
FEMTOSEKUNDENSPEKTROSKOPIE AN
DOTIERTEN HELIUMNANOTRÖPFCHEN:
DISSIPATIVE VIBRATIONSDYNAMIK UND
CHARAKTERISIERUNG EINES NANOPLASMAS

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von Barbara Ursula Grüner

geboren in Friedrichshafen



Physikalisches Institut

Fakultät für Mathematik und Physik

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Freiburg im Breisgau, September 2013

Dekan: Prof. Dr. Michael Růžička
Referent: Prof. Dr. Frank Stienkemeier
Koreferent: Prof. Dr. Bernd von Issendorff
Prüfer Prof. Dr. Heinz-Peter Breuer
Prof. Dr. Tobias Schätz
Datum der mündlichen Prüfung: 7. November 2013

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation	1
2 Heliumnanotröpfchen	3
2.1 Eigenschaften von Helium	3
2.2 Erzeugung von Heliumnanotröpfchen	8
2.3 Eigenschaften von Heliumnanotröpfchen	10
2.4 Dotierung von Heliumnanotröpfchen	15
2.5 Position der Dotanden	17
3 Experimenteller Aufbau	25
3.1 Optischer Aufbau	25
3.2 Heliumnanotröpfchenapparatur	30
3.3 Datenaufnahmesystem	36
4 Wellenpaketdynamik von Rb₂ auf Heliumnanotröpfchen	39
4.1 Das Rubidiumdimer	39
4.2 Moleküldynamik in Edelgasmatrizen und Heliumnanotröpfchen	52
4.3 Frequenzanalyse mit Fouriertransformation	54
4.4 Experimentelle Methode	59
4.5 Zeitabhängiges Signal	59
4.6 Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand	62
4.6.1 Frequenzspektrum	62
4.6.2 Langes Transformationsfenster	65
4.6.3 Kurzes Transformationsfenster	70
4.7 Wellenpaketdynamik im Grundzustand	74
4.8 Abhängigkeit von der Tröpfchengröße	78
4.9 Vergleich mit Simulation	80
4.10 Diskussion und Interpretation	87

5 Erzeugung eines Nanoplasmas in Heliumnanotröpfchen	93
5.1 Erzeugung eines Nanoplasmas	93
5.2 Nanoplasma in heterogenen Clustern	106
5.3 Messmethode und Charakterisierung	117
5.3.1 Datenaufnahme und -auswertung	117
5.3.2 Charakterisierung des Laserfokus	120
5.3.3 Tröpfchenstrahlintensität und Dotierung	123
5.4 Nanoplasma in Edelgas-dotierten Heliumnanotröpfchen	132
5.4.1 Nanoplasma in Argon-dotierten Heliumnanotröpfchen	132
5.4.2 Nanoplasma in Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen	137
5.4.3 Variation der Laserintensität	142
5.4.4 Variation der Tröpfchengröße	143
5.4.5 Zusammenfassung und Interpretation	145
5.5 Nanoplasma in Calcium-dotierten Heliumnanotröpfchen	153
5.5.1 Abhängigkeit von der Zahl der Calciumdotanden	153
5.5.2 Abhängigkeit von Laserintensität und Tröpfchengröße	156
5.5.3 Zusammenfassung und Interpretation	157
5.6 Nanoplasma in Kalium-dotierten Heliumnanotröpfchen	162
5.6.1 Abhängigkeit von der Zahl der Kaliumdotanden	162
5.6.2 Abhängigkeit von Laserintensität und Tröpfchengröße	164
5.6.3 Zusammenfassung und Interpretation	165
5.7 Vergleich der Dotanden	168
5.8 Nanoplasma in doppeldotierten Heliumnanotröpfchen	171
5.8.1 Dotierung mit Calcium und Xenon	171
5.8.2 Dotierung mit Kalium und Xenon	173
5.8.3 Diskussion und Interpretation	174
6 Zusammenfassung und Ausblick	177
A Bindungsenergien	183
B Kinetische Energie der Ionen	187
C Abkürzungsverzeichnis	191
D Eigene Publikationen	193
Literatur	195

1 Motivation

Heliumnanotröpfchen besitzen einzigartige Eigenschaften und sind dadurch in den letzten Jahrzehnten eines der interessantesten Objekte der Cluster- und Nanophysik geworden. Neben der kalten Temperatur und ihrem supraflüssigen Zustand weisen sie im gesamten infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich keine optischen Übergänge auf. Dies zeichnet Heliumnanotröpfchen als Matrix zur Isolierung und Spektroskopie von Atomen, Molekülen und Clustern aus [Sti06, Sti01, Toe04].

Durch sukzessives Dotieren mit Atomen oder Molekülen können in den Heliumnanotröpfchen gezielt kleine Komplexe gebildet werden [Lug00, Mül09a, Dro09, Gie11]. Diese sogenannten Dotanden profitieren wiederum von den Eigenschaften der Heliumnanotröpfchen: Erstens sind Heliumnanotröpfchen 0,37 K kalt. Dadurch werden die eingebetteten Dotanden auf ihren absoluten vibronischen Grundzustand abgekühlt, was die Interpretation der Spektren erleichtert. Zusätzlich erlaubt die tiefe Temperatur und effiziente Kühlung der Dotanden die Bildung von Isomeren, welche mit anderen Methoden nicht oder nur schwer zu erzeugen sind [Nau99, Nau00b, Sch04]. Nicht zuletzt sind Heliumnanotröpfchen supraflüssig. Dies erlaubt Molekülen unterhalb einer kritischen Geschwindigkeit eine freie Bewegung im Heliumnanotröpfchen [Gre98, Sch10b, Bra13]. Die Bindung zwischen Dotanden und Heliumnanotröpfchen ist schwach. Daher werden die optischen Übergänge vieler Dotanden in Heliumnanotröpfchen, im Gegensatz zur Spektroskopie in anderen Matrizen mit höheren Temperaturen, nur um wenige Wellenzahlen in ihrer Position und Breite beeinflusst [Toe04].

Diese spektrale Verschiebung beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem Dotanden und dem Heliumnanotröpfchen. Diese Wechselwirkung wird momentan vielfältig untersucht [Cal00, Nau00b, Dic01, Bün07, Leh09]. Mit Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie kann sie zeitaufgelöst analysiert werden.

Eine geeignete Observable zur Untersuchung dieser Kopplung ist die Vibrationsdynamik eines Alkalidimers, das auf der Oberfläche eines Heliumnanotröpfchens gebunden ist. Das vibronische Spektrum dieser Moleküle ist bereits gut bekannt [Aym05, Mud09], eine Änderung der Vibrationsdynamik durch Kopplung an eine Umgebung kann also gut detektiert und analysiert werden. Die Vibrationsspektren der Alkalidimere auf Heliumnanotröpfchen verändern sich gegenüber jenen der freien Moleküle in der Gasphase kaum. Die schwache Kopplung ermöglicht mit Hilfe der Femtosekunden-Pump-Probe-Technik den Nachweis der Vibrationswellenpaket-

dynamik für über tausend Oszillationen während mehr als einer Nanosekunde. Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit ist die Analyse der Vibrationsdynamik und des Verlusts der Kohärenz von Alkalimolekülen auf Heliumnanotröpfchen.

Für die direkte Ionisation eines Heliumatoms im infraroten Laserfeld wären 16 Photonen notwendig, diese Multiphotonenanregung ist sehr unwahrscheinlich. Zur Ein-Photonen-Ionisation eines Heliumatoms ist eine Wellenlänge von $\lambda = 50,4\text{ nm}$ notwendig. Elektronische Anregungen und die Ionisation von Heliumnanotröpfchen werden daher meistens im fernen ultravioletten Licht mit Hilfe von aufwendigen Systemen wie Synchrotronstrahlung und Freie-Elektronen-Lasern untersucht [Buc13, Lya13]. Doch neueste Simulationen von Mikaberidze et al. [Mik09] und Experimente von Krishnan et al. [Kri11a] zeigen mit einer vergleichsweise einfachen Methode eine nahezu vollständige Doppelionisation des kompletten Heliumnanotröpfchens und die Erzeugung eines Nanoplasmas im infraroten Laserfeld. Dazu muss das Heliumnanotröpfchen mit nur wenigen Edelgasatomen dotiert werden und sich in einem Laserfeld befinden, welches stark genug ist, um die Dotanden im elektrischen Feld zu ionisieren ($\sim 10^{14}\text{ W/cm}^2$). Durch die Dotandenionen und quasifreien Elektronen im Heliumnanotröpfchen kann dieses vollständig ionisiert werden. Nanoplasmen können Licht sehr effizient absorbieren [Dit97a]. Dies ermöglicht einen hohen Ionsationsgrad aller Atome im Cluster [Sny96, Dit97b], eine starke Beschleunigung der Elektronen und Ionen [Dit97b, Dit97c], die Emission intensiver Röntgenstrahlung [Iss04, Han04, Sta04] und sogar Kernfusion [Zwe00]. Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit ist die Untersuchung der Plasmaerzeugung in Heliumnanotröpfchen in Abhängigkeit von der Art der Dotanden sowie die systematische Charakterisierung dieses Nanoplasmas.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen strukturiert: Nach einer Einführung in die Eigenschaften und Dotierung von Heliumnanotröpfchen in Kapitel 2 folgt die Beschreibung der experimentellen Messapparatur in Kapitel 3. Im ersten Ergebnisteil (Kapitel 4) wird dann die Vibrationswellenpaketdynamik eines Rb_2 -Moleküls auf der Oberfläche eines Heliumnanotröpfchens analysiert. Im zweiten Teil (Kapitel 5) werden die Plasmaerzeugung im Heliumnanotröpfchen und die Eigenschaften des Plasmas in Abhängigkeit unterschiedlicher experimenteller Parameter untersucht. Die zentrale Fragestellung ist dabei die Abhängigkeit der Plasmaerzeugung von den verschiedenen Dotanden Argon, Xenon, Calcium und Kalium. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick.

2 Heliumnanotröpfchen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen zu Helium, zur Erzeugung von Heliumnanotröpfchen und ihren Eigenschaften erläutert. Anschließend wird auf ihre Dotierung und die Position der Dotanden im Heliumnanotröpfchen eingegangen.

2.1 Eigenschaften von Helium

Dieser Abschnitt orientiert sich an [Ens00], [Atk59] und [Wil70].

Atomares Helium

Ein Heliumatom hat zwei Elektronen. Damit ist über die chemischen Eigenschaften dieses Elements eigentlich alles Wichtige gesagt, denn alles Weitere erschließt sich unmittelbar aus dieser Tatsache:

Die Elektronenkonfiguration des Grundzustands ist $1s^2$. Es hat also eine abgeschlossene Schale und ist somit ein Edelgas. Da bei Helium gerade die erste Schale abgeschlossen ist, ist es das Edelgas mit den am stärksten gebundenen Elektronen. Somit ist Helium auch das kleinste aller Atome. Die erste Anregungsenergie des Heliums beträgt 19,8 eV, die erste Ionisationsenergie ist 24,6 eV, für die Ionisation des zweiten Elektrons benötigt man zusätzlich 54,4 eV [NIS13]. Helium hat folglich im kompletten sichtbaren Spektrum keine Übergänge aus dem Grundzustand. Durch die Edelgaskonfiguration hat Helium eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung. Es ist kaum polarisierbar und unter allen Elementen das reaktionsträgste. Neutrales Helium kann chemische Bindungen nur über Van-der-Waals-Kräfte eingehen, kovalente Bindungen existieren nicht. Daher bildet Helium nur sehr schwach gebundene Komplexe. So sind Helium-Dimere mit lediglich 0,0001 meV gebunden. Bei Komplexen aus mehreren Heliumatomen steigt die Bindungsenergie pro Atom langsam an bis sie für mehr als 10 000 Atome den Wert von *Bulk-Helium*¹ erreicht, bei welchem

¹Der englische Begriff *bulk* wird wörtlich mit *Masse* oder *Menge* übersetzt. Da in der Fachliteratur der englische Begriff geläufiger ist, wird in dieser Arbeit der Begriff Bulk-Helium verwendet. Er steht für makroskopische Mengen an Helium, im Gegensatz zur mikroskopischen Menge Heliums eines Heliumnanotröpfchens. Bei Bulk-Helium verändern sich die Eigenschaften des Heliums

jedes Heliumatom mit $0,62 \text{ meV} \hat{=} 5 \text{ cm}^{-1}$ gebunden ist [Toe04]. Es gibt zwei stabile Helium-Isotope, ^3He und ^4He , wobei ^4He das bei Weitem häufigere Isotop ist. Der Anteil an natürlichem ^3He beträgt nur 0,014 %. ^4He hat mit zwei Elektronen, zwei Protonen und zwei Neutronen keinen Kernspin und keinen Gesamtspin und ist somit ein Boson, während ^3He mit nur einem Neutron einen Spin von $I = 1/2$ aufweist und zu den Fermionen gehört.

Das Element Helium entstand direkt im Urknall, das meiste davon wurde jedoch durch Kernfusion in schwerere Elemente umgewandelt. Auf der Erde entsteht ^4He als Endprodukt bei Kernreaktionen. Es sammelt sich in Erdgasvorkommen und kann daraus gewonnen werden. Das seltener ^3He ist ein Abfallprodukt von Kernreaktionen und muss auf Grund der geringen Isotopenhäufigkeit immer künstlich gewonnen werden. Helium entweicht von der Erde.

Bei allen in dieser Doktorarbeit vorgestellten Experimenten wurde nur ^4He verwendet. Im Folgenden ist daher mit *Helium* immer ^4He gemeint, es sei denn, es wird explizit auf das andere Isotop hingewiesen.

Bulk-Helium

Bulk-Helium besitzt einzigartige Eigenschaften, welche im Phasendiagramm in Abbildung 2.1 zu erkennen sind. Unter Normalbedingungen liegt die Siedetemperatur bei 4,21 K. Oberhalb davon lässt sich Helium sehr gut als ideales Gas beschreiben. Unterhalb dieser Temperatur ist Helium flüssig und bleibt als einziges Element unter Normaldruck bis zum absoluten Temperaturnullpunkt in diesem Aggregatzustand. Selbst bei 0 K wird Helium erst bei einem Druck von mehr als 25 bar fest.

Suprafluidität

Innerhalb der flüssigen Phase zeigt Helium jedoch einen zusätzlichen Phasenübergang, dieser liegt unter Normaldruck bei 2,17 K. Oberhalb spricht man von *Helium I*, welches sich wie eine normale Flüssigkeit verhält. Die kältere Phase wird *Helium II* genannt. An diesem Phasenübergang divergiert die Wärmekapazität, siehe Abbildung 2.2 links. In Helium II ist die Wärmeleitfähigkeit um mehr als fünf Größenordnungen höher als in Helium I. Daher hört Helium makroskopisch betrachtet an diesem Punkt auf zu sieden und verdampft nur noch an der Oberfläche [Kür36, Kee36]. Da der Verlauf der Wärmekapazität mit der Temperatur dem griechischen Buchstaben λ ähnelt, nennt man die Linie, welche im Phasendiagramm die Phasen Helium I und Helium II trennt, auch *Lambdalinie*. An diesem Punkt ändern sich schlagartig auch andere Eigenschaften von Helium. So zeigt Helium II eine verschwindende Vis-

nicht, wenn man einige Atome hinzufügt oder entfernt. Im Gegensatz dazu hängen mikroskopische Eigenschaften oft von der Größe eines Heliumnanotröpfchens ab. Dies wird in Abschnitt 2.3 behandelt.

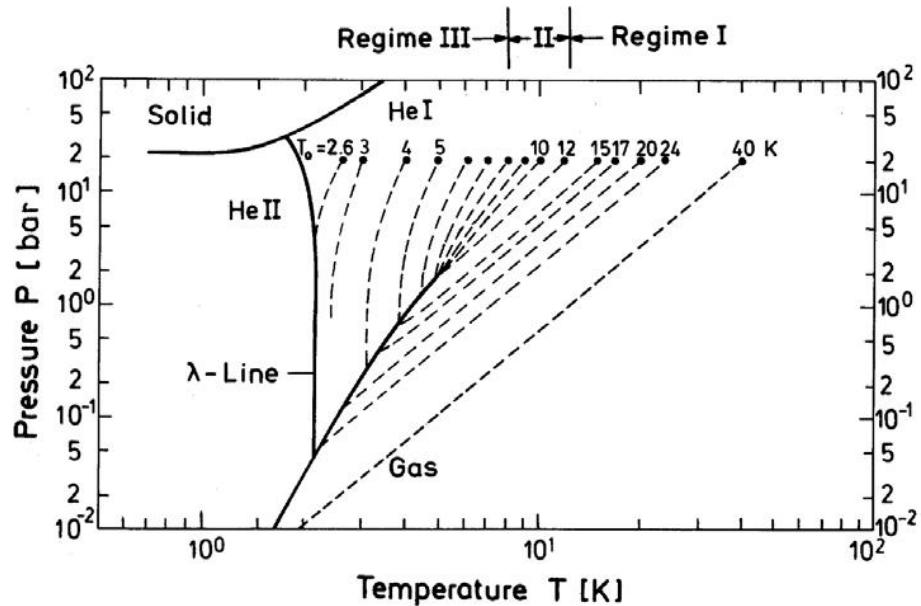


Abbildung 2.1 – Phasendiagramm von ${}^4\text{He}$. Die gestrichelten Linien geben Trajektorien im Phasenraum an, entlang welcher sich Heliumnanotröpfchen bilden können. Diese werden in die Regime I – III eingeteilt. Regime I beginnt in der Gasphase, Regime III in der Flüssigkeit, Regime II in der Nähe des Phasenübergangs. Dies wird in Abschnitt 2.2 näher erläutert. Aus [Buc90], bearbeitet durch [Mül10].

