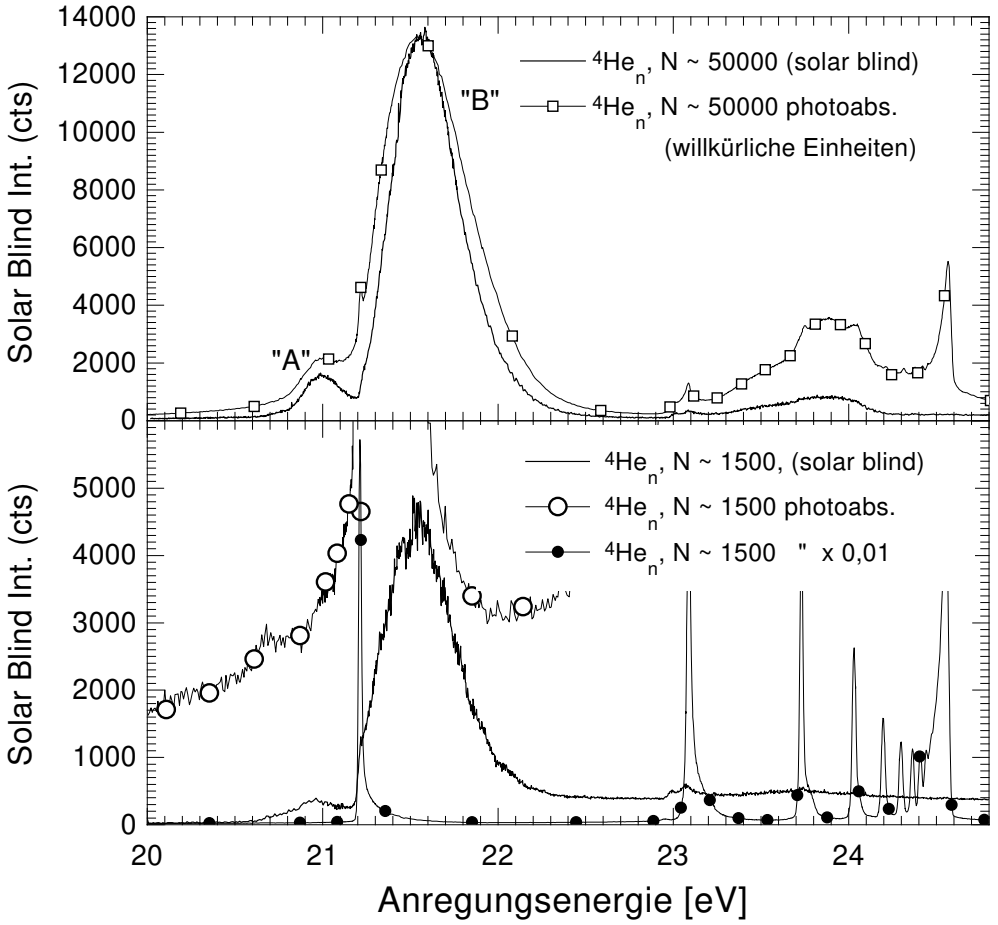

Abbildung 4.19.: Anregungspektren von ^{4}He-Clustern mit Nachweis im Spektralbereich zwischen 110 nm und 180 nm (Solarblind). Das Photoabsorptionsspektrum gleich großer Cluster ist zum Vergleich abgebildet und der Intensität angepaßt worden. Man erkennt so, daß die Halbwertsbreite der Bande B im Solar-Blind Spektrum kleiner als im Absorptionsspektrum ist.

Das VUV-Fluoreszenzspektrum von Heliumclustern [Kar93b] ähnelt dem von angeregten Heliummolekülen [Huf65] [Hop30] [Hil89] und angeregtem flüssigen Helium [Sur70]

[Sto70] (vgl. Abbildung 4.18). Das Kontinuum resultiert hauptsächlich aus einem Übergang zwischen dem gebundenen, energetisch am tiefsten liegenden elektronisch angeregten Zustand ($A\,^1\Sigma_u^+$ beim angeregten Molekül) und dem repulsiven Grundzustand. Der langwellige Bereich entsteht durch Übergänge, bei denen sich die Kerne am klassischen Umkehrpunkt sehr nahe kommen. Er reicht bis in den Empfindlichkeitsbereich des Solar-Blind Detektors hinein (11 eV). Je näher sich die Kerne kommen, umso stärker wird das Emissionsspektrum in den langwelligen Bereich verschoben und umso stärker, wird das Signal, das der Solar-Blind Detektor registriert.

Das Meßsignal, das der Solarblind liefert, ist daher proportional zur Fluoreszenz, die innerhalb des Clusters stattfindet, und zur Fluoreszenz, die von angeregten, vom Cluster desorbierten Molekülen stammt. Leider lassen die VUV-Spektren, die Karnbach et al. aufgenommen haben, keine quantitativen Vergleiche zum Emissionsspektrum von angeregten Heliummolekülen zu, so daß ich letztendlich keine Angaben über die relative Empfindlichkeit des *R2050* Detektors in Bezug auf Emission innerhalb von He-Clustern bzw. von angeregten He-Molekülen, die vom Cluster desorbiert werden und dann im VUV-Bereich emittieren, machen kann.

Die Abbildung 4.19 zeigt Anregungsspektren von Heliumclustern zweier Größen. Auffällig ist, wie einfach das Spektrum, vor allem im hochenergetischen Bereich, gegenüber dem VUV-Anregungsspektrum strukturiert ist. Bande A und B sind deutlicher voneinander getrennt. Beide Banden erscheinen etwas symmetrischer und zeigen eher ein Lorentzprofil als das VUV-Anregungsspektrum. Die Halbwertsbreite ist geringfügig, aber doch deutlich schmaler. Bei den kleineren Clustern (N = 1500) sieht man zudem die schwache Bande unterhalb der Bande A deutlicher als im VUV-Anregungsspektrum. Alle scharfen n-p Linien, die das VUV-Anregungsspektrum auch großer Heliumcluster begleiten, sind verschwunden. Bei hohen Anregungsenergien, etwa zwischen dem 5p und 6p Zustand bei 24,2 eV fällt die Intensität auf Null ab, während das VUV-Anregungsspektrum noch bis zur Ionisationsgrenze eine hohe Absorption zeigt.

Die Form der Banden A und B in den beiden Spektren kann auf der Grundlage quasiatomarer Anregungen in Heliumclustern (vergl. Abbildung 4.1) interpretiert werden. Ich betrachte dabei zunächst die Abhängigkeit von der Clustergröße. Während die Form der Banden A und B in den Photoabsorptionsspektren von He-Clustern der Größen $N = 1500$ und $N = 50000$ deutliche Differenzen zeigt, erscheinen diese in den Solar-Blind-Anregungsspektren in Abbildung 4.19 untereinander sehr ähnlich. Dies kann zwei Ursachen haben, die nicht mit hundertprozentiger Sicherheit gegenseitig ausgeschlossen werden können:

1. Das Solar-Blind-Anregungsspektrum der $N = 1500$ Cluster zeigt nur die Absorption von größeren Clustern, die aufgrund der relativ breiten Größenverteilung immer im Molekularstrahl mit vertreten sind. Dagegen spricht allerdings die unterschiedliche Form der Bande A.

2. Die Spektren sind deswegen so ähnlich, weil durch den Nachweis der VUV-Fluoreszenz aus den stark gebundenen molekularen Zuständen eine Selektion unter allen Anregungsprozessen entsteht. Anhand von Abbildung 4.1 und 4.4 wird deutlich, daß die

stark gebundenen molekularen Zustände nur durch Tunnel- bzw. resonante Transferprozesse durch die Potentialbarrieren bevölkert werden können. Dies ist umso wahrscheinlicher, je kürzer die Potentialbarriere ist. Deshalb werden mit dem Solar-Blind Detektor nur Anregungen, die in den Bindungslängenbereich zwischen $\sim$ 2 Å und $\sim$ 3,58 Å erfolgen, nachgewiesen. Damit bleibt die Form bei unterschiedlich großen Clustern gleich.

Die gegenüber dem Absorptionsspektrum von großen He-Clustern reduzierte Halbwertsbreite kann mit Hilfe eines resonanten Anregungstransfers erklärt werden. Wie im Zusammenhang mit den Eigenschaften von Exzitonen in Abschnitt 4.1 gezeigt wurde, führt eine geringe Wahrscheinlichkeit eines Anregungstransfers zu einer großen Lebensdauer des Zustands und zu einer kleinen Halbwertsbreite des Anregungsprofils.

In einem einfachen Modell kann man nun die Anregungen von Heliumclustern vor dem Hintergrund eines resonanten Transfers in zwei Arten von Zuständen, die in Folge entweder zur Lokalisierung in einem molekularen (*two-center exciton*) oder einem atomaren (*one-center exciton*) führen, betrachten. Beide Transferwahrscheinlichkeiten sind proportional zu einer Halbwertsbreite. Ihre Faltung ergibt die Breiten der Banden A bzw. B in den Absorptionsspektren. Das Solar-Blind-Spektrum repräsentiert nur Anregungen in deren Folge molekulare Zentren bevölkert werden. Dementsprechend wird die Breite der Bande nur durch eine Transferrate $1/\tau_m$ bestimmt, die kleiner als die Gesamttransferrate $1/\tau_m + 1/\tau_a$ ist, die die Breite des Absorptionsspektrums bestimmt.

4.1.8. Linienbreiten

4.1.8.1. Linienverbreiterung aufgrund der Größenverteilung der Cluster im Molekularstrahl

Ein Teil der Verbreiterung resultiert aus der Größenverteilung der Cluster. Diese wirkt sich umso nachhaltiger auf die Linienbreite einer Resonanzlinie aus, je stärker diese sich als Funktion der Clustergröße verschiebt. Wenn die Funktion $S(N)$ die Verschiebung einer Resonzlinie als Funktion der Clustergröße N beschreibt, dann gilt für ihre mittlere Abweichung $\Delta S(N)$:

$$\Delta S(N) = \frac{dS(N)}{dN}\Delta N \tag{4.9}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann der Anteil der Größenverteilung an der Breite einer Resonanzline abgeschätzt werden. Dazu kann man den Differenzenquozienten $dS(N)/dN$ mit den Meßwerten berechnen. Nähert man die Clustergrößenverteilung als Gaußkurve mit der Halbwertsbreite ΔN, so kann die ursprüngliche Linienbreite durch die Entfaltung der gemessenen Linienbreite einer Bande mit einer Gaußkurve der Halbwertsbreite ΔS leicht berechnet werden.

4.1.8.2. Homogene Linienverbreiterung aufgrund von resonantem Anregungstransfer

Prozesse, die die Lebensdauer eines Zustands begrenzen, führen zu einer homogenen Linienverbreiterung. Eine homogene Verbreiterung kann durch das schnelle Springen bzw. resonanten Transfer der elektronischen Anregung auf ein anderes Atom hervorgerufen werden. Der Mechanismus ist im Zusammenhang mit Frenkel-Exzitonen bereits beschrieben worden (Vgl. Abschnitt 4.1).

Tabelle 4.5.: Linienbreiten (fwhm) Γ [meV] der Banden in ^{4}He-Clustern und die mit ihnen verknüpfte Transferzeit τ [fs]

Linienbreiten und Transferzeiten in ^4He_n		
Bande	Γ [meV]	τ [fs]
B (Absorption)	580	1,13
B (Solar-Blind)	440	1,50
3s (VUV)	50	13,2
3p (IR&VIS)	370	1,78

Wird die Anregungsenergie auf mehrere Zustände resonant transferiert, so gilt für die mittleren Tranferzeiten τ das Superpositionsprinzip. Zu jeder Transferzeit gehört eine Reso-

nanzkurve mit einer charakteristischen Halbwertsbreite, und das Energiespektrum der Absorption resultiert aus deren Faltung.

Sowohl das Solar-Blind- als auch das IR&VIS Anregungsspektrum zeigt einige Banden mit kleineren Halbwertsbreiten als im Absorptionsspektrum. In Tabelle 4.5 sind die Linienbreiten und die mit ihnen möglicherweise verbundenen mittleren Transferzeiten für einige dieser Banden aufgeführt. Im Fall der 3s-Bande habe ich die Verbreiterung aufgrund der Clustergrößenverteilung berücksichtigt und den entfalteten Wert angegeben.

In einem einfachen Ansatz können die unterschiedlichen Halbwertsbreiten mit zwei voneinander unabhängigen Transferprozessen erklärt werden. Der Transfer erfolgt demnach auf Zustände, die sich dadurch unterscheiden, daß sie in Folge entweder in ein molekulares oder in ein atomares Zentrum relaxieren.

Die aus den beobachteten Halbwertsbreiten, etwa der Bande B, resultierenden Transferzeiten von wenigen fs erscheinen jedoch unrealistisch kurz [Hal98].

4.1.8.3. Polaritonen

Im allgemeinen lassen sich die relativ breiten Exzitonenbanden in kondensierten Edelgasen besser durch das Exziton-Polariton Modell als durch einen resonanten Energietransfer erklären (vgl. Abschnitt 4.1.2.5). Das Polariton-Modell muß nicht unbedingt auf Exzitonen beschränkt sein, sondern kann ebenfalls auf gestörte, angeregte Atome angewendet werden, die sich durch einen Cluster bewegen. Eine Besonderheit ergibt sich aus der in Clustern möglichen optischen Anregung von Longitudinalschwingungen, weil aufgrund der großen Oberfläche ihre räumliche Symmetrie nicht so hoch wie die von Festkörperkristallen ist.

Vergleicht man die Halbwertsbreiten der stärksten Bande B von ^{3}He- und ^{4}He und berücksichtigt mit Hilfe der Gleichung 4.6 die lineare Abhängigkeit von der Dichte, so ergibt sich hier eine gute Korrelation. Dies verdeutlicht Tabelle 4.6:

Tabelle 4.6.: Korrelation der Linienbreiten (fwhm) Γ [meV] der Bande B von großen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern mit der Dichte ρ.

	Γ [meV]	$\Gamma(^3\mathrm{He}_n)/\Gamma(^4\mathrm{He}_n)$	$\rho(\mathrm{L}^3\mathrm{He})/\rho(\mathrm{L}^4\mathrm{He})$
$^3\mathrm{He}_n$	420	0,72	0,74
$^4\mathrm{He}_n$	580		

4.1.9. Schlußfolgerungen

In den vorangehenden Abschnitten wurde zunächst begründet, warum ein Modell quasi-atomarer Zustände ein geeigneter Ansatz ist, die Struktur elektronisch angeregter Zustände in He-Clustern zu erklären. Entsprechend wurden die Banden zugeordnet. Hier sollen die wichtigsten experimentellen Fakten und Schlußfolgerungen, die sich aus dem Vergleich von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern und der Variation mit der Clustergröße ergeben haben, zusammengefaßt werden. Eine wesentliche Rolle haben die beiden Aspekte Energielagen und Linienbreiten gespielt:

1. Die Energielagen der Banden kleiner ^{4}He-Cluster deckt sich im Rahmen der spektralen Auflösung von 26 meV mit denen der Atome. In größeren ^{3}He- und ^{4}He-Clustern werden stärker gestörte, atomare Zustände, und zwar - in energetischer Reihenfolge - 2s, 2p, 3s, 3d und 3p identifiziert. Alle diese Banden sind gegenüber den Niveaus des freien He-Atoms blauverschoben. Die Stärke der Verschiebung nimmt mit der Clustergröße zu. Die Verschiebung korreliert bei allen Banden mit der Dichte, bzw. mit der mittleren Bindungslänge in unterschiedlich großen ^{4}He-Clustern. Die energetische Lage des Maximums der stärksten Bande (Bande B bzw. 2p Zustand) deckt sich bei ^{3}He- und ^{4}He-Clustern der gleichen mittleren Dichte. Dies gilt bedingt auch für den 3p Zustand. Im Fall des 3s Zustands ergibt sich nicht ein so einfacher Zusammenhang.

2. Zur Interpretation der Linienbreiten wurden drei Modelle zu Rate gezogen:

   a) Resonanter Transfer: Durch den resonanten Transfer der Anregung auf andere Atome wird die Lebensdauer des angeregten Zustands begrenzt, was zu einer Verbreiterung der Resonanzen führt. Die Breite der stärksten Bande (Bande B) kann jedoch nur mit unrealistisch kurzen Transferzeiten erklärt werden.

   b) Konfigurationskoordinatenmodell: Hier wird die Form der Banden durch den Verlauf der Potentialkurven des Grundzustands und des angeregten Zustands sowie durch die Paarkorrelationsfunktion bestimmt. Im Konfigurationskoordinatenmodell kann die Variation der Bande B mit der Clustergröße bzw. mit der Dichte aufgrund der unterschiedlichen Paarkorrelationsfunktionen qualitativ erklärt werden.

   c) Polaritonmodell: Im Polaritonmodell resultiert die Breite einer Absorptionsbande aus der Energiedifferenz zwischen longitudinaler und transversaler Resonanzfrequenz. Das Polaritonmodell sagt eine lineare Beziehung zwischen der Halbwertsbreite und der Dichte voraus. Es kann daher die unterschiedlichen Linienbreiten der Bande B von großen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern quantitativ gut beschreiben, da diese mit der Dichte korrelieren.

Zusammenfassend zeigt sich, daß das favorisierte Modell quasi-atomarer Anregungen durch eine Reihe experimenteller Daten gestützt wird. Dies zeigen die Zuordnung der Banden in den VUV- und IR&VIS-Anregungsspektren, die Korrelation der Energielagen und der Linienbreiten mit der Dichte bzw. mit der Bindungslänge.

4.2. Energierelaxationsprozesse

In den folgenden Abschnitten werden die der elektronischen Anregung folgenden Relaxationsprozesse auf der Grundlage der energie- und zeitaufgelösten Lumineszenzspektren von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern untersucht. Um Informationen über den zeitlichen Ablauf der strahlungslosen Relaxation innerhalb des Clusters zu gewinnen und Rückschlüsse auf den Relaxationspfad ziehen zu können, womit die räumliche und energetische Rekonfiguration gemeint ist, wurde die Clustergröße und die Anregungsenergie variiert. Im Einzelnen werden folgende Fragen diskutiert: Ist die Relaxation ein kollektiver oder ein lokaler Prozeß innerhalb des Clusters? Wieviel Energie kann im Cluster gespeichert werden? Kommt es zur Desorption bzw. Fragmentation? Wie und in welcher Zeit wird die Energie durch den Cluster transportiert und wie groß ist das Intensitätsverhältnis zwischen strahlenden und nicht strahlenden Zerfallsprozessen? Eine besondere Möglichkeit ergibt sich aus dem Vergleich der Cluster der beiden Isotope ^{3}He und ^{4}He. Hier stellt sich auch die Frage, ob Relaxationsprozesse in Clustern durch Suprafluidität beeinflußt werden.

4.2.1. Übersicht

Bevor einzelne Fragen der Energierelaxation in He-Clustern diskutiert werden, soll die Lumineszenz flüssigen Heliums in übersichtlicher Form mit der elektronisch angeregter He-Cluster verglichen werden. Hierzu werden einige typische energieaufgelöste Fluoreszenzspektren vorgestellt.

4.2.1.1. Lumineszenz elektronisch angeregten flüssigen Heliums

Wie die anderen kondensierten Edelgase emittiert elektronisch angeregtes flüssiges Helium ein breitbandiges, kontinuierliches Spektrum im vakuumultravioletten (VUV) Bereich [Sto70] [Sur70]. Dieses Spektrum, das bereits in Abschnitt 4.1.7 in Abbildung 4.18 gezeigt wurde, ähnelt sehr demjenigen einer He-Gasentladung und wird dem Übergang zwischen dem gebundenen, am tiefsten liegenden elektronisch angeregten Singulettzustand $A^1\Sigma_u^+$ und dem dissoziativen $X^1\Sigma_g^+$ Grundzustand zugeordnet.

Elektronisch angeregtes flüssiges Helium emittiert auch im nahen infraroten und sichtbaren (IR&VIS) Spektralbereich [Den69] [Ket74], was für reine kondensierte Substanzen eigentlich ungewöhnlich ist, und außer bei He bei keinen reinen festen oder flüssigen Substanzen beobachtet wird [Schwe85]. Zwei Ursachen kommen dafür in Frage:

1. Der Verlauf der molekularen Potentialkurven. Während bei Molekülen der schweren Edelgasen alle höher liegenden gebundenen Zustände von dissoziativen Zuständen, die in den niedrigsten elektronisch angeregten Zustand auslaufen, gekreuzt werden, ist dies bei He bis zum $F\ ^1\Sigma_u^+$ Zustand bei 20,6 eV nicht der Fall [Schwe85]. Unterhalb des $F\ ^1\Sigma_u^+$ Zustands liegen viele gebundene molekulare Zustände, zwischen denen strahlende Übergänge stattfinden.

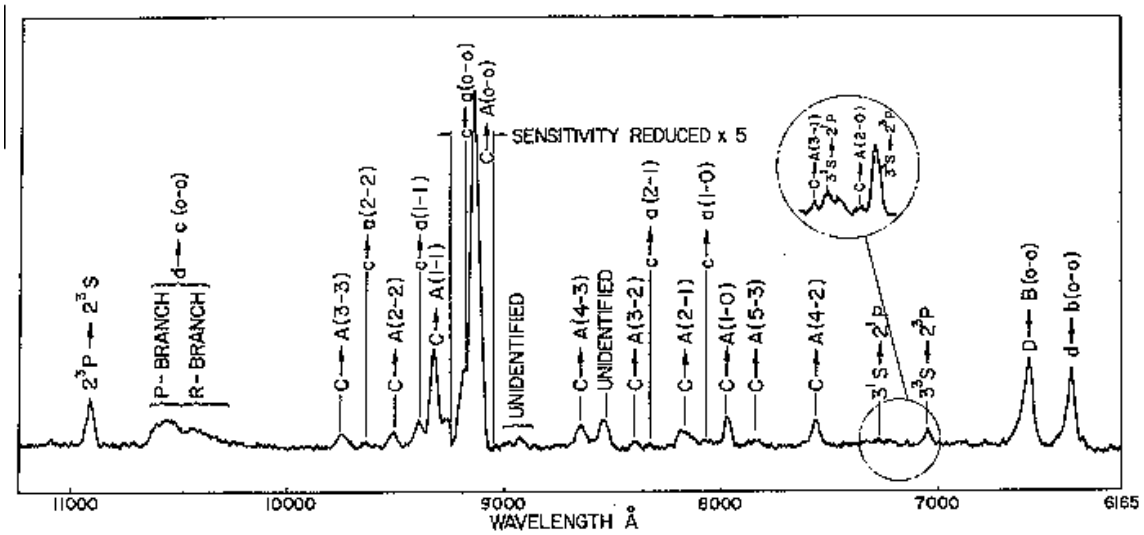

Abbildung 4.20.: IR&VIS-Emissionsspektrum von flüssigem Helium, das mit 160 keV Elektronen angeregt worden ist. Die Banden können diskreten Übergängen von He^* und He_2^* zugeordnet werden. Die Resonanzwellenlängen sind geringfügig gegenüber den Gasphasenwerten verschoben, weil sich die emittierenden He-Atome und Moleküle innerhalb von Blasen befinden.

2. Die strahlungslosen Prozesse verlaufen in elektronisch angeregtem Helium so langsam, daß die angeregten Zustände innerhalb der Lebensdauer ($\sim$ 20 ns) nur unwesentlich entvölkert werden.

In Abbildung 4.20 ist das IR&VIS-Spektrum von flüssigem Helium, das mit Elektronen einer Energie von 160 keV angeregt wurde, gezeigt [Den69]. Das Spektrum wird durch diskrete Linien charakterisiert, die Übergängen zwischen angeregten Zuständen von He-Atomen und Molekülen zugeordnet werden können. Diese Linien sind geringfügig (typischerweise 10 Å) gegenüber den Gasphasenwellenlängen verschoben sowie verbreitert. Dennis et al. vermuteten angesichts der, offenbar nur geringen Störung der Zustände, daß die Emissionen von angeregten He-Atomen und Molekülen stammen könnten, die sich innerhalb von Blasen im flüssigen He befinden würden. Diese Vermutung wurde später eindeutig durch Experimente bestätigt, bei denen u.a. durch Anlegen und Variation äußeren Drucks an das flüssige He der Durchmesser der Blasen verändert werden konnte, wodurch sich die Wellenlängen der Emissionen entsprechend verschoben [Hil71] [Sol74] [Hic75].

Eine Besonderheit des IR&VIS-Spektrums von flüssigem Helium ist, daß nur Atomlinien aus Niveaus, deren Hauptquantenzahlen niedgriger oder gleich $n = 3$ sind, emittiert werden [Den69] [Ket74] [Schwe85]. Auch bei den Molekülzuständen scheint es eine energetische Obergrenze zu geben. Übergänge aus den D-Zuständen werden noch beobachtet, aus den F-Zuständen bereits nicht mehr[5]. Diese Obergrenze wurde bislang mit dem Einsetzen der

[5]Benderskii et al. haben bei flüssigem Helium auch Emission aus einigen höher liegenden molekularen Tri-

Autoionisation erklärt, einem Konkurrenzprozeß, der so stark sei, daß die Lumineszenz dabei vollständig unterdrückt werden könne [Schwe85].

4.2.1.2. Lumineszenz elektronisch angeregter He-Cluster

Die Lumineszenz von He-Clustern weist viele Parallelen zu flüssigem He auf. So emittieren elektronisch angeregte He-Cluster ein breitbandiges Kontinuumsspektrum im VUV-Bereich [Kar93b] [Kar93]. Ein typisches Emissionsspektrum von He-Clustern im VUV-Bereich ist in

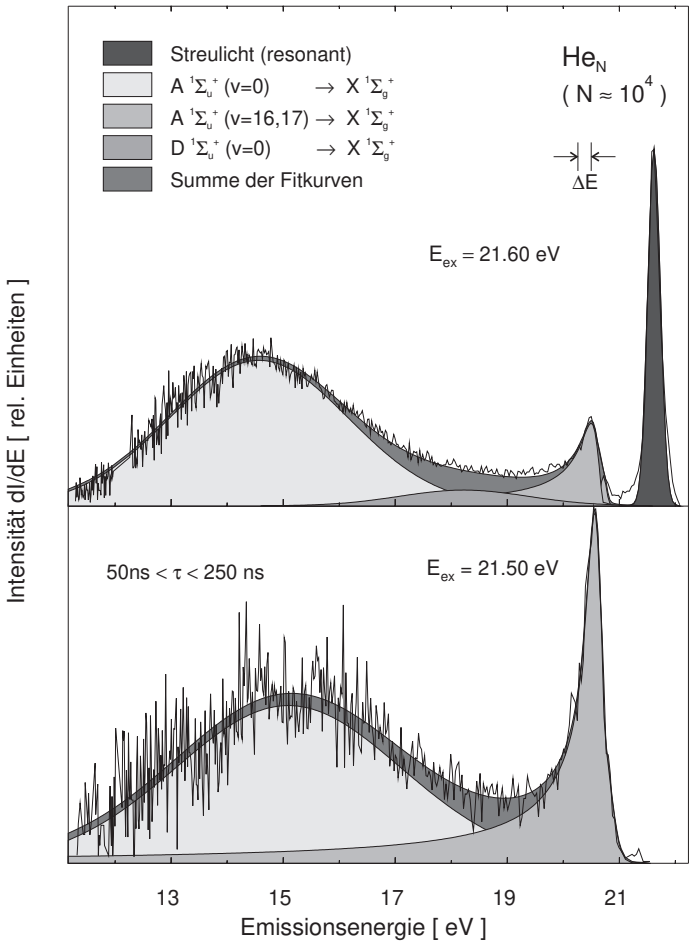

Abbildung 4.21.: VUV-Emissionsspektrum von He-Clustern nach Karnbach [Kar93]. Das breite Kontinuum kann im wesentlichen dem $A\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+$ Übergang zugeordnet werden.

Abbildung 4.21 gezeigt. Obwohl die Lebensdauer des $A^1\Sigma_u^+$ Zustands theoretisch nur 0,5 ns beträgt [Hil89], zeigt die VUV-Emission von He-Clustern ein deutlich längeres Abklingverhalten, was auf eine relativ lange Vibrationsrelaxationszeit innerhalb des Clusters hindeutet. Ansonsten zeigt das VUV-Kontinuumsspektrum große Ähnlichkeit zur VUV-Emission von He-Gas und flüssigem He (vgl. Abbildung 4.18).

Wie flüssiges He emittieren auch elektronisch angeregte He-Cluster ein diskretes Linienspektrum im IR&VIS Spektralbereich, das Übergängen angeregter He-Atome und Moleküle

plettzuständen beobachtet, wobei sie zur Anregung einen Femtosekundenlaser verwendet haben [Ben99].

Tabelle 4.7.: Auswahl von einigen nach der Anregung von ^{4}He-Clustern beobachteten Übergängen von He* und He$_2^*$ (vgl. auch Abbildung 4.23)

atomare Übergänge	λ (Å)	molekulare Übergänge	Band Head: λ (Å)
$3p^1P \rightarrow 2s^1S$	(5015.7Å)	$D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Pi_g$	(6595.9Å)
$3d^1D \rightarrow 2p^1P$	(6678.2Å)	$d^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g$	(6400.8Å)
$3s^1S \rightarrow 2p^1P$	(7281.4Å)	$F^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Pi_g$	(6314.3Å)
$3p^3P \rightarrow 2s^3S$	(3888.6Å)	$F^1\Pi_u \rightarrow B^1\Pi_g$	(6246.8Å)
$3d^3D \rightarrow 2p^3P$	(5875.6Å)	$F^1\Delta_u \rightarrow B^1\Pi_g$	(6112.4Å)
$3s^3S \rightarrow 2p^3P$	(7281.4Å)	$f^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g$	(5959.5Å)
$4p^1P \rightarrow 2s^1S$	(3964.7Å)	$f^3\Pi_u \rightarrow b^3\Pi_g$	(5887.5Å)
$4d^1D \rightarrow 2p^1P$	(4921.9Å)	$f^3\Delta_u \rightarrow b^3\Pi_g$	(5734.9Å)
$4s^1S \rightarrow 2p^1P$	(5047.7Å)	$E^1\Pi_g \rightarrow A^1\Sigma_u^+$	(5134.5Å)
$4p^3P \rightarrow 2s^3S$	(3187.7Å)	$e^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$	(4649.6Å)
$4d^3D \rightarrow 2p^3P$	(4471.5Å)	$I^1\Pi_g \rightarrow A^1\Sigma_u^+$	(4003.8Å)
$4s^3S \rightarrow 2p^3P$	(4713.1Å)	$i^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$	(3677.4Å)

zugeordnet werden kann. In Abbildung 4.22 ist ein typisches Fluoreszenzspektrum von ^{4}He-Clustern der Größe von 50000 Atomen gezeigt. Die Cluster sind mit Licht einer Energie von 23,84 eV angeregt worden. Alle indizierten Linien können dipol-erlaubten Übergängen zwischen angeregten Zuständen von Heliumatomen und Heliummolekülen zugeordnet werden. Da die Anregungsenergie zwischen dem $4p^1P_1$ und dem $5p^1P_1$ Niveau liegt, können nur Emissionen aus Zuständen mit Hauptquantenzahlen mit $n \leq 4$ erfolgen. Die Emissionen der Heliumatome stammen von s-, p-, und d- Zuständen.

Das IR&VIS Spektrum von He-Clustern zeigt jedoch auch deutliche Unterschiede gegenüber demjenigen von flüssigem He:

- Die Wellenlängen der meisten beobachteten Linien decken sich im Rahmen der spektralen Auflösung und der Meßgenauigkeit mit denen der Gasphasenwerte. Es ist daher offensichtlich, daß diese Übergänge außerhalb des Clusters erfolgen, was bedeutet, daß unmittelbar nach der Anregung des Clusters elektronisch angeregte He-Atome und Moleküle desorbiert werden.

- Je nach Anregungsenergie werden Emissionen auch aus hochliegenden Rydbergzuständen beobachtet. Eine energetische Obergrenze wie im Fall flüssigen Heliums scheint es nicht zu geben.

Die Gasphasen-Wellenlängen der stärksten beobachteten Übergänge von Heliumatomen und Molekülen sind in der Tabelle 4.7 angegeben. Die Wellenlängen von He* und He$_2^*$ sind

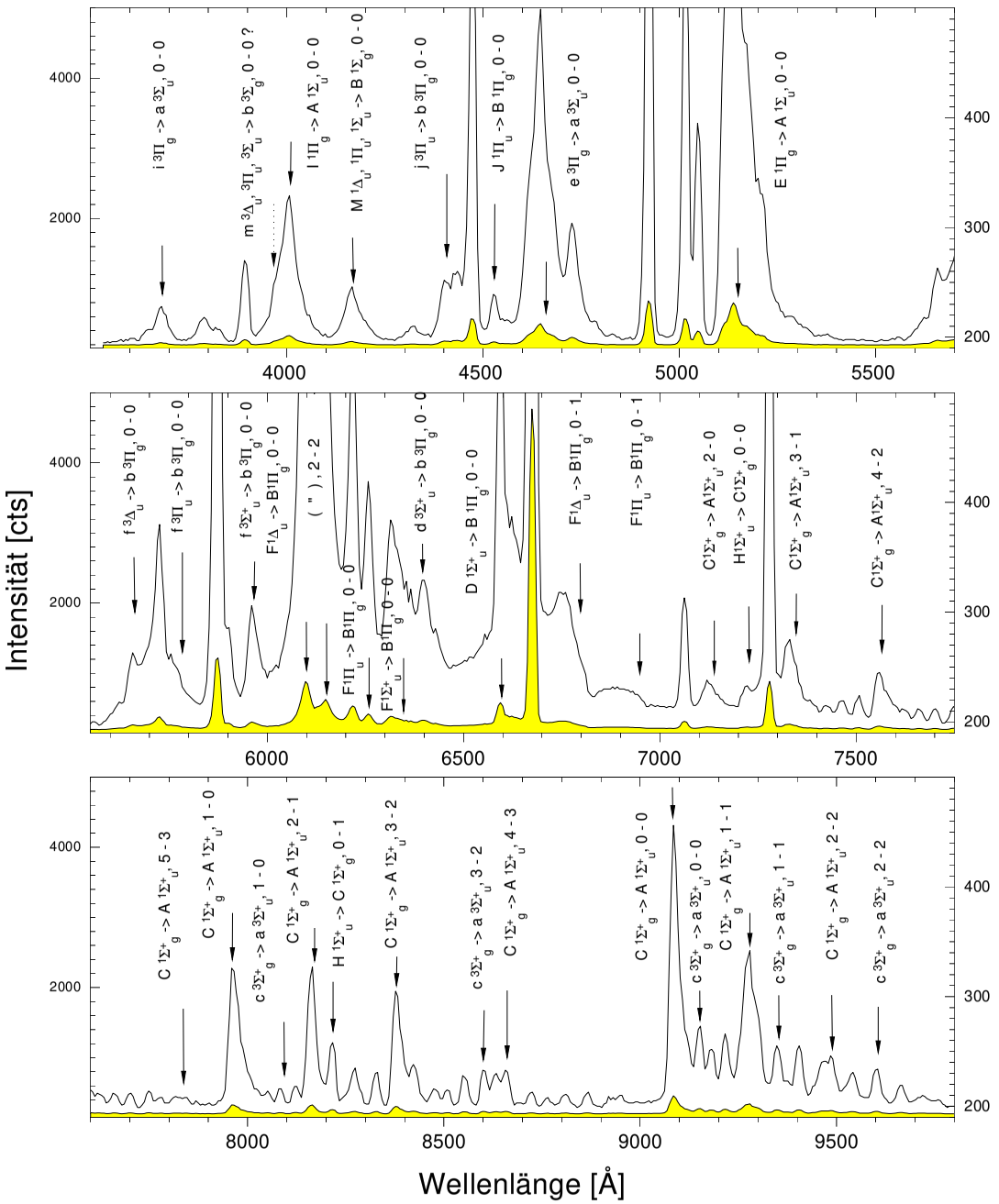

Abbildung 4.22.: Übersichtsspektrum der IR&VIS-Emission von ^{4}He-Clustern: $h\nu_{exc.} = 23,84$ eV, $N = 50000$ ($p_0 = 12$ bar, $d = 20$ μm, $T_0 = 13$ K), $t_{mess} = 600$ s. Zahlreiche He_2^*-Übergänge sind indiziert. Die Linien stammen von elektronisch angeregten He-Atomen und Molekülen, die vom Cluster desorbiert worden sind. Atomare Übergänge sind der Übersichtlichkeit halber nicht indiziert, sie können mit Hilfe von Tabelle 4.7 identifiziert werden.

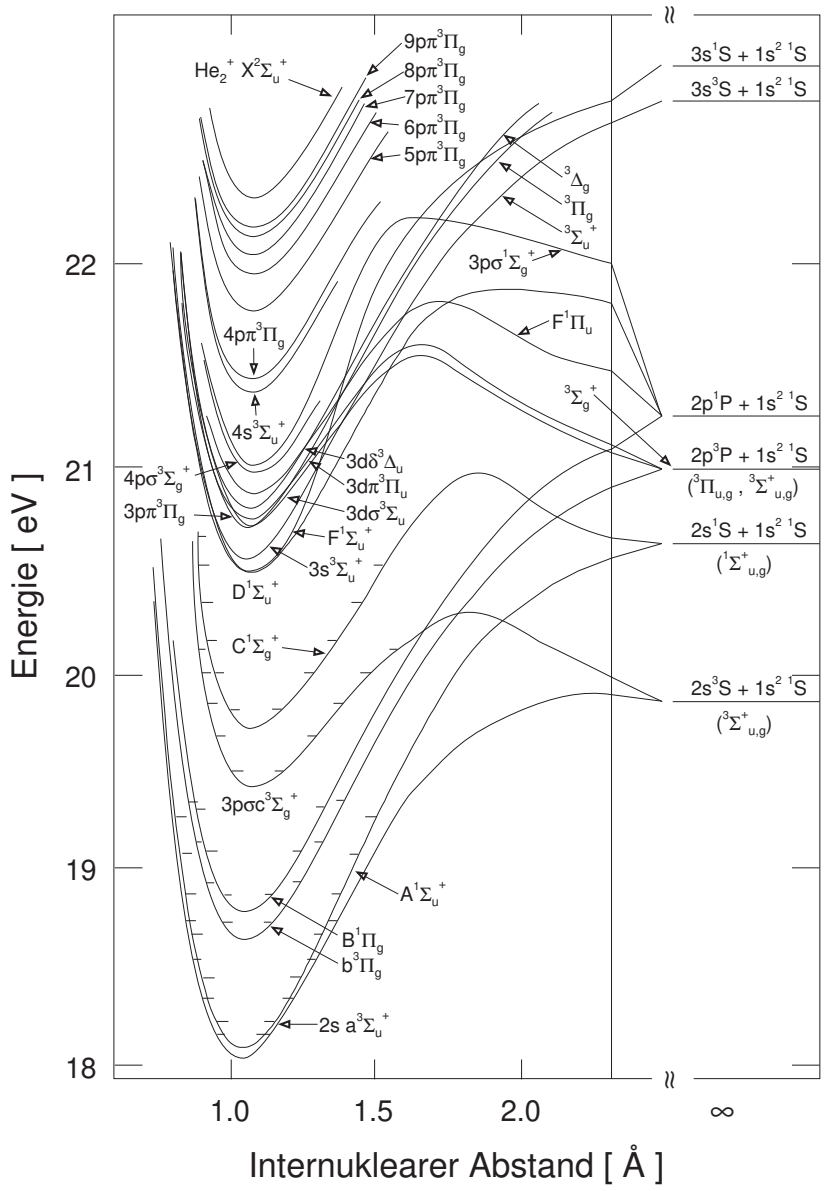

Abbildung 4.23.: Potentialkurven-Diagramm der gebundenen Zustände von He_2^* nach Hoff und Rhodes [HoRo79] sowie Guberman und Goddard [Gub75] . (Abbildung aus Karnbach [Kar93] entnommen, vergl. auch Ginter und Battino [GiBa70]).

wohlbekannt. Bereits 1913 ist das diskrete molekulare Linienspektrum von gasförmigem He entdeckt worden [Cur13] [Gol13]. Es resultiert aus Übergängen zwischen den stark gebundenen angeregten Zuständen des He_2^*. Die molekularen Wellenlängen aus Tabelle 4.7 sind jedoch verschiedenen jüngeren Arbeiten, im wesentlichen denen von Ginter et al. [Gin65a] [Gin65b] [Gin65c] [Gin66] [Gin68] [Brow71] [Brow73] entnommen. Aufgrund dieser umfangreichen Untersuchungen sind auch die zugehörigen Potentialkurven bei kleinen Kernabständen gut bekannt, wie in Abbildung 4.23 gezeigt. Die Wellenlängen der atomaren Übergänge von He sind dem Tabellenwerk von Martin entnommen worden [Mar60].

Im Folgenden soll ein phänomenologischer Überblick über die Abhängigkeit der IR&VIS Emission von der Anregungsenergie und der Clustergröße gegeben werden.

In Abbildung 4.24 wird die Abhängigkeit der IR&VIS Emission von der Clustergröße

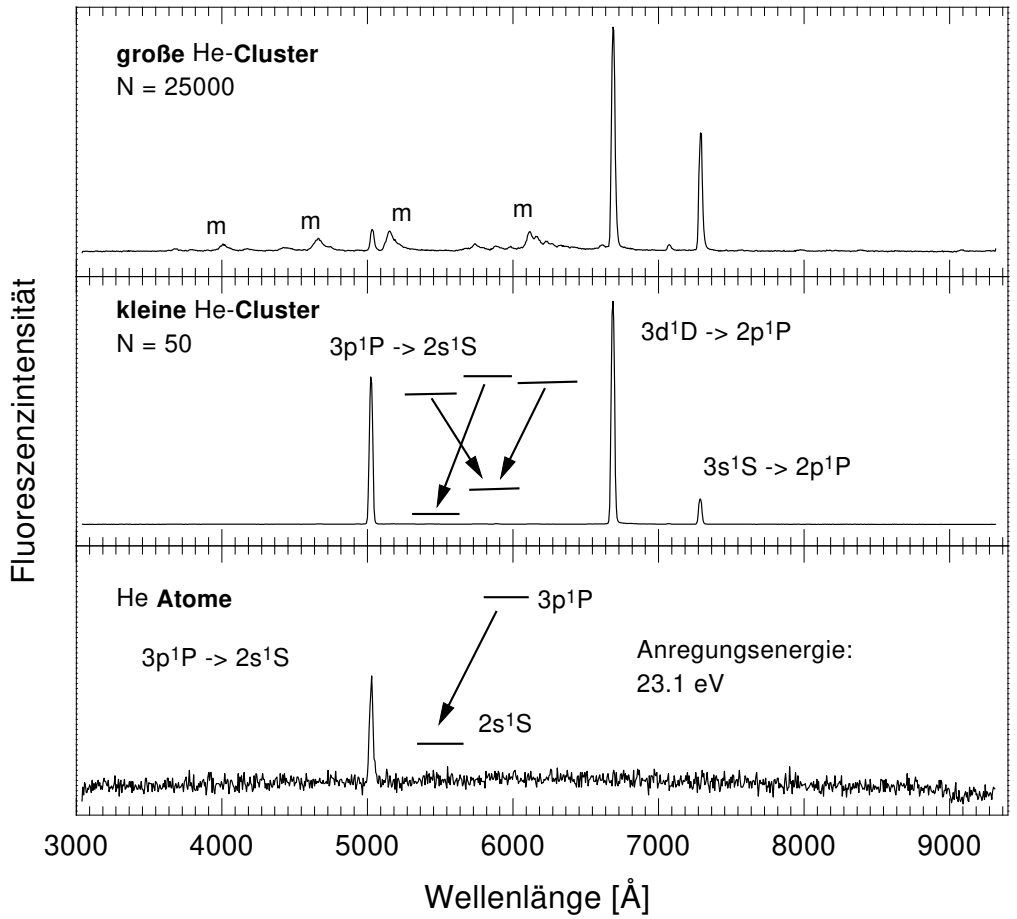

Abbildung 4.24.: Energieaufgelöste Fluoreszenz von Clustern. Die Emission hängt von der Clustergröße ab. Mit zunehmender Größe wird die Anregungsenergie auf immer mehr atomare und molekulare Zustände verteilt. Der Anteil der Emission von Molekülen nimmt dabei gegenüber dem von Atomen zu.

verdeutlicht. Die drei Spektren zeigen die Emission von He-Atomen, von kleinen ($N = 50$) und großen ($N = 25000$) He-Clustern bei jeweils der gleichen Anregungsenergie von 23,1 eV, was einer Anregung des 3^1P-Zustands von He-Atomen entspricht. Im Fall von Atomen wird, wie erwartet, nur die einzige für Dipolstrahlung erlaubte Fluoreszenzlinie im IR&VIS Bereich, die vom Übergang in den 2^1S-Zustand stammt, beobachtet. Bei kleinen He-Clustern ($N = 50$) tauchen dagegen zwei zusätzliche Linien auf, und zwar die $3^1S \rightarrow 2^1P$ und die $3^1D \rightarrow 2^1P$ Übergänge, welche ebenfalls für Dipolstrahlung erlaubt sind. Im Emissionsspektrum größerer He-Cluster findet man die drei Linien wieder sowie zusätzliche Banden, die von den erwähnten molekularen Übergängen stammen. Sie sind mit einem *m* indiziert. Die drei abgebildeten Spektren dokumentieren den Trend, daß mit zu-

nehmender Clustergröße nach der elektronischen Anregung mehr Moleküle als Atome im Cluster gebildet und desorbiert werden.

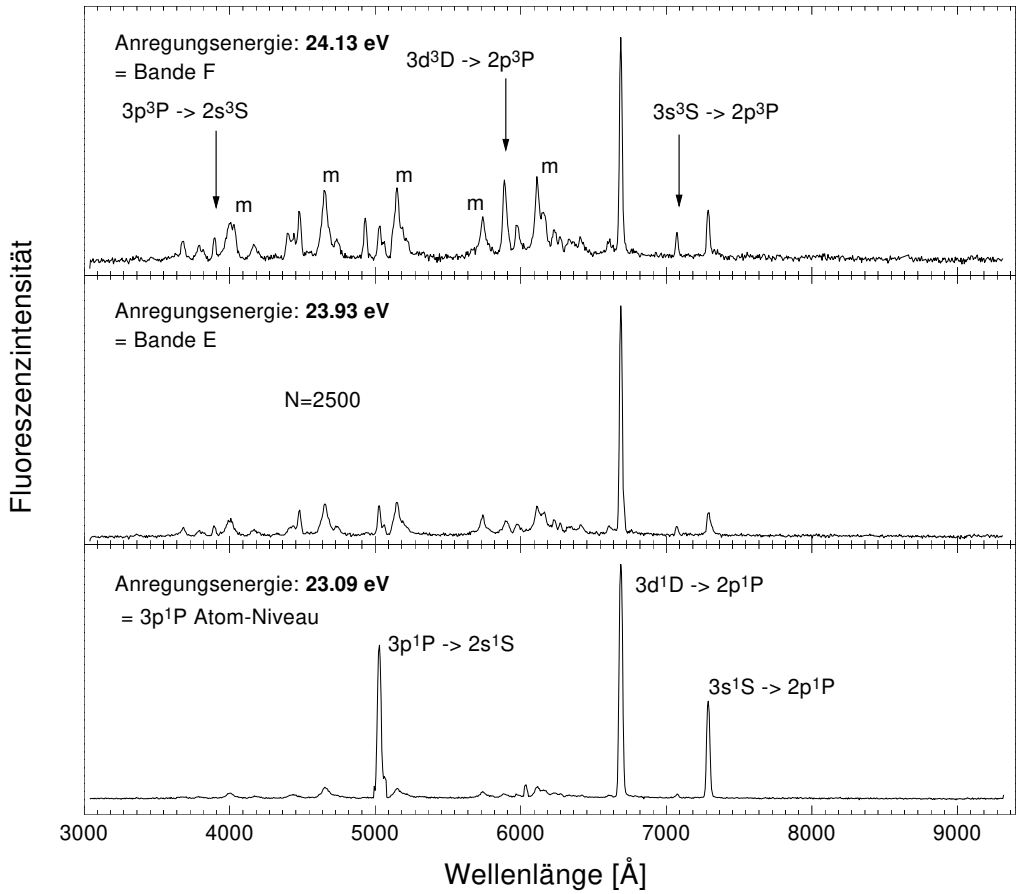

Abbildung 4.25.: Die energieaufgelöste Fluoreszenz von Clustern der Größe $N = 2500$ wird für verschiedene Anregungsenergien gezeigt. Mit zunehmender Anregungsenergie nimmt der Anteil der molekularen Emission gegenüber der atomaren Emission zu. Oberhalb von 23 eV tauchen Triplettlinien auf. Diese werden mit höherer Anregungsenergie gegenüber den Singulettlinien stärker.

Abbildung 4.25 zeigt die Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die drei Spektren zeigen die Emission von Clustern der mittleren Größe von $N = 2500$ Atomen, die bei unterschiedlich hohen Energien mit Synchrotronstrahlung angeregt worden sind. Hier zeigen sich zwei Trends: Zum einen nimmt bei Erhöhung der Anregungsenergie der Anteil der Molekülemission gegenüber den atomaren Übergängen zu, und zum anderen beobachtet man oberhalb einer Anregungsenergie von 23 eV Übergänge zwischen Triplettzuständen von He-Atomen und Molekülen. Diese gewinnen bei höher werdender Anregungsenergie gegenüber

den Emissionen aus Singulettzuständen an Intensität und dominieren bei hohen Anregungsenergien um 20 - 24.5 eV schließlich das gesamte Fluoreszenzspektrum.

Diese Trends ermöglichen Rückschlüße auf das Relaxationsverhalten von He-Clustern, weswegen sie in den folgenden Abschnitten genauer untersucht werden. Dazu ist es nützlich, aus den Intensitäten der IR&VIS-Spektrallinien auf die relative Besetzungshäufigkeit von Zuständen, die nach der Anregung bevölkert werden, zurückzuschließen. Das Verfahren, mit dem ich in meiner Arbeit die relativen Besetzungswahrscheinlichkeiten bzw. das Verzweigungsverhältnis (*branching ratio*) berechnet habe, ist im Anhang in Abschnitt A.2 erläutert.

Den oben geschilderten Trends folgend werden die relativen Besetzungswahrscheinlichkeiten von Molekülzuständen, Atomzuständen, Singulett- und Triplettzuständen miteinander verglichen. Zur Auswertung (vgl. Abschnitte A.2, A.3 und A.4) wurden zunächst die Besetzungswahrscheinlichkeiten individueller Zustände bestimmt, und dann beispielsweise diejenigen aller molekularen Zustände summiert. Der Einfachheit halber habe ich, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird, diese Summe als *relative Besetzungshäufigkeit molekularer Zustände* bezeichnet, obwohl dies genaugenommen nur unter einer Einschränkung gilt; denn nach der Anregung von He-Clustern können durch strahlungslose Relaxationsprozesse auch solche Molekül-, Atom-, Singulett- und Triplett-Zustände besetzt werden, die im unteren energetischen Bereich der elektronisch angeregten Zustände liegen (LUMO) [6] und somit keine IR&VIS-Emission mehr zur Folge haben. Dies wird bei Rückschlüssen, die über das Relaxationsverhalten gezogen werden, stets berücksichtigt.

[6] LUMO = lowest unoccupied molecular orbital

4.2.2. Energietransferprozesse zwischen Atomen im Molekularstrahl

Angesichts der effizienten Energieumverteilung in elektronisch angeregten He-Clustern, stellt sich die Frage, ob ähnliche Transferprozesse durch Stöße zwischen Atomen in dichtem He-Gas hervorgerufen werden können. Deshalb wurden im Rahmen meiner Arbeit auch Untersuchungen an Heliumatomen im Molekularstrahl vorgenommen. Ein zentraler Punkt war dabei, ob ein Umklappen des Elektronenspins durch Stöße zwischen Atomen induziert werden kann, und ob die energetische Schwelle für diesen Prozeß wie im Fall von He-Clustern bei 23,1 eV liegt. Die Wignersche Regel von der Spinerhaltung besagt, daß für alle Zustände mit guter Russel-Saunders (LS-Kopplung) der Elektronenspin erhalten bleibt ($\Delta S = 0$), was für die niedriger angeregten Zustände des Heliumatoms prinzipiell zutrifft [Wig27]. Allerdings weisen Lin und Fowler darauf hin, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkungen bereits bei den F-Zuständen des Heliums zu einer Mischung zwischen Singulett- und Triplett-Wellenfunktionen führen. Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ sei dort keine gute Quantenzahl mehr und so könne es über die F-Zustände zu Singulett-Triplett Übergängen bei Zuständen mit Hauptquantenzahlen $N > 4$ kommen [Lin61]. Ferner war von Interesse, mit welcher Stärke Energie durch Stöße auf andere Zustände übertragen werden kann.

In der Vergangenheit sind bereits in verschiedenen Arbeiten stoßinduzierte Energietransferprozesse unter He-Atomen in der Gaszelle untersucht worden [Shaw76]. Alle hatten den Nachteil, daß die He-Atome nicht selektiv angeregt werden konnten [Shaw76]. Wellenstein und Robertson haben als erste versucht, dieses Problem zu umgehen, indem sie in He-Gas, das mit einer Entladung angeregt wurde, mit einer He-Gasentladungslampe durch optisches Pumpen über die 5016 Å Linie ($2s^1S_0 \rightarrow 3p^1P_1$) die Besetzung des $3p^1P_1$-Zustands von Helium erhöhten. Für alle $n = 3$ Zustände konnten sie Wirkungsquerschnitte für Singulett-Singulett- und Triplett-Triplett-Transferprozesse angeben, wobei nur der Fall $\Delta L = \pm 1$ beobachtet wurde. Singulett-Triplett-Transferprozesse wurden dagegen nicht beobachtet [Wel72a], was im Widerspruch zu früheren Arbeiten steht [Lee32]. Ein Experiment mit monochromatischer Synchrotronstrahlung erschien insofern neue, gesicherte Erkenntnisse beisteuern zu können. Nachteilig ist allerdings ein Molekularstrahl, weil im Unterschied zur Gaszelle, die in den oben angesprochenen Arbeiten verwendet wurde, die Stoßrate der Heliumatome im Molekularstrahl wesentlich geringer ist. Der Wirkungsquerschnitt für die Energieübertragung durch Stöße sollte aber - sofern er im Molekularstrahl meßbar ist - in beiden Fällen gleich groß sein.

Die Übertragung der Anregungsenergie auf andere Niveaus während eines Stoßes kann mit folgender Reaktionsgleichung ausgedrückt werden.

$$He(1^1S) + He^*(n, L, S) \rightarrow He(1^1S) + He^*(n', L', S') \tag{4.10}$$

Dieser Prozeß ist umso wahrscheinlicher, je dichter die Niveaus energetisch beieinander liegen [Shaw76].

Zur Klärung der eingangs gestellten Fragen habe ich den Energietransfer vom $3p\ ^1P_1$-Zustand auf andere Zustände untersucht. Dazu wurden He-Atome bei 300 K und unter-

schiedlichen Stagnationsdrücken p_0 durch eine $40\,\mu$m große Lochdüse expandiert und mit Synchrotronlicht bei 23,09 eV angeregt. Die Bildung von Clustern ist unter diesen Bedingungen ausgeschlossen. Wie Abbildung 4.26 zeigt, wird im Molekularstrahl bei hohen Dichten tatsächlich eine Bevölkerung des $3d\ ^1D_2$-Zustands aufgrund von Energieübertragung beobachtet, weil die $3d\ ^1D_2 \rightarrow 2p\ ^1P_1$-Linie im Fluoreszenzspektrum erscheint. Die $3p\ ^1P_1 \rightarrow 2s\ ^1S_0$-Linie ist die einzige Fluoreszenzlinie im sichtbaren Spektralbereich, die man bei der optischen Anregung von isolierten Heliumatomen in den $3p\ ^1P_1$-Zustand erwartet. Für geringe Heliumdichten im Molekularstrahl (kleine p_0) wird diese Erwartung auch bestätigt. Mit ansteigendem Stagnationsdruck p_0, also der Dichte der Heliumatome im Strahl, nimmt die Intensität der $3d\ ^1D_2 \rightarrow 2p\ ^1P_1$-Linie linear zu. Weitere Linien - insbesondere Triplettübergänge - tauchen auch bei den höchsten Stagnationsdrücken von $p_0 = 12$ bar nicht auf.

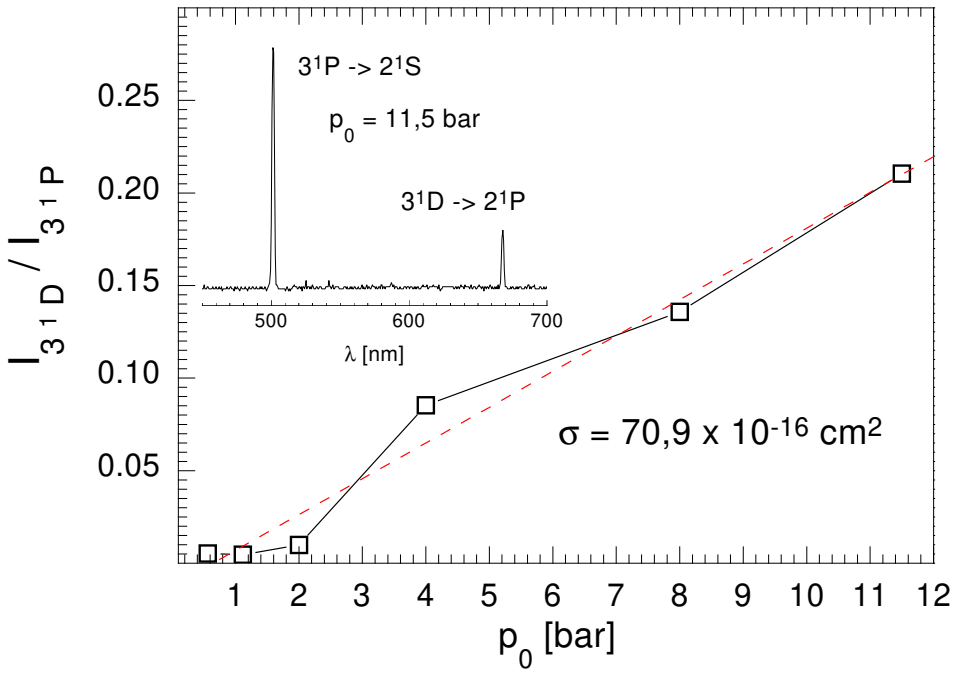

Abbildung 4.26.: Verhältnis zwischen den $3^1D \rightarrow 2^1P$ und $3^1P \rightarrow 2^1S$ Linien als Funktion des Stagnationsdrucks p_0. Aus der Steigung der Geraden erhält man den Wirkungsquerschnitt für die Energieübertragung durch Stöße. Kleines Bild: Fluoreszenzspektrum von He-Atomen, die bei 300 K und $p_0 = 11,5$ bar in den 3^1P-Zustand angeregt worden sind. Die schwächere von beiden Linien ist ein Hinweis auf eine Energieübertragung auf den 3^1D-Zustand.

Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden beobachteten Fluoreszenzlinien und seiner Abhängigkeit vom Stagnationsdruck kann der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{3^1P \rightarrow 3^1D}$ für den Energietransfer vom $3p^1P_1$- auf den $3d^1D_2$-Zustand berechnet werden. Bei schwacher Ener-

gieübertragung ist die relative Besetzungsrate des $3d^1D_2$-Zustands proportional zur relativen Besetzungsrate des $3p^1P_1$-Zustands und man kann schreiben:

$$I_{3^1D} = I_{3^1P} \cdot \frac{A_{3p-2s} + A_{3p-1s}}{A_{3p-2s}} \cdot R_{3^1P \to 3^1D} \cdot \tau_{3^1P} \tag{4.11}$$

Dabei bezeichnen I_{3^1P} die Fluoreszenzintensität des $3p^1P_1 \to 2s^1S_0$ Übergangs und I_{3^1D} die Fluoreszenzintensität des $3d^1D_2 \to 2p^1P_1$ Übergangs, A die Einsteinkoeffizienten der Übergänge $3p^1P_1 \to 2s^1S_0$ bzw. $3p^1P_1 \to 1s^1S_0$, R die Stoßrate und τ_{3^1P} die Lebensdauer des $3p^1P_1$-Zustands. Durch die Einsteinkoeffizienten wird gemäß Formel A.7 berücksichtigt, daß die Intensität der $3p^1P_1 \to 2s^1S_0$-Linie nicht die relative Besetzungsrate des $3p^1P_1$-Zustands wiedergibt, weil der weitaus größere Teil der Fluoreszenz von Übergängen in den Grundzustand herrührt.

Für die Stoßrate R_{col} kann nach Kneubühl folgender allgemeiner Ausdruck angegeben werden [Kne91]:

$$R_{col} = \rho \cdot v \cdot \sigma_{col} \tag{4.12}$$

Dabei bedeutet ρ die Teilchendichte, σ_{col} der Wirkungsschnitt und v die Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens. Für v kann die mittlere Geschwindigkeit aus der kinetischen Gastheorie eingesetzt werden:

$$< v >= \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} \tag{4.13}$$

Dabei sind k_B die Boltzmannkonstante, T die Gastemperatur und m die Masse der stoßenden Teilchen. Man erhält so den folgenden Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{col} = \frac{R_{col}}{\rho}\sqrt{\frac{\pi m}{8k_BT}} \tag{4.14}$$

Eine analoge Formel für den Wirkungsquerschnitt σ_{col} wird von Gabriel und Heddle angegeben [Gab60].

Der Ausdruck für die Geschwindigkeitsverteilung gilt jedoch nicht für den Fall des Molekularstrahls. Hier ist die Teilchengeschwindigkeit Δv durch die Strahlgeschwindigkeit v und durch das Speedratio S gegeben [Toe77]. Die Strahlgeschwindigkeit hängt von der Düsentemperatur ab [Toe77].

$$S = 1,66\frac{v}{\Delta v} \tag{4.15}$$

$$v = \sqrt{\frac{5k_BT}{m}} \tag{4.16}$$

Die He-Strahlgeschwindigkeit v beträgt für eine Düsentemperatur von 300 K 1769 m/s. Das Speedratio S hängt unter anderem von dem Düsendurchmesser d und dem Abstand von der Düse x ab. Aufgrund des relativ großen Verhältnisses von x/d wird daher ein Wert von

50 angenommen. So erhält man für die Geschwindigkeit der stoßenden Heliumatome Δv einen Wert von 58 m/s. Die Dichte der Heliumatome im Strahl hängt von der Teilchendichte ρ_0 in der Düse, dem Düsendurchmesser d und dem Abstand von der Düse x ab [And65]:

$$\rho = 0,157 \cdot \rho_0 \left(\frac{d}{x}\right)^2 \tag{4.17}$$

ρ_0 folgt aus der idealen Gasgleichung:

$$\rho_0 = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B \cdot T} \tag{4.18}$$

Es resultiert folgende Gleichung für den Wirkungsquerschnitt $\sigma_{3^1P \to 3^1D}$ für den Energietransfer vom $3p^1P_1$- in den $3d^1D_2$-Zustand von Heliumatomen im Molekularstrahl.

$$\sigma_{3^1P \to 3^1D} = \frac{I_{3^1D}}{I_{3^1P}} \cdot \frac{A_{3p-2s} + A_{3p-1s}}{A_{3p-2s}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \Delta v \cdot \tau} \tag{4.19}$$

Die Lebensdauer des $3p^1P_1$-Zustands beträgt 1,767 ns [RaSm85]. Die Dichte im Fokus ist schwierig zu bestimmen, denn der Fokus dehnt sich über insgesamt 5 mm aus und ist asymmetrisch. Der Abstand zur Düse wurde mit Hilfe von Streulicht bestimmt, das dann einsetzte, wenn die Düse beim nach vorne fahren den Fokus erreicht. Der Abstand bis zum Punkt, an dem das Streulicht einsetzte betrug etwa 1 mm, daher lege ich bei der Berechnung für den mittleren Abstand von der Düse zum Fokus einen Wert von 2 mm zugrunde. Der Düsendurchmesser betrug 40 μm. Mit den eingesetzten Zahlenwerten kann nun aus der Abhängigkeit vom Stagnationsdruck p_0 mit linearer Regression der Wirkungsquerschnitt für den Energietransfer vom $3p^1P_1$- auf den $3d^1D_2$-Zustand berechnet werden. Man erhält einen Wert von $70,9 \cdot 10^{-16} cm^2$.

Dieser Wirkungsquerschnitt stimmt - angesichts der nur ungenau bekannten Größen wie z.B. des Speedratios S - verhältismäßig gut mit den Literaturwerten überein. So wird er bei Gabriel und Heddle mit $35 \cdot 10^{-16} cm^2$ [Gab60] und bei Wellenstein und Robertson mit $(32 \pm 1) \cdot 10^{-16} cm^2$ [Wel72a] angegeben. Theoretische Arbeiten von Bates hingegen zeigen angesichts der für E = 0 berechneten sehr großen Wirkungsquerschnitte von $\sim 10^{-13} cm^2$ für $\Delta L = \pm 1$ größere Abweichungen [Bat62].

Sinn dieses Experiments war aber nicht, den Wirkungsquerschnitt im Atomstrahl genau zu messen. Dies kann mit einigem Aufwand sicherlich erreicht werden, überschreitet aber den thematischen Rahmen dieser Arbeit. Das wichtige an diesem Experiment ist, qualitativ Energietransferprozesse zwischen Atomen im Molekularstrahl mit selektiver Anregung zu untersuchen und die in der Literatur geschilderten Widersprüche (Vergl. [Shaw76]) zu klären.

Zusammenfassend stellt sich heraus, daß die Ergebnisse von Wellenstein und Robertson bestätigt werden.

1. Aus dem Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzlinien wird ein Wirkungsquerschnitt von $70,9 \cdot 10^{-16} cm^2$ für den Energietransfer vom $3p^1P_1$- auf den $3d^1D_2$-Zustand berechnet. Er liegt in der selben Größenordnung wie diejenigen, die von Wellenstein und

Robertson [Wel72a] und von Gabriel und Heddle [Gab60] angegeben werden. Dies ist im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung.

2. Nur für Energieresonanz ist der Wirkungsquerschnitt für die Energieübertragung groß. Ein Energietransfer vom $3p^1P_1$- in den um 166 meV tieferliegenden vom $3s^1S_0$-Zustand wird somit auch bei höchsten Stagnationsdrücken nicht beobachtet. Dies stimmt mit den Angaben Mott und Masseys überein, die auf die erforderliche Energieresonanz hinwiesen und daraus folgerten, daß für die Hauptquantenzahlen $n < 12$ bei thermischen Energien von 300 K $n = n'$ gelten müsse. [Mot65].

3. Es werden bei allen Dichten keine Singulett-Triplett Transferprozesse beobachtet, was mit den Angaben Wellenstein und Robertsons übereinstimmt. Dieses Resultat ist im Hinblick auf die beobachteten Spin-Umklapp-Prozesse in Heliumclustern von Bedeutung.

4. Die Energieübertragung durch Stöße ist im Molekularstrahl ein schwacher Prozeß, der im Vergleich zur Energieumverteilung in Heliumclustern eine untergeordnete Rolle spielt.

4.2.3. Singulett-Triplett-Übergänge

Im Emissionsspektrum von Heliumclustern werden Übergänge zwischen Triplett-Zuständen von Atomen und Molekülen beobachtet. Auf den ersten Blick ist die Emission von Atomen und Molekülen aus Triplettzuständen schwer zu verstehen, da die elektronische Struktur von Helium durch die L-S Kopplungsnäherung geradezu ideal beschrieben wird. Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen sind deshalb verboten, und man kann davon ausgehen, daß auch in Clustern mit Photonen nur Singulett-Zustände angeregt werden. Offensichtlich kommt es während der strahlungslosen Relaxation innerhalb des He-Clusters zu einem Wechsel der Elektronenspinkopplung. Eine genaue Erklärung dieses Mechanismus ist bei einem Modellsystem wie Helium von grundsätzlichem physikalischen Interesse.

Ein im allgemeinen gutes Kriterium für das Verbot von Übergängen zwischen Singulett- und Triplettzuständen, das letztlich aus der Kopplung der Wellenfunktionen der Elektronen resultiert, ist das Verhältnis der Austauschenergie gegenüber - der beim He vergleichsweise schwachen - L-S Wechselwirkung [Wod75]. Der Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L}$ und der Gesamtspin $\vec{S}$ vertauschen mit dem Coulombterm, der die Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander beschreibt, und sind daher Erhaltungsgrößen. Mit zunehmender Hauptquantenzahl überlappen sich die Elektronenwellenfunktionen immer weniger. Der Gesamtspin $\vec{S} = \sum \vec{l_i}$ der beiden Elektronen verliert damit seine Eigenschaft als Bewegungskonstante. Dies wird besonders deutlich, wenn man den Übergang von hochangeregten Rydbergzuständen zum Ionisationskontinuum betrachtet: Das Elektron ist nach Überschreiten der Ionisationsschwelle ungebunden und der Spin des Leuchtelektrons koppelt selbstverständlicherweise nicht mehr an den des anderen Elektrons. Die Entkopplung der Drehimpulse macht sich Lin und Fowler zufolge bereits in den 4^1F Zuständen bemerkbar Sie folgerten daraus, daß es in Stößen mit neutralen Heliumatomen im Grundzustand zu Energietransferprozessen von Singulett- in Triplett-Zustände kommen kann [Lin61]. Es ist wichtig, in diesem Zusammenhang auf die Bemerkungen im vorigen Abschnitt zu verweisen: Weder bei Wellenstein und Robertson noch bei den hier vorgestellten Experimenten an Heliumatomstrahlen mit Synchrotronlicht sind Transferprozesse vom 3^1P_1-Zustand in Triplettzustände beobachtet worden [Wel72a]. Sie treten erst bei den $n = 4$ Zuständen auf, die Shaw und Webster in einem zwei Stufen-Anregungsprozeß von Heliumgas untersucht haben. In einer *"flowing afterglow"* Entladung wird der 2^1P_1-Zustand effektiv besetzt. Ein Farbstofflaser pumpt die Energie dann von dort in den 4^1D_2-Zustand [Shaw76]. Die Wirkungsquerschnitte für den Energietransfer zwischen den p-, d- und f-Zuständen mit der Hauptquantenzahl $n = 4$ liegen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-14} cm^2$. Der höchste Wirkungsquerschnitt von $1,7 \cdot 10^{-14} cm^2$ wird für den Transfer vom 4^1P_1- in den 4^1D_2-Zustand gefunden. Ein Transfer von Singulett- in Triplettzustände wird beim 4^1D- in den 4^3F- (Wirkungsquerschnitt: $1,6 \cdot 10^{-14} cm^2$) und beim 4^1F- in den 4^3D-Zustand (Wirkungsquerschnitt: $1,1 \cdot 10^{-14} cm^2$), in Übereinstimmung mit der Theorie von Lin und Fowler, beobachtet. Shaw und Webster berichten ferner, daß die Triplett/Singulett Emissionsrate mit dem He-Gasdruck ansteigt und ermittelten Wirkungsquerschnitte für die Bildung von He_2^+ über die 4p-, 4d- und 4f-Singulettzustände von $9,4 \cdot 10^{-15} cm^2$, $5,6 \cdot 10^{-15} cm^2$ und $4,0 \cdot 10^{-15} cm^2$.

4.2.3.1. Assoziative Ionisation und dissoziative Rekombination

Wie aus der Abbildung 4.27 und den eingangs gemachten Bemerkungen zu entnehmen ist, erscheinen die Triplettlinien erst oberhalb einer Anregungsenergie von 22,9 eV. Die energetische Nähe der beobachtete Schwelle zum Autoionisationsniveau von He [Hor51] bzw. zum $^2\Sigma_u^+$-Grundzustandsniveau des He_2^+ Moleküls bei 22,4 eV legt eine phänomenologische Erklärung des Mechanismus nahe. Das Umklappen des Spins könnte demnach in den folgenden drei Schritten ablaufen:

1. Die Autoionisationsreaktion von Helium, das in der Gasphase mit Elektronen angeregt wird, tritt bei erhöhten Gasdrücken und Energien oberhalb von 22,4 eV auf. Sie wird in der Literatur auch als *assoziative Ionisation* oder *Hornbeck-Molnar-Prozess* bezeichnet [Hor51].

   $$He^* + He \rightarrow He_2^+ + e^- \qquad \text{(assoziative Ionisation)} \tag{4.20}$$

   Weil der $^2\Sigma_u^+$-Grundzustand des He_2^+ Moleküls energetisch unterhalb jener Rydbergzustände liegt, in die He-Cluster mit Photonen angeregt werden, kann es somit - rein energetisch - zur Lokalisation der Anregung in den $^2\Sigma_u^+$-Zustand und damit zur Autoionisation kommen. Bei Heliumclustern, die mit monochromatischem Licht angeregt werden, treten dementsprechend auch oberhalb von 23 eV freie Elektronen auf [Fro96]. [7]

2. Innerhalb des Heliumclusters wird das Photoelektron aufgrund der repulsiven Wechselwirkung an benachbarten Heliumatomen zurückgestreut und es kann daher mit dem Molekülion in einen angeregten Molekülzustand rekombinieren. Der bei der Autoionisation des Elektrons entkoppelte Spin kann dabei zur energetisch günstigeren Triplettkonfiguration koppeln.

3. Das angeregte Molekül kann dissoziieren. Dieser zur assoziativen Ionisation umgekehrte Prozeß wird als *dissoziative Rekombination* bezeichnet.

   $$He_2^+ + e^- \rightarrow He_2^* \rightarrow He^* + He \qquad \text{(dissoziative Rekombination)} \tag{4.21}$$

   Gubermann zufolge weichen die experimentell bestimmten Ratenkonstanten für diese Reaktion zwar um bis zu einem Faktor 100 voneinander ab [Gub81], sicher ist jedoch, daß sie in der Gasphase im allgemeinen deutlich niedriger liegen($5 \cdot 10^{-10} cm^3 s^{-1}$) als die der assoziativen Ionisation. Im Heliumcluster könnte der Wirkungsquerschnitt aufgrund des vergleichsweise geringen Bindungsabstands der Atome größer sein. Wenn das angeregte Triplettmolekül in ein angeregtes Atom im Triplettzustand dissoziiert, koppelt der Spin nicht zurück.

[7] Bei Heliumclustern, die mit Photonen angeregt worden sind, liegt die beobachtete Schwelle für das Auftreten von freien Elektronen bei ∼23 eV. Sie liegt etwas höher als die von Hornbeck und Molnar angegebene Schwelle von 22,4 eV, weil diese das Gas mit Elektronen angeregt haben [Hor51]. He-Cluster absorbieren im einem Bereich von 21,5 bis 22,9 eV kein Licht. Mit Photonenanregung kann im transparenten Bereich keine Information über eine Schwelle gewonnen werden.

Tabelle 4.8.: Wirkungsquerschnitte des Hornbeck-Molnar-Prozesses für die $n = 3$-Zustände des Heliumatoms nach Wellenstein und Robertson [Wel72b]. Die Ratenkonstanten für den Prozeß liegen in der Größenordnung $10^{-15} cm^3 s^{-1}$ [Wel72b]. Bemerkenswert ist der vergleichsweise hohe Wirkungsquerschnitt für den 3^1D_2-Zustand.

Zustand	$\sigma[10^{-16} cm^2]$
3^3S	$< 0,01$
3^1S	$< 0,1$
3^3P	$1,6 \pm 0,1$
3^1P	$3,1 \pm 1,0$
3^3D	$4,5 \pm 0,5$
3^1D	20 ± 4

Diese Erklärung wird nicht nur durch die beobachtete Schwelle von 23 eV für das Einsetzten der Emission aus Triplettzuständen, sondern auch durch die energetische Abhängigkeit der Singulett-Triplett-Konversionsrate gestützt. Diese ist in Abbildung 4.27 als Funktion der Anregungsenergie gezeigt, wobei das relative Besetzungsverhältnis von Molekül- und Atomzuständen getrennt betrachtet wird. Bei Clustern der Größe $N = 2500$ fällt auf, daß das Triplett-Singulett Besetzungsverhältnis für molekulare Zustände bei 23,03 eV - also in unmittelbarer energetischer Nähe zum 3^1D-Zustand - resonanzartig ansteigt. Dies ist ein starkes Indiz für die Richtigkeit der hier gegebenen Interpretation, denn der Wirkungsquerschnitt für die assoziative Ionisation in dichtem He-Gas ist beim $3d^1D_2$-Zustand deutlich höher als bei den anderen $n = 3$-Zuständen, wie man aus der Tabelle 4.8 entnehmen kann. Offensichtlich spielt der Hornbeck-Molnar-Prozess innerhalb von Heliumclustern eine wichtige Rolle.

4.2.3.2. Strahlungslose Relaxation in den Rydbergzuständen

Im folgenden wird eine allgemeinere Erklärung für das Wechseln des Spins des Leuchtelektrons gegeben, auf deren Grundlage sich auf das Relaxationsverhalten zurückschließen läßt. Ein Wechseln des Spins kann theoretisch auch durch einen Stoßprozeß zwischen einem angeregten Heliumatom $He^*(n, L, S; n \geq 3, S = 0)$ und einem Heliumatom im Grundzustand bewirkt werden. Wenn sich im Stoß die beiden Kerne sehr nahe kommen, entkoppelt der Spin des Elektrons, weil die Energie beider Atome oberhalb des $X^2\Sigma_u^+$-Zustands von He_2^+ liegt. Für kurze Zeit durchläuft der Stoßkomplex einen angeregten He_2^*-Zustand. Danach dissoziiert es in ein relaxiertes He ($n = 1$) und ein angeregtes $He^*(n', L', S; n' = n, S = 1)$ Atom.

$$He^*(S = 0) + He(S = 0) \rightarrow He_2^* \rightarrow He^*(S = 1) + He(S = 0) \tag{4.22}$$

In diesem Bild hängt die Entkopplung des Spins von den beiden Parametern *Kernabstand* und *Energie* ab. Zwangsläufig ergibt sich, daß die Wahrscheinlichkeit für das Umklappen des

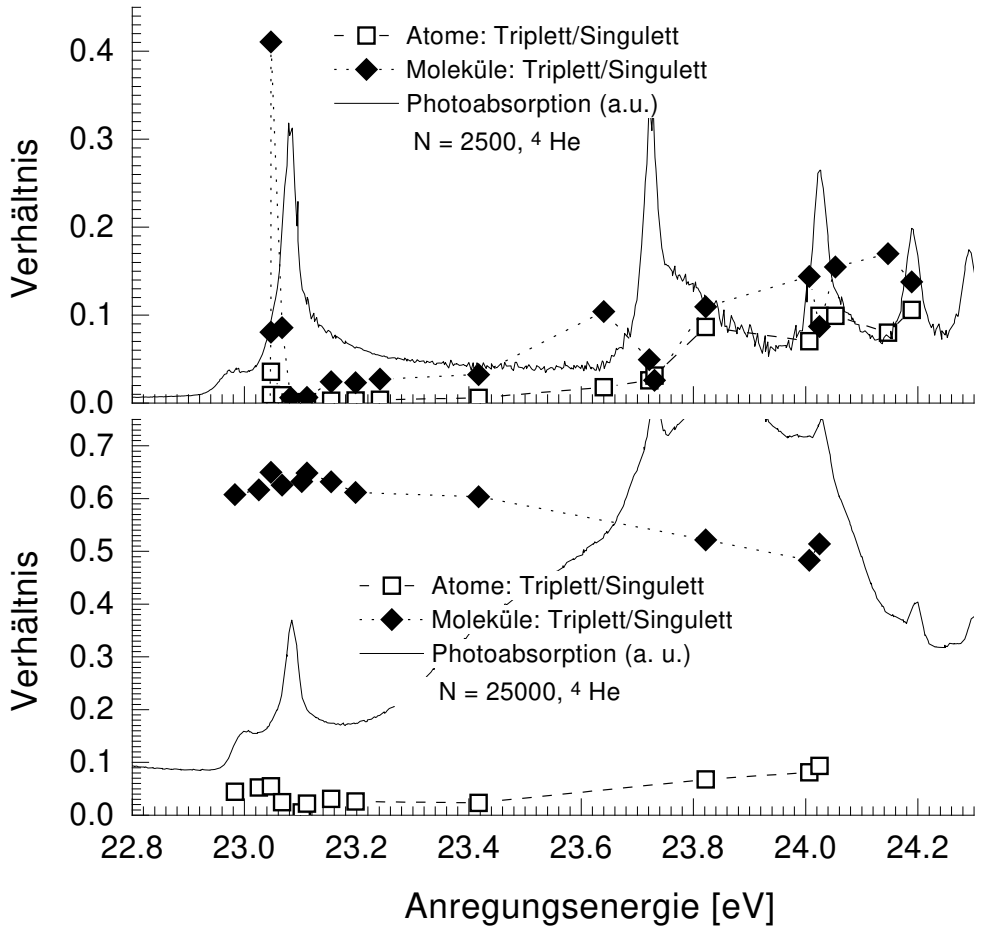

Abbildung 4.27.: Vergleich der Verhältnisse der relativen Besetzungszahlen von Triplett- und Singulettzuständen von desorbierten He-Atomen und Molekülen zwischen kleinen und großen ^{4}He-Clustern. Die starke Resonanz bei 23,05 eV bei den $N = 2500$ Clustern ist ein Hinweis auf die assoziative Ionisation als Ursache für die Entkopplung des Spins. Durch Verwendung von 100 μm Spalten im Primärmonochromator ist die Auflösung in der Anregungsenergie relativ hoch (26 meV). Die Zählrate in den Spektren wird dadurch allerdings deutlich reduziert, was zu einen größeren Fehler in den Verzweigungsverhältnissen führt.

Spins auch mit der Anzahl der Stöße zunimmt, woraus folgt, daß man auch eine Abhängigkeit von der *Verweilzeit* der Anregung in einem bestimmten Zustand und somit von der Relaxationszeit erwartet.

Auf der Grundlage dieses einfachen, universellen Modells lassen sich aus dem beobachteten effektiven Spinwechsel bei He-Clustern einige detaillierte Rückschlüsse ziehen, nach welchen Mechanismen die Relaxation abläuft. Man kann davon ausgehen, daß sich die Anregung, die nach dem Franck-Condon Prinzip bei relativ großen Kernabständen $R \geq 3,58$ Å

stattfindet, zunächst in einen hochangeregten Rydbergzustand des He-Moleküls lokalisiert und strahlungslos entlang der Potentialkurve dieses Zustands relaxiert. Dies bedeutet, daß der Kernabstand zunehmend geringer wird und der Elektronenspin des Leuchtelektrons im gleichen Maß entkoppelt, so daß ein Wechsel in einen Triplettzustand stattfinden kann. Wenn die Anregung entlang der adiabatischen Potentialkurve relaxiert, werden bei Kernabständen zwischen 1,4 bis 2 Å mehrere diabatische Potentialkurven gekreuzt. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit kommt es dazu, daß die Anregung an den Kreuzungspunkten auf eine diabatische Potentialkurve wechseln, worauf das molekulare Zentrum dissoziiert. Während die Atome auseinanderlaufen, koppelt der Spin nicht zurück, weil mit zunehmendem Kernabstand die Kopplung wieder stärker wird.

Näherungsweise lassen sich anhand der experimentellen Daten der Einfluß des Kernabstands und der Energie untersuchen und der vorgeschlagene Relaxationsmechanismus überprüfen. Dazu nehme ich den folgenden vereinfachten, in Abbildung 4.28 schematisch skizzierten Fall an: bei Anregungsenergien, die bei den atomaren Rydbergniveaus liegen (n = 4, 5, 6 usw.), verläuft die Relaxation auf den bekannten adiabatischen Potentialkurven, welche in diese Zustände dissoziieren. Neben den Potentialkurven des $He_2^+ X\,^2\Sigma_u^+$-Zustands, sind die adiabatischen Potentialkurven der Rydbergzustände des He_2^* Moleküls, die in die $3^1P, 4^1P, 5^1P$, und 6^1P-Zustände dissoziieren sowie die von Gubermann [Gub75][Gub81] berechneten dissoziativen diabatischen Potentialkurven eingezeichnet. Die adiabatischen Potentialkurven werden von den diabatischen Potentialkurven gekreuzt [Gub81]. Die Punkte der Potentialkurvenkreuzungen liegen bei Energien oberhalb des $He_2^+ X\ ^2\Sigma_u^+$-Grundzustands, ungefähr zwischen dem $\nu = 2$ und dem $\nu = 6$ Schwingungszustand, bzw. zwischen Kernabständen von 1,4 bis 2 Å. Der Übersichtlichkeit halber ist in Abbildung 4.28 nur jeweils eine Potentialkurve für Singulett- und Triplettzustände eingezeichnet.

In den folgenden Betrachtungen wird - wie oben beschrieben - angenommen, daß durch die Höhe der Anregungsenergie festgelegt ist, auf welcher adiabatischen Potentialkurve die Relaxation verläuft. Dann kann aus der spektralen Verteilung der Fluoreszenz bzw. der Besetzungshäufigkeit eines bestimmten atomaren Rydbergzustands geschlossen werden, auf welcher diabatischen Potentialkurve die Relaxation erfolgt ist (vergl. Abbildung 4.28). Mit diesen beiden Informationen ist nun bekannt, an welchem Kreuzungspunkt das angeregte Zentrum die Potentialkurven gewechselt hat. Letztendlich gewinnt man die Information über die hier interessanten Parameter der maximalen Energie als auch des minimalen Kernabstands, der während der strahlungslosen Relaxation erreicht wird. Betrachtet man nun bei einer festen Anregungsenergie das Verhältnis der Besetzungszahlen zwischen der Triplett- und der Singulettmodifikation eines atomaren Zustands, so erhält man ein Maß für die Stärke der Entkopplung als Funktion von Energie und Kernabstand. Dieses Verhältnis ist in Tabelle 4.9 als Funktion der Anregungsenergien, die zu den adiabatischen Potentialkurven gehören, gezeigt.

Die Tabelle 4.9 zeigt das Verhältnis zwischen den Intensitäten von Emissionen im Triplettsystem zu denen im Singulettsystem für s- und d-Zustände mit den Hauptquantenzahlen $n = 3, 4$ als Funktion der Anregungsenergie. Diese Werte sind außerdem in der Abbildung 4.28 an den betreffenden Kreuzungspunkten eingetragen. Vergleicht man die

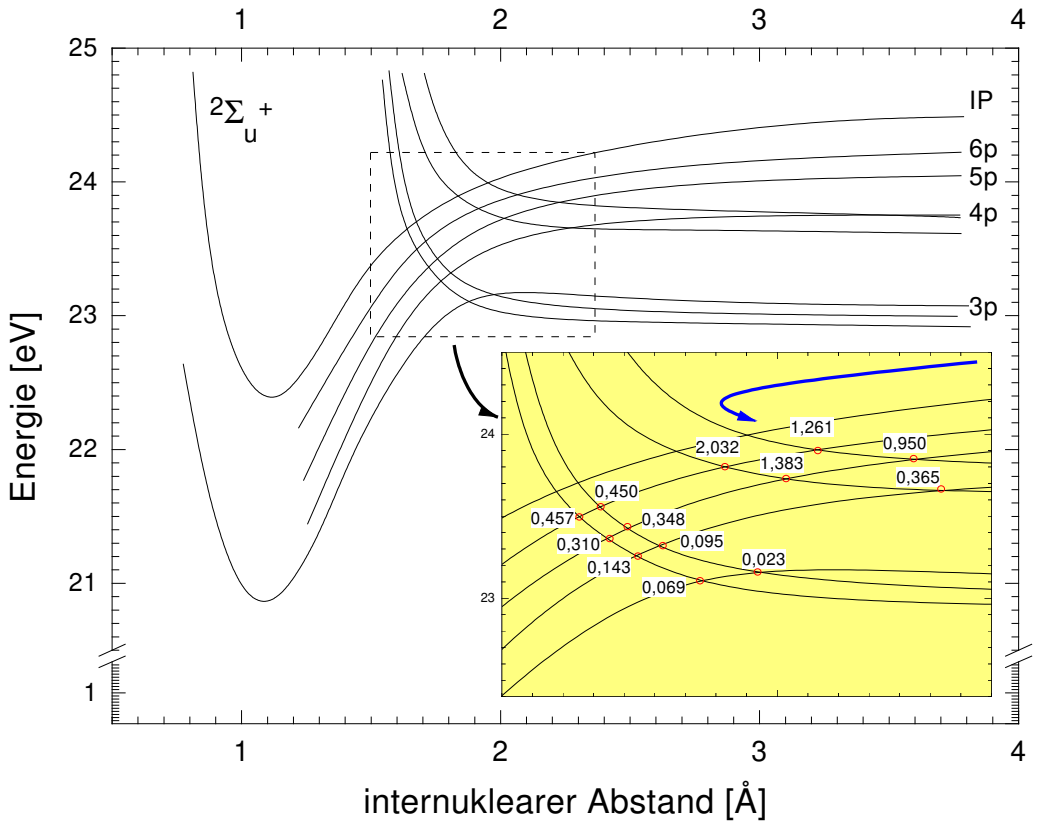

Abbildung 4.28.: Vereinfachte Darstellung der adiabatischen und diabatischen (gestrichelt) Potentialkurven von He_2 nach Gubermann [Gub81]. Durch Potentialkurvenkreuzungen kommt es zur strahlungslosen Energierelaxation (Pfeil) nach der Anregung von Rydbergzuständen in Heliumclustern. Je näher die Kreuzungspunkte an der Ionisationsgrenze liegen, also je höher die Energie und je kleiner der Kernabstand ist, desto wahrscheinlicher ist es, daß der Elektronenspin umklappt. Die Triplett-Singulettbesetzungsverhältnisse aus Tabelle 4.9 sind an den betreffenden Kreuzungspunkten eingezeichnet.