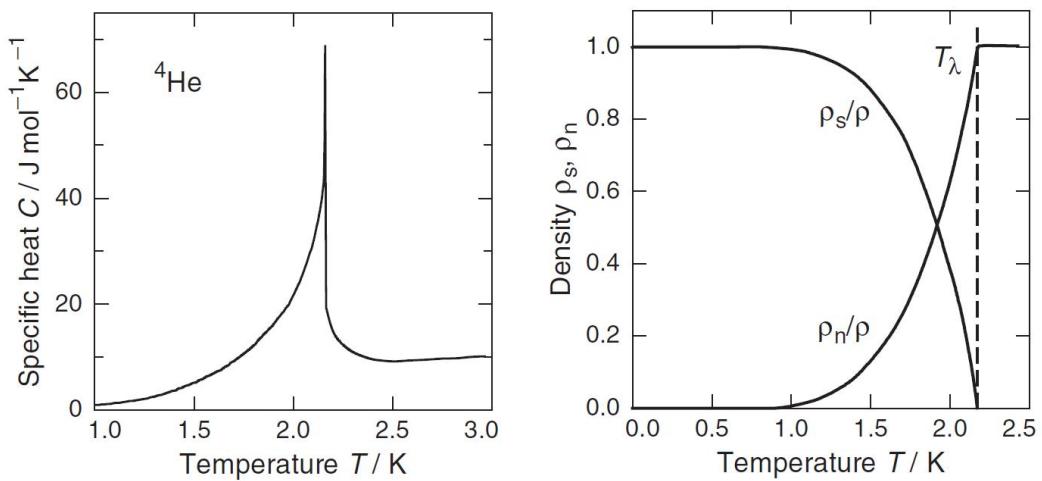


Abbildung 2.2 – Links: Abhängigkeit der Wärmekapazität flüssigen Heliums von der Temperatur. Auf Grund der Form nennt man diese Linie *Lambdalinie*, das Maximum bei 2,17 K wird *Lambdapunkt* genannt. Rechts: Zusammensetzung des Heliums aus einem normalflüssigen Anteil mit Dichte ρ_n und einem supraflüssigen Anteil mit Dichte ρ_s in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus [Ens00].

kosität wenn es durch dünne Kapilaren fließt. Folgerichtig beschreibt man diesen Zustand als *supraflüssig*.

Theoretisch beschrieb London diese Supraflüssigkeit durch eine makroskopische Wellenfunktion ähnlich der Bose-Einstein-Kondensation [Lon38]. Dadurch konnte die Lambdakurve in erster Näherung gut reproduziert werden. Durch die vergleichsweise starke Wechselwirkung der dichten Heliumatome kondensiert jedoch nur ein geringer Anteil des supraflüssigen Heliums zu einem Kondensat [Gly00].

Spätere Experimente zur Messung der Viskosität von Helium II durch Rotationsviskosimeter zeigten allerdings eine starke Abhängigkeit der Viskosität vom experimentellen Aufbau [Hei55, Woo63]. Zwar ändert sich die Viskosität schlagartig beim Lambdapunkt, sie bleibt jedoch nachweisbar. Dieser scheinbare Widerspruch zur verschwindenden Viskosität beim Fluss durch dünne Kapilaren wird durch das von Tisza entwickelte Zwei-Flüssigkeiten-Modell aufgehoben [Tis38]. Dieses beschreibt Helium II phänomenologisch so als ob es eine Mischung aus zwei Flüssigkeiten wäre, welche zur Gesamtdichte ρ_{ges} jeweils mit einer Dichte ρ_n bzw. ρ_s beitragen, wobei ρ_n den normalflüssigen und ρ_s den supraflüssigen Anteil darstellt. Es gilt dann $\rho_{\text{ges}} = \rho_n + \rho_s$. Der supraflüssige Anteil steigt beim Abkühlen vom Lambdapunkt zum absoluten Nullpunkt von null auf hundert Prozent an. Dies wird in Abbildung 2.2 rechts veranschaulicht. Er hat eine verschwindende Viskosität, eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit und trägt keine Entropie. Dahingegen verhält sich der normalflüssige Anteil wie Helium I. Er hat stets eine endliche Viskosität und trägt die Entropie. Damit lassen sich alle Viskositätsmessungen gut erklären. Denn bei Abkühlung sinkt der normalflüssige Anteil des Heliums, so dass das Trägheitsmoment abnimmt und die Reibung im Helium letztendlich aufhört.

Dispersionsrelation

Die verschwindende Viskosität hat auch einen Einfluss auf die Dispersionrelation, siehe Abbildung 2.3. Die Dispersionsrelation gibt an, welche Energie-Impuls-Paare in der Flüssigkeit angeregt werden können und wurde mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung bestimmt. Für kleine Impulse steigt die Energie linear an, es folgt ein lokales Maximum, *Maxon* genannt, anschließend ein lokales Minimum, das *Roton*, woraufhin die Kurve wieder ansteigt. Bemerkenswert ist die gut definierte Kurvenform sowie das Fehlen von Einteilchenanregungen mit $E = p^2/(2m)$ für Helium II (Strichpunktlinie in Abbildung 2.3). Im Gegensatz dazu werden diese in anderen Flüssigkeiten zugelassen und die Anregungen bei hohen Wellenzahlen gedämpft [Toe01]. In flüssigem Helium gibt es nur kollektive Anregungen.

Der lineare Anstieg zu Beginn der Dispersionskurve kann durch eine Ursprungengerade angenähert werden und wird mit einer durchgezogenen Linie verdeutlicht. Sie zeigt die Anregung von Phononen mit konstanter Schallgeschwindigkeit $v_c = 238 \text{ m/s}$, welche die Energie $E_{\text{Phonon}} = v_c \cdot p$ haben.

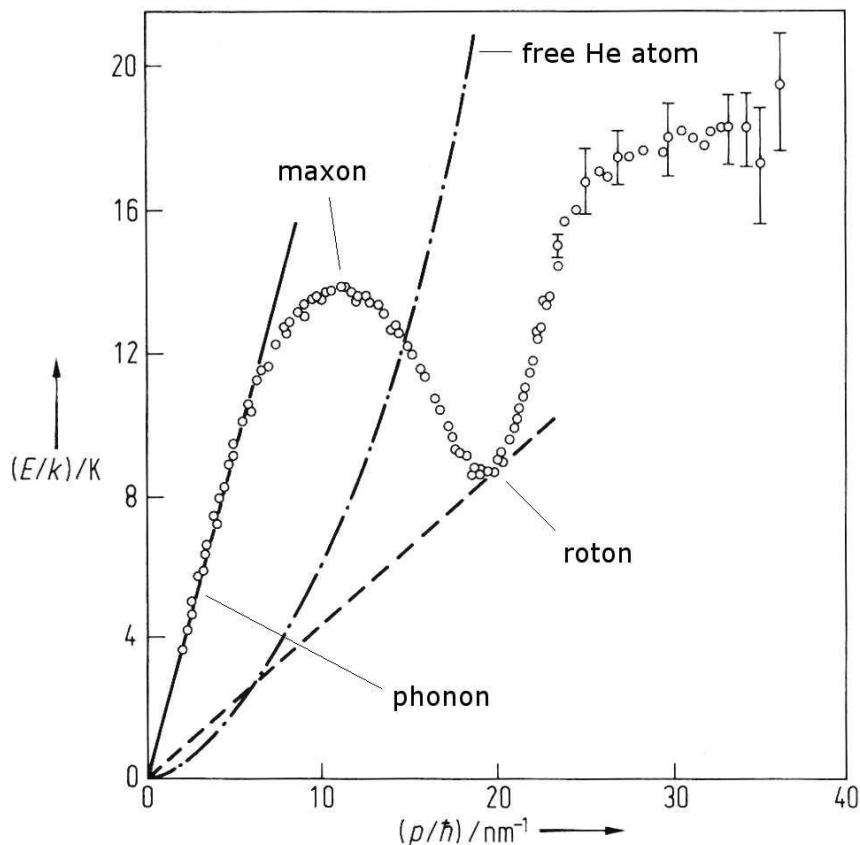


Abbildung 2.3 – Dispersionsrelation von Helium II. Die Kreise geben die aus Neutronenstreuung bestimmten Energie-Impuls-Paare an. Die durchgezogene Linie stellt die lineare Phononanregung dar, die gestrichelte Linie berührt die Dispersionskurve im Roton und zeigt die minimale Geschwindigkeit, mit welcher Helium kollektiv angeregt werden kann. Die Strichpunkt-Linie zeigt die Dispersionskurve einer freien Einteilchenanregung mit $E = p^2/(2m)$. Eine solche Anregung ist in supraflüssigem Helium nicht möglich. Aus [Cow71].

Nur wenn eine Ursprungsgerade die Dispersionskurve schneidet oder berührt ist eine kollektive Anregung im Helium möglich, zum Beispiel durch ein Teilchen, das sich mit dieser Geschwindigkeit durch das Helium fortbewegt. Gibt es keinen Schnittpunkt, so kann die Impuls- und Energieerhaltung für die Anregung nicht erfüllt werden [Ens00]. Für eine kollektive Anregung im Helium II gibt es eine minimale Geschwindigkeit. Diese ist als gestrichelte Linie in Abb. 2.3 eingezeichnet und berührt die Dispersionskurve in der Nähe des Rotons. Die sogenannte kritische Landau-Geschwindigkeit beträgt etwa $v_{\text{krit}} = 60 \text{ m/s}$. Bewegt sich ein Teilchen langsamer als mit v_{krit} durch Helium II, so kann es keine Energie dissipieren. Es bewegt sich somit völlig reibungslos durch Helium. Würden in Helium II Einteilchen-Anregungen existieren, so wäre die kritische Geschwindigkeit hingegen $v_{\text{krit}} = 0$. Dies macht deutlich, dass Suprafluidität ein kollektiver Effekt ist [Ens00].

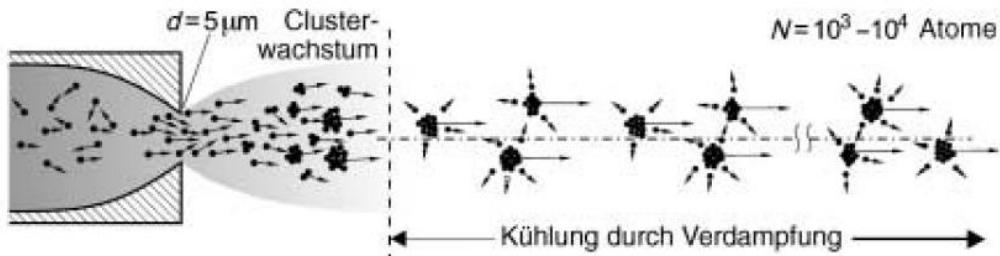


Abbildung 2.4 – Erzeugung von Heliumnanotröpfchen durch Überschallexpansion. Bei der Expansion kühlt das Gas ab und kondensiert durch Stöße zu Tröpfchen. Diese kühlen durch Evaporation einzelner Heliumatome ab. Aus [Toe04].

2.2 Erzeugung von Heliumnanotröpfchen

Dieser Abschnitt orientiert sich an [Toe04] und [Sti06].

Bisher finden in der Spektroskopie nur Heliumnanotröpfchen Anwendung, welche in einer Überschallexpansion entstehen. Da diese Methode auch für die Experimente in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, wird hier nur auf die Erzeugung von Heliumnanotröpfchen mit Überschallexpansion eingegangen. Zur Erzeugung größerer Tropfen sei auf die Literatur verwiesen [Boy76, Tsa98, Wei96, Kim02].

Bei der Überschallexpansion wird hochreines Helium unter hohem Druck (20 – 100 bar) durch eine kalte Düse (5 – 20 K) mit einer Öffnung von einigen Mikrometern ins Vakuum expandiert, siehe Abbildung 2.4. Je nach Temperatur der Düse ist das Helium vor der Expansion flüssig oder gasförmig. Die Tröpfchenbildung geschieht dann entweder durch Kondensation von Gas oder durch das Aufreißen eines Flüssigkeitsstrahls. Die möglichen Trajektorien im Phasendiagramm sind in Abbildung 2.1 dargestellt und sind mit Regime I - III gekennzeichnet. Dabei bezeichnet Regime I Trajektorien, welche im gasförmigen Phasenzustand beginnen. Dies wird auch *unterkritische Expansion* genannt. Die Tröpfchenbildung von Regime III beginnt in der Flüssigkeit und wird als *überkritische Expansion* bezeichnet. Die *kritische Expansion* ist in der Abbildung als Regime II eingezeichnet und beginnt in der Nähe des kritischen Punktes. Sie unterliegt starken Fluktuationen, daher wird dieser Bereich nicht für Experimente zur Spektroskopie in Heliumnanotröpfchen verwendet. Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden alle in Regime I, also bei unterkritischer Expansion durchgeführt. Daher wird im Folgenden nur auf diesen Prozess eingegangen.

Bei der unterkritischen Expansion liegt das Helium zu Beginn als Gas vor. Das Helium expandiert entlang einer Isentropen im Phasendiagramm und kühlt dabei so stark ab, dass Kondensation einsetzt und sich Cluster bilden. In einem Abstand von etwa 1000 Düsendurchmessern von der Düse ist das Gas bereits sehr verdünnt, daher werden die Stöße zwischen den Heliumatomen seltener und das Tröpfchenwachstum stoppt [Toe04]. Es hat sich ein Strahl von Heliumnanotröpfchen und Heliumatomen

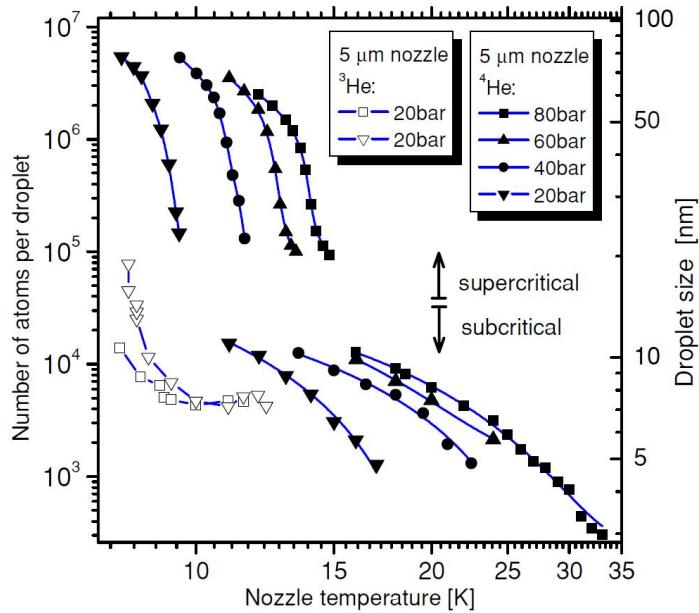


Abbildung 2.5 – Anzahl der Heliumatome pro Heliumnanotröpfchen in Abhängigkeit der Düsentemperatur und des Düsendrucks bei $5\text{ }\mu\text{m}$ Düsendurchmesser. Bei unterkritischer Expansion ist die Anzahl der Heliumatome kleiner als 10 000 Atome. Aus [Sti06].

gebildet. Nach ihrer Bildung kühlen sich die Heliumnanotröpfchen durch Evaporation einzelner Heliumatome ab.

Heliumnanotröpfchen aus ${}^3\text{He}$ können wie jene aus ${}^4\text{He}$ gebildet werden. Durch Koexpansion von ${}^3\text{He}$ und ${}^4\text{He}$ entstehen gemischte Tröpfchen. Da bei kalten Heliummischungen eine Separation der Isotope auftritt [Ens00], bildet sich bei diesen gemischten Heliumnanotröpfchen ein innerer Kern aus ${}^4\text{He}$ und eine äußere Schale aus ${}^3\text{He}$.

Sowohl bei der unterkritischen als auch bei der überkritischen Expansion erhält man größere Heliumnanotröpfchen für höheren Heliumdruck und niedrigere Düsentemperatur. Dies ist in Abbildung 2.5 verdeutlicht, welche die mittlere Atomzahl pro Heliumnanotröpfchen gegen die Düsentemperatur und für verschiedene Düsendruck für eine $5\text{ }\mu\text{m}$ große Düse aufträgt. Die meisten in dieser Arbeit vorgestellten Experimente werden bei einer Düsentemperatur von $15 - 19\text{ K}$ und einem Druck von 50 bar mit einem Düsendurchmesser von $5\text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt. Dabei erhält man Tröpfchen aus etwa $\langle N_0 \rangle = 5000$ Heliumatomen. Allerdings haben die Heliumnanotröpfchen eine sehr breite Größenverteilung. Die Halbwertsbreite ΔN der Verteilung ist etwa gleich groß wie ihr Erwartungswert $\langle N_0 \rangle$ [Har98].

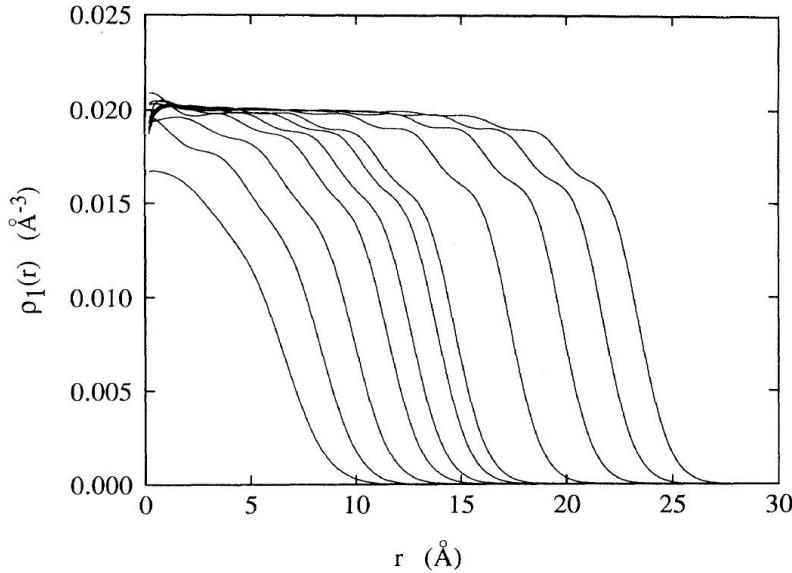


Abbildung 2.6 – Dichteprofil von Heliumnanotröpfchen bestehend aus 20, 40, 70, 112, 150, 200, 240, 400, 600, 800 und 1000 Heliumatomen. Aus [Chi95].

2.3 Eigenschaften von Heliumnanotröpfchen

Eigenschaften des Heliumnanotröpfchen-Strahls

Ein Heliumnanotröpfchenstrahl besteht aus Heliumnanotröpfchen und im Strahl mitfliegenden Heliumatomen. Dotierte Heliumnanotröpfchen haben bei 50 cm Abstand von der Düse eine Dichte von 10^8 Tröpfchen pro Kubikzentimeter [Sti06].

Die vielen Heliumstöße während der Expansion führen nicht nur zur Tröpfchenbildung, sie bewirken auch eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung der Heliumnanotröpfchen. Bei einer Geschwindigkeit von 200 – 400 m/s beträgt die Breite der Verteilung nur $\frac{\Delta v}{v} = 0,01 – 0,03$. Dahingegen enthält der Strahl eine große Verteilung an Tröpfchengrößen. Dies ist für die Auswertung vieler Messungen problematisch, wenn die Größe des Heliumnanotröpfchens für den untersuchten Vorgang eine Rolle spielt.

Geometrische Eigenschaften

Der Radius eines Heliumnanotröpfchens ist näherungsweise gegeben durch

$$R = 2,22 \cdot N^{1/3} \text{ Å} \quad , \quad (2.1)$$

wobei N die Anzahl der Heliumatome ist [Str87]. Erzeugt man also ein Heliumnanotröpfchen mit 5000 Atomen, so hat es einen Durchmesser von 38 Å. Im Zentrum des

Heliumnanotröpfchens ist die Dichte der Atome ähnlich wie in flüssigem Bulk Helium und beträgt $0,022 \text{ Atome}/\text{\AA}^3$ [Har98], im Vergleich dazu ist die Dichte von festem Helium $0,029 \text{ Atome}/\text{\AA}^3$ [Anc05]. Der Abstand zwischen zwei Heliumatomen im Heliumnanotröpfchen beträgt also etwa $3,6 \text{ \AA}$. Am Rand des Heliumnanotröpfchens fällt die Dichte auf einer Distanz von 6 \AA von 90 % auf 10 % ihres ursprünglichen Wertes ab [Har98], dies ist in Abbildung 2.6 veranschaulicht.

Temperatur und Suprafluidität

Heliumnanotröpfchen kühlen durch Evaporation von Heliumatomen von ihrer Oberfläche ab. Jedes Atom ist mit einer Energie von 5 cm^{-1} gebunden. Bei Verdampfung eines Atoms wird dem Heliumnanotröpfchen also genau diese Energie entzogen. Brink et al. berechnen die Kühlrate von Heliumnanotröpfchen und zeigen, dass die Temperatur nach 10^{-8} s bis 10^{-7} s unabhängig von der ursprünglichen Tröpfchengröße ist und exponentiell abnimmt [Bri90]. Nach 10^{-3} s – das ist die Zeit, in der die Heliumnanotröpfchen üblicherweise in einem Experiment den Detektor erreichen – haben sie eine Temperatur von $0,3 \text{ K}$. Die theoretisch vorhergesagte Temperatur wurde in einigen Experimenten überprüft und stets mit $0,37 \text{ K}$ bestätigt. Dazu wurden Rotationsspektren der in Heliumnanotröpfchen eingelagerten Moleküle SF_6 [Har95] und OCS [Gre98] mit Infrarotspektroskopie gemessen. Das Rotationsspektrum von OCS in Heliumnanotröpfchen ist im obersten Graph in Abbildung 2.7 zu sehen. Aus den relativen Stärken der einzelnen Rotationslinien konnte die Temperatur bestimmt werden. Auch die Unabhängigkeit der Temperatur von der Tröpfchengröße konnte durch Rotationsspektroskopie am Molekül SF_6 gezeigt werden [Har99].

Die Temperatur von ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen ist mit $0,14 \text{ K}$ noch einmal deutlich niedriger. Bisher ist es nicht gelungen, Heliumnanotröpfchen künstlich aufzuheizen oder weiter abzukühlen. Heliumnanotröpfchen aus ${}^4\text{He}$ lassen sich jedoch weiter abkühlen, in dem man ${}^3\text{He}$ und ${}^4\text{He}$ vor der Expansion mischt. Dabei bilden sich Tröpfchen mit einer äußeren Schale aus ${}^3\text{He}$. Die Heliumnanotröpfchen kühlen sich auf die Temperatur von ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen ab, der innere ${}^4\text{He}$ -Kern wird mit abgekühlt.

Aus den Rotationsmessungen lässt sich nicht nur die Temperatur der Heliumnanotröpfchen bestimmen, sie zeigen auch gleichzeitig ihre Suprafluidität. Denn nur in einem Suprafluid können Moleküle ungehindert rotieren und scharfe Rotationslinien aufweisen. Sehr gut gezeigt wird dies für die Messungen am Molekül OCS von Grebenev et al. [Gre98]. Er vergleicht die Rotationsspektren in Tröpfchen aus ${}^4\text{He}$ und ${}^3\text{He}$. In ${}^4\text{He}$ sieht er scharfe Linien (Abbildung 2.7, erstes Spektrum), in normalflüssigem ${}^3\text{He}$ nur *eine* sehr breite Linie (Abbildung 2.7, zweites Spektrum), obwohl Heliumnanotröpfchen aus ${}^3\text{He}$ mit $0,14 \text{ K}$ deutlich kälter sind. Zusätzlich präsentierte er Messungen mit gemischten ${}^4\text{He}$ ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen (Abbildung 2.7, drittes bis achtes Spektrum). Ab 60 ${}^4\text{He}$ -Atomen sind wieder scharfe Linien im Rotationsspektrum zu erkennen, das Molekül kann also wieder frei rotieren, allerdings nun mit der geringeren Temperatur der ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen. Diese erkennt man an der nun nied-

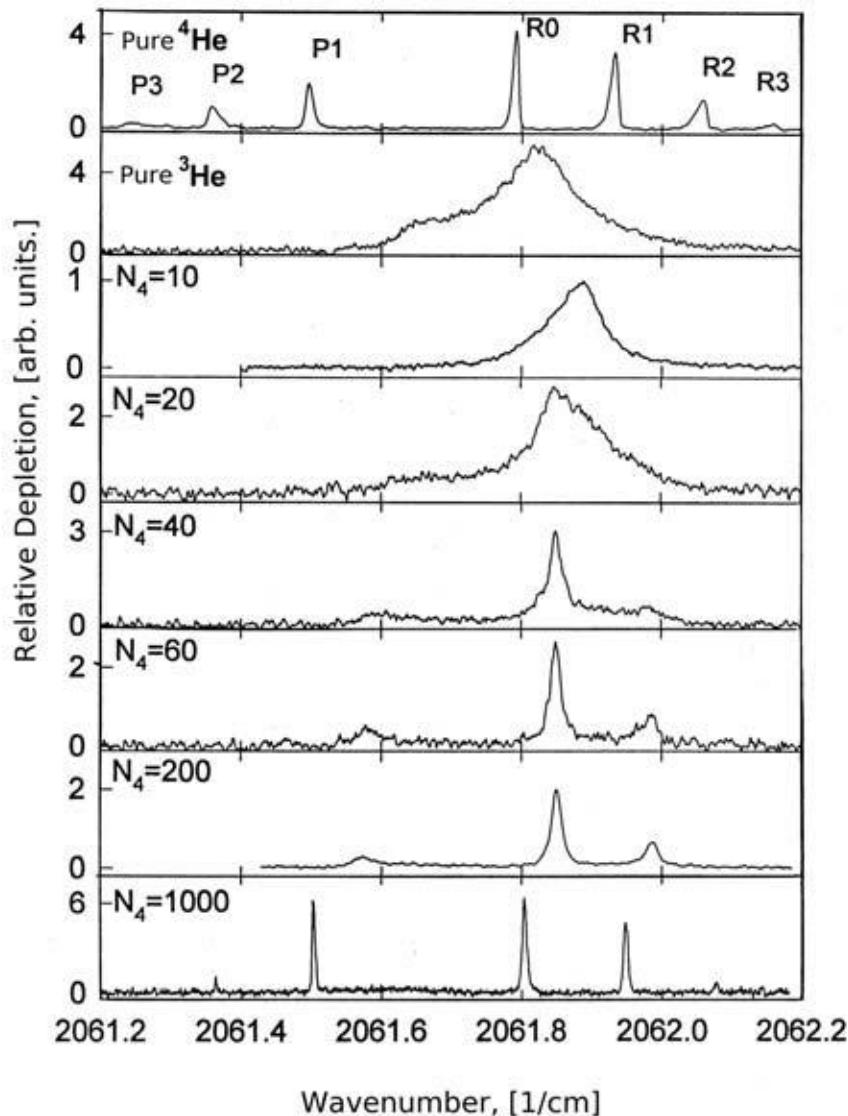


Abbildung 2.7 – Rotationsspektrum des OCS-Moleküls im Heliumnanotröpfchen. Im supraflüssigen ${}^4\text{He}$ können die Rotationslinien aufgelöst werden (erstes Spektrum), im normalflüssigen ${}^3\text{He}$ nicht (zweites Spektrum). Das dritte bis achte Spektrum zeigt die Rotation von OCS in gemischten ${}^4\text{He}{}^3\text{He}$ -Tröpfchen bei einer steigenden Anzahl von ${}^4\text{He}$ -Atomen. Ab 60 ${}^4\text{He}$ -Atomen kann die Rotation wieder aufgelöst werden, das Molekül befindet sich wieder in einer supraflüssigen Umgebung. Die niedrigere Temperatur des ${}^4\text{He}{}^3\text{He}$ -Tröpfchens zeigt sich an der niedrigeren Besetzung der Rotationsniveaus. Bild aus [Bar06], die Messung ist von [Gre98].

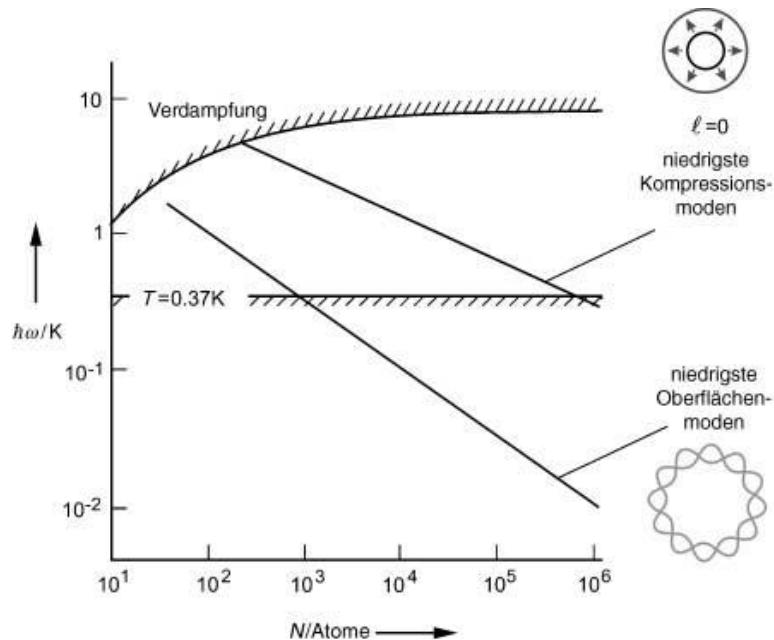


Abbildung 2.8 – Energie der Oberflächen- und Volumenmoden der Heliumnanotröpfchen aufgetragen gegen die Tröpfchengröße. Zusätzlich ist die Temperatur der Heliumnanotröpfchen und die Verdampfungsenergie eines Heliumatoms vom Tröpfchen eingezeichnet. Aus [Toe04].

rigeren Besetzung der Rotationsniveaus im untersten Spektrum in Abbildung 2.7 im Gegensatz zum obersten bei einem reinen ${}^4\text{He}$ -Tröpfchen.

Anregungsspektrum der Heliumnanotröpfchen

Im Vergleich zu Bulk-Helium gibt es in Heliumnanotröpfchen nicht nur Phononen sondern auch Oberflächenmoden. Diese werden als Ripplonen bezeichnet. Während Phononen Volumenanregungen sind, welche eine Kompression des Heliums zur Folge haben, bewegen sich Ripplonen nur auf der Oberfläche und verformen lediglich das Heliumnanotröpfchen. Daher ist die Anregungsenergie der Ripplonen auch um eine Größenordnung geringer als jene der Phononen [Toe04]. Abbildung 2.8 zeigt die Energie der niedrigsten Ripplon- und Phononmode, sowie die Temperatur der Heliumnanotröpfchen und die Verdampfungsenergie eines Heliumatoms in Abhängigkeit der Tröpfchengröße. Daran wird deutlich, dass bei kalten Heliumnanotröpfchen nur Ripplonen, jedoch keine Phononen angeregt sein können, da die thermische Energie nicht ausreicht um ein Phonon anzuregen. Spektroskopiert man jedoch Moleküle im Heliumnanotröpfchen, so können auch die Volumenmoden angeregt werden.

Dies zeigt eine Veröffentlichung von Grebenev et al. [Gre00] zur elektronischen Spektroskopie des Glyoxal-Moleküls ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$), siehe Abbildung 2.9. Das Spektrum in a) zeigt zwei Bestandteile: die Nullphononenlinie (engl. zero phonon line, ZPL)

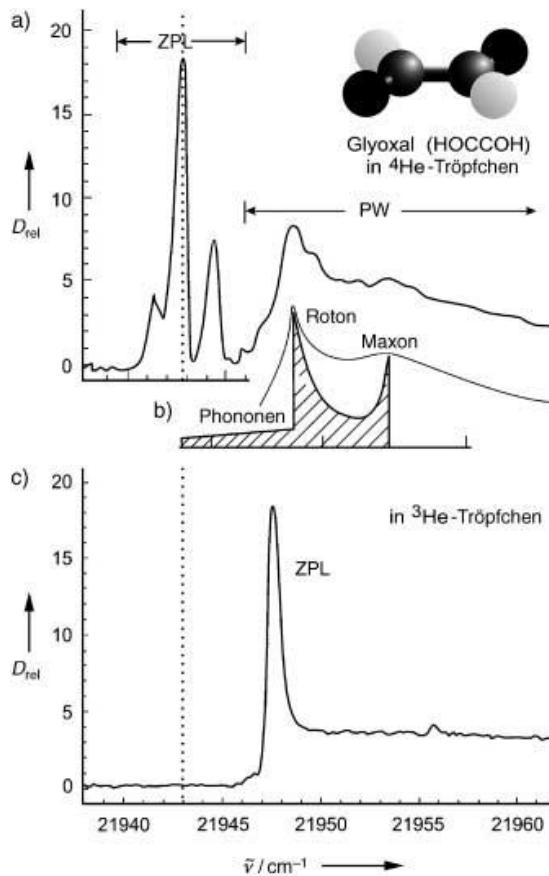


Abbildung 2.9 – Spektrum des Glyoxal-Moleküls ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) in a) ${}^4\text{He}$ -Tröpfchen und b) ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen. Dabei zeigt die ZPL das Spektrum des Moleküls und der PW jenes des Heliumnanotröpfchens. Für ${}^4\text{He}$ -Tröpfchen ist eine Energielücke zwischen beiden zu sehen. Bei ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen existiert diese nicht. Bild aus [Toe04], die Messung ist von [Gre00].

und den Phononenflügel (engl. phonon wing, PW). Die ZPL zeigt die direkte Anregung des eingelagerten Moleküls, ohne Anregungen im Helium. Da es bei dieser Messung mehrere Rotationsübergänge gibt, sind im Spektrum drei ZPLs zu sehen. Der Phononenflügel zeigt zusätzliche Anregungen des Heliumnanotröpfchens, aus welchen die Zustandsdichte des Heliumnanotröpfchens bestimmt werden kann. Diese ist in Abbildung b) skizziert. Man sieht hier deutlich die hohe Zustandsdichte am Roton und Maxon. Die Lücke zwischen der ZPL und dem Phononenflügel beträgt 5 cm^{-1} , daraufhin steigt der Flügel steil an. Diese Energielücke, in welcher keine Anregungen im Heliumnanotröpfchen erzeugt werden können, weist eindeutig auf die Suprafluidität hin. Beim Vergleich mit Tröpfchen aus ${}^3\text{He}$ in Abbildung 2.9 c) sieht man keine Energielücke, der Phononenflügel schließt sich direkt an die Nullphononenlinie an. Tröpfchen aus ${}^3\text{He}$ sind unter diesen Bedingungen also nicht suprafluid.

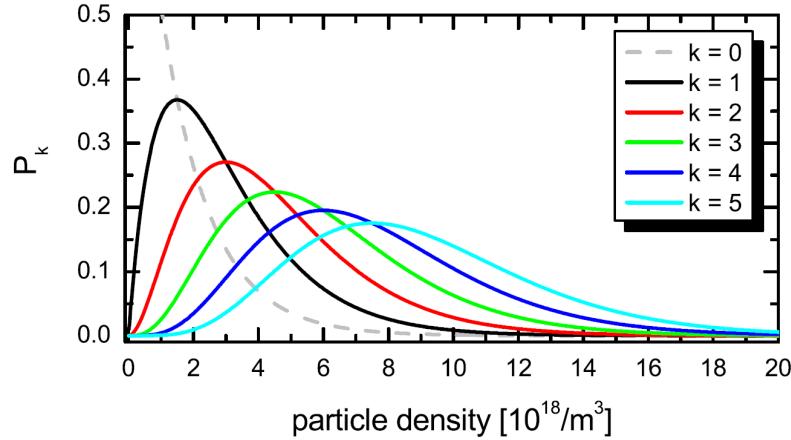


Abbildung 2.10 – Poisson-verteilte Wahrscheinlichkeit der Dotierung mit $k = 0 – 5$ Atomen in Abhängigkeit von der Teilchendichte. Aus [Bün11].

Neben der Anregung kollektiver Phononen und Ripplonen können die Heliumatome im Heliumnanotröpfchen auch elektronisch angeregt werden. Dies ist allerdings nicht mit Photonen im infraroten, sichtbaren oder ultravioletten Bereich möglich. Das elektronische Anregungs- und Ionisationsspektrum der Heliumnanotröpfchen wurde mit Elektronenstößen [Buc91, Sch93] und Synchrotronstrahlung im fernen Ultravioletten [Buc13] untersucht.

2.4 Dotierung von Heliumnanotröpfchen

Zur Dotierung von Heliumnanotröpfchen nutzt man den Effekt, dass diese Atome und Moleküle in inelastischen Stößen aufsammeln können [Lew95]. Diesen Vorgang nennt man *Dotieren*. Zur gezielten Dotierung von Heliumnanotröpfchen lässt man diese eine Zelle durchqueren, in welcher die gewünschten Dotanden in der Gasphase vorliegen.

Finden nach der ersten Dotierung weitere Stöße mit Dotieratomen bzw. -molekülen statt, so können Heliumnanotröpfchen mehrfach dotiert werden. Die Anzahl der Dotanden pro Heliumnanotröpfchen wird über den Partialdruck in der Dotierzelle reguliert. Die Wahrscheinlichkeit für k Dotanden auf einem Heliumnanotröpfchen hängt bei konstanter Länge l der Dotierstrecke und konstantem Streuquerschnitt σ mit dem Heliumnanotröpfchen vom Druck bzw. der Teilchendichte n des Dotergases ab und lässt sich über eine Poisson-Statistik beschreiben [Bün11]

$$P_k(n, l, \sigma) = \frac{(ln\sigma)^k}{k!} \exp(-ln\sigma) \quad . \quad (2.2)$$

Abbildung 2.10 zeigt die Dotierwahrscheinlichkeit für verschiedene Dotandenzahlen k in Abhängigkeit von der Teilchendichte. Bei den hier verwendeten Tröpfchengrößen

kann als gute Näherung bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einer Dotierstrecke von einem Zentimeter von einer Dotierung des Heliumnanotröpfchens mit einem Atom ausgegangen werden [Bün11].