Singulett-Triplett Konversionsraten entlang einer diabatischen Potentialkurve, so findet man, daß Raten mit abnehmendem Kernabstand bzw. zunehmender Energie kontinuierlich ansteigen. Werden ferner die Raten zwischen den energetisch benachbarten Kurven für s- und d- Zustände miteinander verglichen, so zeigt sich wiederum ein Trend, der in die gleiche Richtung geht. So sind die Raten bei den s- Zuständen stets höher als bei den d-Zuständen, was die Bedeutung des Parameters Kernabstand unterstreicht, denn die Kreuzungspunkte der Kurven, die in die s-Zustände dissoziieren, liegen bei kleineren Kernabständen. Die experimentell gewonnenen Konversionsraten untermauern somit das oben beschriebene Modell der strahlungslosen Energierelaxation in He-Clustern.

Betrachtet man in Abbildung 4.29 die Abhängigkeit der Verzweigungsverhältnisse zwischen Triplett- und Singulett-Atomzuständen von der Anregungsenergie, so bestätigen sich

Tabelle 4.9.: Verhältnis zwischen Triplett- und Singulett- Übergängen von Heliumatomen in 3s-, 3d-, 4s- und 4d-Zuständen, die nach der Anregung von Heliumclustern desorbiert werden.

Anregungsenergie [eV]: Übergange	23,09 (3^1P)	23,74 (4^1P)	24,04 (5^1P)	24,22 (6^1P)
$\frac{3^3S}{3^1S}$	0,069	0,143	0,310	0,457
$\frac{3^3D}{3^1D}$	0,023	0,095	0,348	0,450
$\frac{4^3S}{4^1S}$	-	0,365	1,383	2,032
$\frac{4^3D}{4^1D}$	-	0,536	0,950	1,261

die oben gezogenen Rückschlüsse. Man sieht, daß der Anteil an Atomen, die aus Triplettzuständen emittieren, bis zu Anregungsenergien von 23,7 eV ($n = 4$) unter 2% liegt, dann aber mit deren Zunahme kontinuierlich ansteigt. Für diese Abhängigkeit von der Anregungsenergie spricht wiederum, daß ihre Höhe und der minimale Kernabstand während der strahlungslosen Relaxation den Grad der Entkopplung bestimmen. So liegt das Ansteigen der Singulett-Triplettkonversionsrate bei Hauptquantenzahlen $n \geq 4$ nicht nur an der Höhe der Anregungsenergie, sondern auch an der Tatsache, daß die strahlungslose Relaxation mit zunehmender Hauptquantenzahl über Kreuzungspunkte läuft, die bei kleineren Kernabstände liegen (vergl. Abbildung 4.28). Wie sich aus der energieaufgelösten Fluoreszenz ergibt, erfolgt die atomare Emission unabhängig von der Anregungsenergie hauptsächlich aus $n = 3$ Zuständen.

Es ist bemerkenswert, daß die Triplett-Singulett-Verzweigungsverhältnisse bei Molekülen nicht die gleiche Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigen und allgemein deutlich höher liegen als bei den Atomen. In Abbildung 4.29 sieht man, daß sie für ^{4}He-Cluster etwa konstant bei 3,9 liegen - ein Hinweis, daß die Relaxationszeit im Fall von gebundenen molekularen Zuständen möglicherweise einen großen Einfluß gewinnt, denn die molekularen Zustände, aus denen IR&VIS-Emission beobachtet wird, liegen alle etwa 2 eV tiefer als die atomaren Zustände (vergl. Abbildung 4.28 und Tabelle 4.10). Es liegt daher nahe, daß die Molekülzustände in einem strahlungslosen Kaskadenprozess bevölkert werden. Dabei würde die Anregung abwechselnd von einer adiabatischen auf eine diabatische Potentialkurve wechseln. Unterhalb von 22,9 eV existieren nur noch vier und unterhalb von 20,6 eV (2^1S-Zustand) existieren keine diabatischen Potentialkurven. Deshalb kann die Relaxation unterhalb von 22,9 eV, bzw. 20,6 eV nur vergleichsweise langsam über den resonanten Transfer auf andere Molekülzustände erfolgen. Ein zeitliches Maß für diesen Prozess sind der energetische Abstand und die Dichte der molekularen Vibrations- und Rotationszustände. In diesem Modell hängt die Relaxationszeit also nicht linear mit der Energiedifferenz zusammen. Betrachtet man nun die Zeitspanne, die zwischen elektronischer Anregung des Clusters und der Desorption eines angeregten Moleküls liegt, so fällt auf, daß sich das angeregte Zentrum die meiste Zeit in einem der molekularen Zustände, die unterhalb einer

Energie von 22,9 eV, bzw. 20,6 eV liegen, befindet. Dies erklärt, weswegen das Triplett-Singulett-Branchingratio bei Molekülen nahezu unabhängig von der Anregungsenergie und sehr viel größer als das von Atomen ist. In Abschnitt 4.2.4 werden weitere Details zur Bildung von Molekülen erörtert.

Das molekulare Triplett-Singulett-Branchingratio br_m von 3,9 (vergl. Abbildung 4.29) könnte sich aus den folgenden verschiedenen Faktoren zusammensetzen; einen Energiebereich $\Delta E = E_2 - E_1$ in dem aufgrund der energetischen Nähe zum $X\ ^2\Sigma_u^+$-Grundzustand die Entkopplung des Spins möglich ist, einer für die Vibrations- und Rotationsrelaxation typischen differenziellen Relaxationszeit $\partial\tau(E,N)/\partial E$ und einem von der Höhe der Energie abhängigen Entkopplungsfaktor des Elektronenspins $c(E)$:

$$br_m(N) \quad \sim \quad \int_{E_1}^{E_2} c(E) \cdot \frac{\partial\tau(E,N)}{\partial E} dE \tag{4.23}$$

Dabei ist im Ausdruck $\partial\tau(E,N)/\partial E$ noch eine Abhängigkeit von der Clustergröße berücksichtigt. Man sollte erwarten, daß die Relaxationzeit mit zunehmender Clustergröße kürzer wird, weil die Dichte der Zustände größer wird und die Energie dadurch effizienter auf andere Zustände übertragen werden kann. Für das Energieintervall $\Delta E = E_2 - E_1$ kämen Werte zwischen 22,4 eV und etwa 21,5 eV in Frage, da bei Anregung der Bande B bei 21,5 eV bereits keine Emission aus molekularen Triplett-Zuständen mehr beobachtet wird, und die Entkopplung des Spins offensichtlich schon vernachlässigbar ist.

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Aus der detaillierten Betrachtung der Triplett-Singulett-Verzweigungsverhältnisse der Emission desorbierter Atome als Funktion der Anregungsenergie kann abgeleitet werden, daß die Relaxation zuerst entlang einer adiabatischen Potentialkurve verläuft und dann an einem Kreuzungspunkt auf eine diabatische Potentialkurve springt, die in einen angeregten atomaren Zustand dissoziiert.

- Die strahlungslose Relaxation kann in Kaskaden erfolgen. In Bezug auf die energetische Differenz zwischen der Energie des Anfangs- und des Endzustands, dem Zustand, aus dem die Emission erfolgt, erwartet man, daß bei der Besetzung von atomaren Zuständen weitaus weniger Kaskadenschritte, als bei der Besetzung von Molekülzuständen nötig sein müssen. Letztere erfordern mehrere Relaxationsstufen. Weil die molekularen Zustände unterhalb einer Energie von 23 eV kaum noch von diabatischen Potentialkurven geschnitten werden, verlieren Kaskadenprozesse immer mehr an Gewicht, wohingegen Rotations- und Vibrationsrelaxation an Bedeutung gewinnen. Dadurch verlangsamt sich die Relaxation. Die unterschiedliche Abhängigkeit der molekularen und atomaren Singulett-Triplett-Verzweigungsverhältnisse von der Anregungsenergie bringt dies zum Ausdruck.

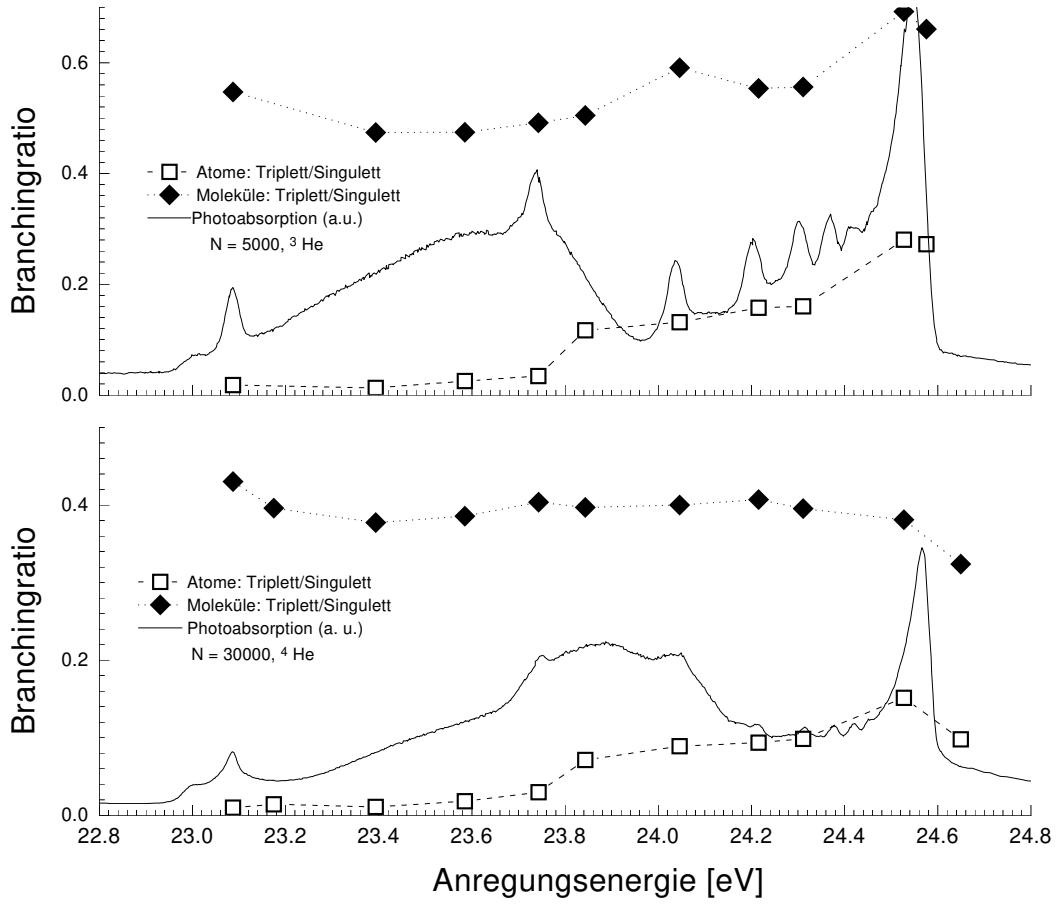

Abbildung 4.29.: Verhältnisse der Besetzungszahlen von Singulett- und Triplettzuständen von desorbierten He-Atomen und Molekülen. Hier werden ^{3}He- mit ^{4}He-Clustern verglichen. Die Spektren, aus denen die abgebildeten Verhältnisse berechnet wurden, sind mit 500 μm großen Spalten im Primärmonochromator aufgenommen worden. Die Auflösung in der Anregungsenergie betrug daher nur etwa 130 meV. Andererseits sind die Fehler in den Besetzungszahlen aufgrund der hohen Zählraten relativ gering.

4.2.3.3. Vergleich zwischen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern

In den oben gezogenen Schlußfolgerungen werden Unterschiede zwischen ^{3}He und ^{4}He nicht in Betracht gezogen. Da die Moleküle beider Isotope durch annähernd gleiche Potentialkurven beschrieben werden können, erwartet man zunächst, daß die strahlungslose Relaxation in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern einen ähnlichen Weg nimmt. Eine wichtiger Unterschied ergibt sich allerdings aus der Masse der Atome durch welche, wie im folgenden gezeigt wird, die Vibrations- und Rotationsrelaxationszeit entschieden beeinflußt wird. Da, wie sich

oben herausgestellt hat, die strahlungslose Relaxation über gebundene molekulare Zustände abläuft, wird die Relaxationszeit durch den energetischen Abstand der Vibrations- und Rotationsniveaus bestimmt. Dabei skalieren die Vibrationsenergien umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Masse der schwingenden Kerne und die Rotationsenergien umgekehrt proportional zur Masse. Aus dem Massenverhältnis von $3/4$ resultiert, daß die Abstände der Niveaus bei ^{3}He-Molekülen deutlich größer sind, als bei ^{4}He.

Deshalb werden in Abbildung 4.29 die Triplett-Singulett-Verzweigungsverhältnisse von ^{3}He- mit ^{4}He-Clustern miteinander verglichen. Interessanterweise zeigen ^{3}He-Cluster sowohl für Moleküle, als auch für Atome, höhere Triplett-Singulett-Verzweigungsverhältnisse als ^{4}He-Cluster.

Die Singulett-Triplett Konversionsraten zwischen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern könnten tatsächlich einen gewissen Hinweis auf eine unterschiedliche, vom Isotop abhängige Relaxationszeit liefern: Das über die Anregungsenergie gemittelte Verhältnis ist bei ^{4}He-Clustern 0,39 und bei ^{3}He-Clustern 0,52. Teilt man beide Werte durcheinander, so ergibt sich exakt das Massenverhältnis ^{3}He und ^{4}He von 0,75, was ein starkes Indiz für die Bedeutung der Rotationsrelaxation in He-Clustern bei Energien zwischen 21,5 und 22,5 eV sein könnte. Demnach würde die Relaxationszeit hauptsächlich vom Abstand der Rotationsniveaus bestimmt werden, was man andererseits auch angesichts der sehr viel höheren Energiedichte der Rotationszustände gegenüber jener der Vibrationszustände erwartet.

Eine gewisse Einschränkung ergibt sich allerdings bei Betrachtung des Kernspins. Anders als in ^{3}He-Molekülen darf in ^{4}He-Molekülen bei Σ Zuständen nur jeder zweite Rotationszustand besetzt werden. Allerdings alterniert das statistische Gewicht der Rotationszustände im Verhältnis 1 zu 3. Auch tragen Π- und Δ-Zustände mit zur Relaxation bei. Dadurch könnte die oben beschriebene Beeinflussung durch den Kernspin wieder ausgeglichen werden.

4.2.3.4. Abhängigkeit von der Clustergröße

Schließlich soll die Abhängigkeit von der Clustergröße über einen größeren Bereich betrachtet werden. In Abbildung 4.30 sind die Konversionsraten von ^{4}He-Clustern als Funktion der Clustergröße für eine feste Anregungsenergie von 23,86 eV, was einer Anregung der Bande E entspricht, aufgetragen. Das Branchingratio zwischen Triplett- und Singulett-Atomzuständen steigt zunächst geringfügig an und bleibt ab $N = 1000$ mit $\sim 0,08$ etwa konstant. Die Konversionsrate von Singulett- in Triplett-Molekülzustände steigt zunächst mit der Größe an, nimmt aber ab einer Clustergröße von $N = 850$ ab, und erreicht schließlich einen Wert von $\sim 0,4$. Dann sinkt sie nur noch geringfügig. Diese leichte Abnahme bei großen Clustergrößen könnte daran liegen, daß die Rotationsrelaxationsrate geringfügig von Clustergröße abhängt, was in Übereinstimmung mit den in Bezug auf den Relaxationspfad gezogenen Schlußfolgerungen ist.

Der Anstieg bei kleinen Clustern ($N \leq 1000$) verwundert zunächst. Er könnte darin begründet sein, daß sie möglicherweise nicht die Energiemenge während der Relaxation aufnehmen können, welche frei wird, wenn die relativ tiefliegenden Molekülzustände besetzt werden. Berücksichtigt man eine Bindungsenergie von 0,5 meV pro Atom und eine

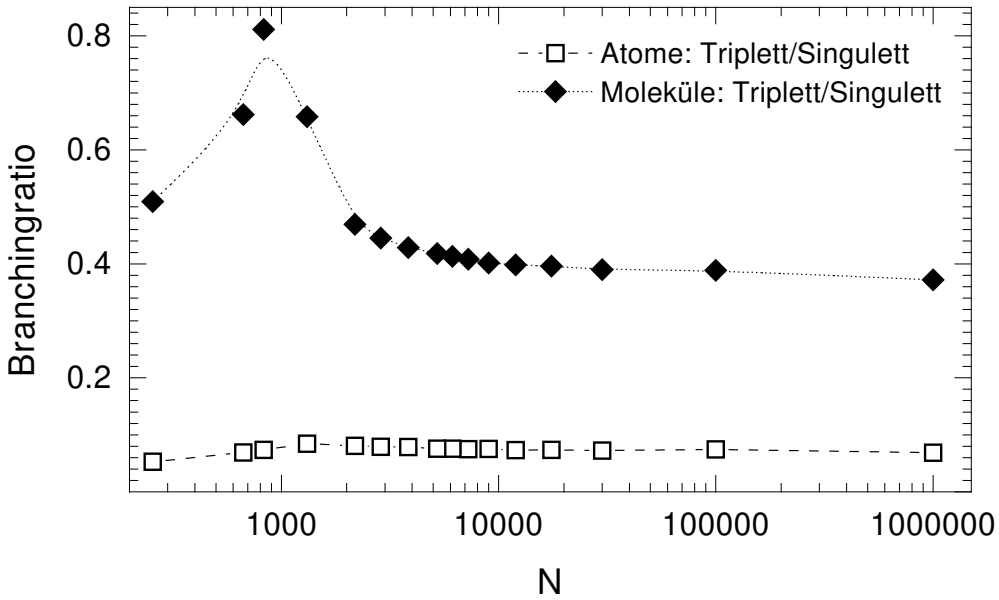

Abbildung 4.30.: Besetzungsverhältnisse zwischen Triplett- und Singulett-Zuständen der angeregten Heliumatome und Moleküle, die von ^{4}He-Clustern desorbiert worden sind, als Funktion der Clustergröße

Energiedifferenz von 2 eV, so folgt, daß ein Cluster der Größe $N = 1000$ während eines strahlungslosen Relaxationsprozesses verdampft. Wie im folgendem Abschnitt gezeigt wird, werden in kleinen Clustern dementsprechend die energetisch höher liegenden molekularen Zustände bevorzugt besetzt. Daher könnte der zeitliche Ablauf der Relaxation bei kleinen Clustern extrem verkürzt sein und erklären, warum sich das Triplett-Singulettverhältnis unter den Molekülzuständen verlagert.

Es stellt sich somit heraus, daß die strahlungslose Relaxation in He-Clustern offensichtlich ein Prozess ist, der sich nahezu zwischen zwei Atomen abspielt. Der Cluster bewirkt eine permanente Störung des molekularen Zentrums und ermöglicht so die Rotations- und Vibrationsrelaxation. Er hat außerdem die Funktion eines Wärmebades, das die Energie abführt und dadurch die sofortige Dissoziation verhindert.

4.2.4. Bildung von angeregten Molekülen

In elektronisch angeregten Heliumclustern kommt es zur Bildung von He_2-Molekülen, die im elektronisch angeregten Zustand vom Cluster desorbiert werden und im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich leuchten. Dieser Prozess wird hier unter Einbeziehung der Schlußfolgerungen aus Abschnitt 4.2.3 näher untersucht. Bereits in Abschnitt 4.2.1.2 ist darauf hingewiesen worden, daß die Emission aus molekularen Zuständen gegenüber derjenigen aus atomaren Zuständen sowohl mit der Größe der Cluster, als auch mit der Anregungsenergie zunimmt. In diesem Abschnitt werden die beiden beobachteten Trends näher untersucht und Rückschlüsse auf das Relaxationsverhalten elektronisch angeregter He-Cluster gezogen.

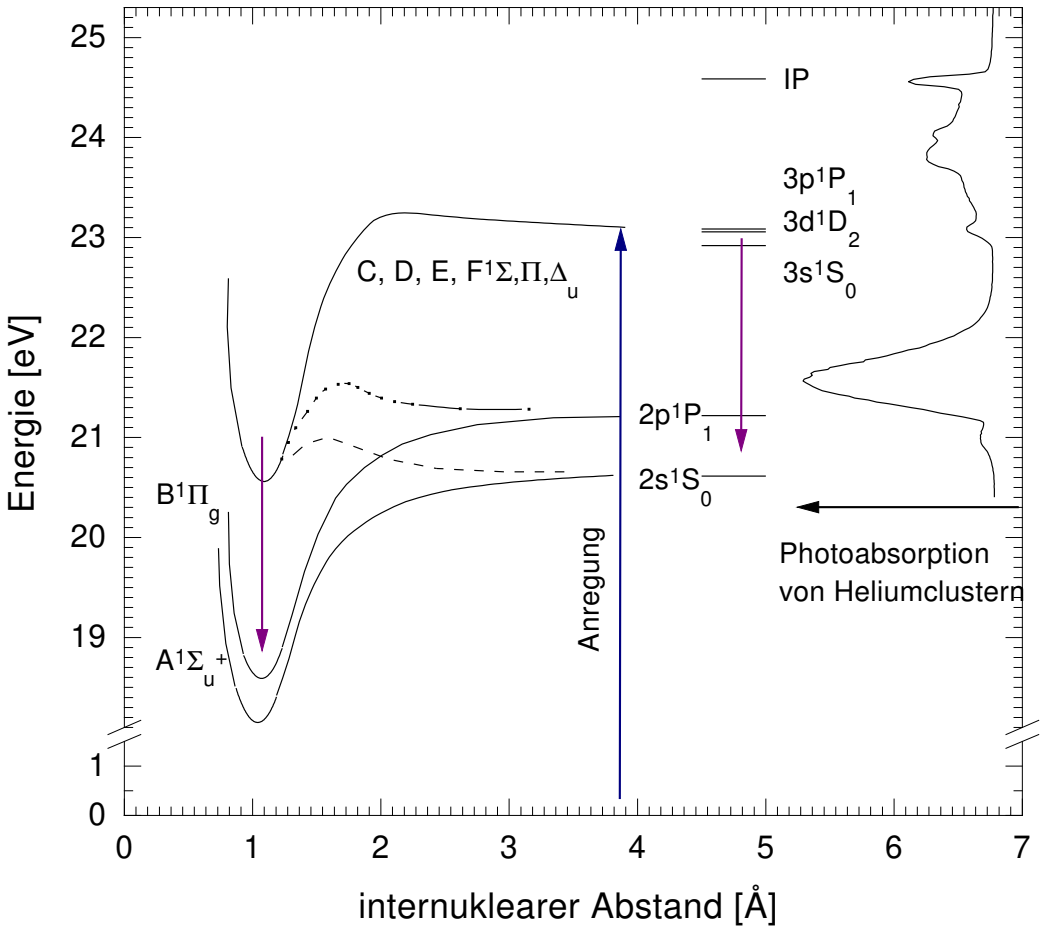

Abbildung 4.31.: Schematische Darstellung von Molekül-Potentialkurven (vergl. [GiBa70]) und Atomzuständen von Helium. Nach der Anregung von Heliumclustern lokalisiert sich die elektronische Energie in angeregten Atomzuständen oder in gebundenen, angeregten Zuständen des He_2 Moleküls. Dabei werden Potentialbarrieren überwunden.

Wie das typische Emissionsspektrum von Heliumclustern aus Abbildung 4.22 zeigt, werden hauptsächlich molekulare Übergänge aus Zuständen beobachtet, die alle um etwa 20 eV oberhalb des Grundzustands von He liegen. Die Tabelle 4.10 und die Abbildung 4.31 geben einen Überblick über die energetische Lage der Potentialkurven der Zustände, zwischen denen die stärksten molekularen Übergänge stattfinden. Da die Bevölkerung der molekularen Zustände in Konkurrenz zur Bevölkerung der atomaren Zustände steht, die oberhalb von 23 eV liegen, können aus dem Besetzungsverhältnis zwischen molekularen und atomaren Zuständen Erkenntnisse über die Zeiträume, während derer die strahlungslose Relaxation abläuft abgeleitet werden. Grundsätzlich erwartet man, daß die Energiedifferenz, die zwischen Anfang und Ende der strahlungslosen Relaxation, also zwischen der Energie des anregenden Lichts und der Energie des Zustands, aus dem die IR&VIS Emission beobachtet wird, liegt, von der Zeitspanne zwischen Anregung und Desorption abhängt. Man erwartet letztendlich sowohl eine Abhängigkeit von der Anregungsenergie, als auch von der Clustergröße, denn mit zunehmender Größe nimmt die Desorptionswahrscheinlichkeit ab.

Tabelle 4.10.: Energetische Lage der Potentialminima und Schwingungsenergie ω einiger wichtiger Zustände von He_2^* (nach Huber und Herzberg [Hub79]).

Zustand	Energie [eV]	ω [meV]	Zustand	Energie [eV]	ω [meV]
$I^1\Pi_g$	21,358		$i^3\Pi_g$	21,237	203,08
$F^1\Delta_u$	20,619	211,59	$f^3\Delta_u$	20,619	211,62
$F^1\Pi_u$	20,578	207,12	$f^3\Pi_u$	20,566	206,10
$F^1\Sigma_u^+$	20,558	193,94	$f^3\Sigma_u^+$	20,542	202,81
$E^1\Pi_g$	20,570	213,40	$e^3\Pi_g$	20,532	213,40
$D^1\Sigma_u^+$	20,468	216,53	$d^3\Sigma_u^+$	20,393	214,25
$C^1\Sigma_g^+$	19,517	205,10	$c^3\Sigma_g^+$	19,224	196,37
$B^1\Pi_g$	18,587	218,93	$b^3\Pi_g$	18,453	219,34
$A^1\Sigma_u^+$	18,147	230,78	$a^3\Sigma_u^+$	17,860	224,23

Durch welche Prozesse kommt es zur Bevölkerung von molekularen Zuständen innerhalb des Clusters und welche Prozesse konkurrieren mit ihnen? In einer einfachen Erklärung, die sich zunächst auf die Rydbergzustände $E \geq 23$ eV beschränkt, kann man drei Schritte betrachten.

1. Dem Franck-Condon Prinzip entsprechend, erfolgt eine Anregung des He-Clusters bei einem interatomaren Abstand $R \geq 3,58$ Å

2. Wie in Abschnitt 4.2.3.2 bereits gezeigt wurde (vergl. Abbildung 4.28), wird der Rydberganregung auf einer adiabatischen Potentialkurve in einen angeregten molekularen Zustand relaxieren. Die frei werdende Energie wird an den Cluster abgeführt. Während

dieses Prozesses kann die Anregung an den Kreuzungspunkten auf eine der diabatischen, dissoziativen Potentialkurven wechseln. Für die folgenden Relaxationsschritte sind zwei Szenarien denkbar:

a) Solange sich die Anregung innerhalb des Cluster befindet, schieben die auseinanderlaufenden Atome die umgebenden Nachbaratome zu einer Blase auseinander. Dies kostet mit zunehmendem Radius immer mehr Energie (ca. 30 meV bei $R = 15$ Å), so daß sich das dissoziierende Molekül stabilisieren kann. Nach Erreichen des klassischen Umkehrpunkts des Potentials der Blase laufen die Atome wieder zusammen.

b) Während die Atome auf der diabatischen Potentialkurve auseinanderlaufen, kreuzen sie adiabatische Potentialkurven von tiefer liegenden Molekülzuständen. Dabei kann die Anregung wiederum auf eine adiabatische Potentialkurve springen. Diese Kaskadenprozesse können auch mehrfach nacheinander ablaufen. Im allgemeinen verlaufen dissoziative Relaxationsprozesse während einiger ps und sind damit vergleichsweise schnell.

3. Wenn das angeregte Zentrum nach einer gewissen Relaxationszeit ein Energieniveau 22,96 eV erreicht hat, können nur noch molekulare Übergänge im IR&VIS Spektrum beobachtet werden, weil unterhalb dieser Energieschwelle keine angeregten Atomzustände existieren, von denen aus IR&VIS-Übergänge möglich sind. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, verlangsamt sich auch die Relaxation, da die gebundenen molekularen Niveaus nicht mehr von dissoziativen Zuständen gekreuzt werden und die Rotationsrelaxation zunehmend an Bedeutung gewinnt. Insbesondere unterhalb von 20,6 eV existieren keine dissoziativen Zustände mehr, was erklärt warum die f, F-Zustände, die bei 20,6 eV liegen, so stark besetzt werden.

Zu jeder Zeit kann das angeregte Zentrum die Oberfläche erreichen, worauf es desorbiert wird; insbesondere dann, wenn der Cluster nicht mehr die bei der strahlungslosen Relaxation freiwerdende Energie aufnehmen kann. Je nachdem, in welchem Relaxationszustand sich das angeregte Zentrum befindet, wird entweder ein elektronisch angeregtes Atom oder ein elektronisch angeregtes Molekül desorbiert.

4.2.4.1. Variation mit der Clustergröße

Aus dem letzten der drei beschriebenen Prozesse resultiert, daß das Verhältnis br zwischen der Besetzung molekularer und atomarer Zustände mit der Relaxationszeit, sofern diese klein gegenüber der Lebensdauer ist, korreliert ist. Demnach sollte dieses Verhältnis auch von der Clustergröße abhängen, denn in großen Clustern hält sich die Anregung länger im Cluster auf, so daß es immer wahrscheinlicher wird, daß sie bis zu den molekularen Zuständen relaxiert. Unter Umständen ist es möglich, aus dem gemessenen Verhältnis br zwischen der Besetzung molekularer und atomarer Zustände, als Funktion der Clustergröße, auf die Beweglichkeit der Anregung innerhalb des Clusters zurückzuschließen. Ist die Bewegung ballistisch, bzw. reibungsfrei, besteht zwischen dem zurückgelegten Weg s und der Zeit t ein

linearer Zusammenhang. Bewegt sich die Anregung dagegen diffusiv durch den Cluster, so benötigt sie für den gleichen zurückgelegten Weg s eine Zeit, die quadratisch vom Weg abhängt. Es ergibt sich folgende Abhängigkeit von der Clustergröße N:

$$br \sim N^{1/3} \quad \text{(ballistische Bewegung)} \tag{4.24}$$

$$br \sim N^{2/3} \quad \text{(diffusive Bewegung)} \tag{4.25}$$

Um diese Frage zu untersuchen, ist in Abbildung 4.32 das Besetzungsverhältnis zwischen molekularen und atomaren Zuständen als Funktion der Clustergröße in doppellogarithmischer Skalierung aufgetragen. Die Messungen, aus denen die gezeigten Besetzungsverhältnisse gewonnen worden sind, wurden alle mit der gleichen Anregungsenergie von 23,84 eV aufgenommen. Ferner sind die Graphen der Gleichungen 4.24 und 4.25 abgebildet, um zu zeigen, welche Abhängigkeit man erwarten würde, wenn sich die Anregung diffusiv oder ballistisch durch den Cluster bewegte. Für diesen Vergleich ist aufgrund der doppellogarithmischen Skala nur die Steigung der abgebildeten Funktionen von Bedeutung.

In Abbildung 4.32 erkennte man zunächst, daß die Steigung der experimentell bestimmten Besetzungsverhältnisse zwischen molekularen und atomaren Zuständen nicht gleichmäßig verläuft. Bei Clustergrößen ab $N \geq 2500$ wird sie geringer, als die des Graphen, der die ballistische Bewegung beschreibt. Demnach bewegt sich die Anregung eher ballistisch als diffusiv durch den Cluster. Daß die Steigung dennoch geringer ist, könnte zwei Gründe haben:

1. Möglicherweise relaxiert die Anregung bevorzugt an der Oberfläche. Das ist im Hinblick auf den relativ großen Bohrschen Radius der Anregung von ~ 10 Å bei einer Energie von 23,84 eV verständlich. Eine Überlappung der Anregung mit der Oberfläche wäre somit recht wahrscheinlich und könnte erklären warum ein großer Teil der Anregungen sich innerhalb einer sehr kurzen Zeit (vermutlich einiger fs) an der Oberfläche lokalisiert und dort strahlungslos relaxiert (vermutlich während einiger ps).

2. Die Relaxationsrate ist keine lineare Funktion der Energie. Dies ist bereits im vorigen Abschnitt diskutiert worden. Weil die Anregung oberhalb von 23 eV über Kaskaden (und damit vergleichsweise schnell) und unterhalb von 23 eV über Rotationszustände (und damit vergleichsweise langsam) relaxiert, werden Molekülzustände schneller besetzt als entvölkert. Eine Zunahme der Clustergröße, bzw. eine längere Verweilzeit der Anregung im Cluster wirkt sich also in erster Linie auf die Besetzung und Entvölkerung der molekularen Zustände durch strahlungslose Prozesse, nicht aber auf das Verhältnis zwischen der Besetzung von molekularen und atomaren Zuständen aus.

Es ist daher günstiger, das Besetzungsverhältnis zwischen den am tiefsten liegenden elektronisch angeregten Zuständen (*LUMO*) und den molekularen und atomaren Zuständen zu betrachten. Anders ausgedrückt handelt es sich um das Verhältnis zwischen elektronisch angeregten Zuständen, die keine IR&VIS-Lumineszenz zur Folge haben und Zuständen die im IR&VIS-Bereich emittieren.

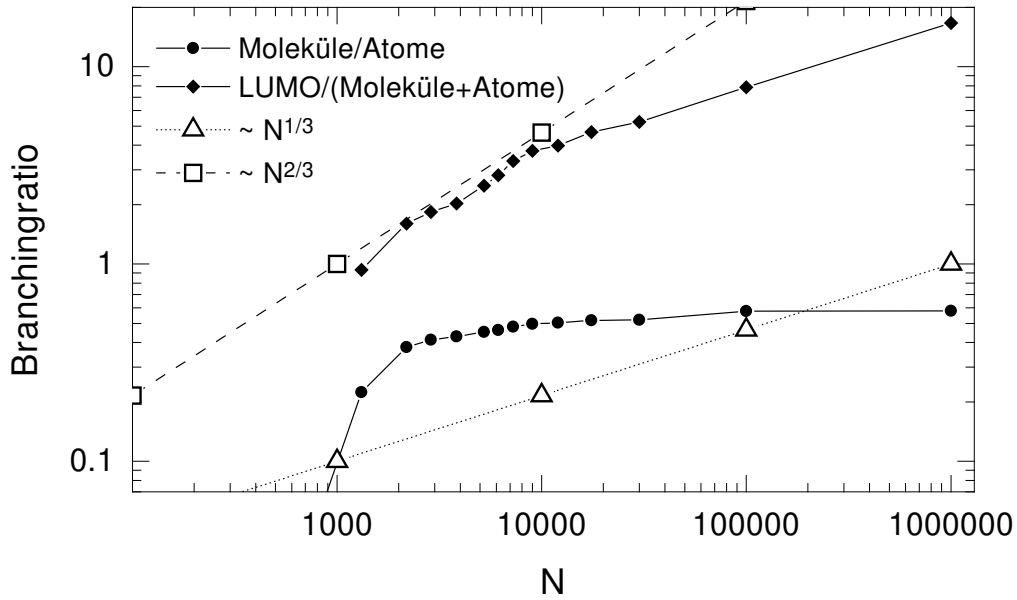

Abbildung 4.32.: Verhältnis zwischen der Besetzungsstärke molekularer und atomarer Zustände sowie zwischen der von relaxierten (LUMO) und IR&VIS emittierenden Zuständen bei einer Anregungsenergie von 23,84 eV als Funktion der Clustergröße in doppellogarithmischer Skalierung. Unter der Voraussetzung, daß das Besetzungverhältnis die Verweilzeit der Anregung im Cluster wiederspiegelt, kann aus der Abhängigkeit von der Clustergröße auf die Kinematik der Anregung innerhalb des Clusters zurückgeschlossen werden. Im Fall ballistischer Bewegung müßten die experimentell bestimmten Werte die gleiche Steigung wie die Funktion 4.24 bzw. $br \sim N^{1/3}$, im Fall diffuser Bewegung wie die Funktion 4.25 bzw. $br \sim N^{2/3}$ haben (vergl. Text).

Dieses Verhältnis [8] ist in Abbildung 4.32 als Funktion der Clustergröße aufgetragen. Bei sehr kleinen Clustergrößen erhält man fehlerhafte Werte, weil die Absorption bei 23,86 eV sehr schwach ist. Ab $N = 1000$ skaliert das *LUMO/(Molekül + Atom)* Verhältnis zunächst mit $N^{2/3}$, ab $N = 9000$ dann mit $N^{1/3}$. Offensichtlich bewegt sich die Anregung zunächst diffusiv und dann ballistisch durch den Cluster.

Dieses, auf den ersten Blick etwas merkwürdige Verhalten, steht im Einklang mit den Eigenschaften der suprafluiden Phase der ^{4}He-Cluster. Es ist bekannt, daß Körper, die sich schneller als mit 60 m/s, der sogenannten Landauschen kritischen Geschwindigkeit durch supraflüssiges He bewegen, durch Streuprozesse sogenannte Vortizes oder Rotonen [9] anregen. Sinkt ihre Geschwindigkeit dagegen unter 60 m/s, bewegen sie sich reibungsfrei. Im Fall von metastabilen He-Atomen und Molekülen konnte dies von Surko und Reif gezeigt

[8] $(1 - IR\&VIS/VUV)/(IR\&VIS/VUV)$

[9] Darunter versteht man kollektive Anregungen He-Atomen, die sich wirbelförmig bewegen

werden [Sur68b].

Der Verlauf der fraglichen Kurve in Abbildung 4.32 kann demnach dadurch erklärt werden, daß die Anregung in einer ersten Relaxationsphase mit He-Atomen Stöße vollzieht und Vortizes anregt, dadurch aber schließlich so weit abgebremst wird, daß ihre Geschwindigkeit unter 60 m/s absinkt, worauf sie sich reibungsfrei bis zur Oberfläche bewegt.

Es ist ferner interessant, die relativen Besetzungshäufigkeiten von Atom- und Molekülzuständen als Funktion der Clustergröße zu betrachten, aus denen die Verhältnisse in Abbildung 4.32 gewonnen worden sind. Dies ist in Abbildung 4.33 gezeigt. Man erkennt, daß die relative Besetzungshäufigkeit von Atomen mit der Clustergröße abnimmt, die von Molekülen zunächst ansteigt und ab $N = 2500$ auch abfällt.

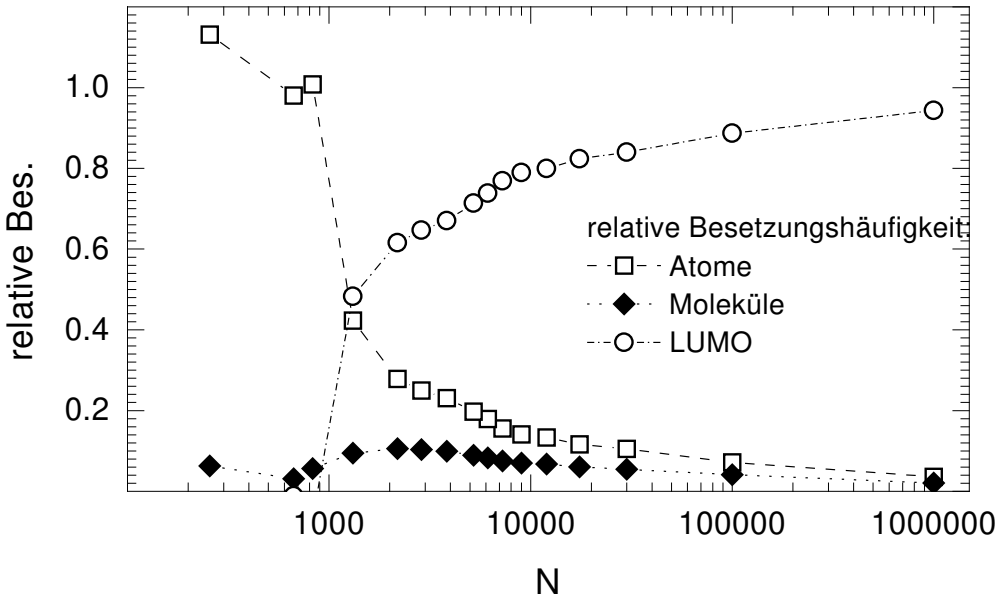

Abbildung 4.33.: Relative Besetzungshäufigkeit von Atom- und Molekülzuständen als Funktion der Clustergröße bei einer Anregungsenergie von 23 eV. Die relative Besetzung von Atomzuständen, die IR&VIS-Emissionen zur Folge haben sinkt monoton mit der Clustergröße. Die Besetzung von Molekülzuständen nach einer Anregung wird mit zunehmender Clustergröße zunächst wahrscheinlicher und nimmt ab $N = 2500$ ebenfalls ab. Die Werte bei kleinen Clustergrößen $N \leq 800$ sind mit einem relativ großen Fehler behaftet, weil die kleinen Cluster bei einer Anregungsenergie von 23,84 eV nur noch sehr wenig Licht absorbieren. Dies zeigt sich letztendlich an den zwei Werten, die größer als eins sind, was unphysikalisch ist.

Das Ansteigen der relativen Besetzungshäufigkeit von Molekülen kann zwei Gründe haben. Einerseits wird aufgrund der längeren Verweilzeit der Anregung in größeren Clustern eine Bevölkerung der tiefer liegenden molekularen Zustände immer wahrscheinlicher, was mit der einhergehenden starken Abnahme der Besetzung atomarer Zustände zusammenpaßt.

Andererseits spielt die Zunahme der Wärmekapazität mit der Clustergröße eine Rolle. Legt man eine Bindungsenergie von 0,5 meV pro Atom im Heliumcluster zugrunde [Pan86], so wird deutlich, daß erst Cluster einer Größe $N \geq 1000$ die bei der strahlungslosen Relaxation freiwerdende Energie aufnehmen können. Kleinere Cluster würden dagegen vollständig verdampfen.

Vergleicht man die relativen Besetzungshäufigkeiten der einzelnen molekularen Zustände untereinander, läßt sich feststellen, ob sich mit Größerwerden der Clustern die Bevölkerung zunehmend zu tiefer liegenden Zuständen verlagert. Dies ist in Abbildung 4.34 anhand der relativen Besetzungszahlen von molekularen Singuletübergänge als Funktion der Clustergröße für eine feste Anregungsenergie [10] von 23,84 eV gezeigt. Das Größenspektrum ist in Abbildung 4.34 nach unten hin begrenzt, weil - wie gesagt - kleine Cluster bei der Anregungsenergie von 23,84 eV kein Licht absorbieren. Der Fehler durch Rauschen nimmt daher mit kleiner werdenden Clustern zu.

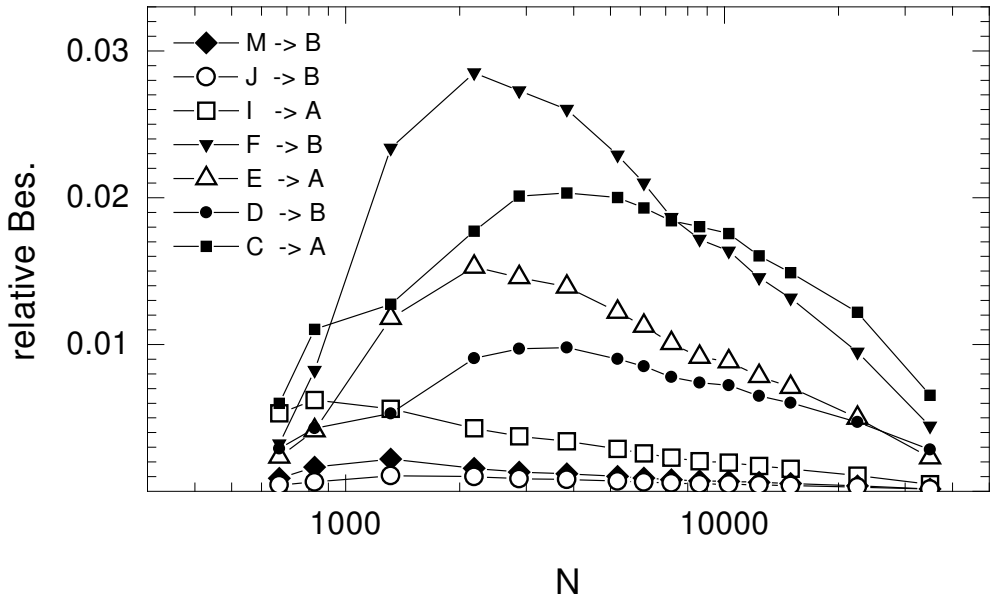

Abbildung 4.34.: Relative Besetzungszahlen von Singulettmolekülzuständen als Funktion der Größe von ^{4}He-Clustern. Anregung bei 23,84 eV. Die Daten sind durch Messungen mit 500 μm Spalten im Primärmonochromator gewonnen worden. Dadurch ist die Auflösung in der Anregungsenergie reduziert, der Fehler der gezeigten Werte aufgrund der gezeigten Zählraten jedoch vergleichsweise gering. Die alphabetische Indizierung der Zustände entspricht der energetischen Lage.

Man erkennt, daß sich das Maximum der Besetzungszahlen tatsächlich zu immer größeren Clustern verschiebt, wenn man höher mit tiefer liegenden Zuständen vergleicht. Beson-

[10] Die Anregungsenergie entspricht der Anregung in die Bande E

ders deutlich sieht man das am I- und am C-Zustand. Der M- und der J-Zustand fallen allerdings geringfügig aus der Reihe, so daß man nicht von einer strengen Korrelation zwischen Besetzungshäufigkeit und Energie des Zustands sprechen kann.

4.2.4.2. Variation mit der Anregungsenergie

Im folgenden wird die Bildung von Molekülen im Cluster vor dem Hintergrund der Variation der Anregungsenergie untersucht. Zunächst wird die Abhängigkeit der relativen Besetzungshäufigkeit von molekularen Zuständen von der Anregungsenergie im Energiebereich der Rydbergzustände betrachtet. Dies ist in Abbildung 4.35, in der neben den relativen Besetzungszahlen auch das Besetzungsverhältnis von Molekül- und Atomzuständen als Funktion der Anregungsenergie für ^{3}He- und ^{4}He-Cluster aufgetragen augetragen ist, gezeigt. Bei der Aufnahme der Spektren sind 500 μm Spalten verwendet worden, wodurch der Fehler bei den relativen Besetzungshäufigkeiten vergleichsweise klein ist. Man erkennt, daß bei ^{4}He-Clustern die Molekülbildungsrate im Rahmen der spektralen Auflösung mit der Anregungsenergie nahezu konstant bleibt, während die diejenige von Atomen sinkt. Bei ^{3}He-Clustern ergibt sich stattdessen kein vollkommen klares Bild. Die Besetzungshäufigkeit von angeregten Atomen ist sehr viel größer als bei ^{4}He-Clustern, übersteigt aber teilweise den Wert Eins. Dies deutet auf Ungenauigkeiten hin, die ihre Ursache im Rauschen der Spektren oder in Verteilung der Clustergrößen haben können. Andererseits deckt sich die gegenüber ^{4}He-Clustern höhere Besetzungshäufigkeit von molekularen Zuständen mit den bisherigen Erkenntnissen hinsichtlich einer langsameren Rotationsrelaxation in ^{3}He-Clustern.

Aus der Konstanz der Besetzungswahrscheinlichkeit oberhalb von 23 eV läßt sich ableiten, daß die Potentialbarrieren bei mittleren Kernabständen (vergl. Abbildung 4.3 in Abschnitt 4.1.4.2) offensichtlich keine Rolle spielen. Man würde andernfalls erwarten, daß die Besetzung von Molekülzuständen mit zunehmender Anregungsenergie wahrscheinlicher wird, weil die Höhe der Potentialwälle, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, mit zunehmender Energie abnimmt.

Bisher wurde die Molekülbildung nur bei der Anregung von Rydbergzuständen bei Energien ≥ 23 untersucht. Moleküle in angeregten Zuständen werden aber auch gebildet, wenn die tieferliegenden Zustände (Bande B) um 21,5 eV herum angeregt werden. Die IR&VIS Emission, die dann beobachtet wird, stammt ausschließlich von angeregten Molekülen, weil atomare IR&VIS-Übergänge unterhalb von 23 eV nicht mehr möglich sind. Interessanterweise ist die relative Besetzungshäufigkeit von molekularen Zuständen etwa um einen Faktor 10 kleiner, wenn die Anregung bei einer Energie um 21,5 eV herum erfolgt, als wenn die Rydbergzustände angeregt werden. Hier wird die Besetzung der gebundenen molekularen Zustände möglicherweise durch den Potentialwall des $D\ ^1\Sigma_u^+$-Zustands behindert. Sofern dies zutrifft, müßte bei Anregungsenergien von 21,5 eV auch ein anderer Mechanismus die Bevölkerung molekularer Zustände bewirken. Dies könnte ein Tunnelprozess oder ein resonanter Energietransfer sein.

Für ^{4}He-Cluster ergibt sich damit folgendes Bild:

1. Bei Anregungsenergien oberhalb von 23 eV ist die Besetzungswahrscheinlichkeit von Molekülzuständen mit 5 - 7% nahezu konstant.

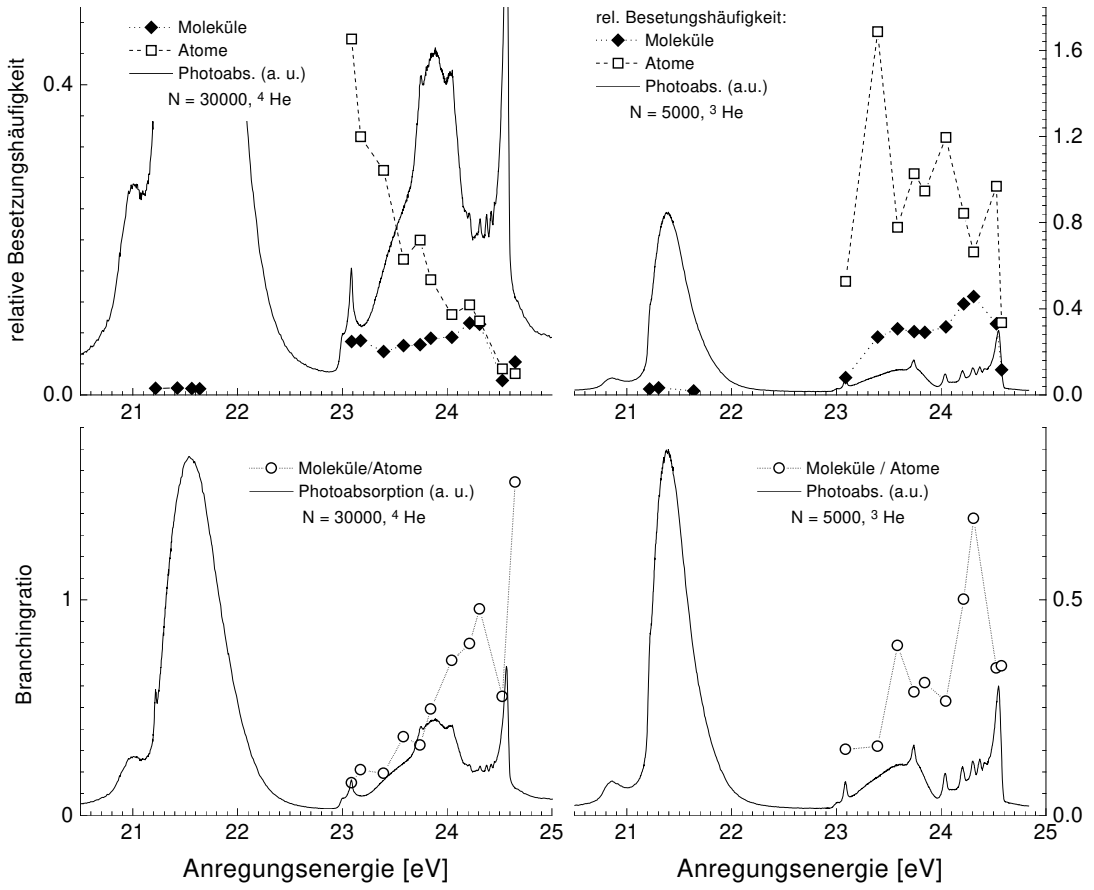

Abbildung 4.35.: Relative Besetzungshäufigkeit und Besetzungsverhältnis zwischen Molekülen und Atomen, die von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern in angeregten Zuständen desorbiert werden als Funktion der Anregungsenergie. Die Besetzungswahrscheinlichkeit von molekularen Zuständen ist nahezu unabhängig von der Anregungsenergie.

2. Bei Anregungsenergien um 21,5 eV (Bande B) beträgt die Besetzungswahrscheinlichkeit von Molekülzuständen etwa 0,8%.

Ob die Höhe der Potentialwälle bei Anregung der Rydbergzustände wirklich keine Rolle spielt, kann genauer untersucht werden, wenn die Molekülbildungsraten als Funktion der Anregungsenergie bei hoher Energieauflösung betrachtet werden. Im Energiespektrum könnte sich dann eventuell das Profil der Potentialwälle wiederspiegeln. Bei den Experimenten wurden wiederum 100 μm Spalte im Primärmonochromator für die Anregung benutzt und Emissionsspektren aufgenommen, auf welchen letztlich die in Abbildungen 4.36 und 4.37 gezeigten Molekülbildungsraten beruhen.

Die Abbildung 4.36 zeigt die relative Besetzungshäufigkeit von molekularen Zuständen

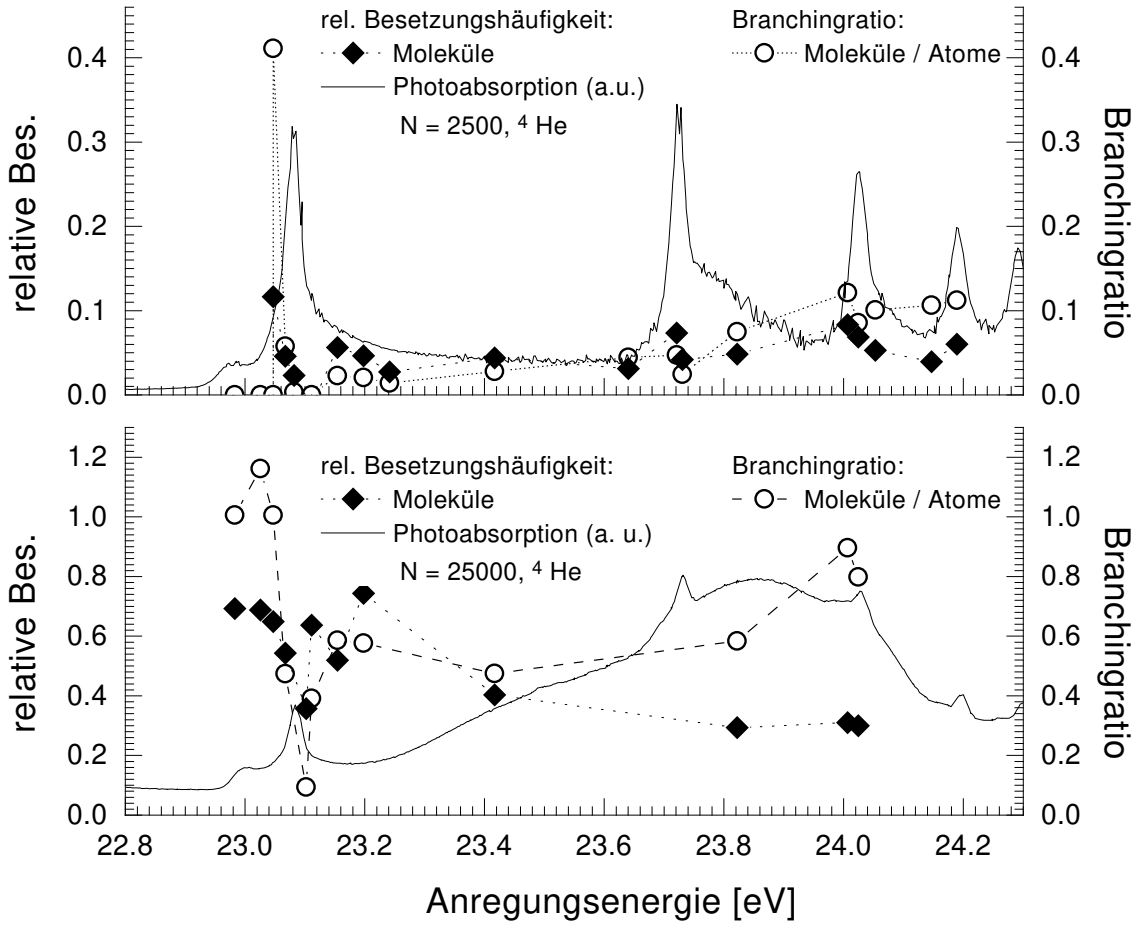

Abbildung 4.36.: Besetzungzahlen von Molekülen und Besetzungsverhältnis zwischen Molekülen und Atomen, die von Heliumclustern in angeregten Zuständen desorbiert werden als Funktion der Anregungsenergie. Die Messungen, die den hier abgebildeten Daten zugrunde liegen, sind mit hoher Auflösung (100 μm Spalte) aufgenommen.

sowie die Besetzungsverhältnisse zwischen Molekül- und Atomzuständen für zwei Clustergrößen. Bei ^{4}He-Clustern der Grose $N = 2500$ sind im Bereich der 3p-Resonanzlinie schwach ausgeprägte Strukturen erkennbar, die auf eine Barriere einer Höhe von ca. 60 meV hindeuten könnten. Der Wert ist allerdings niedriger als die 160 meV, die Guzielski et al. angeben [Guz91]. Bei den höheren Hauptquantenzahlen und bei größeren Clustern sind dagegen keine klaren Strukturen erkennbar. Bei ^{4}He-Clustern der Große $N = 2500$ erkennt man außerdem eine starke Resonanz im Bereich der 3^1D-Linie, die wiederum auf den starken Relaxationskanal, der auch bei der assoziativen Ionisation eine Rolle spielt, hindeutet (Vergl. Abschnitt 4.2.3). Offensichtlich geht der atomare 3^1D Zustand bei Verringerung des Kernabstands direkt in einen gebundenen molekularen Zustand über. Bei ^{4}He-Clustern der

Große $N = 25000$ fällt der starke Einbruch des Besetzungsverhältnisses zwischen molekularen und atomaren Zuständen bei Anregungsenergien leicht oberhalb des 3^1P-Niveaus auf. Dies deutet auf den starken Konkurrenzkanal hin, der sich aus der Besetzung von atomaren Zuständen, vor allen Atomen in 3^1P-Zuständen, ergibt.

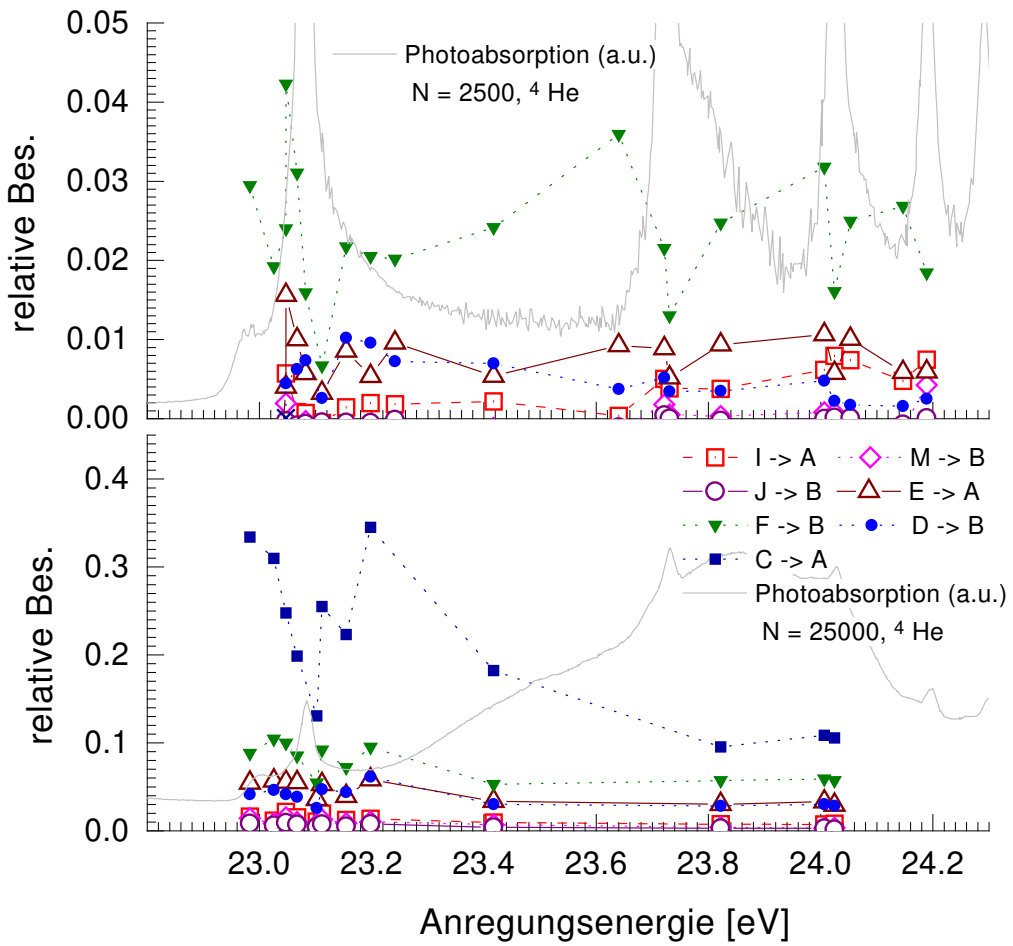

Abbildung 4.37.: Relative Besetzungszahlen von Molekülen, die von ^{4}Heliumclustern in angeregten Zuständen desorbiert werden als Funktion der Anregungsenergie. Die Messungen, die den hier abgebildeten Daten zugrunde liegen, sind mit hoher Auflösung (100 μm Spalte) aufgenommen.

Schließlich sind in Abbildung 4.37 die relativen Besetzungshäufigkeiten von Singulettmolekülzuständen als Funktion der Anregungsenergie für zwei unterschiedliche mittlere Größen von ^{4}He-Clustern gezeigt. Die Triplettzustände sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Aufällig ist wiederum die starke Resonanz bei den Besetzungszahlen der $F\ \Sigma$, Π und Δ Zustände bei Anregungenergien in die Nähe des 3^1D-Zustands. Der F -Zustand ist bei kleinen Clustern ($N = 2500$) am stärksten besetzt. Seine Energie von 20,6 eV

liegt unmittelbar unterhalb des am niedrigsten liegenden dissoziativen Zustands, was erklärt, weshalb er effektiv besetzt wird und weit weniger effizient entvölkert wird. Bei Clustern der Größe $N = 25000$ verlagert sich das Besetzungsmaximum auf den tiefer liegenden C-Zustand, weil sich das angeregte Molekül relativ lange im Cluster aufhalten kann, bevor es desorbiert wird und dadurch über den Transfer zwischen Rotationszuständen zu tieferen Energien relaxiert.

4.2.4.3. Rotationstemperatur der desorbierten Moleküle

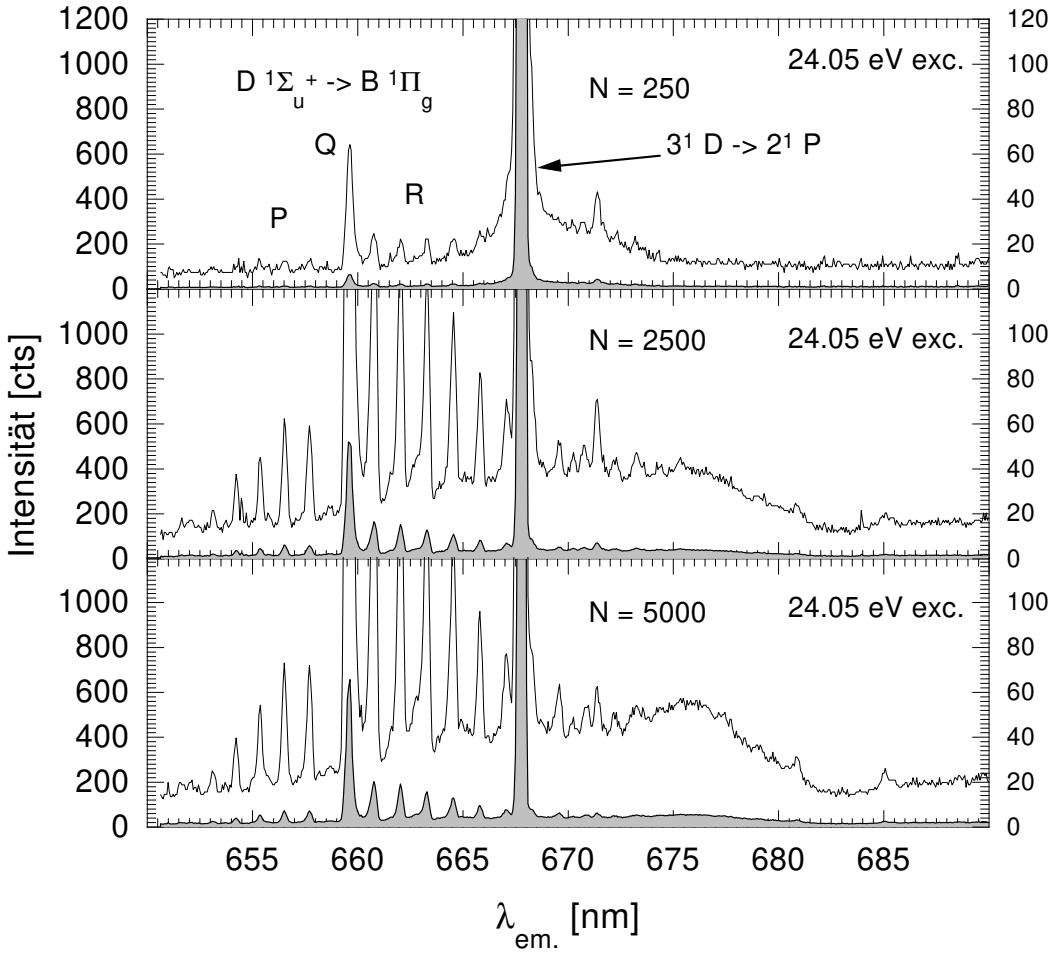

Abbildung 4.38.: Hochaufgelöste IR&VIS-Emissionsspektren von ^{4}He-Clustern. Die Spektren zeigen die Struktur der Rotationslinien von angeregten He-Molekülen, die nach der Anregung des Clusters desorbiert werden. Die Intensitäten sind auf eine Meßzeit von einer Stunde und einen Strahlstrom von 100 mA normiert worden, um die Spektren untereinander besser vergleichen zu können. Die Rotationslinien des $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Pi_g$ Übergangs sind bis $J = 10$ gut zu erkennen, wobei zu beachten ist, daß aufgrund der Spins und der Symmetrie der ^{4}He-Kerne nur jedes zweite Rotationsniveau besetzt wird. Man beobachtet beispielsweise nur die R(2), R(4), R(6) usw. Linien. Linien mit höheren Quantenzahlen als $J = 10$ lassen sich nicht mehr eindeutig vom Untergrund, der von anderen Übergängen herrührt, unterscheiden.

Die IR&VIS-Emission der elektronisch angeregten He-Moleküle ist in meiner Arbeit auch mit hochaufgelöster Spektroskopie untersucht worden. Wie man in Abbildung 4.38 erkennt, zeigen hochaufgelöste Emissionsspektren im IR&VIS-Spektralbereich eine Rotati-

onsstruktur der Molekülbanden. Außer dem in Abbildung 4.38 gezeigten $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Pi_g$ Übergang sind auch eine Reihe anderer Molekülübergänge mit hochaufgelöster Spektroskopie untersucht worden. Unter allen aufgenommenen Spektren findet man die folgenden Gemeinsamkeiten:

1. Im R-, P-, oder Q-Zweig sind stets mehrere Rotationslinien zu sehen. Wenn man den Abstand der Rotationsniveaus, der bei allen Übergängen etwa 10 K beträgt, berücksichtigt, folgt aus der Besetzung höherer Rotationszustände, daß die Temperatur der Moleküle etwa 100 - 1000 mal über der Clustertemperatur von 0,4 K liegt.

2. Im Rahmen der Meßgenauigkeit decken sich die Wellenlängen der Linien mit den für die Gasphase angegebenen Literaturwerten. Dies zeigt, daß die emittierenden Moleküle sich in der Gasphase befinden, also vom Cluster im elektronisch angeregten Zustand desorbiert werden, bevor sie emittieren.

Da die Intensitätsverteilung der Rotationslinien Informationen darüber enthält, inwieweit das Molekül im Cluster thermalisiert wird, habe ich den $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$ Übergang des $^4He_2$-Moleküls berechnet und dabei angenommen, daß es sich im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad einer bestimmten Temperatur befindet (Vergl. auch Abschnitt B.2). Die Verteilung der Energieniveaus kann dann mit einer Boltzmann-Verteilung beschrieben werden.

Für die Wellenzahlen der Linien im P-, Q- und R- Zweig wurde folgende Gleichung benutzt:

$$P(J) = F'(J-1) - F''(J) \tag{4.26}$$
$$Q(J) = F'(J) - F''(J) \tag{4.27}$$
$$R(J) = F'(J+1) - F''(J) \tag{4.28}$$

In Gleichung 4.26 - 4.28 steht J für die Rotationsquantenzahl, wobei J, unabhängig davon, ob es sich um Absorption oder Emission handelt, immer die Rotationsquantenzahl des unteren Zustands bezeichnet [Her50], F' für die Energie des oberen Zustandes und F'' für die Energie des unteren Zustands:

$$F' = T + B'J(J+1) - D'J^2(J+1)^2 \tag{4.29}$$
$$F'' = B''J(J+1) - D''J^2(J+1)^2 \tag{4.30}$$

Dabei bedeuten T die Energiedifferenz der Zustände, sie entspricht der Wellenzahl des Bandenkopfes, bzw. der Q(0)-Linie; B' sind die Rotationskonstanten des oberen, B'' des unteren Zustands, D' und D'' sind Faktoren, die die Stärke der Zentrifugalstörung beschreiben. Alle Energien werden in Einheiten von Wellenzahlen angegeben.

In den Gleichungen 4.29 und 4.30 werden Terme höherer Ordnungen, die beispielsweise das sogenannte Λ-*Type Doubling* beschreiben, das aus einem Wechsel der Kopplungsverhältnisse der Drehimpulse resultiert, vernachlässigt.

Der Hundsche Fall *a* bezeichnet die schwache Kopplung zwischen dem Drehimpuls $\vec{J}$, der die Rotation der Kerne beschreibt, und der molekülachsenparallelen Komponente des Drehimpuls der Elektronenwellenfunktion ($\vec{\Lambda}$ bzw. $\vec{\Omega}$). $\vec{\Omega}$ ist bei LS-Kopplung gleich der Summe aus der molekülachsenparallelen Komponente des Drehimpuls der Elektronenwellenfuktion $\vec{\Lambda}$ und dem Gesamtspin $\vec{\Sigma}$ der Elektronen. Bei Singulettzuständen ist der Spin Null und $\vec{\Omega}$ ist gleich $\vec{\Lambda}$. Die Summe der Vektoren $\vec{J}$ und $\vec{\Omega}$ beschreibt die Gesamtdrehbewegung des Moleküls.

Koppelt der Gesamtdrehimpuls des Elektronenspins nicht, oder nur sehr schwach an die Molekülachse, so ist der Hundsche Fall *b* realisiert. Der aus der Kernrotation und $\vec{\Lambda}$ resultierende Vektor $\vec{N}$ des Moleküls koppelt mit dem Elektronenspin zu $\vec{J}$. Alle Σ Zustände unterliegen Fall *b*. Aufgrund dieser Kopplungsverhältnisse darf die Rotationsquantenzahl J nicht kleiner als Λ sein. Daher tauchen $J = 0$ Linien beim $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$ Übergang nicht auf.

Bei Singulett-Σ-Zuständen fallen die Bezeichnungen Fall *a* und *b* zusammen [Kov69] und der $B\ ^1\Pi_g$-Zustand wird durch den Fall *b* beschrieben. Der $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$ Übergang des $^4He_2$-Moleküls läßt sich jeoch nicht durch den reinen Fall *b*, sondern genaugenommen durch einen Wechsel der Kopplung vom Hundschen Fall *b* zum Fall *d* beschreiben. Singulett-Π-Zustände werden beim Helium durch Λ-*Type Doubling* beeinflußt. Das Λ-*Type Doubling* kann genausogut als Übergang vom Hundschen Fall *b* zum Fall *d* verstanden werden. Der elektronische Drehimpuls Λ ist ohne den Einfluß der Rotation zweifach entartet. Mit zunehmender Rotation wird die Entartung aufgrund der Wechselwirkung zwischen Rotation und elektronischem Drehimpuls aufgehoben und die Rotationsniveaus spalten in zwei Terme auf. Der Fall *d* bezeichnet den Zustand, wenn der elektronische Drehimpuls vollständig mit der Rotation der Kerne koppelt.

Da He_2 ein sehr leichtes Molekül ist, rotieren die Kerne verhältnismäßig schnell, und so ist es zu verstehen, daß bei relativ niedrigen Rotationsquantenzahlen das Λ-*Type Doubling* bereits ausgeprägt ist.

Die Intensität der Fluoreszenz eines Moleküls ist durch folgende Gleichung [Kov69] gegeben:

$$I_{n''\nu''J''}^{n'\nu'J'} = N_{n'\nu'J'} h c \nu A_{n''\nu''J''}^{n'\nu'J'} \tag{4.31}$$

Darin bezeichnen die Indizes $'$ den oberen Zustand, $''$ den unteren Zustand, *J* die Rotationsquantenzahl, *v* die Vibrationsquantenzahl, *n* die Bezeichnung für den elektronischen Zustand, *h* die Plancksche Konstante, *c* die Vakuumlichtgeschwindigkeit, ν die Wellenzahl der emittierten Linie und $A_{n''\nu''J''}^{n'\nu'J'}$ den Einsteinkoeffizienten, für den folgender Ausdruck angegeben werden kann:

$$A_{n''\nu''J''}^{n'\nu'J'} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h} \frac{\sum \left| R_{n''\nu''J''}^{n'\nu'J'} \right|^2}{g_{J'}} \tag{4.32}$$

worin $g_{J'}$ den Entartungsgrad des oberen Zustands und $R_{n''\nu''J''}^{n'\nu'J'}$ das Matrixelement des Übergangs bezeichnen.

Das Matrixelement läßt sich in einen Ausdruck, der die sogenannten Linienstärken $S_{J'J''}$ entält, zerlegen:

$$\sum |R^{n'\nu'J'}_{n''\nu''J''}|^2 \quad = \quad |R^{n'n''}_e|^2 |R^{v'v''}_{vib}|^2 S_{J'J''} \tag{4.33}$$

Dadurch wird der Term $S_{J'J''}$, der die unterschiedliche Überlappung der Wellenfunktionen, die die Rotation der Kerne beschreiben, separiert. Er bestimmt im wesentlichen die Intensitätsverteilung, denn der elektronische und vibronische Anteil bleibt innerhalb einer Bande nahezu konstant. Die Linienstärken $S_{J'J''}$, die oft auch als Hönl-London Faktoren bezeichnet werden, hängen also entscheidend von der richtigen Wahl der Wellenfunktionen ab. Dies bereitet großen Aufwand, wenn das Λ-*Type Doubling* berücksichtigt werden soll.

Kovacs gibt folgenden Ausdruck für die Linienstärken an, die für den reinen Fall *B* und Emission von Σ- nach Π-Zuständen gelten [Kov69].

$$P(J+1) \quad = \quad \frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{2(J+1)} \tag{4.34}$$

$$Q(J) \quad = \quad \frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{2J(J+1)} \tag{4.35}$$

$$R(J-1) \quad = \quad \frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{2J} \tag{4.36}$$

Dabei bezeichnet Λ immer den kleineren Wert von beiden Zuständen. Für den $D\ ^1\Sigma^+_u \rightarrow B\ ^1\Pi_g$ Übergang, der hier untersucht wird, ist Λ also Null.

Befindet sich das Molekül in einem Wärmebad, so wird die Besetzung der Energieniveaus durch eine Boltzmannverteilung bestimmt. Die Anzahl der Moleküle im Anfangszustand ist nach [Kov69]:

$$N_{n',v',J'} = \frac{N}{Q}(2-\delta_{0,\Lambda'})(2J'+1)e^{-(T_{n'}+G_{v'}+F_{J'})/kT} \tag{4.37}$$

Hier ist N die absolute Anzahl aller Moleküle. Der Term $T_{n'}$ ist der elektronische, $G_{v'}$ der vibronische Anteil an der Energie. Bei der Emission aus elektronisch angeregten Zuständen muß T nicht berücksichtigt werden. k ist die Botzmannkonstante in Einheiten von Wellenzahlen [11], T ist die Temperatur des Wärmebades in Kelvin, Q ist die Zustandssumme. Der Faktor $(2-\delta_{0,\Lambda'})$ berücksichtigt, ob die sogenannte Kramers-Entartung oder Λ-*Type Doubling* vorliegt. Er hat bei Σ- Zuständen, was hier zutrifft, den Wert 2.

Für heteronukleare Moleküle nimmt die Zustandssumme folgende Gestalt an [Kov69]:

$$Q = Q_{el}Q_{vibr}Q_{rot} = \frac{\sum_{n'\Lambda'S'}(2-\delta_{0,\Lambda'})(2J'+1)e^{-T_{n'}/kT}kT}{(1-e^{-\omega/kT})B} \tag{4.38}$$

[11] $k_b = 0,695 cm^{-1}/K$

ω und B sind Mittelwerte der Vibrations- und Rotationskonstanten, die für alle elektronischen Zustände als gleich angenommen werden.

Für genügend hohe Temperaturen oder kleine Rotationskonstanten B kann die Zustandssumme Herzberg [Her50] zufolge genähert werden:

$$Q = \frac{kT}{B} \tag{4.39}$$

Hier ist die Boltzmannkonstante k_b wiederum in Wellenzahlen einzusetzen. Diese Näherung für die Zustandssumme konnte auch in meiner Berechnung benutzt werden, weil, wie das Spektrum in Abbildung 4.38 zeigt, Rotationszustände mit hohen Quantenzahlen besetzt werden.

Um einen guten Vergleich mit dem gemessenen Spektrum in Abbildung 4.38 zu bekommen, mußte nicht nur der $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$ (0 - 0)-Übergang, sondern auch der $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$ (1 - 1)-Übergang, der ebenfalls zu dem Spektrum beiträgt, berechnet werden.

In Abbildung 4.39 sind gemessene und berechnete Spektren von ^{3}He- und ^{4}He-Molekülen, die von den Clustern desorbiert werden, dargestellt. Das berechnete Spektrum des $^4He_2$-Übergangs gibt die Wellenlängen des gemessenen Spektrums mit ausreichender Genauigkeit wieder und deckt sich mit den tabellierten Werten von Ginter et al. [Gin65b]. Kleine Abweichungen bei bestimmten Rotationsquantenzahlen rühren daher, daß bei den beteiligten Zuständen eine Überlappung mit Niveaus anderer Zustände der gleichen Symmetrie vorliegt. Die Zustände "weichen sich daher aus". Diese Situation liegt bei den energetisch dicht beieinanderliegenden Rydbergzuständen des Heliummoleküls vergleichsweise häufig vor. Die Simulation erfaßt diese individuell bei einzelnen Rotationszuständen vorliegenden Fälle nicht. Die Simulation trägt auch nicht dem Λ-*Type Doubling* Rechnung, wie man anhand von Formel 4.29 und 4.30 sieht. Die in Abbildung 4.38 nur schwer zuzuordnenden Linien des P-Zweigs jenseits von 668 nm könnten Übergänge mit hohen Quantenzahlen sein, die dem Λ-*Type Doubling* unterworfen sind.

Der Vergleich mit dem berechneten Spektren zeigt, daß die Intensitätsverteilung der Rotationslinien des gemessenen Spektrums von $^4He_2$ nur teilweise der eines vollständig thermalisierten Moleküls entspricht. Die beste Übereinstimmung wird mit einer Rotationstemperatur von 350 ± 25 K erzielt. Für ^{3}He-Moleküle ist die Übereinstimmung mit dem berechneten Spektren besser. Auch hier ergibt eine Temperatur von 350 ± 25 K größtmögliche Übereinstimmung. Die genauere Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem gemessenen Spektrum kann drei Ursachen haben:

1. Der Untergrund im Emissionsspektrum der ^{3}He-Cluster ist geringer als der von ^{4}He-Clustern. So wurden auch ohne Beiträge des (1-1)-Übergangs bereits gute Ergebnisse erzielt.

2. Aufgrund des größeren energetischen Abstands der Rotationsniveaus bei ^{3}He werden bei gleicher Temperatur weniger hohe Rotationszustände besetzt. Dadurch haben Störungen höherer Ordnungen, die in der Berechnung nicht berücksichtigt wurden, einen geringeren Einfluß.

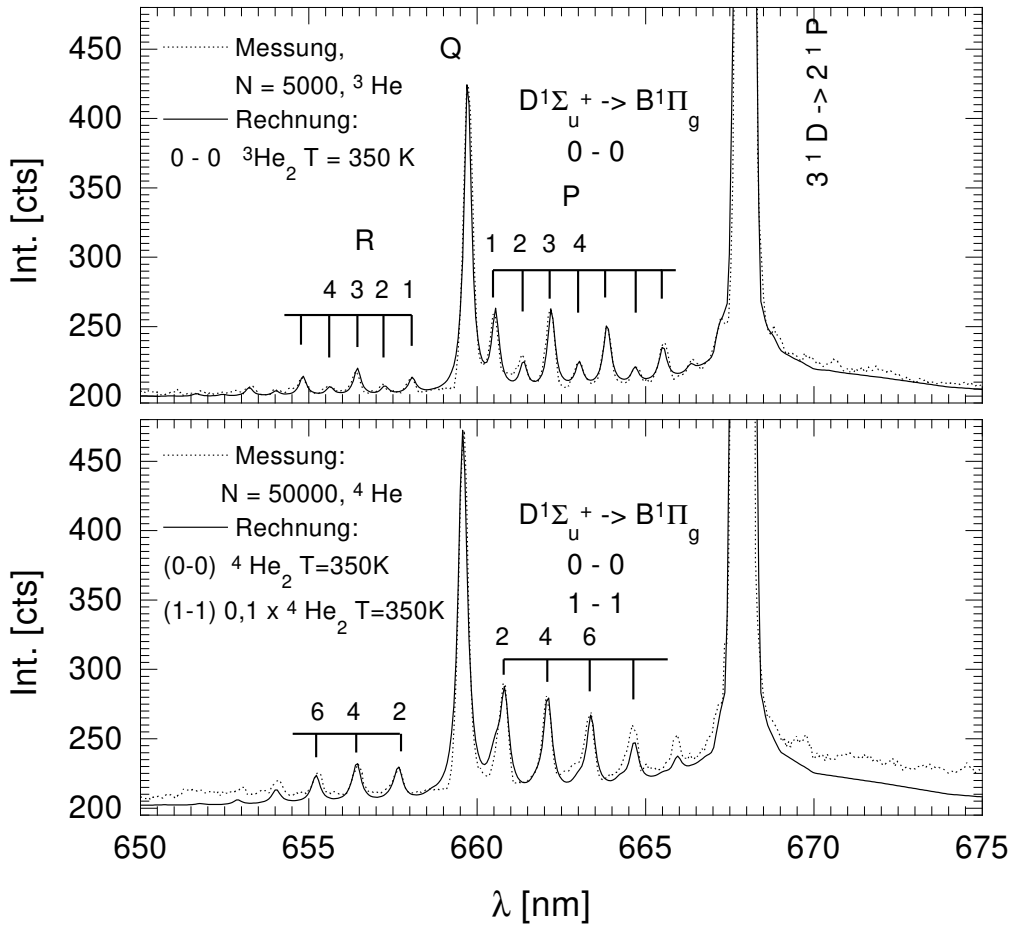

Abbildung 4.39.: Gemessene und berechnete Emissionsspektren von angeregten Molekülen, die von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern desorbiert werden. Aufgrund des Kernspins ist beim (0-0) $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$-Übergang des $^4He_2$ nur jede zweite Linie erlaubt (P, R: 2, 4, 6...; Q: 1, 3 ...). Aufgrund des Kernspins, der beim ^{3}He-Atom $1/2$ ist, gibt es beim $^3He_2$ doppelt so viele Linien im R- und P-Zweig, deren Intensitäten mit J alternieren. Da $^3He_2$ außerdem leichter als $^4He_2$ ist, hat es eine größere Rotationskonstante.

3. Die Moleküle die von ^{3}He-Clustern desorbiert werden, sind möglicherweise zu einem größeren Anteil thermalisiert, als diejenigen, die von ^{4}He-Clustern desorbiert werden.

Letztendlich stellt sich heraus, daß die mittlere Temperatur der von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern desorbierten Moleküle in etwa 1000 mal höher als die des Clusters ($0,4$ K) ist.

Welche Rückschlüsse kann man aus diesem Ergebnis auf das Relaxationsverhalten angeregter He-Cluster ziehen? Zunächst mag die im Vergleich zum Cluster hohe Temperatur der Moleküle verwunderlich erscheinen, da sie sich ja innerhalb des Clusters bilden und von ihm desorbiert werden. Andererseits befindet sich der Cluster in einem elektronisch angereg-

ten Zustand und hat somit verhältnismäßig viel Energie gespeichert. Erfolgt die Desorption unmittelbar nach der Anregung, so bleibt für ein "heißes" Molekül nicht genug Zeit zu thermalisieren. Demnach erwartet man, daß die Temperatur der desorbierten Moleküle von der Relaxationszeit und der Stärke der Kopplung eines anfangs "heißen" molekularen Zentrums mit dem Cluster abhängt.

Um diese Frage näher zu untersuchen, ist es hilfreich, zunächst vergleichbare Prozesse in der Gasphase zu betrachten. Werden gebundene Moleküle in der Gasphase bei einer definierten Temperatur durch Elektronenstöße angeregt, so zeigt das rotationsaufgelöste Fluoreszenzspektrum eine Intensitätsverteilung, die genau der Temperatur der Moleküle im Grundzustand entspricht. Der Grund dafür liegt darin, daß der Elektronenstoß einen so geringen Impulsübertrag auf die rotierenden Kerne bewirkt, daß ihre Bewegung nicht beeinflußt wird und ihr Drehimpuls auch nach der elektronischen Anregung erhalten bleibt [Her50]. Eine untypische Verteilung der Rotationslinienintensität und Abhängigkeit von der Temperatur des Gases wird dagegen bei He-Molekülen festgestellt, die in unterschiedlichen Experimenten durch Stöße erzeugt und angeregt worden sind. Dies ist insofern nicht allzu verwunderlich, weil He_2^*-Moleküle erst in einer chemischen Reaktion gebildet werden müssen, und insofern nicht der oben nach Herzberg zitierten Regel unterliegen.

Callear und Hedges haben die Besetzung der Rotationsniveaus des $a^3\Sigma_u^+$-Zustands von ${}^4He_2^*$ bei verschiedenen Temperaturen (77 - 298 K) mit einem optischen Absorptionsspektroskopieexperiment an He-Gas, das in einer Mikrowellenentladung angeregt wurde, untersucht [Cal67]. Dabei geben sie für die Bildung von He_2^* folgende Reaktionsgleichung an:

$$He_2^+ + 2e \quad \rightarrow \quad He_2^* + e \tag{4.40}$$

Die von Callear und Hedges gemessene Intensitätsverteilung der Linien belegte, daß die Besetzung der Rotationszustände keiner Boltzmannverteilung folgte. Es zeigte sich sogar, daß die höher liegenden Rotationszustände umso stärker besetzt wurden, je tiefer die Temperatur des Gases war. Unter der Annahme, daß die Rotationstemperatur und Besetzung der He_2^*-Molekülzustände durch diejenige der He_2^+ Ionen bestimmt ist, folgerten Callear und Hedges, daß sich eine geringere Temperatur des Gases hauptsächlich auf eine niedrigere Relaxationsrate von He_2^+, welches seine Energie durch Stöße mit den umgebenden He-Atomen verlieren kann, auswirkt.

In einem ähnlichen Experiment wurden von Ståhlberg et al. eine extrem lange Rotationsrelaxationszeit des $a^3\Sigma_u^+$-Zustands beobachtet [Sta85]. Ståhlberg et al. bemerkten dazu, daß die beobachtete Relaxationszeit einer Anzahl von $8 \cdot 10^4$ Kollisionen entsprächen, die für den Wechsel von einem zum anderen Rotationszustand benötigt würden.