Wird ein Heliumnanotröpfchen mit mehreren Atomen oder Molekülen dotiert, so aggregieren diese, da die Wechselwirkungen zwischen den Dotanden stärker sind als zwischen den Dotanden und der Helium-Umgebung.²

Durch den Dotierprozess wird Energie auf das Heliumnanotröpfchen übertragen. Diese setzt sich zusammen aus der Kollisionsenergie $E_{\text{koll}} \approx \frac{3}{2}k_B T + \frac{m_D}{2} |\langle v_{\text{He}} \rangle|^2$ [Lew95], der Bindungsenergie des Dotanden an das Heliumnanotröpfchen $E_{\text{D-He}}$ und der Bindungsenergie der Dotanden untereinander $E_{\text{D-D}}$ im Fall von Mehrfach-dotierung. m_D ist hier die Masse des Dotanden, v_{He} die Geschwindigkeit der Heliumnanotröpfchen. Dotiert man mit Molekülen, so kommt noch die innere Energie der Moleküle E_{int} hinzu, welche aus Vibrationsenergie und Rotationsenergie besteht:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{koll}} + E_{\text{D-He}} + E_{\text{D-D}} + E_{\text{int}} \quad . \quad (2.3)$$

Die Energie E_{tot} wird vom Heliumnanotröpfchen aufgenommen und durch Evaporation von Heliumatomen von der Oberfläche wieder emmitiert, so dass sich das Heliumnanotröpfchen innerhalb kürzester Zeit wieder auf seine ursprüngliche Temperatur von 0,37 K abkühlt. Dabei beträgt der Energieverlust pro abgedampftem Heliumatom ca. 5 cm^{-1} [Str87].

In der vorliegenden Arbeit werden Experimente mit verschiedenen Dotanden vorgestellt. Im Ofen verdampft werden dabei die Metalle Kalium (K), Rubidium (Rb) und Calcium (Ca), über ein Gasventil eingeleitet werden die Edelgase Argon (Ar) und Xenon (Xe). Im Anhang A werden alle in dieser Arbeit für die Dotierung relevanten Energien aufgelistet. Hier wird ein kurzes Beispiel gegeben: Für Argonatome bei Raumtemperatur beträgt die kinetische Energie bei der Kollision $E_{\text{koll}} = 570 \text{ cm}^{-1}$, während sie für Rubidiumatome bei 100°C bei $E_{\text{koll}} = 960 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Ein Rubidiumatom wird am Heliumnanotröpfchen mit 10 cm^{-1} [Bün11] gebunden, während Argon mit 217 cm^{-1} gebunden ist [Lew95]. Dies führt bei der Dotierung mit einem Ar-Atom zu einer Evaporation von 157 Heliumatomen, während bei einem Rb-Atom 194 Heliumatome verdampft werden. Dotiert man nun mit einem weiteren Atom, so verdoppeln sich die bisherigen Beiträge, zusätzlich kommt noch die Bindungsenergie der Dotanden, welche bei $\text{Ar}_2 100 \text{ cm}^{-1}$ und bei Rb_2 im Triplett-Zustand 248 cm^{-1} beträgt [Her88, Mud09]. Bei Dotierung eines Ar_2 verdampfen insgesamt 335 He-Atome, bei Dotierung mit Rb_2 sind es 438 He Atome. Mit zunehmender Dotierung schrumpft also das Heliumnanotröpfchen, bis es bei zu großer Dotierung letztendlich komplett zerstört wird.

Aus dieser Tatsache heraus sieht man, dass Heliumnanotröpfchen schwachgebundene Strukturen bevorzugen, denn bei stärkerer Bindung wird mehr Energie frei, was

²Dieses Verhalten zeigt deutlich den flüssigen Zustand des Heliumnanotröpfchens, denn im Gegensatz dazu konnte für PTCDA-Moleküle auf festen Argon-Clustern nachgewiesen werden, dass diese nicht aggregieren, sondern als einzelne Moleküle auf der Oberfläche liegen [Dvo12].

die Heliumnanotröpfchen zerstört. Diesen Konkurrenzprozess sieht man bei Rubidiumdimeren sehr schön: Im Singulett-Zustand ist das Rb₂-Molekül mit 3246 cm⁻¹ stark kovalent gebunden, allein durch die Molekülbildung werden also 650 Heliumatome verdampft. Dahingegen ist der Van-der-Waals-ähnliche Triplett-Zustand nur mit 248 cm⁻¹ gebunden und verdampft durch die Reaktion nur 50 Heliumatome. Der schwachgebundene Triplett-Zustand ist auf den kleinen Heliumnanotröpfchen folglich stark bevorzugt [Mud09].

Die Berechnung der Dotandenzahl mit Gleichung 2.2 gilt nur für einen konstanten Streuquerschnitt zwischen Heliumnanotröpfchen und Dotanden. Die beiden Beispiele zeigen jedoch eine erhebliche Verkleinerung des Heliumnanotröpfchens auf Grund von Evaporation. Auf eine genauere Bestimmung der Dotandenzahl unter Berücksichtigung des Schrumpfungsprozesses [Kum07, Bün11] wird bei der Auswertung der Experimente in Kapitel 5.2 ab Seite 123 näher eingegangen.

2.5 Position der Dotanden

Die Position eines Dotanden auf einem Heliumnanotröpfchen ist nicht beliebig, sondern hängt von der Wechselwirkung zwischen den beiden ab [Anc95a]. So gibt es einerseits die Bindung des Heliums an den Dotanden, welche die Gesamtenergie erniedrigt. Andererseits wird durch den Dotanden auch Helium in seiner Umgebung verdrängt, wodurch die Energie erhöht wird. Wird Helium stark vom Dotanden angezogen, so kann sich lokal eine stark erhöhte Heliumdichte bilden. Heliumatome ordnen sich in mehreren Schalen um den Dotanden herum an, die Dichte übersteigt dabei teilweise sogar den Wert von festem Helium. Daher spricht man hier von *Schneebällen*. Überwiegen in der Nähe des Dotanden die abstoßenden Kräfte, so bildet sich rund um den Dotanden eine sogenannte *Blase*, also ein Bereich mit verschwindender Heliumdichte [Züh00]. In den meisten Fällen ist die Energiebilanz negativ, das heißt, der Dotand wird am oder im Heliumnanotröpfchen gebunden. Vom genauen Verhältnis hängt es jedoch ab, ob der Dotand im Inneren des Heliumnanotröpfchens gebunden ist oder auf seiner Oberfläche. Gut beschrieben wird die Position der Dotanden mit Hilfe des Ancilotto-Parameters λ [Anc95a]. Dieser gibt das Verhältnis aus Energiegewinn durch Anziehung und Energieverlust durch Verdrängung des Heliums wieder und bestimmt sich durch

$$\lambda = \frac{\rho \epsilon r_{\min}}{\sigma 2^{1/6}} \quad (2.4)$$

aus der Dichte des flüssigen Heliums ρ und der Oberflächenspannung σ sowie den Parametern r_{\min} und ϵ , die ein Lennard-Jones-Potential zwischen dem Dotanden und Helium bestimmen. Für Werte mit $\lambda > 1,9$ werden die Dotanden im Heliumnanotröpfchen gebunden, für $\lambda < 1,9$ befinden sich die Dotanden auf der Oberfläche. Die meisten Elemente und Moleküle werden im Inneren von Heliumnanotröpfchen gebunden. Die Ausnahme sind Alkali- und Erdalkaliatome. In Tabelle 2.1 wird der

Tabelle 2.1 – Ancilotto-Parameter λ für einige Elemente. Für $\lambda \lesssim 1,9$ befinden sich Dotanden im Inneren der Heliumnanotröpfchen. Ansonsten sind sie auf der Oberfläche gebunden.

Element	λ	Position	Quelle
SF ₆	18,8	Innen	[Anc95a]
Argon	7,29	Innen	[Anc95a]
Neon	4,94	Innen	[Anc95a]
Magnesium	2,6	Innen	[Her07]
Calcium	2,1	Außen	[Her07]
Strontium	1,92	Außen	[Her07]
Natrium	0,77	Außen	[Anc95a]
Rubidium	0,729	Außen	[Anc95a]
Kalium	0,714	Außen	[Anc95a]

Ancilotto-Parameter für verschiedene Dotanden angegeben, wobei diese Werte jeweils für Monomerdotierung im Grundzustand gelten. Für Dimere und größere Komplexe sowie elektronisch angeregte Zustände und Ionen verändert sich der Parameter. Im Folgenden wird auf die einzelnen Gruppen von Dotanden eingegangen.

Alkali-Dotanden

Die Wechselwirkung zwischen Alkaliatomen und Heliumnanotröpfchen ist für kurze Abstände repulsiv [Dal94, Bar06], für große Abstände gibt es jedoch einen schwach attraktiven Bereich. Alkaliatome werden also nicht im Inneren des Heliumnanotröpfchens sondern auf seiner Oberfläche gebunden. Auf Grund der Repulsion bildet sich eine Blase. Da diese auf der Oberfläche des Heliumnanotröpfchens liegt, spricht man hier eher von einer Mulde, in der englischen Fachliteratur findet man hier oft den Begriff *dimple*. Die Radien dieser Mulden liegen bei 5 – 10 Å, siehe Abbildung 2.11. Der Grund für die repulsive Wechselwirkung zwischen Alkaliatomen und Helium ist die Abstoßung des Leuchtelektrons von den beiden Elektronen der vollen s-Schale des Heliums wegen des Pauli-Prinzips [Sti01]. Die Tiefe der Mulde nimmt von den leichten zu den schweren Alkaliatomen zu [Bün07].

Das radiale Dichteprofil Alkali-dotierter Heliumnanotröpfchen wird in Abbildung 2.12 unten gezeigt. Man sieht deutlich den größeren Abstand zwischen den nächstliegenden Heliumatomen und den Dotanden im Gegensatz zur Dotierung mit Edelgasen oder SF₆. Um Alkaliatome herum gibt es kaum eine lokale Dichteerhöhung, wie dies bei den anderen Dotanden der Fall ist.

In [Bar06] wird die Muldentiefe ξ angegeben. Diese bestimmt sich aus dem Abstand der Heliumoberfläche ohne Dotand und mit Dotand und beträgt für die Alkaliatome Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium $\xi = 2,2$ Å, 2,2 Å, 2,3 Å, und 3,3 Å.

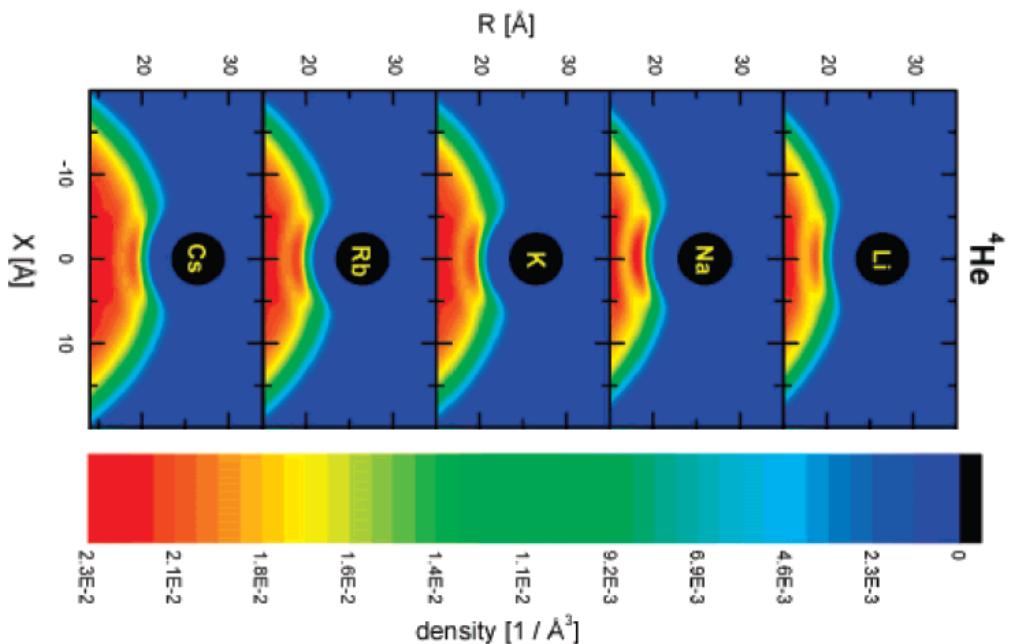


Abbildung 2.11 – DichteVerteilung der Heliumnanotröpfchen um Oberflächengebundene Alkaliatome. Die Muldentiefe nimmt mit zunehmender Ordnungszahl der Alkaliatome zu. Aus [Bün07], bearbeitet.

Je kleiner die Muldentiefe, desto schwächer ist der Dotand am Heliumnanotröpfchen gebunden.

Moleküle aus Alkaliatomen befinden sich ebenfalls auf der Oberfläche der Heliumnanotröpfchen. Dies wurde experimentell von Stienkemeier et al. gezeigt [Sti95]: Mit Laser-Fluoreszenzspektroskopie wurden die Spektren von Alkalidimeren und -trimeren gemessen. Diese waren gegenüber den Gasphasenwerten nur wenig verschoben. Da sich die Spektren von in flüssigem Helium gelösten Atomen und Molekülen deutlich von jenen freier Atome und Moleküle unterscheiden, zeigten diese Messungen, dass die Moleküle nicht im Inneren der Heliumnanotröpfchen sind. Simulationen für Natrium [Anc95b] und Rubidium [Gui11] zeigen, dass Alkalidimere im Grundzustand flach auf der Oberfläche des Heliumnanotröpfchens liegen.

Bei elektronischer Anregung desorbieren die Atome auf Grund des Energieübergangs meist vom Dotanden [Log11, Her12b, Fec12]. Eine Ausnahme bilden hierbei die Atome Rubidium und Caesium in ihrem jeweils niedrigsten angeregten Zustand $5P_{1/2}$ bzw. $6P_{1/2}$, die nach wie vor auf den Heliumnanotröpfchen gebunden sind [Aub08, The11]. Im Gegensatz dazu wird in der hier vorliegenden und einigen anderen Arbeiten [Brü01a, Hig98, Reh01, Gie11, Gie12a] für elektronisch angeregte Alkalidimere und -trimere gezeigt, dass diese bis zu einigen Nanosekunden auf den Heliumnanotröpfchen bleiben und nicht sofort desorbieren.

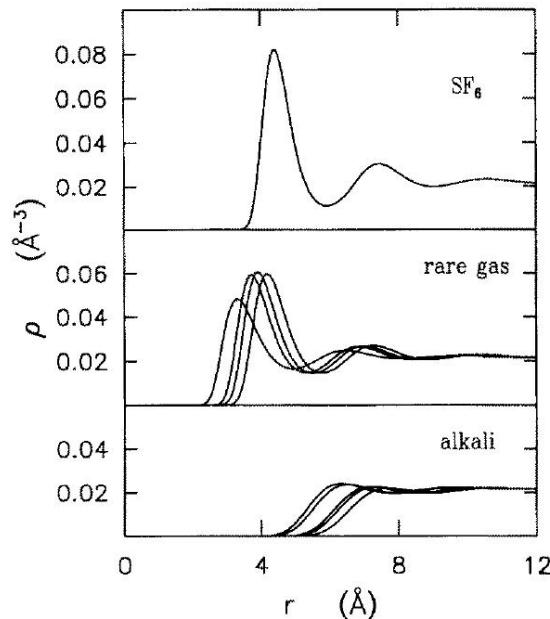


Abbildung 2.12 – Dichteveverteilungen im Heliumnanotröpfchen für Dotierung mit SF_6 , Edelgasen und Alkaliatomen. Die Profile im mittleren Bild entsprechen von $r = 0$ ausgehend den Dotanden Ne, Ar, Kr und Xe, gleiches gilt unten für Li, Na, K, Rb und Cs. Die Dichte von flüssigem Helium beträgt $0,022 \text{ Å}^{-3}$, jene von festem Helium ist $0,0287 \text{ Å}^{-3}$ [Anc05]. Aus [Dal94].

Bei großen Alkaliclustern überwiegt die van-der-Waals-Anziehung über die Pauliabstoßung der s-Schalen-Elektronen. So berechnen Stark und Kresin die kritischen Clustergrößen, ab welchen Alkalicluster in die Heliumnanotröpfchen einsinken [Sta10]. Für die leichten Elemente Lithium und Natrium ist das für $N \approx 20$ der Fall, Kalium sinkt ab $N \approx 78$, Rubidium ab $N \approx 131$ und Caesium ab $N \geq 600$ ein. Diese Werte wurden für die Elemente Natrium und Kalium experimentell bestätigt [An 11, An 12].

Ionisiert man die Dotanden hingegen, so steigt die Attraktivität zwischen Ion und Helium. Die Ionen können ins Innere der Heliumnanotröpfchen eindringen und es bilden sich Heliumschalen mit hoher Heliumdichte. Diese Bildung von Schneebällen wurde sowohl für Dotanden beobachtet, welche sich stets im Inneren der Heliumnanotröpfchen befinden, wie zum Beispiel Silber und Argon, als auch für ionisierte Alkaliatome [Tig07, Mül09b, The10].