Jüngere Experimente zeigen, daß sich Heliumgas auch bei sehr tiefen Temperaturen im Kelvin-Bereich ähnlich wie in den oben geschilderten Experimenten verhält [Tok93]. So zeigt Heliumgas, das bei 4,2 K mit schnellen Protonen angeregt wird, drei Ensembles von He_2 im $a^3\Sigma_u^+$-Zustand, die entweder (i) thermalisiert, (ii) rotationsangeregt oder (iii) vibrationsangeregt sind [Tok93].

In Heliumclustern erwartet man, daß die Thermalisierung der elektronisch angeregten, gebundenen Moleküle relativ lange dauert, da sie aufgrund der Blasen, die sich wie in elek-

tronisch angeregten flüssigem He sehr wahrscheinlich um sie herum eine bilden (vergl. auch Abschnitt 4.2.5), weitgehend von den umgebenden Atomen entkoppelt sind.

Es kann nur spekuliert werden, worin die Höhe der Temperatur von 350 K, die einer Energie von 30 meV entspricht, begründet ist. Ein Ansatz ist, die Höhe von Potentialbarrieren zu untersuchen. Es ist jedoch offensichtich, daß die Rotationstemperatur der Moleküle nicht mit der Potentialhöhe von 630 meV, die Guberman und Goddard für den $D^1\Sigma_u^+$ Zustand berechnet haben [Gub75] im Zusammenhang steht. Die Energie, die hingegen zur Bildung einer Blase mit einem mittleren Radius von 9 Å benötigt wird, beträgt nach Hickman et al. 30 meV [Hic75] und stimmt mit der gemessenen Temperatur bzw. Energie der Moleküle überein. Der Radius, den Hickman et al. zugrundelegen, ist auch mit den Werten welche die Abschätzungen von Guberman und Goddard ergeben haben konsistent: Sie bestimmten die beiden Durchmessern der als asymmetrisch angenommenen Blase, die sich um ein Molekül im $D^1\Sigma_u^+$ Zustand im flüssigen Helium befindet zu 20.5 x 16 Å [Gub75].

4.2.5. Energietransportprozesse in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern

Das Spektrum von flüssigem Helium, welches mit Elektronen beschossen wird, zeigt diskrete Linien im nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich [Den69] (Abbildung 4.20). Die Linien lassen sich unschwer als molekulare und atomare Heliumlinien deuten, obwohl das Spektrum Unterschiede gegenüber dem der Gasphase ausweist. Die Linien sind bis zu etwa 10 Å gegenüber den Gasphasenwerten verschoben und etwa ebenso stark verbreitert (Abbildung 4.40). Die erste Interpretation, daß es sich um Übergänge von angeregten He-Atomen und Molekülen, die sich innerhalb von Blasen im flüssigen Helium befinden, handelt [Den69], konnte durch weitere Experimente und Rechnungen bestätigt werden [Hic71] [Hil71] [Ket74] [Sol74].

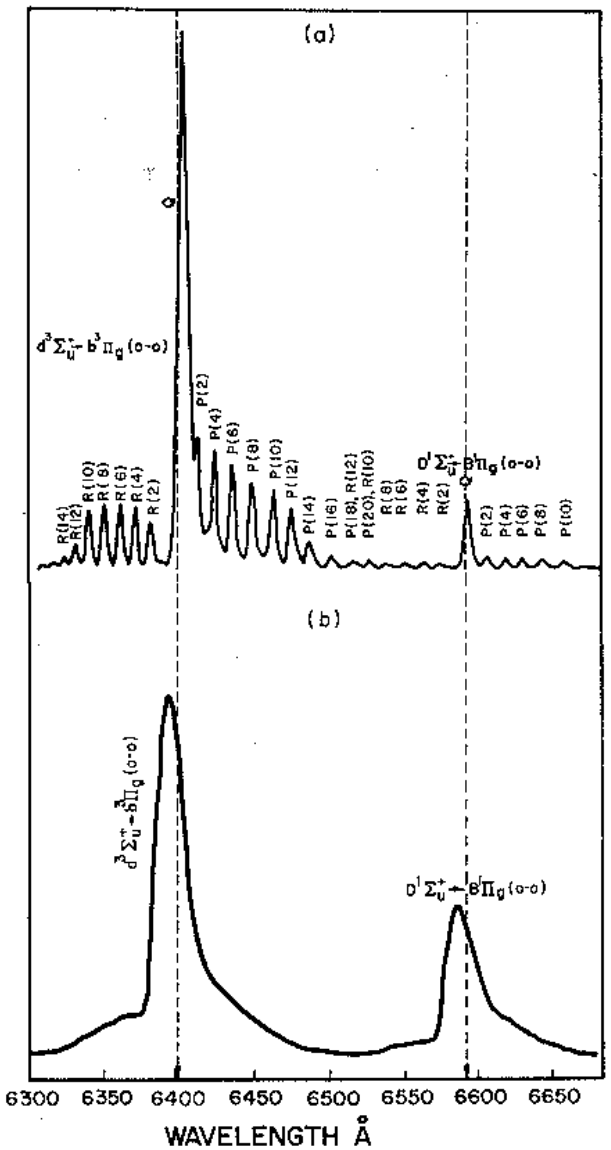

Abbildung 4.40.: Hochaufgelöstes Lumineszenzspektrum von ^{4}He-Gas a) und flüssigem ^{4}He b), das mit schnellen Elektronen beschossen wird (nach Dennis et al. [Den69]). Man sieht die beiden molekularen $d\ ^3\Sigma_u^+ \rightarrow b\ ^3\Pi_g$- und $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$-Übergänge. Während in der Gasphase die Rotationslinien klar aufgelöst sind, ist bei flüssigem He die Verbreiterung so stark, daß nur noch die Einhüllende zu erkennen ist. Das Spektrum ist außerdem um etwa 10 Å gegenüber der Gasphase verschoben.

Grundsätzlich sollte man erwarten, daß auch in He-Clustern angeregte Atome und Moleküle innerhalb von Blasen emittieren. Die IR&VIS-Emissionsspektren von Heliumclustern, die bis jetzt vorgestellt worden sind, zeigen jedoch, daß die Lumineszenz von freien He-Atomen und Molekülen stammt. Das bedeutet, daß sie nach einer so kurzen Zeit desorbiert werden, daß aufgrund der vergleichsweise langen Lebensdauer der Anteil der Atome und Moleküle, die innerhalb einer Blase emittieren, sehr klein sein wird. Es sollte jedoch prinzipiell möglich sein, Emissionen von angeregten He-Molekülen innerhalb von Blasen in Heliumclustern zu beobachten, wenn diese nur hinreichend groß sind. Da die Lebensdauer der hier betrachteten molekularen Übergänge[12] etwa 22 ns beträgt, muß die mittlere Clustergröße so groß sein, daß sich die Blasen in dieser Zeit noch innerhalb des Clusters bewegen.

Daher wurden im Rahmen meiner Arbeit Experimente mit extrem großen Tröpfchen aus ^{3}He und ^{4}He durchgeführt. Um möglichst große Cluster zu erzeugen, wurden Expansionsbedingungen mit solchen Parametern gewählt, die nach Buchenau et al. [Buc90] im Bereich III des Phasendiagramms liegen und oft mit einer Expansion "*aus der flüssigen Phase*" bezeichnet werden. Die ^{4}He-Cluster wurden mit einer 20 μm Düse, einem Stagnationsdruck $p_0 = 12$ bar, einer Düsentemperatur $T_0 = 10$ K hergestellt, die ^{3}He-Cluster mit einer 5 μm Düse, einem Stagnationsdruck $p_0 = 7$ bar und einer Düsentemperatur $T_0 = 7,2$ K. Ein grobes Maß über die Clustergröße lieferten die Anregungsspektren der Cluster, die unter diesen Bedingungen aufgenommen worden sind. Sie sind in Abbildung 4.17 zu sehen. Die Banden sind im Gegensatz zu denjenigen weniger großer Cluster stark verzerrt. Daß sich die Anregungsspektren von Heliumclustern einer Größe oberhalb von 5000 Atomen untereinander nur geringfügig in der Form unterscheiden, und daß Anregungsspektren von großen Tröpfchen dieselben Banden aber in verzerrter Form zeigen, kann als deutlicher Hinweis gewertet werden, daß die Reflexion des Lichts an den Clustern einen wesentlichen Beitrag zum detektierten Signal liefert. Der Mie-Theorie nach steigt der Beitrag des an einem dielektrischen kugelförmigen Cluster reflektierten Lichts quadratisch mit der Anzahl der Atome im Cluster an, sofern die Wellenlänge klein im Vergleich zum Clusterradius ist [Wör90]. Die starken Verzerrungen in den Spektren in Abbildung 4.17 deuten auch darauf hin, daß die Wellenlänge des anregenden Lichts in der selben Größenordnung wie der Clusterdurchmesser liegt. Das entspricht Werten von 500 Å.

Aus dem bekannten Zusammenhang zwischen den Expansionsparametern und der Clustergröße folgt, daß die mittlere Größe der ^{4}He-Cluster etwa 10^7 Atomen entspricht, was in Übereinstimmung mit der Größe ist, die man aufgrund des Anregungsspektrums erwartet. Die Größe der ^{3}He-Cluster kann durch Vergleich mit anderen Experimenten abgeschätzt werden. So sind die Größen von SF_6-dotierten ^{3}He-Clustern bei vergleichbaren Expansionsbedingungen (5 μm Düse, $p_0 = 5$ und 11 bar, $T_0 = 7$ K) mit der Methode der Entvölkerungsspektroskopie bestimmt worden (Vergl. Abschnitt 3.2.3). Die auf einen Stagnationsdruck von $p_0 = 7$ bar interpolierten Werte ergeben eine Größe von 30000 Atomen, was im Hinblick auf die beobachteten Verzerrungen im Anregungsspektrum allerdings als etwas zu klein erscheint. Ich beziehe mich im Folgenden auf den mit der Methode der Entvölkerungs-

[12] Für die Lebensdauer τ von Zuständen, die durch elektrische Dipolstrahlung der Wellenlänge λ zerfallen, gilt die Faustformel $\tau[ns] = 80\lambda^3[\mu m]$ (nach [Kne91])

spektroskopie gewonnenen Wert von 30000 Atomen.

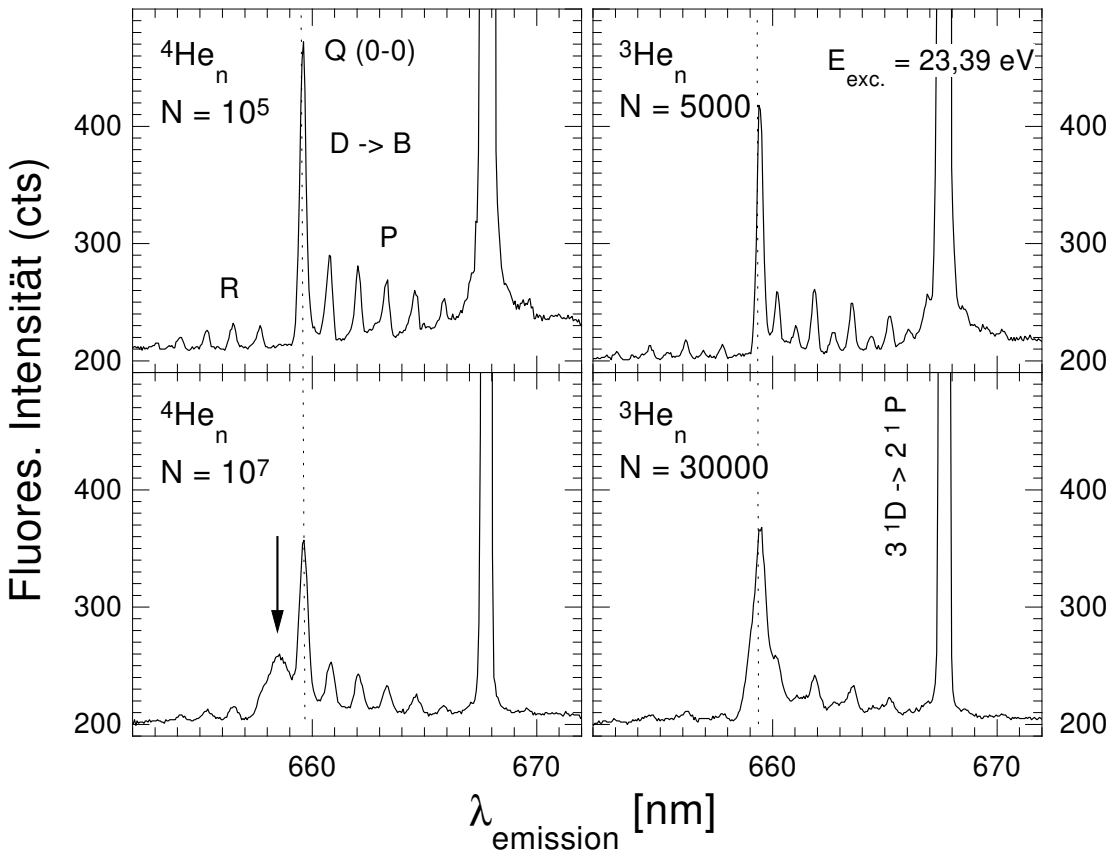

Abbildung 4.41.: Hochaufgelöste Emissionsspektren von unterschiedlich großen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern. Man sieht den $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$-Übergang, sowie die $3^1D \rightarrow 2^1P$-Linie. Die Spektren kleiner Cluster zeigen die Emission von Molekülen, die desorbiert worden sind. Bei größeren ^{4}He-Tröpfchen beobachtet man zusätzlich eine überlagerte Struktur, die große Ähnlichkeit mit dem Spektrum in Abbildung 4.40 hat, was darauf hindeutet, daß die Moleküle innerhalb von Blasen im Cluster emittieren (Pfeil). Ganz ähnlich verhält es sich bei großen ^{3}He-Tröpfchen. Das Spektrum des molekularen Übergangs zeigt im wesentlichen gegenüber der Gasphase verbreiterte Linien, die nur geringfügig ($\sim 0,1$ nm) verschoben sind. Bei allen Spektren wurden die Cluster mit Licht einer Energie von 23,39 eV angeregt.

Die Abbildung 4.41 zeigt vier hochaufgelöste Emissionsspektren von sehr großen ^{3}He- und ^{4}He-Tröpfchen und kleineren Clustern. Alle Spektren sind mit der gleichen Anregungsenergie von 23,39 eV - das entspricht einer Anregung zwischen dem $3p^1P_1$ und dem $4p^1P_1$-Niveau - aufgenommen worden. In allen Fällen erkennt man die Linien des (0-0) $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$-Übergangs. Die Linienpositionen des $^4He_2$ Moleküls entsprechen den Gasphasenwerten aus Referenz [Gin65b] und zeigen, daß die Moleküle desorbiert werden.

Außerdem erkennt man die vergleichsweise intensive $3d^1D_2 \rightarrow 2p^1P_1$-Linie, die ebenfalls von desorbierten Atomen herrührt.

Der (0-0) $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$-Übergang des ^{3}He-Moleküls zeigt etwa doppelt so viele Linien im R- und P-Zweig. Die Intensität der Linien alterniert aufgrund des Kernspins, der beim ^{3}He-Atom $1/2$ ist. Da ^{3}He leichter als ^{4}He ist, beobachtet man auch einen größeren Abstand zwischen den Linien.

Die Spektren der sehr viel größeren ^{3}He-Tröpfchen zeigen ein sehr ähnliches Spektrum. Die Rotationslinien sind jedoch deutlich verbreitert und um $\sim 0,1$-$0,2$ nm blauverschoben. Die $3d^1D_2 \rightarrow 2p^1P_1$-Linie ist unverändert schmal.

Bei den ^{4}He-Tröpfchen erkennt man außer den unverschobenen schmalen Linien noch eine weitere Struktur bei etwa $658,5$ nm (Pfeil in Abbildung 4.41). Sie überlappt mit dem Q-Zweig und der R(2) Linie aus dem Teil des Spektrums, das von den desorbierten Molekülen herrührt. Die Blauverschiebung von 1 nm gegenüber der Q-Linie stimmt recht gut mit derjenigen überein, die Dennis et al. beim $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$-Übergang im flüssigen Helium gemessen haben [Den69]. Die Verbreiterung beträgt etwa $1,5$ nm und ist damit unwesentlich geringer als in flüssigem Helium ($\sim 2,5$ nm).

Ganz offensichtlich handelt es sich bei der blauverschobenen Struktur um ^{4}He-Moleküle, die innerhalb von Blasen im Heliumcluster emittieren. Aller Wahrscheinlichkeit nach existieren diese Blasenzustände ebenfalls im flüssigen ^{3}He. Die verbreiterten Linien des $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$-Übergangs beim ^{3}He-Cluster deuten darauf hin. Da die Dichte und die Oberflächenspannung von ^{3}He geringer als bei ^{4}He ist, entsteht eine Blase mit größerem Durchmesser. Die Störung der elektronisch angeregten Zustände des ^{3}He-Moleküles wird dadurch schwächer.

Die Bildung von Blasen im flüssigen Helium um angeregte He-Atome und Moleküle resultiert aus der abstoßenden Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit den benachbarten Heliumatomen bei Kernabständen, die größer als $\sim 1,5$ Å sind. In einigen Arbeiten sind Versuche unternommen worden, die Struktur und Energie der Blasen in flüssigem He mit einfachen mathematischen Ansätzen zu beschreiben. Hier soll ein Ansatz wiedergegeben und dabei die wichtigsten Einflußgrößen benannt werden. Die Teilchendichte $\rho(\vec{R})$ des Heliums nimmt bei Anwesenheit einer Blase folgende Form an [Hic71]:

$$\rho(\vec{R}) = \begin{cases} 0, & R < R_0 \\ \rho_0\{1 - [1 + \alpha(R - R_0)]e^{-\alpha(R-R_0)}\}, & R \geq R_0 \end{cases} \tag{4.41}$$

Hickman und Lane haben auf der Grundlage eines Pseudopotentials $V_{ps}(r')$, das aus der experimentell untersuchten Streuung von Elektronen an He-Gas gewonnen werden konnte [Kes65], die Energie eines in unterschiedlichen Zuständen angeregten Heliumatoms in einer Blase berechnet [Hic71]. Sie finden für die Energie $E_t(R_0, \alpha)$ eines angeregten Heliumatoms am Ort R_0 folgenden Ausdruck, wobei α ein Parameter ist, der beschreibt, wie weich der Rand der Blase ist.

$$E_t(R_0, \alpha) = E_{ec} + E_{el} + E_{cl} + E_d + E_c \tag{4.42}$$

Darin bedeuten E_{ec} die Elektron-Rumpf Wechselwirkung, was der Energie des ungestörten

Atoms entspricht, E_{el} die Elektron–Flüssigkeit Wechselwirkung, E_{cl} die Kern-Flüssigkeit Wechselwirkung, E_d die langreichweitige Wechselwirkung der Blase mit der Flüssigkeit und E_c die Energie der Blase.

$$E_{el}(R_0,\alpha) = \int \rho(\vec{R}) < \phi|V_{ps}(r')|\phi > d^3R, \quad \text{mit r'} = |\vec{R}-\vec{r}| \tag{4.43}$$

$$E_{cl}(R_0,\alpha) = \int \rho(\vec{R})V_c(R)d^3R \tag{4.44}$$

$$E_d(R_0,\alpha) = \int \rho(\vec{R})C(\hat{R})R^{-6}d^3R \tag{4.45}$$

$V_{ps}(r')$ ist das Pseudopotential aus [Kes65], ϕ eine Zwei-Elektronen Wellenfunktion aus [Mor35], $V_c(R)$ der Mittelwert aus den $^2\Sigma_u^+$ und $^2\Sigma_g^+$ Potentialkurven, $C(\hat{R})$ ist die van der Waals Konstante, die die Stärke der Wechselwirkung des angeregten Teilchens mit dem Helium im Grundzustand beschreibt. Für E_c wird folgender Ausdruck angegeben:

$$E_c(R_0,\alpha) = p(\frac{4}{3}\pi R_b^3) + \gamma(4\pi R_b^2) + E_k(R_b) \tag{4.46}$$

Dabei sind p (9 Torr [13]) der externe Druck, γ ($0,36$ bzw. $0,52$ (theor.) erg/cm^2 [14]) die Oberflächenspannung und $R_b \simeq R_0 + 2\alpha^{-1}$ der Schwerpunkt (Konfigurationskoordinate), bzw. der Blasenradius, $E_k(R_b)$ beschreibt die kinetische Energie auf der Potentialwand am Rand der Blase. Die Werte in den Klammern gelten jeweils für die Experimente mit flüssigem Helium.

Die Gleichung für E_c kann für Heliumcluster leicht modifiziert werden. Der erste Term fällt weg, weil im Vakuum der äußere Druck Null ist. Statt dessen kommt ein zusätzlicher Term hinzu, der die Druckerhöhung im Cluster aufgrund der Oberflächenspannung des Clusters beschreibt [Str87]. Diese Druckerhöhung hängt von der Clustergröße ab. Stringari und Treiner finden, daß die relative Dichte im Zentrum kleiner Cluster zunächst kleiner als der *Bulk*-Wert ist, als Folge des Drucks mit wachsender Größe diesen dann übersteigt und schließlich gegen ihn konvergiert [Str87]. Folgender Ausdruck aus [Hart97] beschreibt die Druckerhöhung:

$$p = \frac{2\gamma}{R} \tag{4.47}$$

R bezeichnet hier den Clusterradius. Die Berechnung des Blasenradius wird durch das unzureichend genaue Pseudopotential für E_{el} erschwert. Hickman und Lane bekommen für den Blasenradius des $a\ ^3\sigma_u^+$-Zustands einen Wert von $\sim$ 13 Å [Hic71], während Hansen und Pollock bei Anwendung eines realistischeren Potentials für den $a\ ^3\sigma_u^+$-Zustand einen etwas

[13] 1 torr = 1,333 mbar
[14] 1 erg = 10^{-7} J (bzw. $6,24146 \cdot 10^{11}$ eV)

geringeren Wert von $\sim$ 11 Å gewinnen [Han72]. Die Größe der Blasen kann durch Anlegen äußeren Drucks verkleinert werden, wodurch die oben angestellten Überlegungen geprüft werden können [Sol74]. Ein verbessertes Modell von Hickman et al. [Hic75] liefert gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus [Sol74]. Gubermann und Goddard haben auf der Grundlage der von Hickman et al. berechneten Werte für den 2^3S-Zustand, die Blasenradien von diversen Σ-Zuständen abgeschätzt [Gub75].

Im Fall von ^{3}He-Clustern wirkt sich die im Gegensatz zu ^{4}He-Clustern geringere Dichte auf E_{el}, E_{cl} und E_d aus. Die Energie der Blase wird durch die geringere Oberflächenspannung des ^{3}Helium verringert ($\gamma(\mathrm{L^3He}) = 0,17\ erg/cm^2$). Aus Gleichung 4.46 und 4.47 folgt mit den Oberflächenspannungen von L^{3}He und L^{4}He sowie einer Blasenenergie von 30 meV (nach Hickman et al. [Hic71]) ein Blasenradius von ca. 10 Å für ^{4}He-Tröpfchen und 15 Å für ^{3}He-Tröpfchen. Es ist prinzipiell möglich, auf der Grundlage der oben gemachten Annahmen die Größe von Blasen in ^{3}He-Clustern aus dem Spektrum des $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$-Übergangs zu berechnen, was den Rahmen dieser Arbeit aber übersteigt.

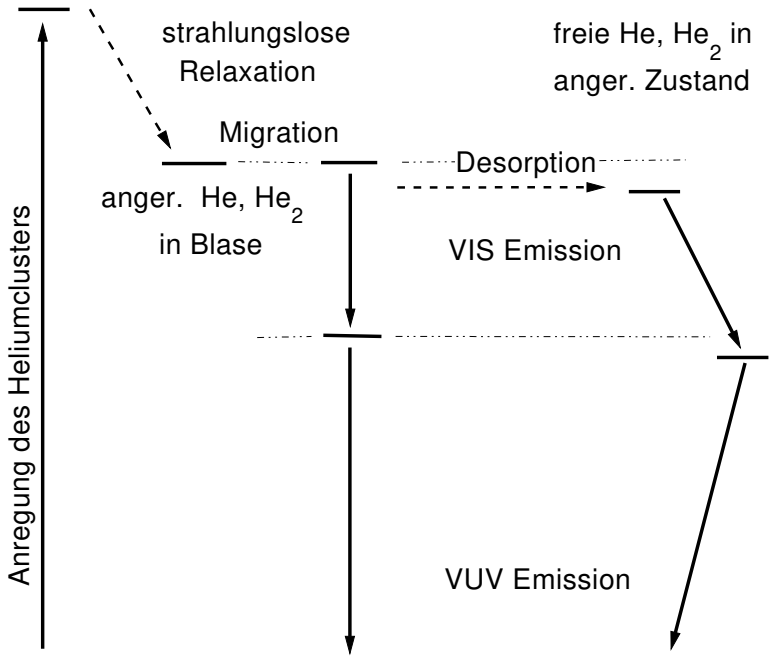

Abbildung 4.42.: Schematische Darstellung des Energierelaxationsmechanismus in Heliumclustern.

Um die Abhängigkeit der Bildung von Blasen von der Anregungsenergie zu untersuchten, wurden eine Reihe von hochaufgelösten Emissionsspektren von großen He-Tröpfchen aufgenommen. Überraschenderweise stellte sich dabei heraus, daß sowohl für ^{3}He-, als auch für ^{4}He-Cluster die Bildung von Blasen nur bei Anregungsenergien oberhalb von 23 eV beobachtet wird. Bei Anregungen der Bande B zeigten sich dagegen keine Blasenzustände in den Spektren. Da aus den Untersuchungen der Emission und der transienten Absorption von

flüssigem, elektronisch angeregten Helium bekannt ist, daß sich um alle angeregten Molekül- und Atomzustände deren Energie nicht höher als 23 eV liegt, Blasen bilden, ist kein Grund ersichtlich, warum dies in He-Clustern bei Anregungsenergien um 21,5 eV (Bande B) herum nicht der Fall sein sollte. Die Ursache dieser Diskrepanz könnte allerdings in der hier verwendeten experimentellen Methode der Photoanregung liegen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das anregende Licht bei Anregungsenergien um 21,5 eV nicht so tief in den Cluster eindringt, weil die Oszillatorstärke der Bande B um einen Faktor 10 größer ist, als bei den Rydbergzuständen. Das dies tatsächlich der Fall ist, zeigt letztendlich schon das verzerrte Anregungsspektrum aus Abbildung 4.17. Dadurch werden die angeregten Moleküle in den Blasen nur in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche erzeugt. Die Desorption erfolgt dann in einer, im Vergleich zur Lebensdauer sehr kurzen Zeit, weswegen hauptsächlich die Lumineszenz der desorbierten Moleküle nachgewiesen wird.

Die Spektren in Abbildung 4.41 lassen wichtige Rückschlüsse auf das Relaxationsverhalten in Heliumclustern zu. Sie zeigen, daß der Desorption von angeregten He-Molekülen und Atomen die Lokalisierung von angeregten Atomen und Molekülen innerhalb von Blasen im Heliumcluster vorausgeht. Dieser Prozeß ist in Abbildung 4.43 illustriert. Die Bildung einer Blase vollzieht sich in Heliumclustern vermutlich ähnlich schnell, wie in flüssigem Helium. Die Zeit, die für die Bildung einer Blase um ein Elektron in flüssigem ^{3}He und ^{4}He benötigt wird, ist von Rosenblit und Jortner berechnet worden [Ros95]. Sie finden Werte von 3,89 ps für L^{4}He und 3,97 ps für L^{3}He, die möglicherweise ohne zu große Fehler auf angeregte Moleküle in He-Clustern übertragen werden können.

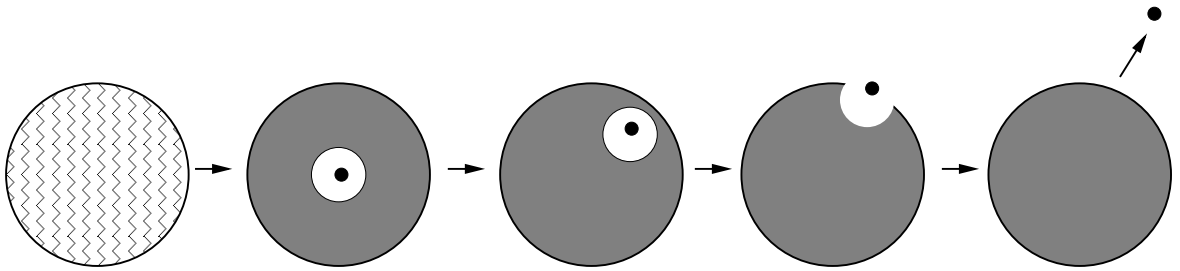

Abbildung 4.43.: Schematische Darstellung des Relaxationsprozesses in ^{4}He-Clustern. Die zunächst delokalisierte Anregung relaxiert in einen angeregten molekularen Zustand, der sich in einer Blase befindet. Die Blase bewegt sich auf die Oberfläche zu. An der Oberfläche bricht sie auf und das angeregte Molekül wird desorbiert und emittiert in großer Distanz zum Cluster.

Nachdem sich angeregte Moleküle in den Blasen lokalisiert haben, bewegt sich die Blase durch den Cluster. Dauert dies lange genug, so kann das Molekül in der Blase strahlend zerfallen, worauf die Blase zusammenbricht. Erreicht die Blase dagegen innerhalb der Lebensdauer des angeregten Moleküls die Oberfläche, bricht die Blase ebenfalls zusammen und das Molekül wird aufgrund des Gradienten von $E_k(R_b)$ beschleunigt und desorbiert, worauf es außerhalb des Clusters emittiert. In Abbildung 4.42 ist dies schematisch dargestellt. Die Le-

bensdauer der angeregten Moleküle in den Blasen ist mit 10 - 20 ns vergleichsweise lang[15]. Aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen des Anteils der Luminezenz, die innerhalb und außerhalb des Clusters entsteht, kann bereits ohne tiefergehende Rechnung gefolgert werden, daß die Blasen sich im Vergleich zur Lebensdauer relativ lange im Cluster aufhalten und sich mit geringer Geschwindigkeit auf die Clusteroberfläche zubewegen.

Aus dem Intensitätsverhältnis der Lumineszenzbanden, die von Molekülen in Blasen (I_1) und von desorbierten Molekülen (I_2) stammen, kann die mittlere Geschwindigkeit, mit der sich eine Blase durch den Cluster bewegt, berechnet werden. Ein Clusterstrahl mit einer mittleren Größe von 10^7 Atomen hat eine sehr breite Größenverteilung, die die Genauigkeit dieser Rechnung stark einschränkt. Die Näherungen, die im folgenden gemacht werden, fallen dagegen nur gering ins Gewicht. Der mittlere Clusterradius kann mit Gleichung 2.8 berechnet werden.

$$R_N = r_0 N^{1/3} \tag{4.48}$$

Man erhält mit $r_0 = 2,2$ Å für einen $N = 10^7$ ^{4}He-Cluster einen Radius R_N von 478 Å. Man kann nun die Näherung machen, daß die mittlere Entfernung von allen Punkten im Cluster zu allen Punkten auf der Oberfläche - das ist die mittlere Strecke, auf der sich die Blase bewegt - etwa gleich lang wie R_N ist. Da aus Experimenten an supraflüssigem Helium bekannt ist, daß sich metastabile He-Atome und Moleküle ballistisch bewegen, darf man annehmen, daß sich auch die Blase geradlinig durch den Cluster bewegt [Sur68b]. Unmittelbar nach der Anregung, wird der molekulare Zustand bevölkert und der strahlende Zerfall kann erfolgen. Nach der Zeit t ist die mittlere Intensität:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \tag{4.49}$$

Dabei ist $I_0 = I_1 + I_2$ die Gesamtintensität und τ die Lebensdauer. Bezeichnet man die Zeitdauer, nach der die Blase die Oberfläche erreicht hat mit t_1, dann gilt $t_1 = R_N/v$, wobei v die Geschwindigkeit der Blase ist. Die Intensität, die nach Erreichen der Oberfläche abgestrahlt wird, ist demnach:

$$I_2 = (I_1 + I_2) \cdot e^{-\frac{R_N}{v\tau}} \tag{4.50}$$

daraus folgt

$$v = \frac{R_N}{\ln(\frac{I_1+I_2}{I_2}) \cdot \tau} \tag{4.51}$$

Setzt man für $R_N = 478$ Å, für $\tau = 22$ ns und für das Argument des Logarithmus das gemessene Intensitätsverhältnis $(I_1 + I_2)/I_2 = 2$ ein, so erhält man eine mittlere Geschwindigkeit von 7 m/s.

Die so bestimmte Geschwindigkeit ist nur eine grobe Abschätzung. Es ist jedoch bemerkenswert, daß sie in der Größenordnung und sogar unterhalb der Landauschen kritischen

[15] Keto et al. berichten von einer Lebensdauer von 10 ns aufgrund von Quenchingprozessen im suprafluiden Helium [Ket74]

Geschwindigkeit von 60 m/s liegt. Die Landausche kritische Geschwindigkeit ist die maximale Geschwindigkeit, mit der sich Störungen in suprafluidem He ausbreiten. Ist die Energie einer Störung größer als die kritische Geschwindigkeit, so kann sie nicht vollständig in kinetische Energie umgewandelt werden. Statt dessen werden mit der überschüssigen Energie Wirbel, sogenannte Vortizes angeregt.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch in He-Clustern Vortizes existieren können. Demnach könnte während der strahlungslosen Relaxation die überschüssige Energie durch die Bildung von Vortizes abgeführt und gespeichert und die Blasen dadurch stabilisiert werden, bis sie sich mit einer Geschwindigkeit von nicht mehr als 60 m/s durch den Cluster bewegen. Von flüssigem He ist bekannt, daß Vortizes und Blasen auch aneinander gebunden sein können und sich gemeinsam bewegen [Sur68b]. Die Bindungsenergie eines negativen Ions an einen Vortex beträgt dabei 40 K und die Lebensdauer eines solchen Zustands ist weit größer als eine ms [Par66].

Es liegt nahe, daß auch in kondensiertem ^{3}He Blasen gebildet werden. Die Spektren in Abbildung 4.41 zeigen bei größeren ^{3}He-Clustern deutlich verbreiterte Rotationslinien. Die Verbreiterung ist sehr wahrscheinlich auf die Wechselwirkung des in der Blase eingesperrten Moleküls mit der Umgebung zurückzuführen. Aus den Spektren kann aufgrund der Überlappung nur schwer der Intensitätsanteil zwischen den desorbierten und den Blasen-Molekülen bestimmt werden. Mit Sicherheit liegt der Intensitätsanteil der Blasen-Moleküle über 50%, wahrscheinlich sogar bei 75%. Die Cluster habe eine Größe von 30000 Atomen. Mit der *Bulk*-Teilchendichte von 0,0162 Å^{-3} folgt ein effektiver Teilchenradius $r_0 = 2,45$Å. Nach Gleichung 2.8 ist der Radius des Clusters damit 76 Å groß. Setzt man diesen Radius und den Intensitätsanteil von 75% in Gleichung 4.51 ein, so erhält man eine Geschwindigkeit von 0,25 m/s.

Es gibt keinen Grund anzunehmen, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die Blasen in ^{3}He-Clustern bewegen, sehr viel geringer sein sollte als in ^{4}He-Clustern. Wahrscheinlicher ist es, daß es zu Stößen zwischen der Blase und den ^{3}He-Atomen kommt und dadurch der mittlere Weg, den die Blase im Cluster zurücklegt sowie die Zeit, während der sich die Blase im Cluster befindet, verlängert wird. Die diffusive Bewegung der Blasen in ^{3}He-Clustern und die ballistische in ^{4}He-Clustern ist in Abbildung 4.44 schematisch dargestelt. Teilt man die Geschwindigkeiten, so erhält man die Anzahl der Stöße:

$$\frac{v_{^4He}}{v_{^3He}} = 28 \tag{4.52}$$

Diese Stöße könnten zu einer strahlungslosen Entvölkerung der angeregten Molekülzustände in den Blasen in tiefer liegende Zustände führen. Die mittlere Zeit t_s, die zwischen zwei Stößen liegt, kann aus der Lebensdauer des ungestörten Moleküls bestimmt werden und beträgt $t_s = \tau/28 = 0,8$ ns.

Um eine eventuelle Dämpfung der Blasenzustände zu untersuchen, wurden Abklingkurven von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern und großen Tröpfchen aufgenommen. In Abbildung 4.45 sind die Abklingkurven der totalen IR&VIS Lumineszenz von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern genau der Größen, die in Abbildung 4.41 gezeigt sind, abgebildet. Die Intensität ist in einer logarithmischen Skala aufgetragen. Dadurch würde die Abklingkurve eines einzigen Übergangs

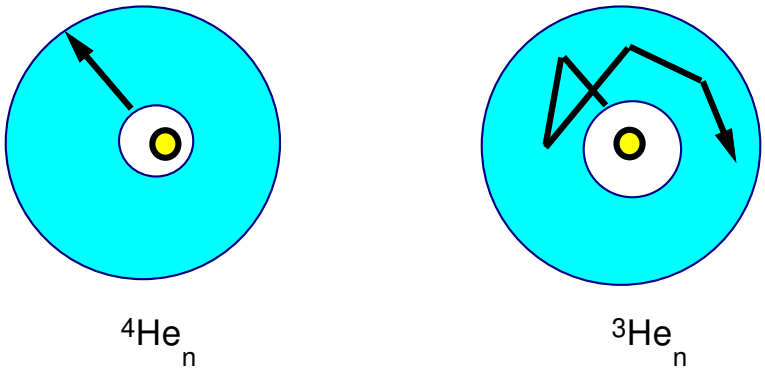

Abbildung 4.44.: Schematische Darstellung der Blasen in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern. Die Analyse der Fluoreszenzspektren erlaubt Rückschlüsse auf den Charakter der Kinematik. Demnach bewegen sich die Blasen in ^{4}He-Clustern geradlinig, während sie in ^{3}He-Clustern an den Atomen gestreut werden, wodurch ihre Verweilzeit im Cluster verlängert wird.

durch eine Gerade dargestellt werden, deren Steigung genau der Lebensdauer entspricht. Das Emissionsspektrum von Heliumclustern im IR&VIS Spektralbereich besteht aus einer Vielzahl von Übergängen, die alle eine unterschiedliche Lebensdauer haben. Dadurch sind in den Abklingkurven in Abbildung 4.45 gekrümmte Linien anstelle von Geraden zu sehen. Die Formen der Kurven sind in einem weiten Bereich sehr ähnlich. Eine Ausnahme ist bei den 30000 Atome großen ^{3}He-Clustern zu sehen. In dem vergrößerten Teil von Abbildung 4.45 erkennt man, daß ein Teil der IR&VIS Lumineszenz eine sehr kurze Lebensdauer von etwa 7 ns hat. Die kleineren ^{3}He-Cluster zeigen wie auch die ^{4}He-Cluster kein Quenching.

Die Stöße der Blase mit den Atomen innerhalb des 0,15 K kalten Clusters muß folgerichtig zu einer - mindestens teilweisen - Thermalisierung der Rotationsbewegung des eingesperrten Moleküls führen. Tatsächlich haben die Rotationslinien der $^3He_2$-Moleküle in der Blase eine Intensitätsverteilung, die geringfügig von jener der desorbierten Moleküle abweicht und sich mehr zu niedrigeren Quantenzahlen hin verlagert, was einer tieferen Rotationsstruktur entspricht.

Diese Ergebnisse stimmen weitgehend mit anderen Untersuchungen der Transporteigenschaften von suprafluidem ^{4}He überein. So haben Surko und Reif die Transporteigenschaften von angeregten He-Teilchen in flüssigem ^{4}Helium untersucht [Sur68b]. Dabei haben sie festgestellt, daß die neutralen angeregten Teilchen, also metastabile Heliumatome und Moleküle, sich (i) auf geraden Bahnen, ähnlich wie Lichtstrahlen bewegen, bzw. (ii) gestreut wurden, wenn ^{3}He-Atome zugemischt wurden. Die Streuung fand bevorzugt an der Oberfläche statt, was aber daran liegen kann, daß sich das ^{3}He als dünne Schicht auf dem ^{4}He anordnet. Dieses Verhalten zeigen Rechnungen zufolge auch ^{3}He-dotierte ^{4}He-Cluster [Bar97].

Gewisse Parallelen zeigen sich auch zu infrarotabsorptionsspektroskopischen Experi-

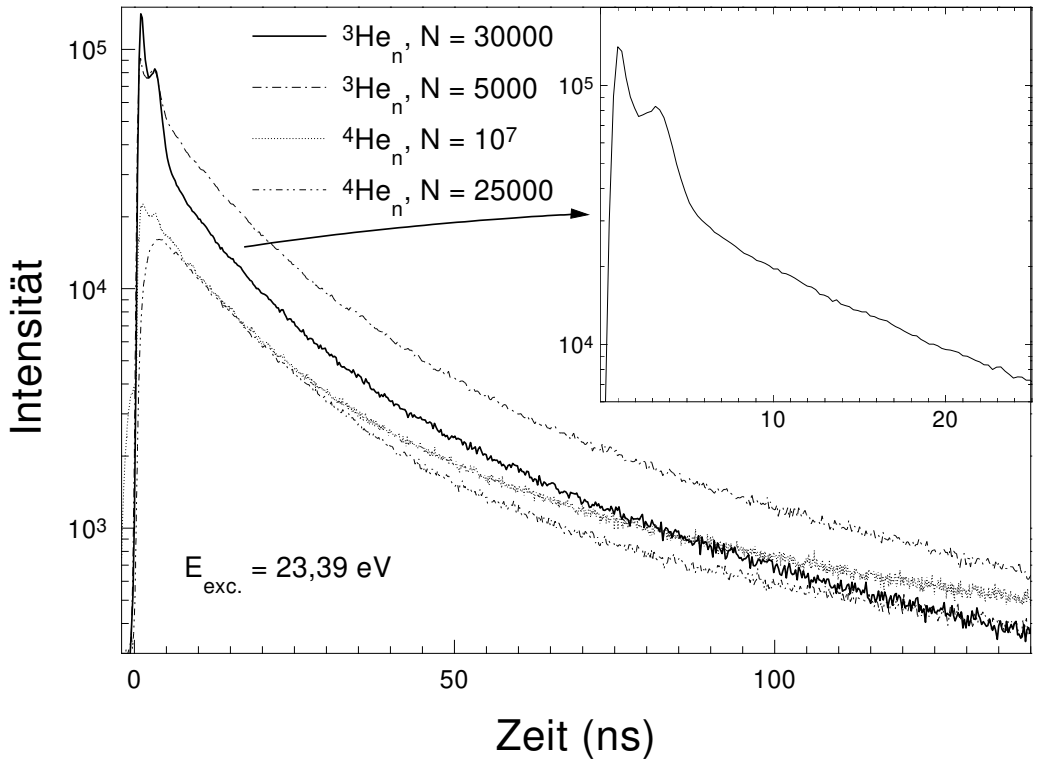

Abbildung 4.45.: Abklingkurven von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern unterschiedlicher Größe. Bei ^{3}He-Clustern der Größe $N = 30000$ wird eine Dämpfung mit einer kurzen Zeitkonstante von 7 ns beobachtet. In sehr großen ^{4}He-Tröpfchen $N = 10^7$ sieht man dagegen keine Dämpfung.

menten an Molekülen, die in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern eingelagert worden sind. Während das IR-Absorptionsspektrum von OCS-Molekülen, die in ^{4}He-Cluster eingelagert worden sind, scharfe Rotationslinien und somit eine vergleichsweise lange Lebensdauer der Zustände zeigt, beobachtet man bei Einlagerung in ^{3}He-Cluster breite Strukturen. Eine Analyse der sehr viel breiteren Linien ergibt, daß die Schwingungs-Rotationszustände von OCS-Molekülen aufgrund der Wechselwirkung mit den ^{3}He-Atomen in einer Zeit von etwa 50 ps entvölkert werden [Gre98].

Geht man der vorangehenden Interpretation folgend von einer reibungsfreien Bewegung in ^{4}He- bzw. einer viskosen in ^{3}He-Clustern aus, können auch die unterschiedliche Stabilität und Lebensdauer negativ geladener ^{3}He- und ^{4}He-Tröpfchen im Molekularstrahl erklärt werden, die kürzlich untersucht worden sind [Far98] [Far99].