Erdalkali-Dotanden

Mit Ausnahme von Magnesium werden auch Erdalkaliatome in Mulden an der Oberfläche von Heliumnanotröpfchen gebunden [Her07]. Denn auch wenn die s-Schale der Atome voll besetzt ist, so hat die Elektronenverteilung doch einen großen Durchmes-

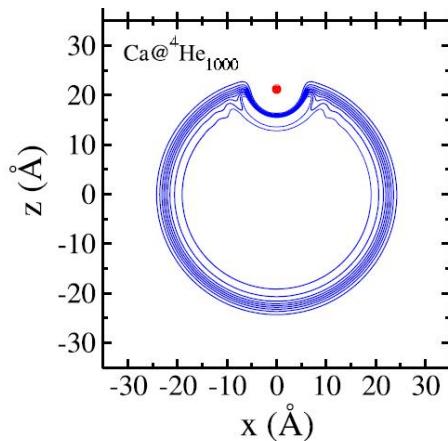


Abbildung 2.13 – Äquipotentiallinien der Helium-DichteVerteilung (blau) bei Dotierung mit einem Ca-Atom (roter Punkt). Aus [Her08b], bearbeitet.

ser und es gibt eine starke Pauliabstöfung zwischen den Elektronen der Erdalkali- und der Heliumatome. Im Gegensatz zu den Alkaliatomen ist die Muldentiefe jedoch um einiges größer, so beträgt diese für Barium $\xi \approx 5,6 \text{ \AA}$ und für Calcium $\xi \approx 7 \text{ \AA}$. Diese stärkere Anziehung zwischen Dotanden und Heliumnanotröpfchen sieht man auch an den deutlich größeren Ancilotto-Parametern für Erdalkaliatome, siehe Tabelle 2.1. In Abbildung 2.13 wird die Muldenstruktur für Calcium auf einem Heliumnanotröpfchen gezeigt. Experimentell nachgewiesen wurde die Bindung von Calcium und Strontium an der Oberfläche von Heliumnanotröpfchen durch Absorbtionsspektroskopie [Sti97]: Die Übergänge sind zwar gegenüber den Gasphasenwerten etwas verschoben, jedoch liegen sie noch deutlich von jenen in flüssigem Helium entfernt. Die Bindung zwischen den Dotanden und den Heliumnanotröpfchen ist also relativ schwach, was die Lokalisierung an der Oberfläche beweist. Wie die Alkaliatome desorbieren auch Erdalkaliatome bei elektronischer Anregung [Log12].

In ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen sind Erdalkaliatome im Inneren gebunden [Her07]. Bei gemischten ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ -Tröpfchen befinden sie sich auf der Grenzfläche zwischen den beiden Heliumisotopen [Bün09].

Als einziges Erdalkaliatom wird Magnesium für große Heliumnanotröpfchen im Inneren gebunden, dies wurde sowohl experimentell [Reh00] als auch theoretisch [Her08a] gezeigt. Auch Magnesiummoleküle und -cluster befinden sich im Inneren der Heliumnanotröpfchen. Da die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Magnesiumatomen hierbei jedoch relativ schwach ist, haben diese voneinander einen Abstand von 10 \AA und es bildet sich zwischen den einzelnen Atomen eine dünne Heliumschicht [Prz08]. Dieser Zustand wird als Magnesium-*Schaum* bezeichnet.

Über die Position der anderen Erdalkalimoleküle und -cluster auf Heliumnanotröpfchen ist bisher wenig bekannt. Da die Dimere nur eine schwache van-der-Waals-Bindung haben [DT11, Kap00], ist davon auszugehen, dass sie sich auf Heliumnanotröpfchen ähnlich wie einzelne Atome verhalten. Mit jedem Atom nimmt jedoch auch

die Bindungsenergie zu und der kovalente Anteil steigt, siehe Tabelle A.8 in Anhang A. Der Cluster wird kompakter und sinkt vermutlich schon für kleinere Werte ein, als ein Alkalicluster. Messungen gibt es hierzu noch nicht.

Die Elektronenkonfiguration von Erdalkaliionen entspricht jener von Alkaliatomen. Es gibt ein Leuchtelektron in der halb besetzten s-Schale, der Atomradius nimmt gegenüber dem neutralen Atom zu. Damit steigt auch die Pauliabstoßung zwischen Erdalkaliion und Helium, es bildet sich eine größere Blase [Züh00]. Ionisiertes Barium sinkt dennoch in das Heliumnanotröpfchen ein, auch wenn es sich zum Ionisationszeitpunkt auf der Oberfläche befindet [Zha12]. Bei der Ionisation von Calcium ist eine starke Schneeballbildung zu beobachten, siehe Abbildung 5.20 c) auf Seite 130. Dies weist ebenfalls auf ein Einsinken des Ions hin.

Edelgase und Moleküle

Die meisten anderen Dotanden werden im Inneren der Heliumnanotröpfchen gebunden. Dalfovo berechnete die Bindung zwischen Heliumnanotröpfchen und Edelgasen sowie dem Molekül SF₆ mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie [Dal94]. Die Dichteverteilung für die verschiedenen Dotanden ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Zwischen Edelgasen bzw. SF₆ und Helium gibt es eine attraktive Wechselwirkung. Die Heliumdichte um diese Dotanden herum ist stark erhöht gegenüber der Dichte ohne Dotanden und übersteigt lokal sogar jene von kristallinem Helium. Es bildet sich ein Schneeball mit mehreren Schalen um die Dotanden. Dalfovo gibt in seiner Veröffentlichung auch die Anzahl der Heliumatome in der ersten Schale wieder. Innerhalb der Edelgase steigt diese von Neon bis Xenon von 12 auf 21 Heliumatome. Für SF₆ befinden sich sogar 25 Heliumatome in der ersten Schale. In den Dichteprofilen in Abbildung 2.12 erkennt man auch noch eine zweite und dritte Schale.

Lehmann berechnete das Potential für neutrale Dotanden, welche im Inneren eines Heliumnanotröpfchens gebunden sind am Beispiel der Moleküle OCS und SF₆ [Leh99]. Er zeigte dabei, dass sich die Dotanden immer einige Ångström vom Rand des Heliumnanotröpfchens entfernt befinden, sich aber ansonsten relativ frei bewegen können. Sie sitzen also nicht unbedingt im Zentrum, aber befinden sich auf keinen Fall an der Oberfläche. Es ist davon auszugehen, dass sich diese Ergebnisse auch auf Edelgase übertragen lassen.

Heterogene Dotierung

Da Heliumnanotröpfchen flüssig sind, bilden Dotanden in ihnen bei mehrfacher Dotierung im allgemeinen Moleküle und Cluster. Nun stellt sich die interessante Frage, wo sich diese Komplexe befinden, wenn Alkaliatome beziehungsweise Erdalkaliatome und Edelgase gleichzeitig dotiert werden.

Poms et al. zeigten, dass bei Kodotierung von Rubidium und Xenon das Xenonatom weiterhin im Inneren des Heliumnanotröpfchens bleibt, während das Rubidiumatom auf der Oberfläche gebunden ist [Pom12]. Die Heliumdichte entlang der

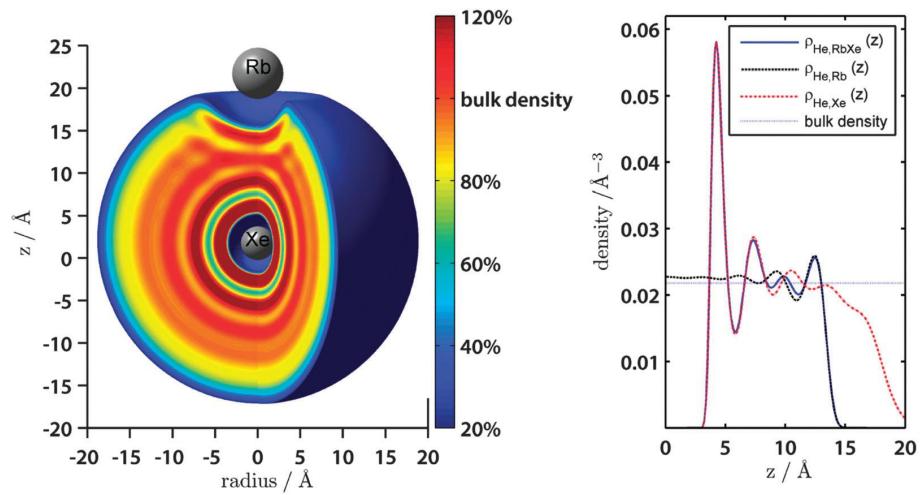


Abbildung 2.14 – Dichteverteilung von Helium für Doppeldotierung mit einem Xenon- und einem Rubidiumatom (rechts, blaue Linie). Diese weicht kaum von der Dichteverteilung bei reiner Rubidum- (schwarze Linie) und reiner Xenondotierung (rote Linie) ab. Aus [Pom12].

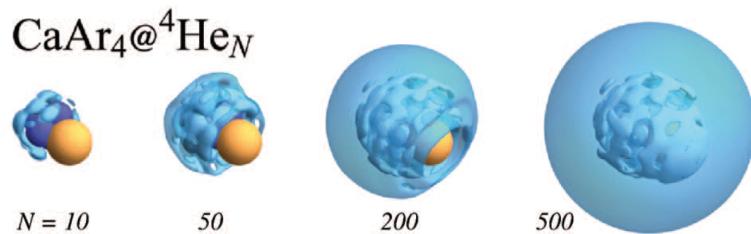


Abbildung 2.15 – Dichteverteilung von Helium um CaAr_4 für 10, 50, 200 und 500 Heliumatome. Aus [Her12a], bearbeitet.

Rubidium-Xenon-Achse ist in Abbildung 2.14 gezeigt. Sie weicht nicht wesentlich von jener für reine Rubidium- bzw. Xenondotierung ab. Es ist also nicht möglich, Alkaliatome mit Hilfe von Edelgasatomen ins Innere der Heliumnanotröpfchen zu ziehen.

Anders ist der Fall jedoch für Erdalkaliatome und -moleküle. Hier zeigten Masson und Hernando sowohl experimentell als auch theoretisch, dass ein einzelnes Argonatom in einem Heliumnanotröpfchen ausreicht um ein Calciumatom im Inneren zu binden [Her12a, Mas12]. Hierfür muss das Heliumnanotröpfchen lediglich eine Größe von 200 Heliumatomen haben. Abbildung 2.15 zeigt die Heliumverteilung um einen Ar_4Ca -Komplex für eine steigende Anzahl an Heliumatomen.

Auch für Barium gibt es ein ähnliches Experiment: Lugovoj et al. zeigten die Reaktion $\text{Ba} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO}^* + \text{N}_2$ in Heliumnanotröpfchen [Lug00]. Im Emissionsignal der Reaktion sieht man „heiß“ Endprodukte, die von der Oberfläche des Heliumnanotröpfchens desorbieren und nicht effizient gekühlt wurden. Dotiert man

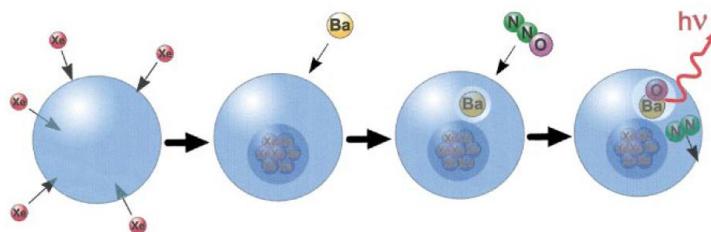


Abbildung 2.16 – Die Chemische Reaktion $\text{Ba} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO}^* + \text{N}_2$ im Heliumnanotröpfchen: Befinden sich bereits Xenonatome im Heliumnanotröpfchen, so wird das Bariumatom ins Innere gezogen und die Reaktion findet in der kalten Umgebung statt. Ohne Xenon bleibt Barium an der Oberfläche. Aus [Lug00].

zusätzlich mit einigen Xenonatomen, so werden nur noch scharfe Vibrationslinien gemessen, welche von „kalten“ Molekülen aus dem Inneren des Heliumnanotröpfchens stammen. Xenonatome ziehen die Bariumatome also ins Innere der Heliumnanotröpfchen. Dieser Prozess ist in Abbildung 2.16 veranschaulicht.

Doublerly et al. untersuchten mit Infrarotspektroskopie das Rotationsspektrum von (HCN-M)-Komplexen mit $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}$ und Sr [Dou07, Dou10]. Sie zeigten dabei, dass die Alkaliatome und das Erdalkaliatom Strontium auch im (HCN-M)-Komplex weiterhin in einer Mulde auf der Oberfläche gebunden sind. HCN-Ca kann sowohl an der Oberfläche als auch im Tröpfcheninneren gebunden sein. Dabei nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine Bindung im Inneren des Heliumnanotröpfchens mit zunehmender Tröpfchengröße zu.

3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen besteht im Wesentlichen aus drei Teilen: dem Lasersystem, der Heliumnanotröpfchenapparatur und dem Datenaufnahmesystem. Abbildung 3.1 zeigt eine Skizze des Strahlengangs und der Heliumnanotröpfchen-Apparatur. In diesem Kapitel werden die einzelnen Komponenten und ihr Zusammenspiel beschrieben. Diese Apparatur wurde bereits für einige Arbeiten genutzt [Hei09, Gie12b, Rom12]. Im Laufe dieser Arbeit wurde die Dotierkammer erneuert und die Dotiermöglichkeit für Edelgase geschaffen sowie das Flugzeitmassenspektrometer und der Laserverstärker integriert.

3.1 Optischer Aufbau

Femtosekundenlasersystem

Für die hier vorgestellten Experimente werden zwei verschiedene Titan:Saphir-Laser verwendet. Die Pulse werden in einem Oszillatator erzeugt und entweder direkt zur Messung verwendet oder in einem Verstärker um einen Faktor 16 000 in ihrer Intensität erhöht.

Oszillatator

Der Oszillatator¹ ist ein modengekoppelter Femtosekundenlaser, der Pulse mit einer Repetitionsrate von 80 MHz erzeugt. Der Wellenlängenbereich beträgt 690 nm - 1040 nm und kann über eine Software des Herstellers verändert werden. Die Leistung erreicht bis zu 3,5 W und hängt von der Wellenlänge ab. Die Pulslänge $\Delta\tau$ ist etwa 200 fs, die Frequenzbereite ca. 80 cm^{-1} .²

Zur Messung der Wellenpaketdynamik in Rb₂-Molekülen wird der Oszillatator direkt verwendet, denn diese Messungen werden in einem großen Wellenlängenbereich durchgeführt und die bedienerfreundliche Software des Oszillators ermöglicht einen

¹Modell Chameleon Ultra, Firma Coherent.

²Soweit nicht anders gekennzeichnet, bezieht sich die Pulslänge $\Delta\tau$ in dieser Arbeit auf die volle Breite bei halbem Maximum (FWHM) der Intensität. Die Pulslänge $\Delta\tau_E$ des elektrischen Feldes beträgt entsprechend $\Delta\tau_E = \sqrt{2} \cdot \Delta\tau$.

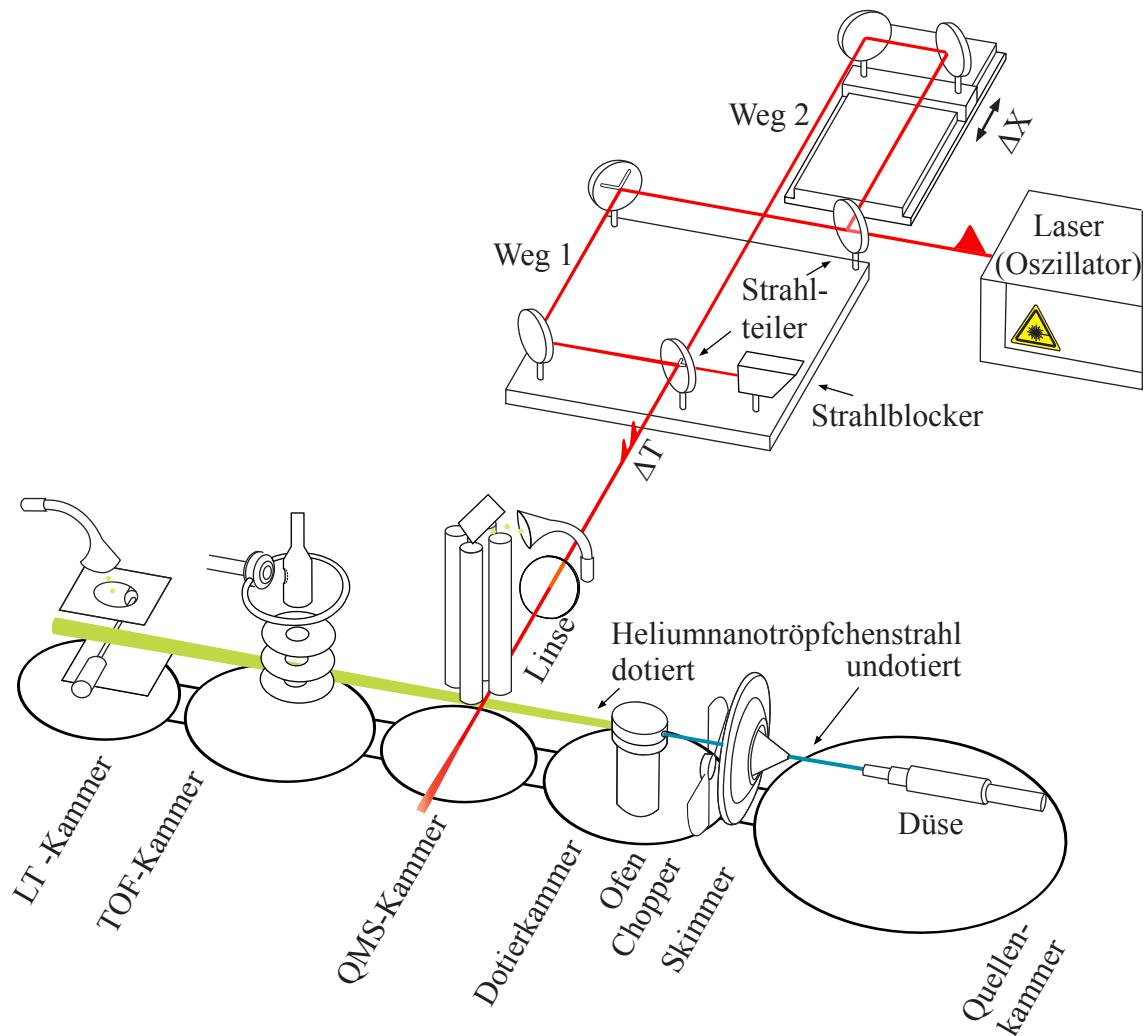


Abbildung 3.1 – Optischer Strahlengang und Heliumnanotröpfchen-Apparatur für Pump-Probe-Experimente. Oben: Mach-Zehnder-Interferometer zur Erzeugung des fs-Pulspaars mit variabilem Zeitabstand. Unten: Vakuumapparatur mit Erzeugung, Dotierung und Nachweis der Heliumnanotröpfchen in verschiedenen Detektoren. In der Detektorkammer wird der Heliumnanotröpfchenstrahl vom Laserstrahl gekreuzt, wobei jener mit einer Linse auf den Tröpfchenstrahl fokussiert wird. Von [Sie13].

schnellen Wechsel der Wellenlänge. Eine höhere Leistung, wie sie mit dem Verstärker erreicht werden kann, ist hierfür nicht notwendig.

Verstärker

Für die Experimente zum Nanoplasma ist eine hohe Laserintensität entscheidend. Daher werden die Pulse des Oszillators regenerativ verstärkt. Das Funktionsprinzip des Verstärkers³ beruht dabei auf einer zeitlichen Streckung der Pulse, einer Verstärkung der nun weniger intensiven, dafür längeren Pulse in einem gepumpten Titan:Saphir-Kristall und einer anschließenden Komprimierung. Die Repetitionsrate wird dafür auf maximal 5 kHz heruntergesetzt. Der Verstärker ist fest auf die Wellenlänge von 800 nm eingestellt, die Ausgangsleistung ist 2,2 W. Die Pulse haben eine Länge von $\Delta\tau = 220$ fs [Rom12]. Die hier vorgestellten Experimente werden bei 1 kHz und 5 kHz durchgeführt.

Strahlengang

Für Wellenpaketdynamik

Der Strahlengang für die Pump-Probe-Experimente wird in Abbildung 3.1 gezeigt. Zur Pump-Probe-Messung der Wellenpaketdynamik wird der Strahl des Oszillators in einem Mach-Zehnder-Interferometer mit einem 50/50-Strahlteiler in zwei gleich starke Laserstrahlen aufgeteilt. Eine Hälfte nimmt nun einen festen Weg (Weg 1), die andere geht über einen Verschiebetisch⁴ (Weg 2). In einem zweiten 50/50-Strahlteiler werden beide Strahlen wieder vereint. Da hierbei von beiden Strahlen jeweils 50 % der Intensität reflektiert und 50 % transmittiert werden, steht zur Nutzung im Experiment nur noch die Hälfte der Leistung zur Verfügung. Die andere Hälfte wird blockiert.

Durch Bewegen der Spiegel auf der Verschiebeeinheit um die Wegstrecke Δx kann eine Zeitdifferenz $\Delta t = 2 \cdot \Delta x / c$ zwischen den zwei Pulsen nach dem Interferometer eingestellt werden. Der Verschiebetisch hat eine Länge von $l = 500$ mm, was eine maximale Verschiebung von $\Delta t = 2 \cdot l / c = 3,3$ ns gegenüber dem festen Interferometerarm erlaubt. Laut Herstellerangabe ist die minimale Verschiebestrecke $l = 5$ nm, dies entspricht einer minimalen Schrittweite von $\Delta t = 2 \cdot l / c = 0,033$ fs. Da im Experiment eine Dynamik auf der Zeitskala von 1 ps bis 1 ns detektiert wird, wird die zeitliche Schrittweite auf $\Delta t = 30$ fs festgelegt.

Über eine Linse der Brennweite $f = 150$ mm wird der Strahl in die QMS-Kammer⁵ fokussiert. Der Strahlradius w_0 im Fokus ist definiert als der Wert, bei welchem die Intensität I auf den Wert $I = I_{\max} / e^2$ abgefallen ist und beträgt

³Modell Legend, Firma Coherent.

⁴Modell IMS500-LM, Firma Newport.

⁵siehe Abschnitt 3.2, Seite 32.

Tabelle 3.1 – Relevante Laserparameter für die Messungen zur Wellenpaketdynamik.

Wellenlänge	970 – 1032 nm
Pulsrepetitionsrate	80 MHz
Leistung im Fokus	1 – 5 GW/cm ²
Strahlradius im Fokus	40 μm
Zeitschritt für Pump-Probe	30 fs

$w_0 = 40 \mu\text{m}$, die Pulsintensität ist $1 - 5 \text{ GW/cm}^2$, je nach Wellenlänge. Diese Werte stammen aus der Diplomarbeit von Philipp Heister und werden dort hergeleitet [Hei09]. Die relevanten Parameter für die Messung werden noch einmal in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Für Nanoplasma

Für die Experimente zur Erzeugung eines Nanoplasmas wird der verstärkte Laserstrahl genutzt. Im Gegensatz zu den Messungen der Wellenpaketdynamik werden alle Experimente nur mit einem einzelnen Laserpuls durchgeführt, siehe Abbildung 3.2. Um intensitätsabhängige Messungen durchzuführen, wird der Strahl sowohl direkt in die Kammer geleitet als auch auf verschiedene Arten abgeschwächt. Dazu dienen zum einen die 50/50-Strahlteiler: Indem der Strahl durch einen oder beide Strahlteiler geleitet wird, wird er auf 50 % bzw. 25 % seiner ursprünglichen Intensität reduziert. Zum anderen werden Strahlabschwächer mit verschiedener optischer Dichte verwendet, auch in Kombination mit den Strahlteilern des Interferometers. In der Vakuumkammer des TOF-Detektors⁶ wird der Laserstrahl auf den Heliumnanotröpfchenstrahl fokussiert, dazu wird eine Linse mit der Brennweite $f = 75 \text{ mm}$ benutzt. Diese Brennweite garantiert die höchste erreichbare Intensität im Fokus bei gleichzeitig noch vertretbaren Abbildungsfehlern durch die Optiken. Der Strahlradius des Fokus beträgt $w_0 = 10,2 \mu\text{m}$, die Intensität bei voller Laserleistung ist $I_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Die Intensität kann stufenweise bis auf $I_0 = 6 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ abgeschwächt werden. Diese Werte werden in Abschnitt 5.3.2 dieser Arbeit experimentell bestimmt und in der Diplomarbeit von Manuel Rometsch theoretisch hergeleitet [Rom12].

Auf Grund der kurzen Brennweite von $f = 75 \text{ mm}$ muss die Linse innerhalb der Vakuumkammer befestigt werden, da die Kammer auf der Strahlachse einen Durchmesser von 330 mm hat. Die Linse wird über einen Manipulator⁷ im Vakuum befestigt und kann in alle drei Raumrichtungen bewegt werden. Dies ermöglicht die exakte Fokussierung auf den Heliumnanotröpfchenstrahl. Die wichtigsten Strahlparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

⁶siehe Abschnitt 3.2, Seite 33.

⁷Firma VAb Vakuum Anlagenbau.

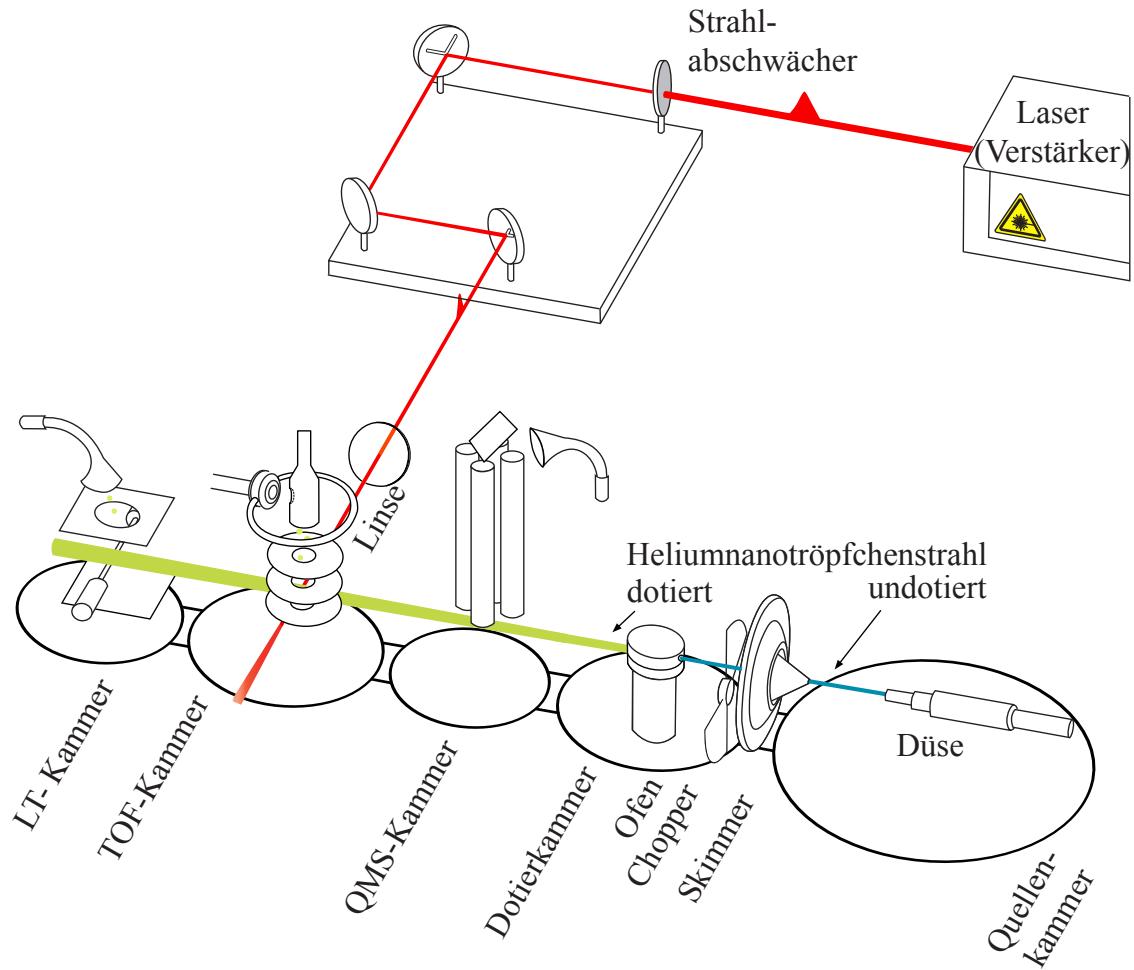


Abbildung 3.2 – Optischer Strahlengang für die Experimente zur Nanoplasmaerzeugung mit staken Laserpulsen. Im Vergleich zu den Pump-Probe-Experimenten wird hier nur ein Arm des Mach-Zehnder-Interferometers verwendet. Von [Sie13].

Tabelle 3.2 – Relevante Laserparameter für die Messungen zum Nanoplasma.

Wellenlänge	800 nm
Pulsrepetitionsrate	1 kHz und 5 kHz
Leistung im Fokus	$6 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$
Strahlradius im Fokus	10,2 μm

3.2 Heliumnanotröpfchenapparatur

Die Heliumnanotröpfchenapparatur ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Sie besteht aus fünf Vakuumkammern: Die Heliumnanotröpfchen werden in der Quellenkammer erzeugt, in der Dotierkammer mit den gewünschten Atomen dotiert und anschließend in der QMS-Kammer, der TOF-Kammer oder der LT-Kammer detektiert. Dieser Aufbau ist etwa 170 cm lang. Jede Kammer hat eigene Vakuumpumpen und wird von den anderen teilweise durch Ventile getrennt. Dies ermöglicht zum einen eine optimale Anpassung der Saugleistung der Pumpen an die Gaslast der einzelnen Vakuumkammern und dadurch die Erzeugung eines Druckgefälles innerhalb der Apparatur. Zum anderen ermöglicht es das Belüften und Öffnen einzelner Kammern, ohne dass dabei das komplette System belüftet werden muss.

Quellenkammer

In der Quellenkammer befindet sich die Düse zur Erzeugung der Heliumnanotröpfchen. Sie besteht aus einem Kupferröhrchen, in welches von hinten vorgekühltes Helium eingeleitet wird. Vorne befindet sich ein Platin-Iridium-Plättchen⁸ mit einer Öffnung, deren Durchmesser 5 µm beträgt. Die Düse wird von einem Kaltkopf⁹ gekühlt, dieser wird stets mit 100 % seiner Leistung betrieben. Um die Düse auf der gewünschten Temperatur zu stabilisieren, wird sie von einem Heizdraht gegengeheizt. Dieser wird mit einem PID-Regler¹⁰ geregelt. Als Regelsignal wird der Ausgang eines Thermosensors¹¹ verwendet, der am vorderen Ende der Düse befestigt ist.

Um zu verhindern, dass sich die kleine Öffnung der Düse mit der Zeit zusetzt, wird hochreines Helium 6.0 (99,9999 % Reinheit) verwendet und auch außerhalb der Messungen ein konstanter Gasfluss durch die Düse sichergestellt.

Ein Skimmer mit einem Durchmesser von 400 µm trennt den Heliumnanotröpfchenstrahl von effusivem Helium und lässt diesen als gut definieren Strahl in die weiteren Vakuumkammern eintreten. Um die Düse optimal auf den Skimmer zu justieren, ist sie über einen thermisch isolierenden Delrinring an einer x-y-Verschiebeeinheit befestigt und kann von außerhalb der Vakuumkammer ausgerichtet werden.

Da die kalte Düse eine hohe Gaslast von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar in der Quellenkammer erzeugt, benötigt diese Kammer Pumpen mit einer sehr großen Saugleistung und wird daher mit drei Turbomolekularpumpen mit jeweils 1000 l/s Saugleistung gepumpt.

⁸Firma Plano.

⁹Modell 350 CP, Firma CTI Cryogenics.

¹⁰Modell 330, Firma Lakeshore.

¹¹Modell DT 670, Firma Lakeshore.

Dotierkammer

Die Heliumnanotröpfchen treten durch den Skimmer in die Dotierkammer ein und verlassen diese nach 35 cm durch eine Blende mit einer Öffnung von 5 mm. Die Dotierung erfolgt durch inelastische Stöße mit Atomen aus der Gasphase. Da in der vorliegenden Arbeit sowohl mit Metallen als auch mit Edelgasen dotiert wird, werden zwei verschiedene Methoden zur Dotierung angewendet: Metalle werden in einem Ofen verdampft, während Gase durch ein Nadelventil in die Vakuumkammer eingeleitet werden. Entscheidend für die Dotierstärke sind sowohl der Partialdruck der Dotanden als auch die Länge der Dotierstrecke.

Neben den dotierten Heliumnanotröpfchen gelangt auch effusives Gas aus der Dotierkammer in die Detektorkammern und kann dort ionisiert und nachgewiesen werden. Dies erzeugt stets einen unerwünschten Untergrund im Signal. Um diesen vor der Auswertung der Daten abziehen zu können, gibt es in der Ofenkammer ein Chopper-Rädchen, siehe Abbildung 3.1. Dieses kann mit einer frei einstellbaren Frequenz rotieren. Ist der Chopper offen, so misst man die Summe aus Heliumnanotröpfchen-getragenem Signal und effusivem Untergrund. Ist der Chopper geschlossen, so erhält man nur den Untergrund. Die Differenz aus beiden Signalen ergibt das gewünschte Messsignal.

Verdampfungsofen

Zur Verdampfung von Rubidium, Kalium und Calcium wird in dieser Arbeit ein Verdampfungsofen verwendet. Dabei befindet sich das Dotiermaterial in einem zylindrischen Behälter mit einem Zentimeter Durchmesser, welcher vorne und hinten eine Öffnung mit 3 mm Durchmesser hat, durch die der Heliumnanotröpfchenstrahl ein- und austreten kann. Geheizt wird der Ofen mit der Strahlungswärme von stromdurchflossenen Tantaldraht. Dies ermöglicht das Heizen bis zu 800°C. Über einen Temperatursensor und einen PID-Regler¹² kann die Temperatur stabilisiert werden. Für eine konstante Dotierung zur Messung an Rb₂-Molekülen wird die optimale Ofentemperatur zur zweifachen Dotierung experimentell bestimmt und der Ofen auf diese Temperatur stabilisiert. Bei anderen Messungen ist die Dotierung der Messparameter, dazu wird der Ofen auf einen Maximalwert geheizt und dann langsam abgekühlt. In Tabelle 3.3 werden die jeweiligen Temperaturen angegeben. Der Partialdruck im Ofen lässt sich mit

$$p = 10^{(3+a+b/T+c \cdot \log T)} \text{ mbar} \quad (3.1)$$

aus der Ofentemperatur bestimmen, wobei die Parameter a , b und c ebenfalls in Tabelle 3.3 gegeben sind [Alc84] und die Temperatur T in Kelvin eingesetzt wird.

¹²Modell RD4656, Firma ESD.

Tabelle 3.3 – Parameter zur Bestimmung des Partialdrucks aus der Temperatur für den jeweiligen Aggregatzustand, aus dem heraus verdampft wird [Alc84]. Rubidium wird für die Messungen zur Wellenpaketdynamik (WPD) verwendet, Kalium und Calcium zum Nanoplasma (NP).

Element	Zustand	Messbereich	a	b	c	Messung
Rubidium	flüssig	112° C	4,312	-4040	-	WPD
Kalium	flüssig	100° – 200° C	4,402	-4453	-	NP
Calcium	fest	400° – 600° C	10,127	-9517	-1,4030	NP

Tabelle 3.4 – Korrekturfaktoren für Gase zur Bestimmung des jeweiligen Partialdrucks, aus [Umr07].

Element	Faktor	Druckbereich (unkorrigiert)
Argon	0,83	$1 \cdot 10^{-6} – 5 \cdot 10^{-4}$ mbar
Xenon	0,33	$1 \cdot 10^{-6} – 5 \cdot 10^{-4}$ mbar

Gaseinlass

Die Elemente Argon und Xenon liegen bereits als Gas vor und werden mittels eines manuellen Nadelventils in die Dotierkammer eingelassen. Das Nadelventil lässt eine sehr genaue Regelung des gewünschten Partialdrucks zu und wird über den Drucksensor¹³ in der Kammer ausgelesen. Die Druckwerte des Sensors müssen anschließend noch mit einem Korrekturfaktor für die entsprechende Gasart multipliziert werden, denn die Werkseinstellung ist immer für Stickstoff gegeben. Diese Korrekturfaktoren werden in Tabelle 3.4 angegeben. Die Dotierstrecke ist hier 35 cm lang. Vergleicht man die Dotierung mit Edelgas mit jener der Metalle, so muss der Druck in der Kammer bei Edelgasen also um den Faktor 1/35 niedriger sein als der Druck im Ofen bei Metallen, um die gleiche Dotierung zu erzeugen.

Die Reinheit des Gases ist bei Xenon 99,2 % und bei Argon 99,999 %.

Quadrupolmassenspektrometer - 1. Detektorkammer

Im Anschluss an die Dotierkammer befindet sich die erste Detektorkammer, welche ein kommerzielles Quadrupolmassenspektrometer¹⁴ (kurz QMS) enthält. Mit diesem Detektor werden die Messungen zur Wellenpaketdynamik durchgeführt, bei welchen die Rb₂-Moleküle mit dem Laser ionisiert werden. Dazu wird der Laserstrahl durch ein Fenster in die Vakuumkammer geleitet und mit einer Linse auf den Heliumnanotröpfchenstrahl fokussiert. Nur Ionen mit dem richtigen Quotienten aus Masse und Ladung m/q erreichen durch den Quadrupolfilter den Detektor, alle anderen werden

¹³Modell ITR100, Firma Leybold.