4.2.6. Bestimmung der Quantenausbeute im infraroten und sichtbaren Spektralbereich

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der IR&VIS Quantenausbeute von der Clustergröße und vom Isotop untersucht. Bisher sind zur Untersuchung der Relaxationsprozesse in He-Clustern hauptsächlich die Besetzungswahrscheinlichkeiten von diskreten molekularen und atomaren Zuständen in Betracht gezogen worden. In vielen Fällen ist jedoch das direkte Intensitätsverhältnis zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Prozessen von Interesse. Die relative Ausbeute an IR&VIS-Lumineszenz je Anregung wird von zwei Faktoren bestimmt:

1. Durch die Konkurrenz zwischen nichtstrahlenden Relaxationsprozessen und der Desorption von Atomen und Molekülen in hochangeregten Zuständen,

2. durch die relative Besetzungsstärke von Zuständen, von denen aus strahlende VUV-Konkurrenzzerfälle möglich sind.

Aus dem ersten Punkt ergibt sich eine Abhängigkeit von der Clustergröße, denn mit zunehmender Größe verlängert sich auch die Verweilzeit der Anregung im Cluster. Damit wird die Entvölkerung der hochangeregten Zustände, von denen aus die IR&VIS Emission erfolgen kann, immer wahrscheinlicher. Der zweite Punkt betrifft die Fälle, in denen beispielsweise Atome in hochangeregten p-Zuständen desorbiert werden. Diese Atome tragen nur unwesentlich zur IR&VIS-Lumineszenz bei, da sie mit größter Wahrscheinlichkeit direkt in den Grundzustand übergehen. Atome in hochangeregten s- oder d-Zuständen hingegen haben immer mindestens einen IR&VIS-Übergang zur Folge.

Um die IR&VIS-Quantenausbeute zu bestimmen, wurden die IR&VIS-Fluoreszenzanregungsspektren auf die VUV-Fluoreszenz normiert. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Quantenausbeute im VUV gleich eins ist, was, wie in Abschnitt A.6 diskutiert wird, auch in guter Näherung erfüllt ist.

In Abbildung 4.46 wird die IR&VIS Quantenausbeute von ^{4}He-Clustern der Größe $N = 400$ bis $N = 5 \cdot 10^4$ dargestellt. Die Spektren zeigen, daß die IR&VIS Quantenausbeute offensichtlich sowohl von der Clustergröße, als auch von der Anregungsenergie abhängt. Die Ursachen dieser Abhängigkeit sollen im folgenden näher untersucht werden.

Wie oben bereits vermutet wurde, nimmt die IR&VIS Quantenausbeute augenscheinlich mit zunehmender Clustergröße ab, was gut mit einer größeren Verweilzeit der Anregung im Cluster und der sich daraus ergebenden stärkeren Entvölkerung der hochangeregten Zustände durch strahlungslose Prozesse innerhalb des Clusters zu erklären ist. Die Energie, bei der die IR&VIS Quantenausbeute maximal ist, verlagert sich ebenfalls mit zunehmender Clustergröße. So liegt die maximale IR&VIS Quantenausbeute von $N = 400$ Clustern bei einer Energie von 23,07 eV. Sie beträgt dort $\sim 75\%$ und nimmt mit zunehmender Größe auf $\sim 15\%$ (bei $N = 5 \cdot 10^4$) ab. Bei $N = 5 \cdot 10^4$ großen Clustern liegt das Maximum bei einer Energie von 23,17 eV. Die IR&VIS Quantenausbeute variiert bei dieser Energie von $\sim 26\%$ bei $N = 5 \cdot 10^4$ bis zu $\sim 35\%$ bei $N = 400$. Die Abhängigkeit der IR&VIS Quantenausbeute von der Anregungsenergie kann, wie oben vermutet wurde, durch VUV-Konkurrenzprozesse erklärt werden. Dafür spricht vor allem die ausgeprägte Struktur im Spektrum von $N = 400$

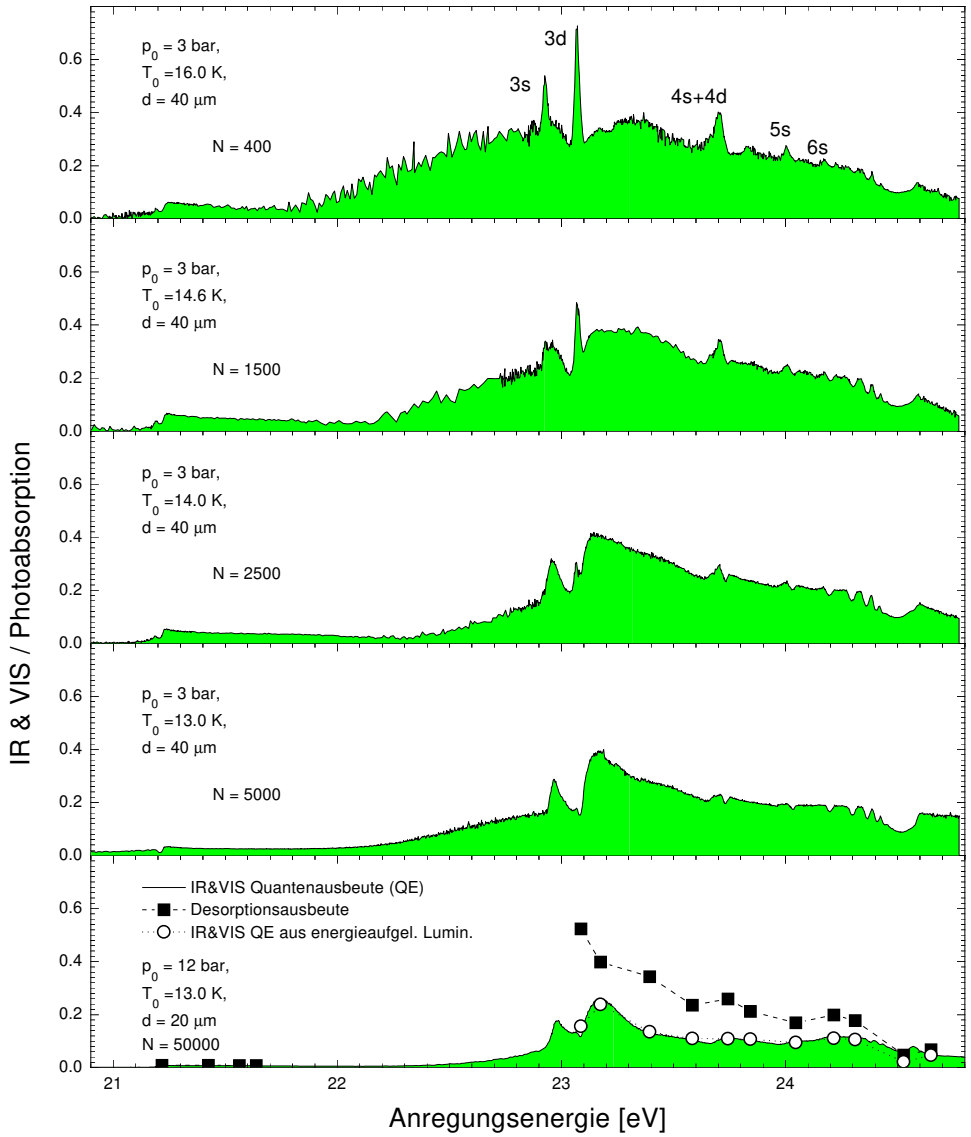

Abbildung 4.46.: Die IR&VIS-Quantenausbeute (IR&VIS-QE) von unterschiedlich großen ^{4}He-Clustern ist gezeigt. Sie nimmt mit zunehmender Clustergröße ab, weil die Verweilzeit der Anregung im Cluster größer wird und die hoch liegenden Zustände, die zur IR&VIS Emission führen, mit immer größerer Wahrscheinlichkeit entvölkert werden. Für $N = 5 \cdot 10^4$ große Cluster ist auch die Desorptionsausbeute gezeigt. Die IR&VIS-QE ist kleiner als die Desorptionsausbeute, weil sich ein Teil der desorbierten Atome in Zuständen befindet (z.B. 3^1P), von denen aus VUV-Konkurrenz-Übergänge stattfinden. Da die Desorptionsausbeute aus der energieaufgelösten IR&VIS Lumineszenz bestimmt worden ist, enthält sie nur die desorbierten Atome und Moleküle, die sich in hochangeregten Zuständen, nicht jedoch in z.B. 2^1P- oder $A\ ^1\Sigma_u^+$ Zuständen befinden.

großen Clustern. Der Ursprung der scharfen Resonanzlinien ist bereits in Abschnitt 4.1.6.2 diskutiert worden. Sie stammen aller Wahrscheinlichkeit nach von diskreten Anregungen einzelner Heliumatome in der dünnen Oberflächenschicht.

Im folgenden werden Anregungen in s-, p- und d-Zustände betrachtet. Bei kleineren Clustern führt die Anregung von He-Atomen in höher liegende s-Zustände unmittelbar zu ihrer Desorption vom Cluster. Sie emittieren daraufhin im IR&VIS-Spektralbereich, weil VUV-Konkurrenzzerfälle aus s-Zuständen durch Auswahlregeln verboten sind (vergl. Abschnitt 4.1.6.2). Bei Anregung von Atomen in p-Zuständen verhält es sich genau anders herum. Wenn diese nach der Anregung desorbiert werden, ist ein VUV-Zerfall sehr viel wahrscheinlicher als die IR&VIS Emission, was die Minima im IR&VIS Quantenausbeutespektrum erklärt. Werden Oberflächenatome in d-Zustände angeregt, so wird, wie die Analyse der energieaufgelösten Fluoreszenz ergibt (vergl. Abschnitt 4.2.4.2), ein großer Teil der Anregungen ($\sim 50\%$) interessanterweise auf molekulare Zustände transferiert (hauptsächlich F-Zustände), und nicht vollständig auf atomare 3d-Zustände, wie man vielleicht vermuten würde. Obwohl die effiziente Bevölkerung der F-Zustände durch einen strahlungslosen Prozeß erfolgt, werden sie auf der anderen Seite nur unwesentlich entvölkert. Dies liegt daran, daß die strahlungslose Relaxation in He-Clustern unterhalb der F-Zustände sehr langsam wird (vergl. Abschnitt 4.2.4). Die Desorption des Moleküls erfolgt daher noch bevor die F-Zustände strahlungslos entvölkert werden können, was letztendlich erklärt, warum die IR&VIS Lumineszenzausbeute bei Anregung der 3-d Oberflächenatome in $N = 400$ He-Clustern 75% beträgt.

Im Bereich von 23,2 eV bis 25 eV nimmt die IR&VIS Quantenausbeute bei allen Clustergrößen mit steigender Anregungsenergie ab. Diese Abnahme ist mit der relativen Besetzungswahrscheinlichkeit hochangeregter atomarer Zustände korreliert. Die relative Besetzungswahrscheinlichkeit molekularer Zustände hingegen bleibt in diesem Bereich nahezu konstant (vergl. Abschnitt 4.2.4.2). Dieses Verhalten könnte darauf hindeuten, daß mit zunehmender Energie des Clusters die Autoionisation zu einem immer stärkeren Konkurrenzprozeß wird. Da Fröchtenicht et al. das Verzweigungsverhältnis zwischen VUV-Fluoreszenz und Ionisation mit mindestens 99/1 angeben [Fro96], folgt aus dieser Interpretation, daß die durch Autoionisation gebildeten Ionen zum größten Teil wieder rekombinieren. Dabei werden offenbar angeregte He-Atome gebildet (dissoziative Rekombination, vergl. Abschnitt 4.2.3.1), welche im VUV-Bereich strahlend zerfallen. Auch dafür gibt es deutliche experimentelle Hinweise. So wird bei Anregungsenergien zwischen 24 und 25 eV eine relativ starke VUV-Fluoreszenz mit der integralen Nachweismethode gemessen (vergl. Abbildung 4.5, $N = 5 \cdot 10^4$), nicht jedoch mit dem Solar-Blind Detektor (vergl. Abbildung 4.19), der nur im Bereich von 110 - 180 nm /(6,9 - 11,3 eV) empfindlich ist, und somit nur die Fluoreszenz von angeregten He-Molekülen und Clustern, nicht jedoch die von angeregten He-Atomen nachweisen kann. Unter Berücksichtigung der Schlußfolgerungen, die in Abschnitt 4.2.3.2 gezogen werden, kann aus der beobachteten dissoziativen Rekombination gefolgert werden, daß die Autoionisation an den Kreuzungspunkten zwischen adiabatischen und diabatischen Potentialkurven stattfindet.

Im Energiebereich von 21,2 eV bis 22 eV (Bande B) ist die IR&VIS Quantenausbeute deutlich geringer als bei Anregung der Rydbergzustände des Clusters. Dies liegt, wie in

Abschnitt 4.2.4 erläutert wurde, vermutlich daran, daß der Mechanismus, durch den die gebundenen molekularen Zustände besetzt werden, sehr viel ineffizienter ist als der bei Anregung der Rydbergzustände. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dafür die 630 meV hohe und $\sim$ 2Å breite Potentialbarriere verantwortlich, die durch resonanten Transfer oder Tunnelprozesse überwunden werden muß, während bei Anregung der Rydbergzustände des Clusters durch strahlungslose Kaskadenprozesse eine sehr viel effizientere Besetzung der molekularen Zustände möglich ist. Auch im Energiebereich von 21,2 eV bis 22 eV wird eine Abnahme der IR&VIS-Quantenausbeute mit steigender Clustergröße beobachtet, was wiederum mit der größer werdenden Verweilzeit der Anregung im Cluster erklärt werden kann.

Schließlich soll der Bereich zwischen 22 und 22,9 eV diskutiert werden. Hier scheint die IR&VIS Quantenausbeute relativ hoch zu sein, was aber mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein Artefakt zurückzuführen ist. In diesem Bereich sind He-Cluster transparent. Durch das extrem schwache VUV-Signal, das hier zur Normierung der IR&VIS-Anregungsspektren benutzt wird, entstehen bereits große Fehler, wenn der Untergrund nur geringfügig falsch bemessen ist. Ein Problem stellt dabei die Größenverteilung der Cluster dar, denn während das VUV-Fluoreszenzlicht mit der Verteilung der Clustergrößen korreliert, nimmt der IR&VIS-Anteil des Fluoreszenzlichts mit abnehmender Clustergröße zu. Dies führt letztendlich auch bei optimal angepaßter Untergrundfunktion (vergl. Abschnitt A.1) zu einem überproportional starkem Ansteigen der IR&VIS- gegenüber der VUV-Fluoreszenz.

Ferner ist es interessant, die IR&VIS Quantenausbeute mit der Desorptionsausbeute zu vergleichen. Hierbei gilt allerdings die Einschränkung, daß mit der energieaufgelösten Fluoreszenzmessung nur die relative Desorptionsausbeute von Atomen in Zuständen mit Hauptquantenzahl $n \geq 3$, bzw. von Molekülen in Zuständen energetisch oberhalb des B-Zustands, also letztendlich von Atomen und Molekülen, die IR&VIS Zerfälle haben können, bestimmt werden kann. Diese Desorptionsausbeute liegt damit zwangsläufig zwischen der IR&VIS Quantenausbeute und dem Wert Eins, weil, wie oben bereits festgestellt wurde, einige desorbierte Atome hauptsächlich durch Emission von VUV-Fluoreszenz relaxieren. Die Desorptionsausbeute ist in Abbildung 4.46 zusätzlich zur IR&VIS Quantenausbeute, die aus der energieaufgelösten Fluoreszenz bestimmt worden ist, eingezeichnet. Die letztere Größe liefert ein Maß für die Genauigkeit bei der Bestimmung der Desorptionsausbeute. Sie stimmt, wie man in Abbildung 4.46 erkennt, gut mit der IR&VIS Quantenausbeute überein, die aus der integralen Nachweismethode gewonnen worden ist.

Die Desorptionsrate von $N = 5 \cdot 10^4$ großen Clustern zeigt eine starke Abhängigkeit von der Anregungsenergie, die sich mit den oben diskutierten Autoionisationsprozessen erklären läßt. Die Differenz zwischen der Desorptionsrate und dem Wert Eins rührt allerdings nicht allein von der Autoionisation, sondern auch von strahlungslosen Konkurrenzprozessen innerhalb des Clusters, die die angeregten Zustände entvölkern, bevor es zur Desorption kommt. Die genaue Höhe dieses Anteils kann gegenüber dem Anteil des absorbierten Lichts, das zur Autoionisation führt, nicht bestimmt werden. Vermutlich ist der Anteil der durch strahlungslose Prozesse entvölkerten Anregungen jedoch konstant in der Anregungsenergie. Dies kann aus der Konstanz der Besetzung molekularer Zustände geschlossen werden (vergl. Abbildung 4.35).

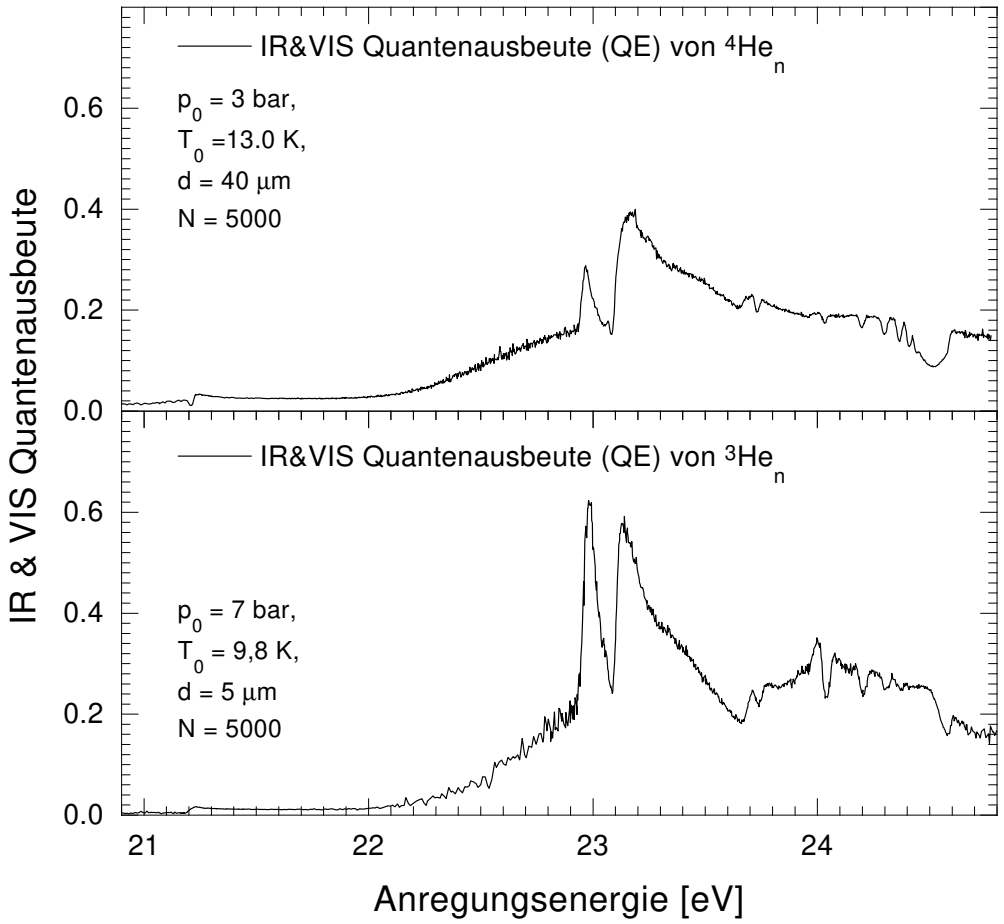

Abbildung 4.47.: Vergleich der IR&VIS Quantenausbeute von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern der Größe $N = 5000$.

Die IR&VIS Quantenausbeute hängt auch vom Isotop ab. Dies wird anhand von Abbildung 4.47 deutlich, in der Spektren von Clustern der Größe $N = 5000$ beider Isotope miteinander verglichen werden. Die IR&VIS Quantenausbeute von ^{3}He-Clustern erscheint dabei generell höher als die von ^{4}He-Clustern zu sein. Auch bei ^{3}He-Clustern nimmt die Quantenausbeute mit zunehmender Clustergröße ab. Den Schlußfolgerungen der Abschnitte 4.2.3 und 4.2.4 folgend, läßt sich die höhere Quantenausbeute von ^{3}He-Clustern möglicherweise mit der langsameren Rotationsrelaxation erklären. Da die stark gebundenen molekularen Zustände über die dissoziativen Zustände sehr effizient bevölkert werden, wirkt sich die geringere Rotationszustandsdichte in ^{3}He in erster Linie auf die Rate ihrer Entvölkerung aus. Die höhere IR&VIS Quantenausbeute von ^{3}He-Clustern steht im Widerspruch zu dem Quenching, das anhand der Abklingkurven sehr großer ^{3}He-Tröpfchen beobachtet wird. Möglicherweise spielt die Clustergröße hier eine Rolle. Demnach handelt es sich bei dem beobachteten Quenching um einen zusätzlichen Prozeß, der dann auftritt, wenn die Geschwindigkeit

der Blase, in der sich die angeregten Moleküle befinden, bereits stark herabgesetzt ist. Es werden ferner keine experimentellen Indizien beobachtet, die für einen Einfluß der Dichte auf die IR&VIS Quantenausbeute sprechen.

Zusammenfassend kann bemerkt werden, daß durch die hier verwendete Methode, die integral gewonnenen IR&VIS Anregungsspektren auf die Photoabsorption zu normieren, die IR&VIS Quantenausbeute von elektronisch angeregten He-Clustern verhältnismäßig genau bestimmt wird. Die IR&VIS Quantenausbeute wird durch die miteinander konkurrierenden strahlenden und nichtstrahlenden Prozesse, und zwar der Dissoziations-, Rotations-, Vibrationsrelaxation und der Autoionisation, der Verweilzeit der Anregung im Cluster und damit der Clustergröße sowie von der Verteilung der Anregungsenergie auf Zustände, bei denen VUV-Konkurrenzzerfälle möglich sind, beeinflußt. Die IR&VIS Quantenausbeute von ^{3}He-Clustern ist höher als die von ^{4}He-Clustern; vermutlich deswegen, weil die Rotationsrelaxation in ihnen langsamer verläuft und dadurch eine effiziente strahlungslose Entvölkerung der angeregten molekularen Zustände im Cluster behindert wird.

4.2.7. Schlußfolgerungen über die Relaxation

In diesem Abschnitt werden die Schlußfolgerungen aus den vorigen Abschnitten zu einem gemeinsamen Bild der Relaxation elektronisch angeregter ^{3}He- und ^{4}He-Cluster vereinigt. Aus der Analyse der energieaufgelösten Fluoreszenz im IR&VIS-Spektralbereich ergibt sich, daß nach der Anregung von He-Clustern eine Vielzahl angeregter molekularer und atomarer Zustände besetzt werden. Die angeregten Atome und Moleküle emittieren entweder in Blasen innerhalb der Cluster oder sie werden desorbiert und emittieren im Vakuum.

Um die Relaxationsprozesse im Detail zu untersuchen, wurden die relativen Besetzungswahrscheinlichkeiten der angeregten molekularen und atomaren Zustände als Funktion der Clustergröße und der Anregungsenergie bestimmt. Da es während der strahlungslosen Relaxation zu einer Entkopplung des Spins des Leuchtelektrons und Besetzung von Triplettzuständen kommt, wurden die Besetzungsverhältnisse zwischen Singulett- und Triplettzuständen als Funktion von der Clustergröße und der Anregungsenergie jeweils für molekulare und atomare Zustände bestimmt. Ferner wurden die Besetzungsverhältnisse zwischen molekularen und atomaren Zuständen ausgewertet.

Die Besetzung angeregter atomarer und molekularer Zustände erfolgt ausschließlich durch strahlungslose Prozesse nach der Anregung des Clusters. Strahlende Prozesse scheiden aus, weil die Übergangswahrscheinlichkeit um Größenordnungen zu klein ist, um die beobachtete starke Besetzung zu erklären. Da die strahlungslosen Relaxationsprozesse innerhalb des Clusters vergleichsweise schnell gegenüber der mittleren Lebensdauer der elektronisch angeregten Zustände (VUV: ~ 1 ns, IR&VIS: ~ 10 ns) ablaufen, wird durch die Größe der Cluster die Verweilzeit der Anregung im Cluster - das ist die Zeit, die zwischen Anregung und Desorption bzw. der Emission innerhalb einer Blase liegt - beeinflußt. Die beobachteten Besetzungszahlen resultieren somit aus der Rate der Bevölkerung und der Entvölkerung der angeregten Zustände durch strahlungslose Prozesse sowie der Verweilzeit. Prinzipiell wird die Verweilzeit der Anregung im Cluster, auch von der Höhe der Anregungsenergie beeinflußt. Hier zeigt sich jedoch, daß die Anregungsenergie in erster Linie die Besetzungsmechanismen der angeregten Zustände bestimmt, was in Abbildung 4.48 anhand einiger ausgewählter Potentialkurven illustriert ist. In den Rydbergzuständen der He-Cluster, oberhalb der atomaren $n = 2$ Zustände bzw. ab $\sim 23\ eV$, werden hochangeregte molekulare und atomare Zustände effizient besetzt. Bei Anregungsenergien, die dem $n = 2$ Zustand (Bande B) entsprechen, behindern Potentialbarrieren die Bevölkerung gebundener molekularer Zustände. Eine effiziente Bevölkerung durch Energietransfer vom 2p Zustand wird außerdem durch den konkurrierenden strahlenden Zerfall des atomaren 2^1P Zustands, dessen relativ kurze Lebensdauer nur 0,6 ns beträgt, verhindert.

Je nach Energiebereich können drei dominante Relaxationsmechanismen unterschieden werden:

1. Im Energiebereich zwischen 22,4 eV und 25,6 eV kommt es zu Autoionisationsprozessen, wodurch die hochangeregten atomaren Zustände mit zunehmender Anregungsenergie immer stärker entvölkert werden. Die dabei entstehenden molekularen Ionen rekombinieren und dissoziieren umittelbar zu angeregten He-Atomen, die im vakuumultravioletten Spektralbereich emittieren.

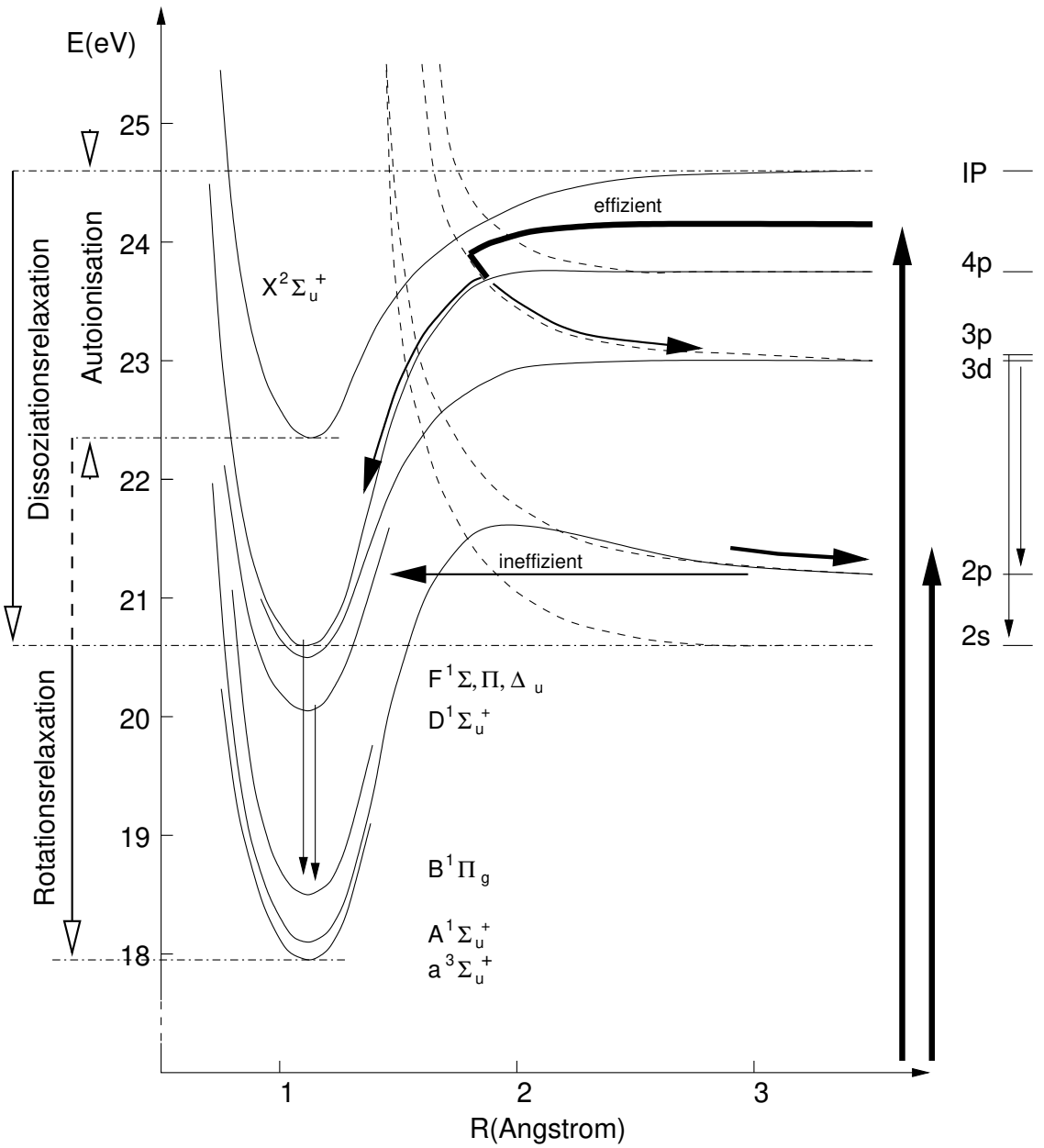

Abbildung 4.48.: Schema der Relaxation in He-Clustern. Die wichtigsten Potentialkurven und Relaxationspfade (Pfeile) sind eingezeichnet. Die Photo-Anregung und Emissionen sind als senkrechte Pfeile eingezeichnet. (Vergl. Text)

2. Zwischen der atomaren Ionisationsgrenze (25,6 eV) und dem 2s-Zustand (20,6 eV), dem am tiefsten liegenden elektronisch angeregten Zustand, verläuft die Relaxation entlang dissoziativer molekularer Zustände (vergl. Abbildung 4.48). Die Dissoziationsrelaxation führt zur Besetzung tiefer liegender atomarer und molekularer angereg-

ter Zustände. Sie verläuft vergleichsweise schnell.

3. Unterhalb des $X\ ^2\Sigma_u^+$, des He_2^+ Grundzustands überlappen die gebundenen molekularen Zustände immer weniger stark mit den dissoziativen Zuständen und unterhalb des 2s-Zustands existieren keine dissoziativen Zustände mehr. Deshalb verläuft die Relaxation in diesem Energiebereich über Rotations- und Vibrationszustände (vergl. Abbildung 4.48). Aus dem Vergleich der Besetzungsverhältnisse zwischen molekularen Triplett- und Singulettzuständen von angeregten ^{3}He- und ^{4}He-Clustern folgt, daß die Dichte der Rotationszustände die Relaxationszeit bestimmt.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit von hochangeregten atomaren, molekularen und vollständig relaxierten Zuständen (LUMO) wurde als Funktion der Clustergröße bei einer festen Anregungsenergie von 23,84 eV untersucht. Dabei ergaben sich aus der Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit des niedrigsten elektronisch angeregten Zustands (LUMO) von der Clustergröße Hinweise auf eine ballistische Bewegung der Anregung im Cluster, was in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Transporteigenschaften metastabiler angeregter He-Atome und Moleküle in flüssigem He steht.

Die Untersuchung der IR&VIS Fluoreszenz großer ^{3}He- und ^{4}He-Tröpfchen mit hochauflösender Spektroskopie ergibt, daß die Relaxation in He-Clustern vom Isotop abhängt. Während die in einer Blase lokalisierten angeregten Moleküle bei ^{4}He-Clustern aufgrund ihrer reibungslosen Bewegung verhältnismäßig leicht an die Oberfläche gelangen, und ein dementsprechend großes Intensitätsverhältnis zwischen der Lumineszenz desorbierter- und in Blasen eingeschlossener Moleküle beobachtet wird, ist dies bei ^{3}He-Clustern nicht der Fall. Hier verlagert sich das Lumineszenzintensitätsverhältnis bereits bei deutlich kleineren Clustern zugunsten der in Blasen eingeschlossenen Moleküle. Lebensdauermessungen von angeregten ^{3}He-Clustern deuten ferner darauf hin, daß in größeren Tröpfchen Quenchingprozesse stattfinden. Diese Indizien sprechen für eine herabgesetzte Beweglichkeit der Blasen in ^{3}He-Clustern gegenüber der in ^{4}He-Clustern.

Aus dem Verhältnis zwischen der Lumineszenzintensität desorbierter- und in Blasen eingeschlossener Moleküle konnte letztendlich die Geschwindigkeit, mit der sich die Blasen in ^{4}He-Clustern bewegen, abgeschätzt werden. Der so gewonnene Wert von 7 m/s steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung einer reibungsfreien Bewegung im einem suprafluiden Medium, deren Geschwindigkeit auf einen Maximalwert von 60 m/s, der Landauschen kritischen Geschwindigkeit, beschränkt ist.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Struktur und Relaxation elektronisch angeregter ^{3}He- und ^{4}He-Cluster mit fluoreszenzspektroskopischen Methoden untersucht. Es zeigte sich, daß He-Cluster eine Reihe von Eigenschaften besitzen, die sie von anderen Arten von Clustern unterscheiden.

Die Struktur elektronisch angeregter Zustände wurde mit Hilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie - einer besonders empfindlichen Methode der Absorptionsmessung - untersucht. Zur Interpretation wurden zwei Modelle, das der Exzitonen und das gestörter, quasi-atomarer Anregungen in Betracht gezogen. Der Vergleich der Anregungspektren von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern sowie ihre Abhängigkeit von der Clustergröße legen nahe, daß die elektronisch angeregten Zustände eher als gestörte He-Atome denn als Exzitonen beschrieben werden können. Die Stärke der Störung hängt dabei entscheidend von der Dichte ab. Hierfür sprechen die folgenden Argumente:

1. Die beobachteten Banden in den Fluoreszenzanregungsspektren ließen sich bis zur Hauptquantenzahl $n = 3$ atomaren Zuständen mit den Drehimpulsindizes s-, p- und d- zuordnen. Alle Banden sind gegenüber den Resonanzen freier He-Atome blauverschoben. Die Störung wird durch die repulsive molekulare Wechselwirkung mit den Nachbaratomen hervorgerufen.

2. Der Einfluß der Dichte im Cluster zeigte sich an der Lage der Resonanzenergien und Halbwertsbreiten der Banden:

   a) Da sich die mittlere Dichte in He-Clustern relativ stark mit der Clustergröße ändert, wurde die Abhängigkeit der Energielagen der Banden von der Clustergröße untersucht, wobei eine Korrelation zwischen der Stärke der Blauverschiebung der Banden und der Dichte festgestellt werden konnte. Die Korrelation zwischen Energieverschiebung und Dichte bestätigte sich insbesondere beim Vergleichen der Anregungsspektren von $^3He_{10^4}$ und $^4He_{2500}$-Clustern, deren mittlere Dichte nahezu identisch ist, denn die Energielage der stärksten Bande (Bande B) stimmte erwartungsgemäß in beiden Fällen überein.

   b) Aus der beobachteten Abhängigkeit der Linienbreite dieser Bande vom Isotop zeigte sich eine weitere Korrelation mit der Dichte. So kann im Polaritonmodell die Halbwertsbreite einer Resonanzlinie als Energiedifferenz zwischen den beiden Eigenfrequenzen einer sich longitudinal und transversal zur Schwin-

gungsachse des angeregten Dipols ausbreitenden Welle verstanden werden. Diese Energiedifferenz ist proportional zur Dichte des angeregten Mediums, was im Fall der Linienbreiten der genannten Bande tatsächlich auch beobachtet wurde.

Aus dem Vergleich zwischen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern ergibt sich, daß eine Interpretation der elektronisch angeregten Zustände als Exzitonen ausscheidet. Die Energielagen von Exzitonen hängen von der Dielektrizitätskonstanten und der reduzierten Masse ab, die in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern nahezu identisch sind. Die deutlich unterschiedlichen Energielagen der Banden von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern können insofern nicht durch Exzitonen erklärt werden. Dies unterstützt die Interpretation als gestörte atomare Zustände zusätzlich.

Die Relaxation elektronisch angeregter He-Cluster wurde mit den Methoden der energie- und zeitaufgelösten Fluoreszenz untersucht. Wie sich herausstellt, hängt die Relaxation von der Anregungsenergie, der Clustergröße und der Rotationszustandsdichte ab. Einige Unterschiede, die sich zwischen ^{3}He- und ^{4}He-Clustern zeigen, sind vermutlich auf die Suprafluidität der ^{4}He-Cluster zurückzuführen.

Nach der Anregung der Cluster werden - abhängig von der Anregungsenergie - eine Vielzahl elektronisch hochangeregter atomarer und molekularer Zustände bevölkert, die durch Emission im nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich in tiefer liegende angeregte Zustände übergehen. Die relative Besetzungswahrscheinlichkeit der hochangeregten atomaren und molekularen Zustände wird durch die Besetzungs- und Entvölkerungsraten der strahlungslosen Prozesse in den Clustern bestimmt. Die **Bevölkerung** dieser Zustände erfolgt unmittelbar nach der Anregung der Cluster durch, je nach Energiebereich unterschiedliche Mechanismen:

1. Im Energieregime der Rydbergzustände (22,9 und 24,6 eV) werden hochangeregte atomare und molekulare Zustände effizient durch strahlungslose Prozesse besetzt.

2. Im Regime der niedrigsten Anregung (um 21,5 eV) ist die Besetzung weniger effizient, da sie in Konkurrenz zum strahlenden Zerfall des 2^1P Zustands steht. Ferner muß ein Potentialwall bei Kernabständen von ~ 2 Å überwunden werden.

Die **Entvölkerung** der primär besetzten Zustände bzw. die Besetzung tiefer liegender Zustände wird durch drei Relaxationsmechanismen bewirkt, die in jeweils unterschiedlichen Energiebereichen dominant sind:

1. Autoionisation (22,4 - 24,6 eV): Die Autoionisation entvölkert die hochangeregten atomaren Zustände. Zunächst werden molekulare Ionen gebildet, die dann rekombinieren und dissoziieren. Die entstehenden angeregten He-Atome emittieren im VUV-Spektralbereich.

2. Dissoziation (20,6 - 24,6 eV): Dissoziative Zustände kreuzen die molekularen adiabatischen Zustände im Energiebereich zwischen 20,6 und 24,6 eV und führen zu einer schnellen, effektiven Besetzung tiefer liegender molekularer und atomarer angeregter Zustände.

3. Rotations- und Vibrationsrelaxation (18.0 - 22,4 eV): Da die Überlappung der gebundenen mit den dissoziativen molekularen Zuständen unterhalb von 22,4 eV immer geringer wird und unterhalb von 20,6 eV schließlich keine dissoziativen Zustände mehr existieren, relaxieren elektronisch angeregte He-Cluster in diesem Regime über Rotations- und Vibrationszustände. Dies geschieht vergleichsweise langsam. Die Relaxationszeit wird von der Dichte der Rotationszustände in einem Energieintervall bestimmt. Sie ist damit in ^{3}He-Clustern länger als in ^{4}He-Clustern.

Nach der Anregung bildet sich innerhalb sehr kurzer Zeit ($\sim ps$) um das angeregte Zentrum eine Blase. Im Fall von ^{4}He-Clustern gibt die Blase solange ihre überschüssige Energie an den Cluster ab, bis sie sich reibungsfrei mit einer Geschwindigkeit von etwa 7 m/s durch ihn hindurchbewegt. In ^{3}He-Clustern bilden sich ebenfalls Blasen, die jedoch an den Atomen im Cluster gestreut werden, wodurch sich die Verweilzeit der Anregung im Cluster erhöht. Die strahlungslose Relaxation endet, wenn

1. der tiefste elektronisch angeregte Zustand besetzt wird,

2. das angeregte Atom oder Molekül innerhalb der Blase emittiert,

3. oder wenn die Blase die Oberfläche erreicht. Das angeregte Atom oder Molekül desorbiert dann und emittiert im Vakuum.

Die Besetzung der Rotationszustände der desorbierten, elektronisch angeregten Moleküle wurde mittels hochauflösender Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Anhand des Vergleichs mit dem berechneten $D\ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow B\ ^1\Pi_g$ Übergang zeigte sich, daß die Besetzung der Molekülzustände zu einem großen Anteil durch eine Boltzmannverteilung bei einer mittleren Energie von 30 meV bzw. 350 K beschrieben werden kann. Andererseits wird auch die Besetzung hoher Rotationszustände beobachtet, die sich einer Beschreibung durch eine Boltzmannverteilungsfunktion entzieht. Dieser Anteil ist bei ^{4}He-Clustern größer als bei ^{3}He-Clustern. Die mittlere Temperatur der angeregten Moleküle ist damit um etwa 3 Größenordnungen höher als die Clustertemperatur und belegt, daß eine Thermalisierung praktisch nicht stattfindet.

Die beobachtete Besetzung von Triplettzuständen zeigt, daß es während der strahlungslosen Relaxation zu einer Entkopplung des Spins des Leuchtelektrons kommen kann. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Umklappen des Spins erfolgt, hängt von den drei Größen (i) Energie, (ii) Kernabstand und (iii) Verweilzeit der Anregung im Cluster ab.

Diese Arbeit enthält eine Fülle von z.T. nur phänomenologisch interpretierbaren Daten über ein System mit vielen ungewöhnlichen Eigenschaften. Da es sich um ein Modellsystem handelt, wären theoretische Arbeiten zur Struktur und Relaxation elektronisch angeregter Zustände für ein detailliertes Verständnis von großen Nutzen.

A. Anhang

A.1. Normierung auf den Strahlstrom und die Konsequenzen für die Untergrundkorrektur

Weil die Intensität $I(t)$ der Synchrotronstrahlung im Speicherring nach der Injektion von Teilchen mit der Zeit exponentiell abnimmt, muß eine Intensitätsnormierung der Zählraten vorgenommen werden. Beim Experiment CLULU geschieht dies, indem die Zeitdauer t_m, während der die Photonen gezählt werden, entsprechend angepaßt wird. Damit ergibt sich für t_m folgende Abhängigkeit von der Zeit t:

$$t_m(t) = t_0 \frac{I_0}{I} = t_0 \cdot e^{t/\tau} \tag{A.1}$$

Dabei wurde eine Basismeßdauer t_0 von eine Sekunde bei einem Strom I_0 von 100 mA vorgegeben. Das bedeutet also, daß bei einem Strahlstrom von 100 mA die Messung genau eine Sekunde lang dauert. τ ist die Zeitkonstante der exponentiell abnehmenden Intensität $I(t)$ der Synchrotronstahlung, sie betrug im Schnitt ~ 12 Stunden. Der Strahlstrom variiert in der Regel zwischen 140 und 70 mA, bei den meisten der hier vorgestellten Anregungsspektren lag er jedoch aufgrund zwischenzeitlicher technischer Probleme zwischen 80 und 40 mA.

Diese Art der Strahlstromnormierung hat besondere Konsequenzen für die Intensität des Untergrunds in den Spektren, der nicht vom anregenden Licht verursacht wird. Dieser Untergrund - Dunkelpulse etwa - steigt mit t_m exponentiell an. Sofern die Wellenlänge immer in gleich langen Schritten verfahren wurde, hat der Untergrund in den Spektren auch eine exponentielle Abhängigkeit von der Wellenlänge. In meiner Arbeit ist eine richtige Bemessung des Untergrunds besonders in jenen Fällen wichtig, in denen Spektren aufeinander normiert werden, wie im folgenden Abschnitt 3.3.1 beschrieben wird. Oft reichte es jedoch aus, eine lineare Untergrundfunktion anzusetzen, in wenigen Fällen wurde eine quadratische Funktion abgezogen. Die Dauer der Aufnahme der Anregungsspektren lag oft zwischen zwei bis drei Stunden.

Sofern die in dieser Arbeit abgebildeten Anregungsspektren nicht normiert wurden, entsprechen die angegebenen Intensitäten der Anzahl der Photonen pro Sekunde bei einem Strahlstrom von 100 mA.