¹⁴Firma Extrel.

bereits auf der Flugstrecke zum Detektor aussortiert [Dem05a]. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zur Wellenpaketzzeitdynamik werden mit dem Molekül $^{85}\text{Rb}_2$, also bei der Masse 170 amu durchgeführt. Die Einstellungen des QMS werden für diese Masse optimiert und bleiben konstant bei diesen Werten. Jedes Molekül kann darin einzeln detektiert werden, über einen Diskriminator und Verstärker werden die einzelnen Spannungspulse ausgekoppelt und in einem Zweikanalzähler gezählt. Da es keine effusiv gebildeten Rb_2 -Moleküle gibt, werden die Messungen zur Wellenpaketzzeitdynamik stets mit offenem Chopper durchgeführt, auf die Diskriminierung des Signals kann verzichtet werden. Der Messaufbau hier entspricht ohne Veränderungen jenem aus der Diplomarbeit von Philipp Heister [Hei09] und der Doktorarbeit von Christian Giese [Gie12b].

Flugzeitmassenspektrometer - 2. Detektorkammer

Die zweite Detektorkammer enthält ein Flugzeitmassenspektrometer (engl. *time of flight mass spectrometer*, kurz TOF). Dieses ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Darin werden Atome und Moleküle photoionisiert, anschließend durchlaufen sie ein elektrostatisches Beschleunigungsfeld und werden nach Durchqueren einer feldfreien Flugstrecke in einem Detektor registriert. An Hand der Flugdauer kann das Verhältnis m/q eines Teilchens festgestellt werden [Dem05a], wobei gilt

$$t - t_0 = a \sqrt{\frac{m}{q}} \quad . \quad (3.2)$$

Der Faktor a muss experimentell aus der Flugdauer für ein Teilchen bekannter Masse bestimmt werden, t_0 ist der Zeitpunkt der Ionisation und daher durch den Laserpuls gegeben. Die Flugdauer liegt dabei meist im Mikrosekunden-Bereich. Zur besseren zeitlichen Fokussierung gibt es im hier benutzten Aufbau zwei verschiedene elektrische Beschleunigungsfelder, welche durch die drei Elektroden *Repeller*, *Extractor* und *Ground* erzeugt werden. Als Ionendetektor wird ein Daly-Detektor verwendet [Dal60]. Dieser besteht aus einem *Cup* und einem *Ring*. Der Cup liegt auf negativer Hochspannung, der Ring auf positiver. Treffen Ionen mit hoher Geschwindigkeit auf den Cup, so erzeugen sie dort einige Elektronen, welche durch ein kleines Loch im Cup auf den Ring beschleunigt werden und dort in einem Szintillatorplättchen Lichtblitze auslösen. Diese werden in einem Photomultiplier detektiert. Der Spannungsoutput des Photomultipliers wird mit einer schnellen Analogdigitalwandler-Karte¹⁵ aufgezeichnet. Der TOF-Detektor wurde von Lutz Fechner während seines Hauptpraktikums gebaut [Fec10] und im Rahmen dieser Arbeit in die Apparatur integriert. Die Geometrie des Detektors wird in Tabelle 3.5 zusammengefasst, die Betriebsspannungen finden sich in Tabelle 3.6.

Eine anfängliche Geschwindigkeitsverteilung der Ionen vor der Beschleunigung im elektrostatischen Feld führt zu einer veränderten Flugzeit t . Die Flugzeitvertei-

¹⁵Modell Acqiris DP105, Firma Agilent.

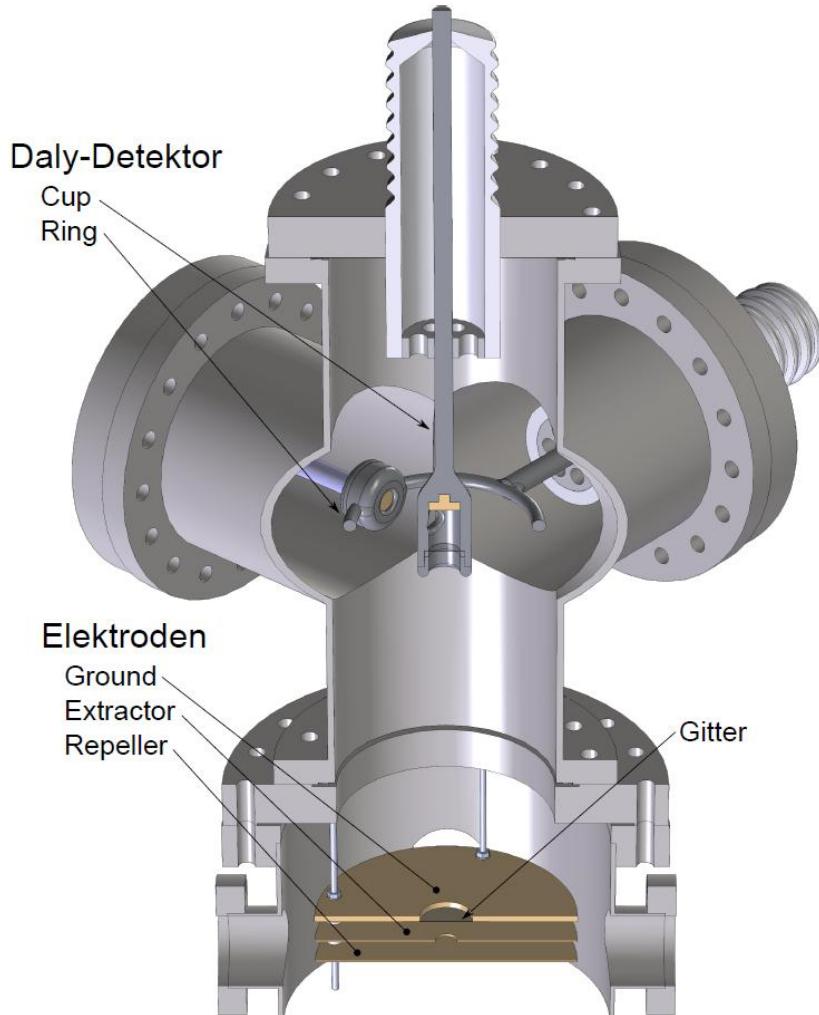


Abbildung 3.3 – TOF-Detektor: Die Ionen entstehen durch Photoionisation zwischen der Repeller- und der Extractorplatte. Sie werden durch die Spannung zwischen Repeller und Extractor sowie Extractor und Ground nach oben beschleunigt und im Daly-Detektor (oben) nachgewiesen. Aus der Flugzeit der Teilchen lässt sich das Verhältnis von Masse zu Ladung m/q bestimmen. Aus [Fec10].

Tabelle 3.5 – Geometrie des TOF-Detektors.

Abstand Repeller - Extractor	20,4 mm
Abstand Extractor - Ground	10 mm
Länge der freien Flugstrecke	293 mm
Innendurchmesser Extractor	24 mm
Innendurchmesser Ground	10 mm

Tabelle 3.6 – Betriebsspannungen am TOF-Detektor.

Element	Spannung [kV]
Repeller	3 kV
Extractor	1,3 kV
Ground	0 kV
Cup	-25 kV
Ring	+25 kV
Photomultiplier	0,7 kV

lung lässt somit auch Rückschlüsse auf die kinetische Energie der Ionen zu, siehe Anhang B.

TOF - QMS: Ein kurzer Vergleich

Die Wahl des jeweiligen Detektors hängt mit der Repetitionsrate des Lasers zusammen. Die Messungen zur Wellenpaketdynamik werden mit einer Pulsrepetitionsrate von 80 MHz durchgeführt. Zwischen zwei Pulsen liegt also eine Zeitspanne von 12,5 ns. Die Flugzeit eines Ions durch den Detektor beträgt aber bis zu einigen Mikrosekunden. Daher kann der TOF-Detektor nicht für die Experimente zur Wellenpaketdynamik verwendet werden, denn bei Auftreffen eines Ions auf den Detektor kann dieses nicht einem bestimmten Laserpuls zugeordnet werden. Dies verhindert die Bestimmung der Flugzeit, ein Massenspektrum kann also nicht erstellt werden. Im QMS hingegen können Ionen aus einer quasi-kontinuierlichen Erzeugung detektiert werden.

Für die Messungen zum Nanoplasma ist das TOF jedoch auf Grund der Laserrepetitionsrate im kHz-Bereich bestens geeignet. Die Zeit zwischen zwei Pulsen beträgt minimal 200 μ s und reicht aus um ein komplettes Massenspektrum aufzunehmen. Das QMS hingegen hat eine sehr schlechte Nachweiseffizienz, wenn man damit ganze Massenspektren aufnehmen möchte. Wegen der geringen Repetitionsrate des Lasers und der teilweise sehr hohen kinetischen Energien der Ionen bei Erzeugung eines Nanoplasmas (siehe Kapitel 5 und Anhang B) eignet es sich für die Messungen zum Nanoplasma nicht.

Eine Vergleichsmessung mit dem jeweils anderen Detektor ist also auf Grund der unterschiedlichen Laserrepetitionsraten nicht möglich. Für die Messungen zum Nanoplasma wird das QMS aus der Kammer entfernt. Die Kammer ist während dieser Messungen leer und fungiert lediglich als Zwischenkammer zur Erzeugung eines guten Vakuums im nächsten Detektor. Während der Messungen zur Wellenpaketdynamik hingegen befindet sich die TOF-Kammer nicht in der Heliumnanotröpfchenapparatur. Stattdessen wird die LT-Kammer direkt an die QMS-Kammer angeschlossen.

Langmuir-Taylor-Detektor - 3. Detektorkammer

Den Abschluss der Heliumnanotröpfchenapparatur bildet die Kammer mit dem Langmuir-Taylor-Detektor (kurz: LT-Detektor), die der Strahlanalyse dient. Mit dem LT-Detektor können Alkali- und Erdalkaliatome und -moleküle durch Ionisation auf der heißen Oberfläche eines Rheniumdrahtes ionisiert werden [Sti00]. Die Ionen werden mittels Elektroden auf einen Elektronenvervielfacher (Channeltron) gelenkt und dort nachgewiesen. Mit diesem Detektor lässt sich die Qualität eines mit Alkali- oder Erdalkaliatomen dotierten Heliumnanotröpfchenstrahls sehr gut überprüfen, denn sowohl das Heliumnanotröpfchen-getragene wie auch das effusive Signal sollte bei ansonsten gleichen Einstellungen konstant sein. Ein blockierter Strahl oder ein leerer Ofen kann so schnell erkannt werden. Auch der Heliumnanotröpfchenstrahl selbst lässt sich über den Druckanstieg in der LT-Kammer nachweisen. Bei gleichen Bedingungen ist die Druckdifferenz zwischen blockiertem und unblockiertem Strahl in der LT-Kammer stets dieselbe. Der Druckanstieg in dieser Kammer ist daher ein wichtiges Signal zur Charakterisierung des Heliumnanotröpfchenstrahls und zur Bestimmung der Strahlabschwächung durch Dotierung (siehe Abschnitt 5.3.3). Dies ist für alle Dotanden möglich. Sind alle Ventile und auch der Chopper offen, so ist es möglich, durch ein Fenster an der LT-Kammer den Skimmer in der Quellenkammer zu sehen, wenn dieser mit einer hellen Lampe beleuchtet wird. Sieht man den Skimmer nicht, so gibt es einen groben Justagefehler in der Apparatur.

Da der LT-Detektor den Heliumnanotröpfchenstrahl zerstört, muss er stets als letztes an die Apparatur angefügt werden.

3.3 Datenaufnahmesystem

Die Messergebnisse der hier beschriebenen Experimente können mit Hilfe des abteilungseigenen Programms *ClusterLab* aufgenommen werden. Die erste Version dieses Programms wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Kai Multhaupt in der Sprache C++ erstellt [Mul02]. Es ermöglicht das Mitschreiben einiger Parameter während einer Messung und die Steuerung des Verschiebetisches für die Pump-Probe-Messungen. Die gemessenen Parameter sind die Temperaturen des Referenz- und Kontrollsensors an der Düse, die Temperatur des Ofens, die Position des Verschiebetisches (in Femtosekunden), acht verschiedene Analogeingänge, die Kanäle A und B des Zweikanalzählers und bis zu vier Integrale von der Aquiriskarte. Diese Daten werden in Tabellenform in einer ASCII-Datei gespeichert.

Für Wellenpaketdynamik-Messungen

Zur Messung der Wellenpaketdynamik ist die wichtigste Messgröße die Zählrate der Ionen, welche mit dem QMS aufgenommen und mit dem Zweikanalzähler aufaddiert wird. Diese gibt in Verbindung mit der Position des Verschiebetisches die zeitabhän-

gige Vibrationsdynamik an. Die zusätzlichen Messparameter werden hauptsächlich zur Überprüfung der Systemstabilität mitgeschrieben: Die Intensität des Lasers wird mit einer Photodiode aufgenommen und in einem Analogeingang mitgeschrieben, das Signal des LT-Detektors wird ebenfalls auf einem Analogeingang aufgezeichnet und zeigt die Stabilität des Ofens. Gleichzeitig werden Ofen- und Düsentemperaturen gespeichert. Das Messverfahren entspricht dem in [Hei09] beschriebenen.

Für Nanoplasma-Messungen

Bei den Experimenten zur Erzeugung eines Nanoplastas sind die wichtigsten Messgrößen das Massenspektrum zusammen mit der Dotierstärke der Heliumnanotröpfchen. Bei Ofendotierung wird dazu die Ofentemperatur mit dem ClusterLab aufgezeichnet, bei Dotierung durch das Nadelventil wird der Druck in der Ofenkammer von Hand mitgeschrieben. Zu jedem Messpunkt wird ein komplettes Massenspektrum, welches mit der Acqiris-Karte digitalisiert wird, durch das ClusterLab gespeichert. Dazu tastet die Acqiris-Karte das Signal aus dem TOF-Detektor zu jedem Laserpuls für eine frei einstellbare Dauer (meist 15 µs) mit einer Rate von 5 ns ab und mittelt diese Spektren innerhalb der angegebenen Messdauer (meist eine Sekunde, also Mittelung über 1000 bzw. 5000 Spektren bei Laserrepetitionsrate 1 kHz bzw. 5 kHz). Das ClusterLab speichert diese Spektren in einer separaten Datei (.ama) ab, dabei wird in jede Zeile ein Spektrum geschrieben.

Gleichzeitig wird die reguläre ASCII Datei (.dat) mit allen anderen Systemparametern erzeugt. Diese enthält Einträge für Düsentemperatur, Ofentemperatur, LT-Signal und LT-Druck sowie Position des Choppers. In der Acqiris-Karte können Integrale ermittelt werden, welche ebenfalls in der .dat Datei mitgeschrieben werden. Die Einträge beider Dateien werden einander über ihre Zeilennummer zugeordnet. Während die .dat Datei selbst bei einer Messung von zwei Stunden nur einige hundert Kilobyte groß ist, erreicht die Datei mit den Massenspektren (.ama) leicht über hundert Megabyte. Der Informationsgewinn durch die Aufzeichnung kompletter Massenspektren zu jedem Messpunkt rechtfertigt jedoch die Aufzeichnung und Auswertung dieser großen Datenmengen. Zur Datenaufnahme bei diesen Messungen siehe auch [Rom12].

Auswertung der Messdaten

Die Auswertung aller Daten erfolgt mit selbstgeschriebenen Routinen in MATLAB. Da die Methoden für Wellenpaketedynamik und Nanoplasma stark verschieden sind, werden sie jeweils im Abschnitt 4.4 (Wellenpaketedynamik) bzw. Abschnitt 5.3.1 (Nanoplasma) beschrieben.

4 Wellenpaketdynamik von Rb₂ auf Heliumnanotröpfchen

In diesem Kapitel wird die Vibrationsdynamik von Rb₂-Molekülen auf Heliumnanotröpfchen mit Femtosekundenspektroskopie untersucht. Dazu werden zuerst die Potentiale des Rb₂-Moleküls vorgestellt und die Erzeugung und Dynamik eines Wellenpakets darin erklärt. Im Anschluss daran wird auf bisherige Ergebnisse zur Moleküldynamik in Edelgasmatrizen und speziell in Heliumnanotröpfchen eingegangen. Danach wird kurz die Methode der Datenanalyse mit Fouriertransformation erklärt. Im Hauptteil dieses Kapitels werden die experimentelle Vorgehensweise erläutert und die Messergebnisse vorgestellt. Schließlich werden die Ergebnisse mit Simulationen verglichen und interpretiert.

4.1 Das Rubidiumdimer

Hier werden die Eigenschaften des Rb₂-Moleküls vorgestellt. Dieser Abschnitt orientiert sich hauptsächlich an [Dem05a, Mud09, Hei09, Sch11].

Elektronische Niveaus

Rubidium ist ein Alkaliatom und als solches ein Element der ersten Hauptgruppe im Periodensystem. Es gibt zwei stabile Isotope ⁸⁵Rb und ⁸⁷Rb, wobei der Anteil von ⁸⁵Rb 72,17 % beträgt [San05]. Die Elektronenkonfiguration ist [Kr]5s¹. Wegen des einzelnen Leuchtelektrons bildet Rubidium Dimere, deren Grundzustand X¹Σ_g⁺ mit $E_D = 3875 \text{ cm}^{-1}$ stark kovalent in der Singulett-Konfiguration¹ gebunden ist [Fou92].