A.2. Berechnung der Verzweigungsverhältnisse

Um Relaxationsprozesse in angeregten Heliumclustern quantitativ untersuchen zu können, ist es wichtig, die Wahrscheinlichkeiten zu kennen, mit der verschiedene Zwischenzustände (das sind zum Beispiel die angeregten Zustände der emittierenden Moleküle, die vom Cluster desorbiert werden) nach einer elektronischen Anregung des Clusters durch strahlungslose Prozesse besetzt werden. Sie können aus der spektralen Verteilung der Fluoreszenz berechnet werden.[1]

Die relative Besetzungshäufigkeit b eines angeregten Zustands ist eine dimensionslose Zahl zwischen Null und Eins, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand i nach einer Anregung besetzt wird. Sei I_a die Intensitätsrate, mit der ein Zustand angeregt wird, $I_{i,k}$ die Intensitätsrate von Übergängen aus einem angeregten Zwischenzustand i in tieferliegende Zustände k, die in Folge der Anregung stattfinden, dann gilt für die relative Besetzungshäufigkeit eines Zustands i:

$$b_i = \frac{\sum I_{i,k}}{I_a} \tag{A.2}$$

Die Intensitätsraten $I_{i,k}$ aller strahlenden Übergänge vom Zwischenzustand i in tieferliegende Zustände k sind bei gegebener Besetzungszahl n_i durch die jeweiligen Einsteinkoeffizienten $A_{i,k}$ festgelegt:

$$I_{i,k} \quad = \quad n_i \cdot A_{i,k} \tag{A.3}$$

Deswegen kann $\sum I_{i,k}$ durch nur eine einzige experimentell bekannte Intensitätsrate eines Übergangs in einen Zustand j bestimmt werden, sofern die Einsteinkoeffizienten $A_{i,k}$ aller Übergänge aus dem Zustand i bekannt sind.

$$\sum I_{i,k} \quad = \quad I_{i,j} + n_i \cdot \sum_{k \neq j} A_{i,k} \tag{A.4}$$

Wird n_i mit Hilfe der Gleichung

$$n_i \quad = \quad \frac{\sum I_{i,k}}{\sum A_{i,k}} \tag{A.5}$$

ersetzt, so kann man nach einigen Umformungen $\sum I_{i,k}$ in Gleichung A.2 ersetzen und erhält folgenden Ausdruck:

$$b_i \quad = \quad \frac{\sum A_{i,k}}{A_{i,j}} \frac{I_{i,j}}{I_a} = \alpha \frac{I_{i,j}}{I_a} \tag{A.6}$$

[1] Die relative Besetzungshäufigkeit eines angeregten Zustands kann in vielen Fällen nicht direkt aus dem Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzlinien abgelesen werden, weil von einem angeregten Zustand mehrere Übergänge ausgehen können, die unter Umständen nicht alle von der Messung erfaßt werden. Gerade dieser Umstand spielt in meiner Arbeit eine wichtige Rolle, weil die spektral zerlegte Fluoreszenz nur im IR&VIS Bereich gemessen wird, oft aber auch VUV-Zerfälle in den Grundzustand stattfinden, die dabei noch weitaus wahrscheinlicher sind.

Oft sind nur zwei strahlende Übergänge des Heliumatoms involviert, wie z.B. im Fall des angeregten $3p^1P_1$-Zustand. Der Ausdruck für den Faktor α in Formel A.6 nimmt dann mit den Einsteinkoeffizienten A_1 und A_2 eine einfache Gestalt an:

$$\alpha = \frac{A_1 + A_2}{A_1} \tag{A.7}$$

Konkret erhält man damit für den $3p^1P_1$-Zustand für α einen Wert von 43,302 bzw. 36,652 im Fall des $4p^1P_1$-Zustands. Mit diesen Korrekturfaktoren müssen die gemessenen Intensitäten der $3p^1P_1 \rightarrow 2s^1S_0$- bzw. der $4p^1P_1 \rightarrow 2s^1S_0$-Linie multipliziert werden, um die relativen Besetzungshäufigkeiten zu erhalten. Die Einsteinkoeffizienten habe ich dem Buch von Radzig und Smirnov [RaSm85] entnommen und mit denen einiger anderer atomarer Übergänge in der Tabelle A.1 aufgelistet.

Tabelle A.1.: Einsteinkoeffizienten $A_{i,k}/10^8 s^{-1}$ für einige Übergänge$_{i,k}$ des Heliumatoms nach Radzig und Smirnov [RaSm85]

Übergang	$A_{i,k}/10^8 s^{-1}$
$3p^1P_1 \rightarrow 1s^1S_0$	5,66
$3p^1P_1 \rightarrow 2s^1S_0$	0,1338
$4p^1P_1 \rightarrow 1s^1S_0$	2,46
$4p^1P_1 \rightarrow 2s^1S_0$	0,069
$4p^1P_1 \rightarrow 3s^1S_0$	$\ll 10^{-3}$

Kennt man die Wirkungsquerschnitte $\sigma(\nu)_{abs}$ für die Photoabsorption, können mit Hilfe der relativen Besetzungshäufigkeiten auch leicht die Besetzungszahlen n_i oder die Wirkungsquerschnitte $\sigma(\nu)_i$ für die Anregung in die Zustände i angegeben werden. Letztere sind das Produkt:

$$\sigma(\nu)_i = b_i \cdot \sigma(\nu)_a \tag{A.8}$$

Absolute Wirkungsquerschnitte, bzw. absolute Fluoreszenzintensitäten zu bestimmen, ist mit großem experimentellen Aufwand verbunden. Deswegen vergleiche ich anstatt der absoluten Besetzungszahlen die relative Besetzungsstärke pro Anregung eines Cluster. Für die Analyse der Relaxationsprozesse entsteht daraus letztendlich keine Einschränkung.

A.3. Kalibrierung der relativen Empfindlichkeit der Detektoren

Um ein quantifizierbares Maß für die Stärke bestimmter Relaxationsprozesse zu erhalten, werden in meiner Arbeit relative Besetzungshäufigkeiten von diskreten Zuständen oder die Verzweigungsverhältnisse bzw. Branchingratios bei der Besetzung verschiedener Zustände aus dem Verhältnis zwischen IR&VIS Signal und der Photoabsorption bestimmt. Das setzt voraus, daß die Nachweisempfindlichkeiten der Detektoren aufeinander kalibriert sind.

A.3.1. Integrale Fluoreszenz im IR&VIS-Bereich und Überlappung der spektralen Empfindlichkeit

Vor Beginn jeder Messung wurde zunächst die Empfindlichkeit des *R943* Detektors auf die des *XP2020* oder des *8575* kalibriert, wozu die Fluoreszenz von He-Atomen, die mit Synchrotronlicht in den $3p^1P_1$ Zustand angeregt wurden, gemessen werden mußte. Von diesem Zustand sind zwei strahlende Zerfälle, und zwar in den Grundzustand oder in den $2s^1S_0$ Zustand möglich (vergl. Abschnitt 4.1.4.1 und Abschnitt A.2). Anhand der zugehörigen Einsteinkoeffizienten (nach [RaSm85]), die in Tabelle A.1 angegeben sind, erwartet man nach Formel A.7 ein Verzweigungsverhältnis von 1/43 zwischen der IR&VIS- und VUV-Fluoreszenz. Aus dem Verhältnis der gemessenen Zählraten kann die relative Empfindlichkeit der Photomultiplier zueinander bestimmt werden.

Die Voraussetzung einer solchen Messung ist, daß der *R943* nicht im VUV und der *XP2020* bzw. *RCA8575* nicht im IR&VIS Bereich empfindlich sind. Tatsächlich ist die spektrale Überlappung der Empfindlichkeit beider Detektoren sehr gering. Die VUV-Empfindlichkeit des *R943* konnte beispielsweise anhand der Anregung des $2p^1P_1$ Zustands beim He-Atomstrahl bzw. der Bande A beim Heliumclusterstrahl gut geprüft werden. Dabei stellte sich heraus, daß die Dynamik weit über 100 lag. Dasselbe trifft für die im VUV-Bereich empfindlichen Detektoren zu. Die Überlappung der spektralen Empfindlichkeit mit dem IR&VIS-Bereich wurde beispielsweise durch Anregung des ionischen $B\,^2\Sigma_u^+$ Zustands beim N_2, der nur über einen VIS&IR Zerfall in den $X\,^2\Sigma_g^+$ Zustand zerfallen kann, getestet. Auch hier war die Dynamik besser als 100.

A.3.2. Spektral zerlegte Fluoreszenz im IR&VIS-Bereich

Die Nachweisempfindlichkeit des IR&VIS Spektrometers konnte nicht mit Hilfe eines Heliumatomstrahls kalibriert werden. Das lag zum einen daran, daß die Intensität der spektral zerlegten Fluoreszenz eines Strahls angeregter Atome sehr gering ist, und zum anderen, daß die Nachweisempfindlichkeit aufgrund der Abbildung des Fluoreszenzlichts auf einen schmalen Spalt stark von der Justage des Spektrometers, der Position des Fokus und somit der Lage des Positronenstrahls im Speicherring abhing.

Stattdessen wurden, nachdem der *R943* Detektor kalibriert worden war, IR&VIS- und VUV-Anregungsspektren simultan aufgenommen und die so gewonnenen absoluten Verhält-

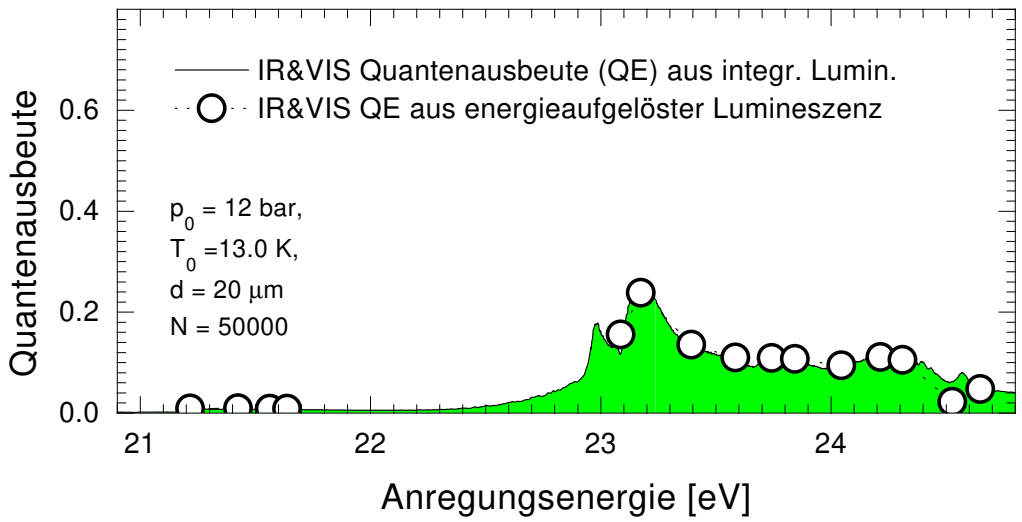

Abbildung A.1.: Beispiel, wie der Kalibrierungsfaktor β (vergl. Text) durch Vergleichen der Verhältnisse zwischen IR&VIS- und VUV-Lumineszenz gewonnen werden kann. Dabei ist zunächst das integrale IR&VIS-Anregungsspektrum auf die Photoabsorption normiert worden. Die Intensitäten aller IR&VIS-Linien $\sum I(\nu)$ und Banden aus dem Fluoreszenzspekren werden summiert, durch die VUV-Intensität geteilt und mit einem Kalibrierungsfaktor β multipliziert. Dieser wird solange variiert, bis beide Spektren bei allen Energien bestmöglich übereinstimmen (vergl. Text).

nisse zwischen IR&VIS- und VUV-Fluoreszenz mit denen aus der wellenlängenaufgelösten Lumineszenz verglichen (Abbildung A.1), wobei letztere bei jeder Anregungsenregie über alle Wellenlängen summiert wurden. Ferner mußten die unterschiedlichen Belichtungszeiten t_m von 5-, 10-, 15, und 60 Minuten bei der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenzmessung berücksichtigt werden. Daraus wurde ein Kalibrierungsfaktor β bestimmt, der demnach durch die folgende Gleichung definiert ist:

$$\frac{IR\&VIS_{R943}}{VUV_{XP2020}\ _{(norm)}} = \beta \cdot \frac{\sum_{p=1}^{p=1100}(I - I_b)_{(IR\&VIS)Spec.}}{VUV_{XP2020}/s \cdot t_m} \tag{A.9}$$

Die Summationsgrenzen bedeuten, daß alle IR&VIS-Linien erfaßt und daher über alle 1100 Pixel des CCD-Chips des Spektrometers summiert werden muß. I_b ist der Intensitätsanteil des Untergrundsignals. Die Zählrate der VUV-Fluorreszenzmessung VUV_{XP2020}/s wurde mit einem *Ratemeter* durch Ablesen manuell bestimmt.

A.4. Auswertung der energieaufgelösten Fluoreszenzmessungen und Fehlerbetrachtung

Die relative Besetzungszahl eines Zustands b_i bei einer Anregungsenergie E und einer mittleren Clustergröße N kann nun anhand der Intensität einer Fluoreszenzlinie unter der Voraussetzung, daß sie sich nicht mit anderen Linien überlappt, aus den energieaufgelösten Fluoreszenzmessungen bestimmt werden. Für b_i gewinnt man mit Hilfe von Gleichung A.6 und Gleichung A.9 folgenden Ausdruck:

$$b_i(E,N) = \alpha \cdot \beta \cdot \frac{\sum_{p_l}^{p_u}(I - I_b)_{(IR\&VIS)Spec.}}{VUV_{XP2020}/s \cdot t_m} \tag{A.10}$$

Dabei bezeichnen p_u und p_l den Bereich auf dem CCD-Chip, auf den die Fluoreszenzlinie abgebildet wird.

Alle relativen Besetzungshäufigkeiten wurden mit dem "Übersichtsgitter" des Spektrometers gemessen, das eine Gitterkonstante von 150 Strichen hat. Als zentrale Wellenlänge wurden teils 620 nm, teils 670 nm benutzt. Bei beiden Wellenlängen wird das gesamte Fluoreszenzspektrum im Empfindlichkeitsbereich des CCD-Chips, Linsen usw. nahezu überdeckt. Bei einer zentralen Wellenlänge von 670 nm wird vor allem bei großen Clustern der langwelligere $C, c \rightarrow A, a$-Übergang besser erfaßt, ohne daß das Spektrum auf der hochenergetischen Seite wesentlich abgeschnitten wird.

Fehler entstehen, wenn sich einige Banden oder Linien überlappen. Bei den stärksten atomaren Linien, die von den desorbierten angeregten Heliumatomen stammen, ist dies ausgeschlossen. Aufgrund der guten Auflösung des Spektrometers bei Verwendung eines 80 μm Spalts werden atomare Linien mit maximal 8 Pixeln überdeckt. Einige wenige schwache Linien überlappen mit Molekülbanden. Dies trifft für den $4p^1P_1 \rightarrow 2s^1S_0$-Übergang zu, der mit der $I^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u$-Bande, und den $4s^3S_0 \rightarrow 2p^3P_{0,1,2}$-Übergang, der mit der $e^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u$-Bande überlappt. Die angegebenen relativen Besetzungshäufigkeiten enthalten dadurch immer einen gewissen Anteil, der von den Molekülbanden herrührt. Da die Intensität der Linien jedoch relativ stark ist, ist dieser Anteil klein - maximal etwa 20%, weil die relativen Besetzungshäufigkeiten schmaler, starker Strukturen immer mit einer höheren Genauigkeit berechnet werden können, als die von breiten Banden, deren Intensität pro Pixel nur geringfügig über dem Untergrund liegt. Dieser Fall tritt bei den Spektren einiger, zumeist kleiner He-Cluster auf, bei denen die Molekül-Bande $C, c \rightarrow A, a$ schwach ausgeprägt ist. Der $C, c \rightarrow A, a$-Übergang erstreckt sich über insgesamt 381 Pixel. In den meisten Fällen ist diese Bande jedoch so stark, daß Ungenauigkeiten beim Abziehen des Untergrundes mit deutlich weniger als 10% ins Gewicht fallen.

In einigen Fällen wurden Messungen unter Verwendung der 100 μm-Spalten am Primärmonochromator durchgeführt, um eine besonders hohe Energieauflösung zu erhalten. Die damit verbundene Abschwächung der Intensität konnte bei Anregungsenergien in der unmittelbaren Umgebung der n-p Linien zu Fehlern bis zu einem Faktor von maximal 5 bei der Bestimmung der relativen Besetzungshäufigkeiten führen.

Zur Datenanalyse und Berechnung der relativen Besetzungshäufigkeiten habe ich das von

mir geschriebene Programm *branch* verwendet. Das Programm ist in der Lage, die Intensitäten der Banden mit Hilfe von Masken zu bestimmen, die vielen Rechenschritte für einen ganzen Satz von Fluoreszenzspektren, die unter gleichen Meßbedingungen aufgenommen worden sind, simultan durchzuführen und die relativen Besetzungshäufigkeiten als Funktion der Clustergröße oder der Anregungsenergie auszugeben.

A.5. Berechnung des Anteils angeregter He-Atome im Molekularstrahl mit Hilfe des gemessenen Verhältnisses zwischen IR&VIS- und VUV-Lumineszenz

Aus dem Verhältnis zwischen IR&VIS- und VUV-Lumineszenz kann eine obere Grenze des Anteils der angeregten He-Atome im Molekularstrahl und damit ihr Beitrag zu den Anregungsspektren abgeschätzt werden.

Ich bezeichne dazu den prozentualen Anteil der angeregten He-Atome mit α und den der Cluster mit β. Die gemessene, gesamte IR&VIS-Lumineszenz werde mit IR bezeichnet. Der Anteil der IR&VIS-Lumineszenz (IR_a), der von Atomen emittiert wird, ist durch das Verzweigungsverhälnis A_α, das durch die bekannten, tabellierten Einsteinkoeffizienten für die Emission $A_{i,k}$ berechnet werden kann, bestimmt. Der Anteil von Clustern (IR_β) kann aus den gemessenen Branchingratios in unmittelbarer Nähe einer atomaren Linie bestimmt werden. Daraus gewinnt man den Koeffizienten für die Ausbeute im IR&VIS-Spektralbereich, der mit A_β bezeichnet werde. Dabei setze ich voraus, daß der Wert sich nicht in einem Energieintervall von 26 meV (der spektralen Auflösung) ändert. Dann gilt:

$$IR_a = A_\alpha \cdot \alpha \cdot VUV \tag{A.11}$$

$$IR_b = A_\beta \cdot \beta \cdot VUV \tag{A.12}$$

Daraus folgt nach einigen Umformungen:

$$\alpha = \frac{\frac{IR}{VUV} - A_\beta}{A_\alpha - A_\beta} \tag{A.13}$$

wobei $IR = IR_a + IR_b$ ist. Der Ausdruck für α wird klein, wenn IR/VUV bei einer Resonanzenergie von Atomen ähnlich groß ist, wie das Verhältnis A_β. Da man A_β nicht bei der gleichen Resonanzenergie bestimmen kann, stellt α nur eine obere Grenze dar.

Ich möchte ein Zahlenbeispiel für das Spektrum der $N = 400$ Cluster angeben: Dort beträgt das Verhältnis IR/VUV bei der 3^1P-Energie (23,086 eV) $0,290$ und 26 meV oberhalb $0,315$. Das Verzweigungsverhältnis der Atome A_α ist $0,023$ und damit klein gegen das Verzweigungsverhälnis der Cluster von $A_\beta = 0,290$. Mit diesen Werten erhält man einen Anteil $\alpha = 7,2\%$ angeregter Atome. Bei einer Energie von 21,2 eV (2^1P) errechnet man für α dagegen einen Wert von 53%. Der Grund dafür liegt in dem bei dieser Anregungsenergie viel kleineren Verhältnis zwischen $IR\&VIS$ und VUV und der damit verbundenen Ungenauigkeit.

A.6. Bestimmung der Photoabsorption durch Messung der VUV-Fluoreszenz

Die Photoabsorption von Edelgasclustern ist in guter Näherung proportional zur VUV-Fluoreszenz. Dies liegt insofern nahe, weil es keine dissoziativen Zustände zwischen dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand und dem Grundzustand gibt. Die Proportionalität ist im Fall von Argon-Clustern durch Vergleich zwischen einem Transmissions- und einem VUV-Fluoreszenzspektrum experimentell verifiziert worden [Kar93a].

Es sind jedoch nicht allein eventuelle dissoziative Prozesse, die über die Proportionalität zwischen Photoabsorption und VUV-Fluoreszenz entscheiden:

- Wenn nach der Anregung besonders langlebige Zustände erzeugt werden, so können diese möglicherweise nicht nachgewiesen werden, weil sich der angeregte Cluster innerhalb der Lebensdauer dieser Zustände aus dem Nachweisbereich der Detektoren heraus wegbewegt.

- Kommt es nach der Photoanregung zur Ionisation, folgt in der Regel kein strahlender VUV-Zerfall, es sei denn, das Elektron rekombiniert mit dem positiven Ion.

Da die beiden zuletzt genannten Prozesse auch in Heliumclustern beobachtet werden, sollen hier die möglichen Fehler in Hinblick auf die Bestimmung der relativen Besetzungshäufigkeiten diskutiert werden.

In Abschnitt 4.2.3 wurden Relaxationsprozesse beschrieben, bei denen der Spin des Leuchtelektrons umklappt und Triplettzustände bevölkert werden. Beim He-Atom und Molekül sind Übergänge von Triplettzuständen in den Grundzustand verboten. Deswegen relaxieren die Atome und Moleküle in Triplettzuständen strahlend über Kaskaden in die metastabilen $2s^3S_{0,1}$- und $a^3\Sigma_u^+$-Zustände. Die theoretischen Lebensdauern für Übergänge von metastabilen Zuständen in den Grundzustand können weit über einer Sekunde liegen [RaSm85].

Im Experiment sind die gemessenen Lebensdauern allerdings oft geringer. So wird die Lebensdauer des $a\ ^3\Sigma_u^+$-Zustands von Callear und Hedges mit $1 \cdot 10^{-4}\ s$ angegeben [Cal67]. Aus den Strahlgeschwindigkeiten und dem Akzeptanzwinkel der Detektoren für die integrale Fluoreszenz folgt, daß strahlende Zerfälle in einem Zeitintervall von bis zu 10^{-3} s nach der Anregung nachgewiesen werden können. Die Wahrscheinlichkeit, daß metastabile Atome, Moleküle oder Cluster nicht mit der Fluoreszenzanregungsmethode nachgewiesen werden, ist damit klein. Ferner wurden auch Anregungsspektren aufgenommen, bei denen der mit Natriumsalizilat beschichtete $XP2020$-Detektor in einer Position auf der Clusterstrahlachse montiert war. In dieser Montierung werden alle metastabilen Teilchen beim Auftreffen auf das Natriumsalizilat nachgewiesen. Die so gewonnen Spektren zeigten dabei keinerlei Unterschied zu den VUV-Fluoreszenzanregungsspektren.

Die Ionisationsgrenze von Heliumatomen liegt bei 24,5 eV. Bei Anregungen oberhalb von 23 eV kann aber bereits die Autoionisation des Clusters erfolgen. Dieser Prozeß kann zu einer Abnahme des strahlenden Anteils an der Relaxation führen. Fröchtenicht et al. haben die Elektronenausbeute bei monochromatischer Anregung von Heliumclustern mit Synchrotronlicht gemessen und mit der VUV-Fluoreszenzausbeute verglichen. Sie bestimmen unter

Berücksichtigung der Fehler die obere Grenze des Verzeigungsverhältnisses zwischen Ionisation und Fluoreszenz zu 1% [Fro96].

Das VUV-Anregungsspektrum ist deshalb ein gutes Maß für die Photoabsorption.

B. Anhang: Parameter

B.1. Skalierung der Clustergrößen

Tabelle B.1.: Mittlere Größe N der ^{4}He-Cluster als Funktion der Düsentemperatur T_0, bei $p_0 = 12$ bar und $d = 20$ μm. Die Tabelle zeigt die nach einer Skalierungsformel berechnete Größen sowie zusätzlich korrigierte Werte, bei denen die Nähe zu kritischen Punkt im pt-Diagramm berücksichtigt worden sind.

T_0	N	N, korrigiert
11.0	34883.39148	1000000
12.0	22440.40538	100000
13.0	14955.01384	30000
13.5	12350.5816	17500
14.0	10270.94668	12000
14.5	8596.93898	9000
15.0	7239.30596	7250
15.5	6130.52836	6130.52836
16.0	5219.04815	5219.04815
17.0	3837.98775	3837.98775
18.0	2872.42048	2872.42048
19.0	2183.72959	2183.72959
21.0	1314.70342	1314.70342
23.0	828.93311	828.93311
24.0	668.04946	668.04946
29.0	255.93034	255.93034

Die Tabelle B.1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Düsentemperatur und der Größe von ^{4}He-Clustern bei einem Stagnationsdruck $p_0 = 12$ bar und einem Düsendurchmesser $d = 20$ μm. Die Werte wurden durch eine Anpassung an diejenigen von Harms et al. gewonnen [Harm98]. Bei sehr tiefen Düsentemperaturen werden die Cluster aus der "flüssigen

Phase" bzw. dem Bereich III im Phasendiagram in Abbildung 3.3 hergestellt. Der Übergang in diesen Skalierungsbereich ist behutsam angepaßt worden. Die Größen der Cluster, die mit anderen Expansionsparametern hergestellt wurden, sind durch Vergleichen der Anregungsspektren bestimmt worden. Sie sind in Tabelle B.2 aufgelistet.

Tabelle B.2.: Mittlere Größe N der ^{4}He-Cluster als Funktion der Düsentemperatur T_0, bei $p_0 = 3$ bar und $d = 40$ μm.

T_0	N
11,0	25000
13,0	5000
14,0	2500
14,6	1400
16,0	400

Die Größen der ^{3}He-Cluster, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind durch direktes Vergleichen der Expansionsparameter mit denen, die Harms et al. in [Harm98] angeben, gewonnen worden. Sie werden in Tabelle B.3 gezeigt. Die Anregungsspektren von ^{3}He-Clustern, die bei 8,0 und 7,2 K hergestellt worden sind, zeigen Verzerrungen, die auf eine Clustergröße zwischen $N = 10^5$-10^7 hinweisen, was sich durch die Nähe zum kritischen Punkt ($T_c = 3,32\ K, P_c = 1,15\ bar$) erklären läßt. Auch Harms et al. messen ein starkes Ansteigen der Clustergrößen in diesem Bereich. Die absoluten Größen, die sie bestimmen, sind jedoch niedriger, als man aufgrund der hier gezeigten Anregungsspektren vermuten würde. Ich beziehe mich hier angesichts dieser Widersprüche nur auf die von Harms et al. veröffentlichten Werte, da der Vergleich der Anregungsspektren in diesem Größenregime gegenwärtig nur eine sehr grobe Größeneinschätzung erlaubt.

Tabelle B.3.: Mittlere Größe N der ^{3}He-Cluster als Funktion der Düsentemperatur T_0, bei $p_0 = 7$ bar und $d = 5$ μm. Sie entsprechen den Werten, die Harms et al. bei gleich großem p_0 und T_0 bestimmt haben.

T_0	N
7,2	30000
8,0	17000
9,0	10000
9,8	5000

B.2. Simulationsparameter

Die Berechnung der hochgelösten Fluoreszenzspektren erfolgten mit dem von mir geschriebenen Programm *diatom*. Die Eingabeparameter werden als Datei übergeben. Die originalen Files sind unten angegeben. Die Parameter befinden sich in der ersten Spalte, in der zweiten stehen Kommentare.

Parameter für ^{4}He (0-0):

```
7.27                    Bu_=_rotational_constant_upper_state(7.365)
7.29                    Bl_=_rotational_constant_lower_state(7.403)
5.24e-4                 Du_=_centrifugal_stretching_const._upper_state(5.24e-4)
5.02e-4                 Dl_=_centrifugal_stretching_const._lower_state(5.02e-4)
15162                   nu(15161.72_ist_Literaturwert)
0                       lu_:_angular_momentum_upper_state
1                       ll_:_angular_momentum_lower_state
350                     T_:_rotational_temperature
1.5 7 14500 15500 200   res,_width(6),_,xl_,xu_(lorentzian/spec.range+backgr.)
90                      ymax_arbitrary_countrate
0                       nuclear_spin
D350B.dat               filename_of_calculated_spectrum,_y_in_wavenumbers
D350Bwl.dat             filename_of_calculated_spectrum,_y_in_nm
```

Parameter für ^{4}He (1-1):

```
7.1                     Bu_=_rotational_constant_upper_state(7.365)
7.12                    Bl_=_rotational_constant_lower_state(7.403)
5.24e-4                 Du_=_centrifugal_stretching_const._upper_state(5.24e-4)
5.02e-4                 Dl_=_centrifugal_stretching_const._lower_state(5.02e-4)
15140                   nu(15140.18_ist_Literaturwert)
0                       lu_:_angular_momentum_upper_state
1                       ll_:_angular_momentum_lower_state
450                     T_:_rotational_temperature
1.5 9 14500 15500 0     res,_width(6),_,xl_,xu_(lorentzian/spec.range+backgr.)
12                      ymax_arbitrary_countrate
0                       nuclear_spin
D450B4He11.dat          filename_of_calculated_spectrum,_y_in_wavenumbers
D450B4He11wl.dat        filename_of_calculated_spectrum,_y_in_nm
```

Parameter für ^{3}He (0-0):

```
9.42                    Bu_=_rotational_constant_upper_state
9.42                    Bl_=_rotational_constant_lower_state
5.24e-4                 Du_=_centrifugal_stretching_constant_upper_state
5.02e-4                 Dl_=_centrifugal_stretching_constant_lower_state
15158                   nu
0                       lu_:_angular_momentum_upper_state
1                       ll_:_angular_momentum_lower_state
325                     T_:_rotational_temperature
1.5 6 14500 15500 200   res,_width,_,xl_,xu_(lorentzian/spec.range+backgr.)
33                      ymax_arbitrary_countrate
.5                      nuclear_spin
D325B3He.dat            filename_of_calculated_spectrum,_y_in_wavenumbers
D325Bwl3He.dat          filename_of_calculated_spectrum,_y_in_nm
```

B.3. Energieniveaus von He

Tabelle B.4.: Energieniveaus und Anregungswellenlängen von ^{4}He nach [Mar60].

Singulett			Triplett		
Zustand	λ/Å	E/eV	Zustand	λ/Å	E/eV
$2\,^1S$	601,40	20,616	$2\,^3S$	625,56	19,820
$2\,^1P$	584,33	21,218	$2\,^3P$	591,41	20,964
$3\,^1S$	540,94	22,920	$3\,^3S$	545,74	22,718
$3\,^1P$	537,03	23,087	$3\,^3P$	538,90	23,007
$3\,^1D$	537,33	23.074	$3\,^3D$	537,34	23,074
$4\,^1S$	523,72	23,674	$4\,^3S$	525,49	23,594
$4\,^1P$	522,21	23,742	$4\,^3P$	522,97	23,708
$4\,^1D$	522,34	23,736	$4\,^3D$	522,34	23,736
$4\,^1F$	522,32	23,737	$4\,^3F$	522,32	23,737
$5\,^1S$	516,36	24.011	$5\,^3S$	517,20	23,972
$5\,^1P$	515,62	24,046	$5\,^3P$	515,99	24,028
$5\,^1D$	515,68	24,043	$5\,^3D$	515,68	24,043
$5\,^1F$	515,68	24,043	$5\,^3F$	515,68	24,043
$5\,^1G$	515,68	24,043	$5\,^3G$	515,68	24,043
$6\,^1S$	512,52	24,191	$6\,^3S$	512,99	24,169
$6\,^1P$	512,10	24,211	$6\,^3P$	512,31	24,201
$6\,^1D$	512,14	24,209	$6\,^3D$	512,14	24,209
$6\,^1F$	512,13	24,209	$6\,^3F$	512,13	24,209
$6\,^1G$	512,13	24,210	$6\,^3G$	512,13	24,210
$6\,^1H$	512,13	24,210	$6\,^3H$	512,13	24,210
$7\,^1S$	510,26	24,298	$7\,^3S$	510,55	24,285
$7\,^1P$	510,00	24,311	$7\,^3P$	510,13	24,304
$8\,^1S$	508,82	24,367	$8\,^3S$	509,01	24,358
$8\,^1P$	508,64	24,375	$8\,^3P$	508,73	24,371
$9\,^1S$	507,84	24,414	$9\,^3S$	507,97	24,408
$9\,^1P$	507,72	24,420	$9\,^3P$	507,78	24,417
$10\,^1S$	507,15	24,447	$10\,^3S$	507,20	24,443
$10\,^1P$	507,06	24,452	$10\,^3P$	507,10	24,449
∞	504,26	24,587			

C. Übersichtsspektren von ^{3}He-Clustern

Die folgenden Abbildungen zeigen Übersichtsspektren von ^{3}He-Clustern der Größen $N = 5000$ und $N = 30000$, die bei Energien von 23,39 eV bzw. 24.53 eV angeregt worden sind. Aufgrund der Anregungsenergie, die im Bereich der Ionisationsgrenze liegt, werden eine Vielzahl von Zuständen besetzt. Dadurch laßt sich gut erkennen, welche Übergänge vorkommen.

Der Vergleich unterschiedlich großer Cluster zeigt, wie sich die Intensitätsverhältnisse der molekularen Zustände mit zunehmender Clustergröße zu energetisch niedriger liegenden Zuständen verschiebt. Hier zeigt sich, wie aufgrund der längeren Verweilzeit der Anregung die höher liegenden molekularen Zustände bereits zugunsten der tiefer liegenden entvölkert worden sind.

Ferner erkennt man, wie sich das Intensitätverhältnis mit zunehmender Clustergröße von atomaren zu molekularen Übergängen verlagert.

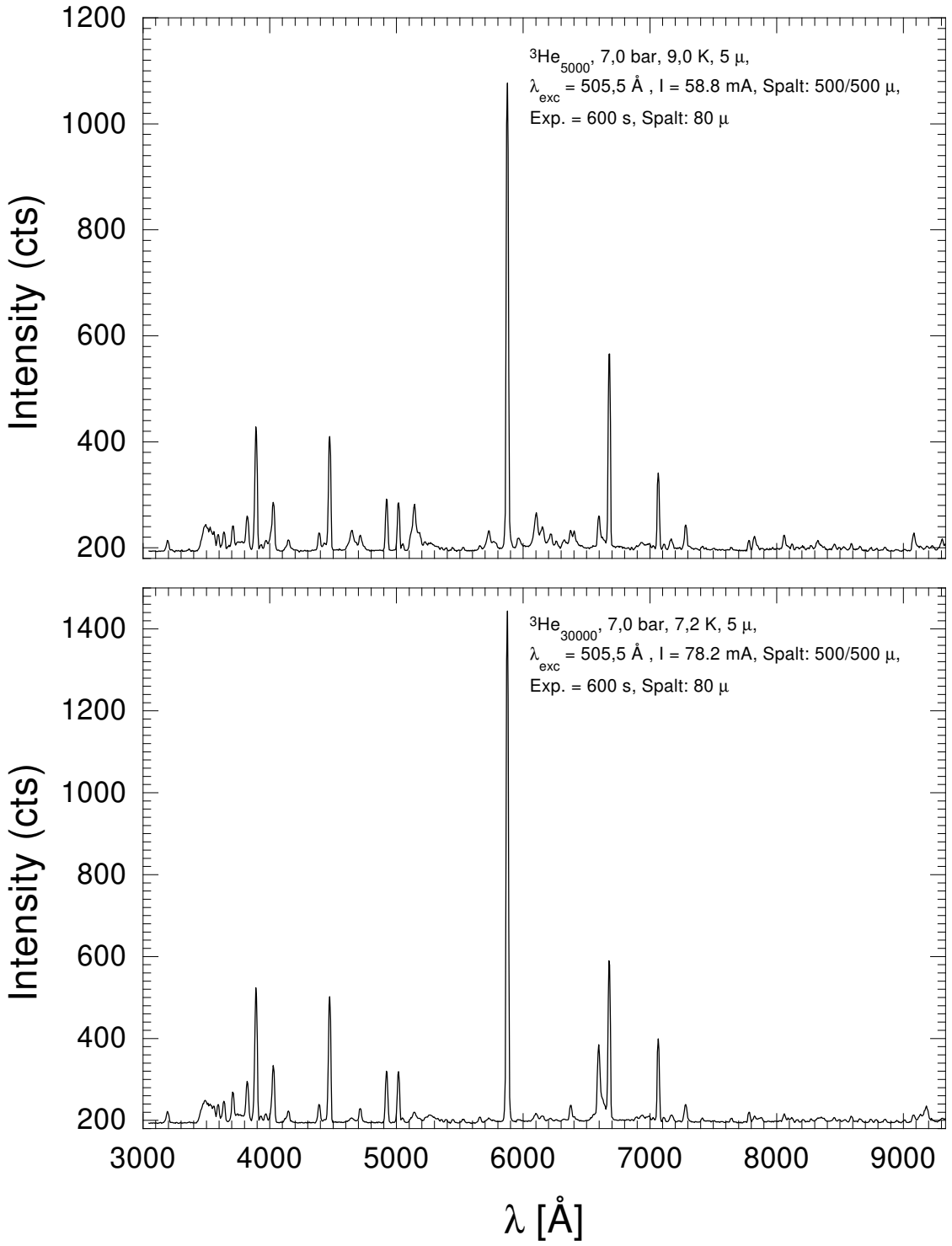

Abbildung C.1.: Übersichtsspektren von ^{3}He-Clustern der Größen $N = 5000$ und $N = 30000$, Anregungsenergie: 24,53 eV (505,5 Å).

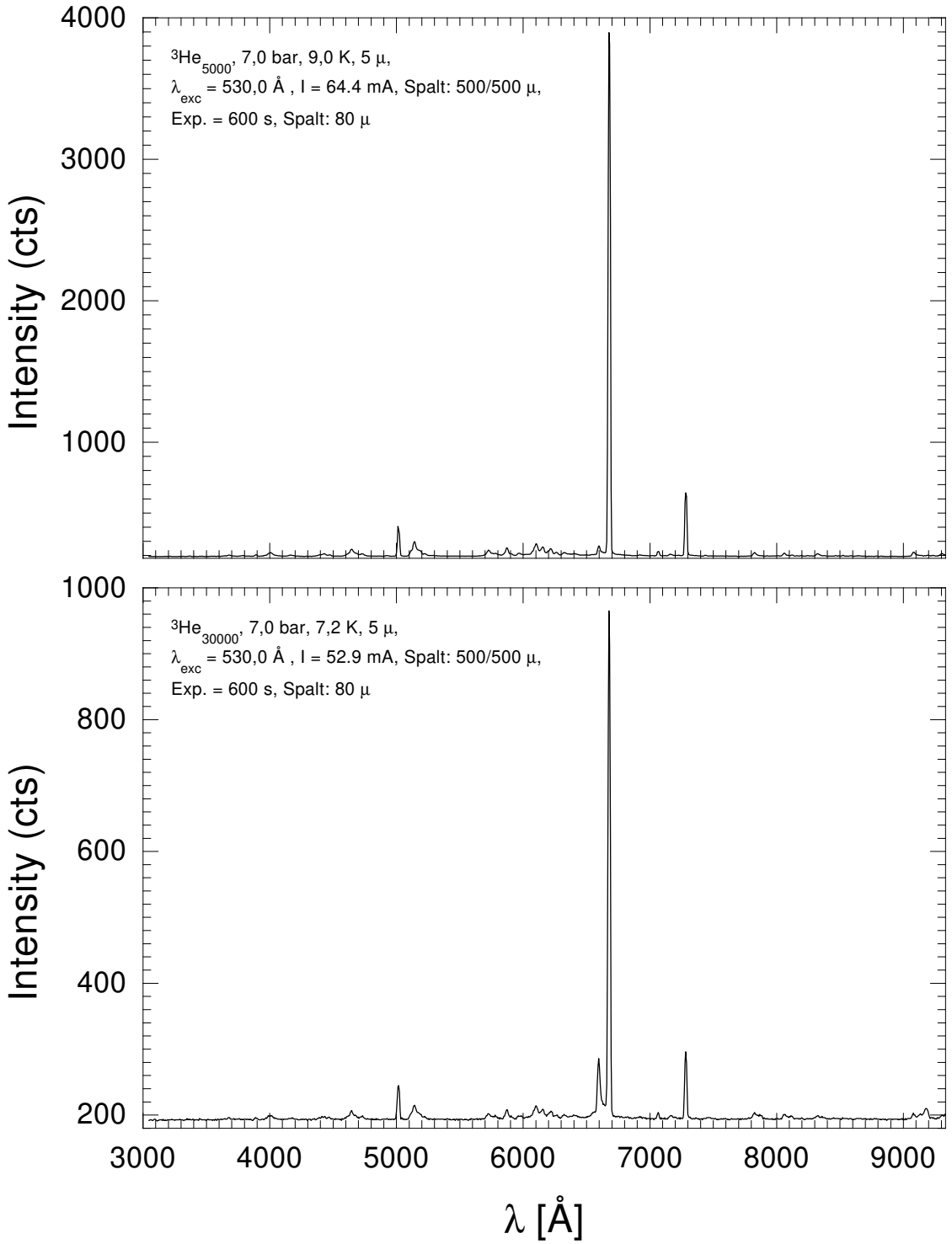

Abbildung C.2.: Übersichtsspektren von ^{3}He-Clustern der Größen $N = 5000$ und $N = 30000$, Anregungsenergie: 23,39 eV (530,0 Å).

Abbildungsverzeichnis

2.1. Dichteprofile von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern 12
2.2. Dichteverteilung im Liquid-Drop Modell 13
2.3. Äquivalenter Radius r_0 und Bindungslänge a_0 14
2.4. Energierelaxation kondensierter elektronisch angeregter schwerer Edelgase 20

3.1. Schematische Skizze des Experiments 23
3.2. Seitenriß der Meßapparatur "CLULU" 24
3.3. p-T Diagramm von ^{4}He 29
3.4. Optische Ankopplung des Acton SP275 Spektrometers mit Achromaten . . 35
3.5. Ausleuchtungsprofil des CCD-Chips 36
3.6. Recyclinganlage für die Herstellung von ^{3}He-Clustern 39

4.1. Konfigurationskoordinatendiagramm von He_n^* 50
4.2. Photoanregungsspektrum von ^{4}He-Atomen im Molekularstrahl 53
4.3. Absorptionsspektrum von $^4He_2^*$ nach Guzielski et al. [Guz91]. 55
4.4. Potentialkurvendiagramm von He_2^* 56
4.5. VUV-Anregungsspektrum von ^{4}He-Clustern 58
4.6. IR&VIS-Anregungsspektrum von ^{4}He-Clustern 59
4.7. Anregungsspektrum von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern 61
4.8. Anregungsspektren von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern gleicher mittlerer Dichte . . 64
4.9. Schematische Darstellung der Prozesse, die zum Ansteigen der IR&VIS Intensitäten bei Anregungen im Energiebereich von 21 - 22 eV (2^1P) führen . 66
4.10. Zuordnung von s-, p- und d-symmetrischen elektronisch angeregten Zuständen mit Hilfe des IR&VIS Anregungsspektrums 67
4.11. Anregungsspektrum der Rydbergzustände von ^{4}He-Clustern mit Nachweis im IR&VIS Spektralbereich 68
4.12. Photoabsorptionsspektrum von kleineren ^{4}He-Clustern im Bereich der 2^1S Zustände 69
4.13. Photoabsorptionsspektrum von ^{4}He-Clustern im Spektralbereich der 3s Zustände 70
4.14. Anregungsspektrum von Atomen auf der Oberfläche 73
4.15. Schematische Darstellung der Desorption von angeregten He-Atomen von der Oberfläche von He-Clustern 74

4.16. *Shift* der Resonanzenergie der gestörten 3s-, 3d-, und 3p-Zustände 78
4.17. Anregungsspektren von sehr großen ^{3}He- und ^{4}He-Tröpfchen 79
4.18. VUV-Fluoreszenz von He-Gas, flüssigem He und He-Clustern 81
4.19. Anregungspektren von ^{4}He-Clustern mit Nachweis im Spektralbereich zwischen 110 nm und 180 nm (Solarblind) 82
4.20. IR&VIS-Emissionsspektrum von flüssigem Helium 89
4.21. VUV-Emissionsspektrum von He-Clustern 90
4.22. Übersichtsspektrum der IR&VIS-Emission von ^{4}He-Clustern 92
4.23. Potentialkurven-Diagramm der gebundenen Zustände von He_2^* 93
4.24. Energieaufgelöste Fluoreszenz von Clustern (Abhängigkeit von der Größe) 94
4.25. Energieaufgelöste Fluoreszenz von Clustern (Abhängigkeit von der Anregungsenergie) 95
4.26. Energietransfer zwischen He-Atomen 98
4.27. Singulett-Triplett-Konversionsrate in ^{4}He-Clustern 105
4.28. Strahlungslose Relaxation in He-Clustern entlang adiabatischer und diabatischer Potentialkurven 107
4.29. Verhältnisse der Besetzungszahlen von Singulett- und Triplettzuständen von He-Atomen und Molekülen, die von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern desorbiert worden sind. 110
4.30. Besetzungsverhältnisse zwischen Triplett- und Singulett-Zuständen der angeregten Heliumatome und Moleküle, die von ^{4}He-Clustern desorbiert worden sind, als Funktion der Clustergröße 112
4.31. Schematische Darstellung der energetischen Lage von Molekül-Potentialkurven und Atomzuständen von Helium 113
4.32. Verhältnis zwischen der Besetzungsstärke molekularer und atomarer Zustände sowie zwischen der von relaxierten (LUMO) und IR&VIS emittierenden Zuständen 117
4.33. Relative Besetzungshäufigkeit von Atom- und Molekülzuständen als Funktion der Clustergröße 118
4.34. Relative Besetzungszahlen von Singulettmolekülzuständen als Funktion der Clustergröße 119
4.35. Relative Besetzungszahlen und Besetzungsverhältnis zwischen Molekülen und Atomen als Funktion der Anregungsenergie von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern 121
4.36. Besetzungsverhältnis zwischen Molekülen und Atomen bei hoher Energieauflösung 122
4.37. Besetzungswahrscheinlichkeit von Molekülzuständen als Funktion der Anregungsenergie (hohe Auflösung) 123
4.38. Hochaufgelöste IR&VIS-Emissionsspektren von ^{4}He-Clustern 125
4.39. Gemessene und berechnete Emissionsspektren von angeregten ^{3}He- und ^{4}He-Molekülen 130
4.40. Hochaufgelöstes Lumineszenzspektrum von ^{4}He-Gas und flüssigem ^{4}He, das mit schnellen Elektronen beschossen wird (nach Dennis et al.) 133

4.41. Emissionsspektren von Molekülen, die innerhalb von Blasen im Cluster emittieren 135
4.42. Schematische Darstellung des Energierelaxationsmechanismus in Heliumclustern. 138
4.43. Schematische Darstellung der Bildung von Blasen in ^{4}He-Clustern 139
4.44. Kinematik der Blasen in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern 142
4.45. Abklingkurven von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern 143
4.46. IR&VIS-Quantenausbeute von ^{4}He-Clustern 145
4.47. IR&VIS Quantenausbeute von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern 148
4.48. Schema der Relaxation in He-Clustern 151

A.1. Bestimmung des Kalibrierungsfaktors β 161

C.1. Übersichtsspektren von ^{3}He-Clustern, Anregungsenergie: 24,53 eV 172
C.2. Übersichtsspektren von ^{3}He-Clustern, Anregungsenergie: 23,39 eV 173

Tabellenverzeichnis

3.1. Detektoren am Experiment CLULU und ihr Anwendungsbereich 25

4.1. Radien der Orbitale angeregter He-Atome und Wannierexzitonen in flüssigem He 48
4.2. Linienbreiten der Banden A und B in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern 62
4.3. Energielagen der Maxima und Energieverschiebung der Banden in ^{3}He- und ^{4}He-Clustern 63
4.4. Energielagen und Shifts gestörter Zustände 77
4.5. Linienbreiten und Transferzeiten in ^{4}He-Clustern 85
4.6. Korrelation der Linienbreiten von ^{3}He- und ^{4}He-Clustern mit der Dichte . . 86
4.7. Übergänge von He^* und He_2^* 91
4.8. Wirkungsquerschnitte des Hornbeck-Molnar-Prozesses 104
4.9. Verhältnis zwischen Triplett- und Singulettübergängen 108
4.10. Energieniveaus und Schwingungsenergie von He_2^* 114

A.1. Einsteinkoeffizienten von He 159

B.1. Größe der ^{4}He-Cluster als Funktion der Düsentemperatur 167
B.2. Größe der ^{4}He-Cluster als Funktion der Düsentemperatur 168
B.3. Größe der ^{3}He-Cluster als Funktion der Düsentemperatur 168
B.4. Energieniveaus und Anregungswellenlängen von He 170

Literaturverzeichnis

[Anc94] Francesco Ancilotto and Flavio Toigo
"Properties of an electron bubble approaching the surface of liquid helium"
Phys. Rev. B 50, 17, 12820 (1994)

[And65] J. B. Anderson, J. B. Fenn
"Velocity Distributions in Molecular Beams from Nozzle Sources"
Phys. Fluids 8, 780-87 (1965)

[Azi79] R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor, G. T. McConville,
"An accurate intermolecular potential for helium"
Journal of Chemical Physics 70, 4330 (1979)

[Bar93] R.N. Barnett and K.B. Whaley,
"Varational and diffussion Monte Carlo techniques for quantum clusters"
Phys. Rev. A 47 (5), 4082, (1993)

[Bar97] M. Barranco and M. Pi, S. M. Gatica and E. S. Hernandez, J. Navarro
"Structure and energetics of mixed ^{4}He-^{3}He drops"
Phys. Rev. B 56 (14), 8997, (1997)

[Bat62] D. R. Bates
"Collision Processes not Involving Chemical Reactions: Resonant Effects in Atom-Atom Collisions"
Disc. Faraday Soc. **33** 7-13 (1962)

[Bea65] D. Beaglehole
"Reflection Studies of Excitons in Liquid and Solid Xenon"
Phys.Rev.Lett.15, 551 (1965)

[Bec56] E. W. Becker, K. Bier, W. Henkes
"Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekülen im Hochvakuum"
Zeitschrift für Physik 146, 333 (1956)

[Bec61] E. W. Becker, R. Klingelhöfer, R. Lohse
"Strahlen aus kondensiertem Helium im Hochvakuum" Z. Naturforsch. Teil A 16:1259

[Bec86] E. W. Becker
"On the History of Cluster Beams"
Z. Phys. D 3:101-7

[Ben99] A. V. Benderskii, R. Zadoyan, N. Schwentner, and V. A. Apkarian
"Photodynamics in superfluid helium: Femtosecond laser-induced ionization, charge recombination, and preperation of molecular Rydberg states"
J. Chem. Phys. 119 (3), 1542 (1999)

[Blo72] D.I. Blochinzew
"Grundlagen der Quantenmechanik"
Lizenzausgabe Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M und Zürich (1972)

[Broo76] James R. Broomall, Wayne D. Johnson, David G. Onn
"Density dependence of the electron surface barrier for fluid ^{3}He and ^{4}He"
Phys. Rev. B 14, 7, 2819 (1976)

[Brow71] C. M. Brown and M. L. Ginter,
"Spectrum and Structure of the He_2 Molecule. VI. Characterization of the States Associated with the UAO's $3p\pi$ and 2s"
J. Mol. Spec. 5, 302 (1971)

[Brow73] C. M. Brown and M. L. Ginter,
"Spectrum and Structure of the He_2 Molecule. Characterization of the Singlet and Triplet States Associated with the UAO's 4s, $4d\sigma$, $4d\pi$, and $4d\delta$"
J. Mol. Spec. 46, 256 (1973)

[Bri90] D. M. Brink, S. Stringari,
"Density of states and evaporation rate of helium clusters"
Z. Phys. D 15, 257 (1990)

[Buc90] H. Buchenau, E. L. Knuth, J. Northby, J. P. Toennies, and C. Winkler
"Mass spectra and time-of-flight distributions of helium cluster beams" J. Chem. Phys. **92**, 6875 (1990)

[Buc91] H. Buchenau, J. P. Toennies, J. A. Northby
"Excitation and ionization of ^{4}He clusters by electrons"
J. Chem. Phys. 95 (11), 8134 (1991)

[Cal67] A. B. Callear, R. E. M. Hedges
"Metastability of Rotationally Hot Dihelium at 77^0 K"
Nature 215, 1267 (1967)

[Cal96] Berton Callicoatt, David D. Mar, V. A. Apkarian, and Kenneth C. Janda
"Charge transfer within helium clusters"
J. Chem. Phys. **105** (17), 7872 (1996)

[Cal98] Berton Callicoatt, Kirk Förde, Lilian F. Jung, Thomas Ruchti, and Kenneth C. Janda
"Fragmentation of ionized liquid helium droplets: A new interpretation"
J. Chem. Phys. **109** (23), 10195 (1998)

[Cas95] M. Casas, F. Dalfovo, A. Lastri, Ll. Serra, and S. Stringari
Density Functional Calculations for ^{4}He droplets
Z. Phys. D 35, 67 (1995)

[Chi95] S. A. Chin and E. Krotscheck
"Surface Excitations of Helium Droplets"
Phys. Rev. Lett. 74, 7, 1143 (1995)

[Chow71] A. W. Chow, Allan Laslett Smith, and M. G. Waggoner
"Absorption Coefficients of Helium between 599 and 610 Å; Transition Moment for He$_2$ $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$"
J. Chem. Phys. 55, (9), 4208 (1971)

[Cur13] W. E. Curtis
"A New Band Spectrum Associated with Helium"
Proceedings of the Royal Society 89, 146 (1913)

[Cle89] C. L. Cleveland, U. Landmann, R. N. Barnett,
"Energetics and structure of ^{4}He droplets of finite temperature"
Phys. Rev. B 39, 117 (1989)

[Dal95] F. Dalfovo, A. Lastri, L. Pricaupenko, S. Stringari, and J. Treiner
"Structural and dynamical properties of superfluid helium: a density functional approach"
Phys. Rev. B 52, 1193 (1995)

[Dal95] F. Dalfovo and S. Stringari
"Hartree-Fock Calculations For ^{3}He-^{4}He Mixtures At Zero Temperature"
Phys. Lett. 112A (3,4), 171 (1985)

[Den69] W. S. Dennis, E. Durbin, Jr., W. A. Fitzsimmons, O. Heybey, and G. K. Walters
"Spectroscopic Identification Of Excited Atomic And Molecular States In Electron-Bombarded Liquid Helium"
Phys. Rev. Lett. 23 (19), 1083 (1969)

[Ben76] K. H. Bennemann, J. B Ketterson
"The Physics of Liquid and Solid Helium"
John Wiley, New York 1976

[Far98] Michal Fárník, Ulrich Henne, Björn Samelin, and Peter Toennies
"Differences in the Detachment of Electron Bubbles from Superfluid ^{4}He Droplets versus Nonsuperfluid ^{3}He Droplets"
Phys. Rev. Lett. 81, 8, 3892 (1998)

[Far99] Michal Fárník, Björn Samelin, and Peter Toennies
"Measurement of the lifetime of lectron bubbles in large size selected ^{4}He Droplets"
J. Chem. Phys. 110, 18, 9195 (1999)

[Fis69] Melvyn R. Fischbach, Huey A. Roberts and Frank L. Hereford
"Persistent Metastable States And The Inhibited Scintillation of He II*"
Phys. Rev. Lett. 23 (9), 462 (1969)

[Fow68] W. Beall Fowler and D. L. Dexter
"Electronic Bubble States in Liquid Helium*"
Phys. Rev. 176 (1), 337 (1968)

[Fro96] R. Fröchtenicht, U. Henne, J. P. Toennies, A. Ding, M. Fieber-Erdmann, and T. Drewello,
"The Photoionization of pure and doped large Helium Droplets" J. Chem. Phys. **104**, 2548 (1996)

[Fug82] I. Ya. Fugol, O. N. Grigrorashchenko, and E. V. Savchenko
"Polariton and Spatial Dispersion Effects in Exciton Spectra of Xenon Cryocrystals"
Phys. Stat. Sol. (b) **111**, 397 (1982)

[Gab60] A. H. Gabriel and D. W. O. Heddle
"Excitation processes in helium"
Proc. Royal. Soc. A 258, 124 (1960)

[Gar98] F. Garcias, Ll. Serra, and M. Casas, M. Barranco
"Ground state properties of doped ^{3}He clusters"
J. Chem. Phys. 108, (21) 9102 (1998)

[Gil70] M. Gillian, J. Woods Halley
"Theory of Optical Absorption in a Simple Liquid with Application to Liquid Helium"
Phys. Rev. A1, 484 (1970)

[Gin65a] Marshall. L. Ginter,
"The Spectrum and Structure of the He_2 Molecule. Characterization of the States Associated with the UAO's $3p\sigma$ and $2s^*$"
J. Chem. Phys. 42, (2) 561 (1965)

[Gin65b] Marshall. L. Ginter,
"The Spectrum and Structure of the He_2 Molecule. Part II. Characterization of the Singlet States Associated with the UAO's 3s and 2pπ"
Journal of Molecular Spectroscopy 17, 224-239 (1965)

[Gin65c] Marshall. L. Ginter,
"The Spectrum and Structure of the He_2 Molecule. Part III. Characterization of the Triplet States Associated with the UAO's 3s and 2pπ"
Journal of Molecular Spectroscopy 17, 321-343 (1965)

[Gin66] Marshall. L. Ginter,
"Spectrum and Structure of the He_2 Molecule. IV. Characterization of the Singlet and Triplet States Associated with the UAO's 3dσ, 3dπ and 3dδ^*"
J. Chem. Phys. 45, (1) 248 (1966)

[Gin68] Marshall. L. Ginter and Dorothy S. Ginter
"Spectrum and Structure of the He_2 Molecule. V. Characterization of the Triplet States Associated with the UAO's 6-17pπ and 7-12σ^*"
J. Chem. Phys. 48, (5) 2284 (1968)

[GiBa70] Marshall. L. Ginter and Rubin Battino
"Potential-Energie Curves for the He_2 Molecule"
J. Chem. Phys., 52 (9), 4469 (1970)

[Gol13] E. Goldstein
"Über ein noch nicht beschriebenes, anscheinend dem Helium angehörendes Spektrum"
Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft 15, 402 (1913)

[Gre98] S. Grebenev, J. P. Toennies, A. F. Vilesov
"Superfluidity Within a Small Helium-4 Cluster: The Microscopic Andronikashvili Experiment"
Science **279**, 2083 1998

[Gsp77] J. Gspann, G. Krieg, H. J. Vollmar,
"Atomic Interaction With Quantum Fluid Clusters: ^{3}He-Cluster Beam Generation And Cs-Scattering By ^{4}He-Clusters"
J. Phys. (Paris) **38**, C2-171 (1977)

[Gsp95] Jürgen Gspann
"Atomic impact experiment with free helium-3 and helium-4 clusters"
Z. Phys. B 98, 405 (1995)

[Guz89] Volker Guzielski,
"Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie an den Edelgasdimeren He_2, Ne_2, Ar_2,

Kr_2 und Xe_2 unter stoßenden und stoßfreien Bedingungen"
Diplomarbeit Fachbereich Physik der Universität Hamburg 1989

[Guz91] V. Guzielski, M. C. Castex, J. Wörmer, and T. Möller,
"An absorption spectrum of He_2 in the VUV"
Chem. Phys. Lett. **179**, 243 (1991)

[Gub75] S. L. Guberman, W. A. Goddard,
"Nature of excited states of He_2"
Phys. Rev. A **12**, 1203 (1975)

[Gub81] S. L. Guberman,
"Nato Advanced Summer Institute on the Physics of Ion-Ion and Electron-Ion Collisions", Vol. Physics vol. 83, edited by F. Brouillard (Plenum Press, Baddeck, (Canada) 1981) pp. 167-200

[Gui91] A. Guirao91, M. Pi, M. Barranco
"Finite size effects in the evaporation rate of ^{3}He clusters"
Z. Phys. D 21, 185 (1991)

[GuMa69] B. K. Gupka, F. A. Matsen
"Quantum-Mechanical Study of the $F^1\Pi_u$ and $f^3\Pi_u$ States of He_2"
J. Chem. Phys. 50, 2797 (1969)

[Hae95] K. v. Haeften
"Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung von Heliumclustern mit Synchrotronstrahlung"
Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg 1995

[Hae97] K. von Haeften, A. R. B. de Castro, M. Joppien, L. Moussavizadeh, R. von Pietrowski, and T. Möller, *"Discrete Visible Luminescence of Helium Atoms and Molecules desorbing from Helium Clusters: The Role of Electronic, Vibrational and Rotational Energy Transfer"* Phys. Rev. Lett. **78**, 23, 4371 (1997)

[Hal98] N. Halbertstadt, K. Janda
"The Resonant Charge Hopping Rate in Positively Charged Helium Clusters"
Chem. Phys. Lett. **282**, 409 (1998)

[HaOb72] O. F. Hagena, W. Obert,
"Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effects of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas"
J. Chem. Phys. 56, 1793 (1972)

[Hag81] O. F. Hagena,
"Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows"
Surf. Sc. 106, 101 (1981)

[Han72] J. P. Hansen and E. L. Pollock
"Liquid Helium Configuration around a Metastable Excited Helium Atom"
Phys. Rev. A 5 (5), 2214 (1972)

[Harm96] J. Harms, J. P. Toennies, E. L. Knuth
"Droplets formed in helium fre-jet expansions from states near critical point"
J. Chem. Phys. **106** (8), 3348 (1996)

[Harm97] J. Harms, M. Hartmann, J. Peter Toennies, Andrej F. Vilesov and B. Sartakov
"Rotational Structure of the IR Spectra of single SF_6 Molecules in Liquid ^{4}He and ^{3}He Droplets"
J. Mol. Spec. (1997)

[Harm98] J. Harms, J. P. Toennies, and F. Dalfovo
"Density of superfluid helium droplets"
Phys. Rev. B **58**, 3341 (1998)

[Harm99b] Jan Harms, Matthias Hartmann, Boris Sartakov, J. Peter Toennies, and Andrej F. Vilesov
"High resolution infrared spectroscopy of single SF_6 molecules in helium droplets. II The effect of small amounts of ^{4}He in large ^{3}He-Droplets"
J. Chem. Phys. 110, 11, 5124 (1999)

[Hart95] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, and A. Vilesov
"Rotationally Resolved Spectroscopy of SF_6 in Liquid Helium Clusters: A Molecular Probe of Cluster Temperature"
Phys. Rev. Lett. **75**, 1566 (1995)

[Hart96a] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, and A. 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, G. Benedek
"Direct Observation of Elementary Excitations in Superfluid He Droplets"
Phys. Rev. Lett. 76. 26, 4560 (1996)

[Hart97] M. Hartmann
"Hochauflösende Spektroskopie von Molekülen in ^{3}Helium- und ^{4}Helium-Clustern"
Dissertation, Bericht 10/97, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen

[Hart99a] Matthias Hartmann, Nikolas Pörtner, Boris Sartakov, J. Peter Toennies, and Andrej F. Vilesov
"High resolution infrared spectroscopy of single SF_6 molecules in helium droplets. II Size effects ^{4}He-Droplets"
J. Chem. Phys. 110, 11, 5109 (1999)

[Hen98] U. Henne and J. P. Toennies
"Electron capture by large helium droplets"
J. Chem. Phys. **108**, 9327 (1998)

[Herm66] J. Hermanson, J. C. Phillips
"Pseudopotential Theory of Exiton and Impurity States"
Phys. Rev. **150**, 652 (1966)
J. Hermanson
"Exiton and Impurity States in Rare-Gas Solids"
Phys. Rev. **150**, 660 (1966)

[Her50] G. Herzberg,
"Spectra of Diatomic Molecules"
Van Nostrand Reinhold, Canada 1950, p. 124

[Hic71] A. P. Hickmann and Neal F. Lane
"Localized Excited States of Helium in Liquid Helium*"
Phys. Rev. Lett. 26 (20), 1216 (1971)

[Hic75] A. P. Hickmann, W. Steets, and Neal F. Lane
"Nature of excited helium atoms in liquid helium: A theoretical model"
Phys. Rev. B 12 (9), 3705 (1971)

[Hig96] John Higgins, Carlo Callegari, James Reho, Frank Stienkemeier, Wolfgang E. Ernst, Kevin K. Lehmann, Maciej Gutowski, Giacinto Scoles
"Photoinduced Chemical Dynamics of High-Spin Alkali Trimers"
Science, 273, 629 (1996)

[Hil89] P. C. Hill
"Ultraviolett Continua of Helium Molecules"
Phys. Rev. **A 40 (9)**, 5006 (1989)

[Hil71] J. C. Hill, O. Heybey, and G. K. Walters
"Evidence of Metastable Atomic and Molecular Bubble States in Electron-Bombarded Superfluid Liquid Helium"
Phy. Rev. Lett. 26 (20), 1213 (1971)

[Hor51] John A. Hornbeck and J. P. Molnar
"Mass Spectrometric Studies of Molecular Ions in the Noble Gases"
Phys. Rev. 84 (4), 621 (1951)

[Hop30] J. J. Hopfield
"Absorption and Emission Spectra in the Region λ600-1100"
Phys. Rev. 35, 1133 (1930)

[HoRo79] P. W. Hoff, C. K. Rhodes
"Introduction" in [Rhod79]

[Hub79] K. P. Huber, G. Herzberg
"Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants od Diatomic Molecules"
Van Nostrand Reinhold Company, N. Y., USA (1979)

[Huf65] R. E. Huffmann, J. C. Larrabee, and D. Chambers
"New Excitation Unit for Rare Gas Continua in the Vakuum Ultraviolett"
App. Optics **4 (9)**, 1145 (1965)

[Jia92] T. Jiang and J. A. Northby,
"Fragmentation Clusters Formed in Supercritical Expansion of ^{4}He"
Phy. Rev. Lett. 68, 2620 (1992)

[Jop93] Malte Joppien,
"Electronic Excitations in Liquid Helium: The Evolution from Small Clusters to Large Droplets"
Phys. Rev. Lett. 71, 2654 (1993)

[Jop94] Malte Joppien,
"Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen der elektronische Anregungen von Helium- und Neonclustern"
Dissertation, interner Bericht DESY, HASYLAB 94-01 (1994)

[Jor64] Joshua Jortner, Lothar Meyer, Stuart A. Rice, and E. G. Wilson
"Energy transfer phenomena in liquid helium" Phys. Rev. Lett. 12 (15) 415 (1964)

[Jor92] J. Jortner,
"Cluster Size Effects"
Z. Phys. D 24, 247 (1992)

[Joy91] P. Joyes, R. J. Tarento, J. Van de Walle
"Size effects in ^{3}He aggregates. A Gutzwiller approach"
Z. Phys. D 20, 273 (1991)

[Kar93] Roland Karnbach, geb. Müller,
"Strahlender Zerfall und Relaxation von Edelgasclustern untersucht mit Methoden der Lumineszenzspektroskopie"
Dissertation, interner Bericht DESY, HASYLAB 93-11 (1993)

[Kar93a] Roland Karnbach, Malte Joppien, Jörn Stapelfeldt, Jens Wörmer, Thomas Möller,
"CLULU: An experimental set-up for luminescence measurements on van der Waals clusters with synchrotron radiation"
Rev. Sci. Intr. 64, 2838 (1993)

[Kar93b] R. Karnbach, M. Joppien, and T. Möller,
"Excitation and decay processes in helium clusters studied by fluorescence spectroscopy"
Z. Phys. D **26**, 175 (1993)

[Ket74] J. W. Keto, F. J. Scoles, M. Stockton, W. A. Fitzsimmons,
"Dynamic properties of neutral excitations produced in electron-bombarded superfluid helium. II. Afterglow fluorescence of excited helium molecules"
Phys. Rev. A **10**, 887 (1974)

[Kes65] Neil A. Kestner, Joshua Jortner, Morrel H. Cohen, and Stuart A. Rice
"Low-Energy Elastic Scattering of Electrons and Positrons from Helium Atoms"
Phys. Rev. 140 (1A), A56 (1965)

[Klo90] T. Kloiber and G. Zimmerer,
"Recent Results fron Photon Stimulated Desorption from Rare Gas Solids"
Physica Scripta **41**, 962 (1990)

[Kne91] K. F. Kneubühl, M. W. Sigrist
"Laser"
B. G. Teubner, Stuttgart, 3. überarb. Aufl. (1991)

[Knu99] E. L. Knuth, U. Henne
"Average size and size distribution of large droplets produced in a free-jet expansion of a liquid"
J. Chem. Phys. 110, 5, 2664 (1999)

[Kop89] K. Kopitzki
"Einführung in die Festkörperphysik"
2. überarb. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart (1989)

[Kov69] I. Kovács
"Rotational structure in the specta of diatomic molecules"
Adam Hilger LTD, London (1969)

[Kro94] E. Krotschek, M. Saarela, J. L. Epstein
"Impurity states in liquid helium films"
Phys. Rev. **38**, 111 (1988)

[Laa98] T. Laarmann
"Untersuchung der Zerfallsprozesse von Edelgasclustern mit Hilfe der Infrarot-Fluoreszenzspektroskopie"
Diplomarbeit, Universität Hamburg, II. Institut f. Exp. Phys., (1998)

[Lap77] P. Laporte, I. T. Steinberger
"Evolution of excitonic bands in fluid xenon"
Phys. Rev. A 15, 6, 2538 (1977)

[Lap80] P. Laporte, J. L. Subtil, U. Asaf, V. Saile, I. T. Steinberger, S. Wind
"Intermediate and Wannier Excitons in Fluid Xenon"
Phys. Rev. Lett. **45**, 2138 (1980)

[Lap85] P. Laporte, J. L. Subtil, R. Reininger, V. Saile, I. T. Steinberger
"Wannier excitons in liquid and solid krypton"
Chem. Phys. Lett. **122**, 525 (1985)

[Lap87] P. Laporte, J. L. Subtil, R. Reininger, V. Saile, S. Bernstorff, I. T. Steinberger
"Evolution of intermediate excitons in fluid argon and krypton"
Phys. Rev. **35**, 6270 (1987)

[Lee32] J. H. Lees and H. W. B. Skinner
"Notes on the Excitation Process in Helium"
Proc. Royal Soc. A **137** 186-98 (1932)

[Len92] M. Lengen, M. Joppien, R. Müller, J. Wörmer, T. Möller
"Site-specific excitation and decay process in $XeAr_n$ clusters"
Phys. Rev. Lett. 68, 2362 (1992)

[Lew93] M. Lewerenz, B. Schilling and 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)

[Lew97] M. Lewerenz
"Structure and energetics of small helium clusters: Quantum simulations using a recent pertubational pair potential"
J. Chem Phys. **106** 11, 4596 (1997)

[Lin61] L. L. Lin and R. G. Fowler
"Theory of Collision Transfer of Excitation in Helium"
Ann. Phys. , NY **15**, 461-469, (1961)

[Luo93] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, W. R. Gentry
"The weakest bond: Experimental observation of the helium dimer"
J. Chem. Phys. 98, 3564 (1993)

[Lur92] L. B. Lurio, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, I. F. Silvera, M. Deutsch, S. D. Kosovsky, and B. M. Ocko
"Liquid-Vapor Density Profile of Helium: An X-Ray Study"
Phys. Rev. Lett. 68, 2628 (1992)

[Mar60] William C. Martin
"Energie Levels and Spectrum of Neutral Helium (^{4}He I)"
Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry 64 (1), 19 (1960)

[Mil88] D. R. Miller,
"Free jet expansions"
aus [Sco88] Vol. I. Seite 14

[Möl91a] Thomas Möller
"Electronic Excitations in Rare Gas Clusters: The Evolution of Energy Levels from the Atom to the Solid"
Habilitationsschrift, interner Bericht DESY, HASYLAB 91-01 (1991)

[Möl91] Thomas Möller
"Optical properties and electronic excitations in rare gas clusters"
Z. Phys. D. 20, 1 (1991)

[Möl89] Thomas Möller, Georg Zimmerer
"Fluorescence spectroscopy as a Probe of Electronic Structure and the Dynamics of Rare-Gas Clusters"
Journal of the optical Society of America B6, 1062-71 (1989)

[Mor35] P. M. Morse, L. A. Young, and E. S. Haurwitz
"Tables for Determining Atomic Wavefunctions and Energies"
Phys. Rev. 48, 948 (1935)

[Mot65] N. F. Mott and H. S. F. Massey
"The Theorie of Atomic Collisions"
3rd ed (London: Oxford University Press 1965)

[Mou96] L. Moussavizadeh,
"Untersuchung der photochemischen Prozesse in mit NF_3 dotierten Edelgasclustern mit Methoden der Fluoreszenzspektroskopie"
Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Universität Hamburg 1996

[Nau99] Klaas Nauta, Roger Miller
"Nonequilibrium Self-Assembly of Long Chains of Polar Molecules in Superfluid Helium"
Science **283**, 1895 (1999)

[Osb89] D. V. Osborne,
"Measurements of the surface thickness of liquid helium" J. Phys.: Condens. Matter **1** 289 (1989)

[Pan83] V. R. Pandharipande, J. G. Zabolitzki, S. C. Pieper, R. B. Wiringa, U. Helmbrecht
"Calculation of Ground-state Properties of Liquid ^{4}He Droplets"
Phys. Rev. Lett. 50, 1676 (1983)

[Pan86] V. R. Pandharipande, S. C. Pieper, R. B. Wiringa,
"Variational Monte Carlo calculations of ground states of liquid ^{4}He and ^{3}He drops"
Phys. Rev. **B 34**, 4571 (1986)

[Par66] Peter E. Parks and R. J. Donnelly
"Radii of positive and negative ions in helium II"
Phys. Rev. Lett. 16 (2), 45 (1966)

[Pi99] Martí Pi, Ricardo Mayol, and Manuel Barranco
"Structure of Large ^{3}He-^{4}He Mixed Drops around a Dopant Molecule"
Phys. Rev. Lett. 82, (15), 3093 (1999)

[Pör99] N. Pörtner
Vortrag DPG-Frühjahrstagung, Heidelberg (1999)

[RaSm85] A. A. Radzig, B. M. Smirnov
"Reference Data on Atoms, Molecules and Ions"
Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, Tokyo (1985)

[RaWh89] M.V. Rama Krishna and K.B. Whaley,
"Collective Excitations of Helium Clusters"
Phys. Rev. Lett. 64, 1126, (1989)

[RaWh90] M.V. Rama Krishna and K.B. Whaley,
"Wave functions of helium clusters"
J. Chem. Phys. 93 (9), 6738 (1990)

[Reh97] J. Reho, C. Callegari, J. Higgins, W. E. Ernst, K. K. Lehmann and G. Scoles
"Spin-orbit effects in the formation of the Na-He excimer on the surface of He clusters"
Faraday Discuss., **108**, 161 - 174 (1997)

[Rei82] R.Reininger, U. Asaf, I. T. Steinberger
"The density dependence of the quasi-free-electron state in fluid xenon and krypton"
Chem. Phys. Lett./bf 90, 287 (1987)

[Rei83] R. Reininger, U. Asaf, I. T. Steinberger, V. Saile, P. Laporte
"Photoconductivity and the evolution of energy bands in fluid xenon"
Phys. Rev. B /bf 28, 3193 (1983)

[Rei83a] R. Reininger, U. Asaf, I. T. Steinberger, S. Basak
"Relationship between the energy V_0 of the quasi-free-electron and its mobility in fluid argon, krypton, and xenon"
Phys. Rev. B /bf 28, 4426 (1983)

[Res78] L. Resca, R. Resta, S. Rodriguez,
"Nonstructural theory of the exciton states in solid rare gases"
Phys. Rev. **18**, 696 (1978)
"Core excitons in solid rare gases: Nonstructural theory"
Phys. Rev. **18**, 702 (1978)

[Ric66] S. A. Rice, J. Jortner
"Do exiton States Exist in the Liquid Phase?"
J. Chem. Phys.**44**, 4470 (1966)

[Ric68] S. A. Rice, G. Nicolis, J. Jortner
"Theory of Exitons in Liquids. IV. A Simplified Treatment of the Shift and Damping of Polarization Waves"
J. Chem. Phys. **48**, 2484 (1968)

[Ros95] Michael Rosenblit, Joshua Jortner
"Dynamics of the Formation of an Electron Bubble in Liquid Helium"
Phys. Rev. Lett. 75, 22, 4079 (1995)

[Ruc98] Thomas Ruchti, Kirk Förde, Berton E. Callicoatt, Hendrik Ludwigs, and Kenneth C. Janda
"Charge transfer and fragmentation of liquid helium clusters that contain one or more neon atoms"
J. Chem. Phys. **109** (24), 10679 (1998)

[Schw80] Nikolaus Schwentner
"Energiedissipation in festen und flüssigen Edelgasen"
Habilitation, interner Bericht DESY, HASYLAB 80/12 (1980)

[Schwe85] N. Schwentner, E. E. Koch, and J. Jortner,
"Electronic excitations in condensed rare gases"
(Springer, Berlin, 1985)

[Schei98] A. Scheidemann, J. P. Toennies, and J. A. Northby
"Capture of Neon Atoms by ^{4}He Clusters"
Phys. Rev. Lett. **64**, 1899 (1990)

[Schöl94] W. Schöllkopf, J. P. Toennies
"Nondestructive Mass Selection of Small van der Waals Clusters"
Science 266, 1345 (1994)

[Schöl98] Wieland Schöllkopf, J. Peter Toennies, T. A. Savas and Henry I. Smith
A cluster size nanofilter with variable openings between 2 and 50 nm
J. Chem. Phys. **109**, 21, 9252, (1998)

[Sco88] G. Scoles,
"Atomic and Molecular Beam Methods"
Vol.I (1988), Vol.II (1992), Oxford University Press, Oxford New York

[Seo98] J. Seong, K. Janda, N. Halberstadt, F. Spiegelmann
"Short-time motion in He_n^+ clusters"
J. Chem. Phys. 109 (24), 10873 (1998)

[Shaw76] M. J. Shaw and M. J. Webster
" Excitation transfer in the n = 4 levels of He following dye laser pumping to the 4^1D level in a flowing afterglow"
J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 9 (16) 2839 (1976)

[Sin89] Philippe Sindzingre, Michael Klein, David M. Ceperley,
"Path-Integral Monte Carlo Study of Low Temperature ^{4}He Clusters"
Phys. Rev. Lett. 63, (15), 1601, (1989)

[Smi68] Allan Laslett Smith,
"Potential Curves from Molecular Continuum-Continuum Emission. II. The Dissociationenergie of He_2 $A^1\Sigma_u^+$"
J. Chem. Phys. 49 (11), 4817 (1968)

[Sol74] F. J. Soley and W. A. Fitzsimmons
"Pressure Shifts and Quenching of Atomic and Molecular States Produced in Electron-Bombarded Liquid Helium*"
Phys. Rev. Lett. 32 (18), 988 (1974)

[Sta85] Birger Ståhlberg, Valery M. Baev, Gerhard Gaida, Holger Schröder and Peter Toschek
"Laser Intracavity Absorption Spektroscopy of $He_2(a^3\Sigma_u^+)$"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **81**, 207 (1985)

[Sta89] J. Stapelfeldt,
"CLULU: Ein neues Experiment für Fluoreszenzuntersuchungen an Edelgas-Clustern vom Dimer bis zum Mikrokristall"
Dissertation, Interner Bericht DESY, HASYLAB 90-01 (1990)

[Ste73] I. T. Steinberger, U. Asaf
"Band-Structure Parameters of Solid and Liquid Xenon"
Phys. Rev. Lett. **B8**, 914 (1973)

[Sti95] F. Stienkemeier, J. Higgins, W. E. Ernst, and G. Scoles,
"Laser Spectroscopy of Alkali-Doped Helium Clusters"
Phys. Rev. Lett. **74**, 18, 3592 (1995)

[Sti96] F. Stienkemeier, J. Higgins, C. Callegari, S. I. Kanorsky, W. E. Ernst, and G. Scoles,
"Spectroscopy of alkali atoms (Li, Na, K) attached to large helium clusters"
Z. Phys. D. **38**, 253 (1996)

[Sti97] F. Stienkemeier, F. Meier, and H. O. Lutz
"Alkaline earth metals (Ca, Sr) attached to liquid helium droplets: Inside or out? "
J. Chem. Phys. **107** (24), 10816 (1997)

[Sto70] M. Stockton, J. W. Keto, and W. A. Fitzsimmons
"Ultraviolet emission spectrum of electron-bombarded superfluid helium"
Phys. Rev. Lett. 24 (12), 654 (1970)

[Str84] S. Stringari
"Liquid ^{3}He Droplets: Energy Systematics And Magic Numbers"
Phys. Lett. A **106**, 267 (1984)

[Str85] S. Stringari
"Effective Interactions And Hartree-Fock Calculations In Liquid ^{3}He"
Phys. Lett. A **107**, 36 (1985)

[Str87] S. Stringari and J. Treiner,
"Systematics of liquid helium clusters"
J. Chem. Phys. bf 87, 5021 (1987)

[Sub87] J. L. Subtil, P. Laporte, R. Reininger, and V. Saile
"VUV Optical Constants of Liquid and Solid Xenon at the Triple Point"
Phys. Stat. Sol. **143** 783 (1987)

[Sur68a] C. M. Surko and F. Reif
"Evidence for a New Kind of Energetic Neutral Excitation in Superfluid Helium"
Phys. Rev. Lett. 20, (12), 582 (1968)

[Sur68b] C. M. Surko and F. Reif
"Investigation of a New Kind of Energetic Neutral Excitation in Superfluid Helium"
Phys. Rev. 175, (1), 229 (1968)

[Sur69] C. M. Surko, G. J. Dick, F. Reif, W. C. Walker:
"Spectroscopic study of liquid helium in the vacuum ultraviolet"
Phys. Rev. Lett. **23**, 842 (1969)

[Sur70] C. M. Surko, R. E. Packard, G. J. Dick, and F. Reif
"Spectroscopic study of the luminescence of liquid helium in the vacuum ultraviolet"
Phys. Rev. Lett. 24 (12), 657 (1970)

[Tak93] Y. Takahashi, K. Sano, T. Kinoshita, and T. Yabuzaki
"Spectroscopy of Alkali Atoms and Molecules in Superfluid Helium" Phys. Rev. Lett. **71**, 1035 (1993)

[Tan63] Y. Tanaka and K. Yoshino,
"600Å Band of Helium"
J. Chem. Phys. 39 (11), 3081 (1963)

[Tan69] Y. Tanaka and K. Yoshino,
"Absorption Spectrum of the He_2 Molecule in the 510-611Å Range"
J. Chem. Phys. 50 (7), 3087 (1969)

[Toe77] J. P. Toennies, K. Winkelmann,
"Theoretical studies of highly expanded free jets: Influence of quantum effects and realistic intermolecular potential"
J. Chem. Phys. 66, 3965 (1977)

[Tok93] D. W. Tokaryk, R. L. Brooks, and J. L. Hunt
"Reaction dynamics of metastable helium molecules and atoms near 4.2 K
Phys. Rev. A 48, 1, 364, (1993)

[Wab99] H. Wabnitz
Diplomarbeit, Universität Hamburg, II. Institut f. Exp. Phys., in Vorbereitung

[Wei92] S. Weissgerber, P. G. Reinhard
"The shell structure of ^{3}He droplets"
Z. Phys. D 23, 275 (1992)

[Wel72a] H. F. Wellenstein and W. W. Robertson
"Collisional Relaxation Process for the n = 3 States of Helium. I. Excitation Transfer by Normal Atoms and By Electrons"
J. Chem. Phys. 56 (3), 1072 (1972)

[Wel72b] H. F. Wellenstein and W. W. Robertson
"Collisional Relaxation Process for the n = 3 States of Helium. II. Associative Ionization"
J. Chem. Phys. 56 (3), 1077 (1972)

[Wha94] K. Birgitta Whaley,
"Structure and dynamics of quantum clusters"
International Reviews in Physical Chemistry 13, 41-84 (1994)

[Wig27] E. Wigner
"Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen"
Weidmannische Buchhandlung S. 375-81, aus [Shaw76]

[Wod75] G. K. Woodgate
"Elementare Struktur der der Atome"
R. Oldenbourg Verlag München Wien 1975

[Wör90] Jens Wörmer,
"Untersuchung der elektronischen Anregungen von Krypton- und Argonclustern mit fluoreszenzspektroskopischen Methoden"
Dissertation, Interner Bericht DESY, HASYLAB 90-05 (1990)

[Wör96] J. Wörmer, R. Karnbach, M. Joppien, T. Möller
"Evolution of excitonic energy levels in Ar_N clusters: Confinement of bulk, surface, and deep valence shell excitons"
J. Chem. Phys. **104** (21), 8269 (1996)

[Yan96] Constantine Yannouleas and Uzi Landman
"Shell structure and shapes of fermion microsystems: A comparative study of ^{3}He and Na clusters"
J. Chem. Phys. **105** 19, 8734 (1996)

[Yur99] S. Yurgenson, C.-C. Hu, C. Kim, and J. A. Northby
"Detachment of Metastable Helium Molecules from Helium Nanodroplets"
Beitrag zu den ISSPIC 12 Proceedings, erscheint in E.J.P.

[Zim87] G. Zimmerer
"Creation, Motion and Decay of Excitons in Rare-Gas Solids"
in *"Excited-State Spectroscopy in Rare Gas Solids"*, Editors: U. M. Grassano, N. Terzi, Soc. Italiana di Fisica, Bologna 1987, S. 37

Danksagung

Ich möchte zu allererst meinem Betreuer Thomas Möller danken. Seine freundschaftliche Art erzeugt eine Atmosphäre, in der es mir möglich ist, sehr selbstständig zu arbeiten und trotz der Schwierigkeiten und Anstrengungen, die mit meiner Aufgabe verbunden waren, mich doch wohl zu fühlen.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen Mitstreitern Tim Laarmann und Hubertus Wabnitz. Ihre Fähigkeiten, ihr Einsatz, ihr Teamgeist und ihre gute Laune haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die wichtigen technischen Ratschläge bei der Fehlersuche an der ^{3}He-Recyclinganlage danke ich Jens Pick-Nowak vom MPI für Strömungsforschung in Göttingen. Bei Rechner- und Programmierfragen halfen mir Oliver Bunk, Marc Schröder und Sebastian Vielhauer und Volker Wedemeyer. Ihnen danke ich herzlich sowie Otto Beimgraben, Thorsten Kracht und Heinz Schultz, die Rechner, Programme und Netzwerk am HASYLAB betreut haben.

Ich danke auch den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Thomas Möller, Christoph Bostedt, Sandeep Kakar, Andrej Kolmakov, Oliver Löfken, Tobias Lau, Claudia Nowak, Francesco Picucci, Rüdiger v. Pietrowski, Manfred Riedler, Christian Rienecker, Andreas Wark und Martin Wolf für Ihre Hilfe, Diskussionen und die gute Atmosphäre. Danken möchte ich auch allen 'Superlumis' und 'Higitis', der eingeschworenen VUV-Gemeinde am HASYLAB, für die nette Zusammenarbeit.

Outi Wulff danke ich für die Literaturrecherche und Fernleihe vieler Bücher und Paper, außerdem Christine Kretschmann für die Zeichnung der ^{3}He-Recyclinganlage, Godehard Keßler, Wolfgang v. Schröder und Waltraud Zoch von DESY und Walter Ziegler von der Firma Hightec für Rat und Tat in allen 'Gasfragen' und bei der Konstruktion der ^{3}He-Recyclinganlage.

Nadine Halberstadt und Martina Havenith-Newen haben mir Tips zur Molekülphysik geben können und Literatur zugesandt. Viel haben auch die Diskussionen mit Peter Gürtler, Bernd Sonntag und Georg Zimmerer beigetragen. Ihnen allen möchte ich herzlich danken.

Trotz gewissenhafter Vorbereitung wären die schwierigen Experimente mit den ^{3}He-Clustern beinahe vereitelt worden, weil der Speicherring in den beiden dafür vorgesehenen Meßwochen von einer technischen Pannenserie heimgesucht wurde. Zunächst trat ein Leck an einer Cavity und dann am Beamshutter auf. Daß es gegen Ende der Strahlzeit doch noch geklappt hat, ist zum großen Teil ein Verdienst der Mitarbeiter der Vakuum-Abteilung. Ihnen möchte ich für ihren Einsatz danken; auch Oliver Löfken, der mir anschließend einen Teil seiner Meßzeit überließ.

Großen Anteil am Gelingen der Experimente haben auch die Mitarbeiter der elektrotechnischen und feinmechanischen Werkstätten des II. phys. Inst., DESY und HASYLAB, von denen ich Jens Brehling, Manfred Spiwek und Jürgen Weber erwähnen möchte. Ihnen, den Elektronikern Dieter Michael, Armin Spikofsky, Rainer Wengler und Horst Zink sowie dem Hallenmeister Norbert Witt danke ich.

Zu außergewöhnlichem Dank bin ich der Studienstiftung des deutschen Volkes verpflichtet, die durch ein Stipendium meine Doktorarbeit erst ermöglicht hat. Für die gute, unbüro-

kratische Betreuung möchte ich Max Brocker, Hans-Ottmar Weyand und allen Mitarbeitern der Studienstiftung des deutschen Volkes sowie Vertrauensprofessor Wolf Walter, dessen jährliche Weinproben mir unvergessen bleiben werden, danken.

Den anstrengenden Part des Korrekturlesens haben Robert Johnson, Elke Schick, Anja Swiderski und Philippe Wernet übernommen, wofür ich allen herzlich danken möchte.

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. G. Huber
	Priv.Doz. Dr. T. Möller
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. D. Heitmann
	Priv.Doz. Dr. T. Möller
Datum der Disputation:	10. September 1999
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F. W. Büßer