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, fungieren Heliumnanotröpfchen als Filter für schwach gebundene Komplexe. Daher bilden sich auf Heliumnanotröpfchen be-

¹Dies bedeutet, dass die Spins der beiden Valenzelektronen antiparallel ausgerichtet sind, so dass sich ein Gesamtspin von S = 0 ergibt. Die Spinmultiplizität ist also eins, daher ist dies ein Singulett-Zustand. Sind die beiden Elektronenspins parallel ausgerichtet, so ist der Gesamtspin S = 1 und die Spinmultiplizität ist drei. Dies nennt man Triplett-Zustand.

vorzugt Rb₂-Moleküle im tiefsten *Triplet-Zustand*² a³Σ_u⁺. Dieser Zustand ist mit 247,9 cm⁻¹ gebunden. Im Gegensatz zum Singulett-Grundzustand ist der Triplet-Zustand schwach van-der-Waals und nicht kovalent gebunden. Der Singulett- und der Triplet-Zustand korrelieren für große Abstände zur atomaren Konfiguration 5s + 5s. Der erste angeregte Triplet-Zustand ist 1³Σ_g⁺ und korreliert zum atomaren Zustand 5s + 6s. In den folgenden Abschnitten wird die Vibrationsdynamik dieser beiden Zustände a³Σ_u⁺ und 1³Σ_g⁺ untersucht, wobei der angeregte Zustand 1³Σ_g⁺ im Mittelpunkt der Betrachtungen steht. Soweit nicht anders angemerkt sind in Zukunft mit Grund- bzw. angeregtem Zustand die Zustände a³Σ_u⁺ und 1³Σ_g⁺ gemeint. Zum Nachweis der Vibration wichtig sind des Weiteren die angeregten Zustände 4³Σ_u⁺ und 3³Π_g sowie der erste gebundene ionische Zustand Rb₂⁺ 2Σ_g⁺. Abbildung 4.1 zeigt die relevanten Potentialenergikurven der Rubidiumdimere im Triplet-Zustand. Der angeregte Zustand 1³Σ_g⁺ zeigt auch bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung reinen Triplet-Charakter [Aym05] und auf dem Heliumnanotröpfchen ändert sich das Spektrum dieses Zustands gegenüber der Gasphase nicht [Tak11, Mud09]. Daher gehen wir davon aus, dass hier auch durch Wechselwirkung mit dem Heliumnanotröpfchen keine Singulett-Triplet Übergänge erlaubt sind. Somit werden Singulett-Zustände im Weiteren nicht berücksichtigt. Vollkommen auszuschließen ist eine Kopplung jedoch nicht.

Der Grund- und angeregte Zustand lassen sich in guter Näherung als Morsepotential beschreiben, wobei dieses durch

$$E_{\text{pot}}(r) = E_D \cdot [1 - \exp(-a(r - R_0))]^2 \quad (4.1)$$

definiert ist. Dabei ist der Parameter E_D die Bindungsenergie des Moleküls und R_0 der Gleichgewichtsabstand, für welchen das Potential minimal ist. Der Parameter a gibt die Reichweite des Potentials an und r ist der internukleare Abstand [Dem05a]. Die Parameter für die Zustände a³Σ_u⁺ und 1³Σ_g⁺ werden in Tabelle 4.1 für das Dimer ⁸⁵Rb⁸⁵Rb gegeben. Da Potentialflächen mehr von den elektronischen Eigenschaften der Atome als von deren Massen abhängen, sind diese für die Moleküle ⁸⁵Rb⁸⁷Rb und ⁸⁷Rb⁸⁷Rb nur wenig verschieden [Mud09]. Alle experimentellen Daten beziehen sich jedoch auf das häufigste Isotopolog ⁸⁵Rb⁸⁵Rb, daher werden hier und im Folgenden nur Werte für dieses Molekül angegeben.

Die Rubidiumdimere liegen flach auf der Oberfläche der Heliumnanotröpfchen [Gui11]. Auf Grund der kalten Heliumumgebung, ist nur der Vibrationsgrundzustand und Rotationszustände bis etwa $j = 10$ besetzt [Mud09].

²Molekülzustände A $^{2s+1}\Lambda_{g/u}^{+-}$ von Dimeren werden nach mehreren Quantenzahlen klassifiziert: Die Projektion Λ des Drehimpulses auf die Molekülachse, die Spinnmultiplizität $2s+1$, die Symmetrie bezüglich Punktspiegelung gerade g oder ungerade u , sowie – falls vorhanden – bezüglich der Spiegelung an der Kernverbindungsachse + und – [Dem05a, Dem05b]. Der erste Buchstabe A steht für das Energieniveau. Der Grundzustand wird meist mit X bezeichnet. Die weitere Benennung ist historisch bedingt.

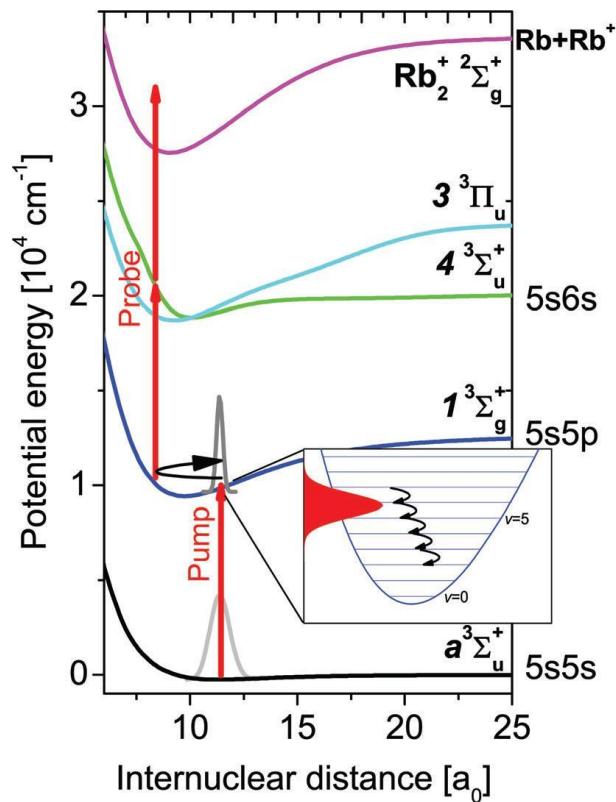


Abbildung 4.1 – Elektronische Zustände des Rb_2 -Moleküls im Tripletzustand. Aus [Grü11]. Die Potentialkurven sind [Aym05] entnommen.

Rotations- und Vibrationsniveaus

Die Potentialkurven geben die gemittelte potentielle und kinetische Energie der Elektronen im Molekül an. Zusätzlich sind natürlich auch die Atomkerne in Bewegung und tragen zur Gesamtenergie bei. Die Beschreibung des Rb_2 -Moleküls erfolgt hier in der Born-Oppenheimer-Näherung. Diese geht davon aus, dass die Elektronenhülle der Kernbewegung instantan folgen kann, da die Elektronen auf Grund ihrer geringeren Masse viel schneller sind als die Kerne. Die potentielle und kinetische Energie der Elektronen (hier insgesamt als E_{pot} bezeichnet) hängt zwar vom Kernabstand ab, jedoch nicht von der aktuellen Bewegung der Kerne. Die Wellenfunktion

Tabelle 4.1 – Parameter für das Morsepotential des Rb_2 -Moleküls: Bindungsenergie $E_D \pm \Delta E_D$ und Reichweite des Potentials $a \pm \Delta a$ [Mud09].

Zustand	E_D [cm ⁻¹]	ΔE_D [cm ⁻¹]	a [Å]	Δa [Å]
$a^3\Sigma_u^+$	247,9	0,4	0,69044	0,0006
$1^3\Sigma_g^+$	3246,42	4,3	0,50954	0,0003

kann also als Produkt aus den Wellenfunktionen für die Elektronenbewegung und für die Kernbewegung geschrieben werden [Dem05a]. Die Kernbewegung lässt sich weiter in Rotation um den Molekülschwerpunkt und in Vibrationen innerhalb des elektronischen Potentials E_{pot} unterteilen.

Die Energie der Rotationsniveaus beträgt

$$E_{\text{rot}} = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\hbar c \mu R_e^2} = B_e j(j+1) \quad , \quad (4.2)$$

wobei j die Rotationsquantenzahl, $\mu = M/2$ die reduzierte Masse der beiden gleich schweren Atomkerne und R_e der Gleichgewichtsabstand der beiden Atomkerne ist. B_e ist die Rotationskonstante. Sie beträgt im Grundzustand des Rb₂-Moleküls $B_e \approx 0,01 \text{ cm}^{-1}$ und im angeregten Zustand $B_e \approx 0,014 \text{ cm}^{-1}$. B_e nimmt jeweils mit zunehmender Vibrationsanregung ab, da mit dieser der Kernabstand R_e zunimmt.

In Abbildung 4.1 sind die Vibrationsniveaus im angeregten Zustand angedeutet. Zur Beschreibung der Vibration gehen wir zunächst von einem harmonischen Oszillatoren aus. Dieser wird durch die potentielle Energie

$$E_{\text{HO}} = \frac{1}{2}kr^2 \quad (4.3)$$

mit Hilfe der Oszillatorkonstanten k beschrieben und hat die Oszillatorfrequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad . \quad (4.4)$$

Die Energie der einzelnen Vibrationsniveaus v im harmonischen Oszillatoren beträgt

$$E_{\text{Vib}} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad . \quad (4.5)$$

Im Morsepotential hingegen beträgt die Grundfrequenz der Vibration [Dem05a]

$$\omega = a\sqrt{\frac{2 \cdot E_D}{\mu}} \quad . \quad (4.6)$$

Diese Grundfrequenz entspricht der Frequenz des harmonischen Oszillators, wobei die Oszillatorkonstante jetzt aus der Bindungsenergie und der Reichweite des Potentials bestimmt wird, $k = 2E_Da^2$. Die Anharmonizität des Morsepotentials zeigt sich nun dadurch, dass die Vibrationsniveaus nicht mehr äquidistant zueinander sind, sondern mit zunehmender Energie dichter liegen. Sie ergeben sich zu

$$E_{\text{Vib}} = \underbrace{\hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right)}_{\text{harmonischer Anteil}} - \underbrace{\frac{\hbar^2\omega^2}{4E_D} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2}_{\text{Korrektur Morsepotential}} \quad . \quad (4.7)$$

Je größer der Faktor $\frac{\hbar^2\omega^2}{4E_D}$, desto anharmonischer ist das Potential.

Tabelle 4.2 – Vibrationsenergien der Niveaus $v = 0$ bis $v = 5$ im Grundzustand des Rb₂-Moleküls in cm⁻¹, entnommen aus [Mud09].

v	0	1	2	3	4	5
ω_v	0	13,3206	26,2634	38,8266	51,0162	62,8193

Tabelle 4.3 – Differenzfrequenzen $\Delta\omega$ zwischen Vibrationsniveaus (u,v) im $1^3\Sigma_g^+$ -Zustand in cm⁻¹, entnommen aus [Mud09].

(v_n, v_{n+1})	$\Delta\omega$	(v_n, v_{n+2})	$\Delta\omega$
(0,1)	36,3816	(0,2)	72,5608
(1,2)	36,1792	(1,3)	72,1508
(2,3)	35,9716	(2,4)	71,7346
(3,4)	35,7630	(3,5)	71,3180
(4,5)	35,5550	(4,6)	70,8997
(5,6)	35,3447	(5,7)	70,5064
(6,7)	35,1617	(6,8)	70,1151
(7,8)	34,9534	(7,9)	69,6901
(8,9)	34,7367	(8,10)	69,2598
(9,10)	34,5231	(9,11)	68,8547
(10,11)	34,3316	(10,12)	68,4507
(11,12)	34,1191	(11,13)	68,2419
(12,13)	33,9103	(12,14)	67,6243
(13,14)	33,7140		

Für den Grundzustand $a^3\Sigma_u^+$ beträgt die Grundfrequenz $\omega \approx 13\text{ cm}^{-1}$, im angeregten Zustand $1^3\Sigma_g^+$ erhalten wir $\omega \approx 36\text{ cm}^{-1}$. Die Vibrationsenergien für die ersten Niveaus der beiden Zustände werden in Tabelle 4.2 und 4.3 angegeben. Dabei finden sich in Tabelle 4.2 Vibrationsenergien für den Grundzustand als absolute Werte über dem Vibrationsniveau $v = 0$. In Tabelle 4.3 dagegen finden sich die Differenzenergien zwischen den Vibrationsniveaus mit dem Abstand $\Delta v = 1$ und $\Delta v = 2$. Die beiden Darstellungen in Tabelle 4.2 und 4.3 sind natürlich äquivalent, die Ergebnisse in Abschnitt 4.7 zeigen jedoch, dass im Grundzustand direkt die Energien der einzelnen Niveaus gemessen werden, während im angeregten Zustand in Abschnitt 4.6 die Differenzenergien eine wichtige Rolle spielen. Daher wird die Darstellung der Zahlenwerte hier bereits an die jeweiligen Ergebnisse angepasst. Die Energiedifferenzen für $\Delta v = 2$ in Tabelle 4.3 ergeben sich direkt aus der Summe der Differenzen mit $\Delta v = 1$, also zum Beispiel $\omega_{02} = \omega_{01} + \omega_{12}$ und sind somit redundant. In den später vorgestellten Messungen in Abschnitt 4.6 werden diese Frequenzen jedoch analysiert und der Vollständigkeit halber hier in der Tabelle mit angegeben.

Optische Übergänge

Die Wahrscheinlichkeit des Moleküls, durch Absorption oder Emission eines Photons von einem molekularen Zustand in einen anderen überzugehen, wird durch das Dipolmatrixelement beschrieben. Dieses berechnet sich aus dem Dipoloperator des Moleküls $p = p_{el} + p_K$, welcher sich aus Elektronen- und Kerndipol zusammensetzt, und der Wellenfunktion³ des Anfangs- und Endzustands Ψ_i und Ψ_f zu

$$M_{if} = \langle \Psi_i | p | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_i | p_{el} | \Psi_f \rangle + \langle \Psi_i | p_K | \Psi_f \rangle \quad . \quad (4.8)$$

Das ⁸⁵Rb⁸⁵Rb-Dimer ist ein homonukleares Molekül, daher ist das Dipolmoment der Kerne gleich Null und der zweite Summand aus Gleichung 4.8 verschwindet. Dies bedeutet, dass es keine Übergänge innerhalb eines elektronischen Niveaus geben kann, sondern nur solche zwischen verschiedenen Elektronenzuständen. Es gibt also keine *reinen* Vibrations- oder Rotationsübergänge. Die Wellenfunktion des Molekülzustands lässt sich in der Born-Oppenheimer-Näherung als Produkt beschreiben. Für das Dipolmatrixelement ergibt dies

$$M_{if} = M_{if}^{el} \cdot \langle v^i | v^f \rangle \cdot \langle j^i | j^f \rangle \quad . \quad (4.9)$$

Der erste Faktor beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs, der zweite den räumlichen Überlapp der Vibrationswellenfunktion und der dritte den räumlichen Überlapp der Rotationswellenfunktion der beiden Molekülzustände. Die Intensität I_{if} des Übergangs ist proportional zum Quadrat des Dipolmatrixelements

$$I_{if} \propto |M_{if}^{el}|^2 \cdot \text{FCF}(v^i, v^f) \cdot \text{HLF}(j^i, j^f) \quad , \quad (4.10)$$

mit dem Franck-Condon-Faktor (FCF) für den Vibrationsüberlapp $\text{FCF}(v^i, v^f) = |\langle v^i | v^f \rangle|^2$ und dem Hönl-London-Faktor (HLF) für den Rotationsüberlapp der Wellenfunktionen $\text{HLF}(j^i, j^f) = |\langle j^i | j^f \rangle|^2$. Ist einer dieser drei Faktoren Null, so gibt es keinen Übergang zwischen den Molekülzuständen. Da hier ein $\Sigma \rightarrow \Sigma$ – Übergang betrachtet wird, folgt aus dem Hönl-London-Faktor die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$.

Der Übergang vom Grundzustand $a^3\Sigma_u^+$ zum angeregten Zustand $1^3\Sigma_g^+$ ist elektronisch erlaubt. Das Franck-Condon-Prinzip sagt nun, dass elektronische Übergänge im Potentialdiagramm nur *senkrecht* stattfinden können. Das bedeutet, dass sich die Position der Kerne und auch deren Impuls und kinetische Energie während eines elektronischen Übergangs nicht ändern. Dieser Ansatz begründet sich wieder in der Born-Oppenheimer-Näherung, welche ja besagt, dass Elektronen- und Kernbewegung auf Grund der unterschiedlichen Massen und somit unterschiedlichen Geschwindigkeiten entkoppeln. Es kann also nur für solche Kernabstände R elektronische Übergänge geben, für welche die Differenz zwischen den beiden elektronischen

³Hier und im folgenden stehen die Indices i und f für den elektronischen Anfangs- bzw. Endzustand. Vibrationsniveaus innerhalb des Zustands i werden mit v_0^i, v_1^i, \dots spezifiziert.

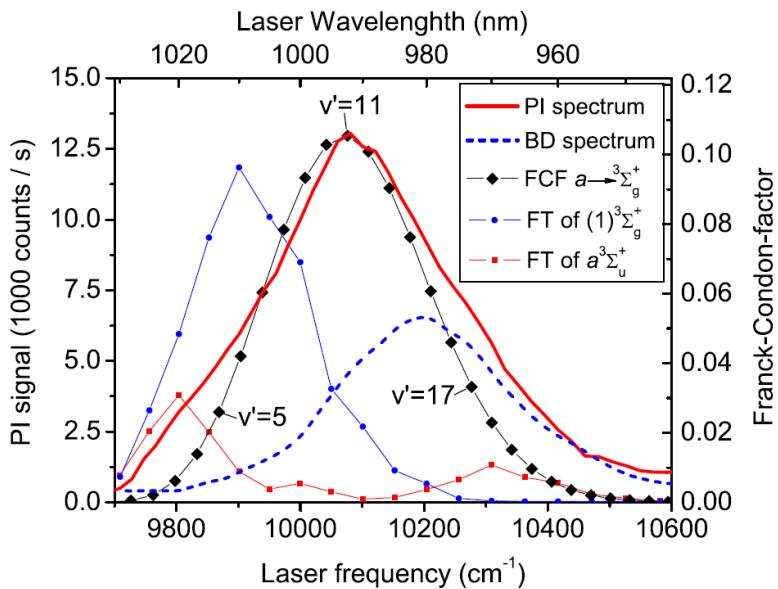


Abbildung 4.2 – Abhängigkeit des Franck-Condon-Faktors (FCF) und der Photoionisationsintensität (PI) für den Übergang $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1^3\Sigma_g^+$ von der Laserfrequenz. Zusätzlich eingezeichnet sind die relevanten Fouriertransformationsspektren (FT) der Wellenpaketedynamik im $a^3\Sigma_u^+$ und im $1^3\Sigma_g^+$ und das Strahlabschwächungssignal (BD) des Tröpfchen-getragenen Rubidumsignals. Aus [Mud09].

Energien gerade der Photonenergie entspricht. Der Ort des Übergangs im Potential hängt also von der Energie des Photons ab. Aus dem Überlapp der Vibrationswellenfunktionen der beiden Zustände bestimmt sich die Vibrationsanregung nach dem optischen Übergang.

Das Molekül soll vom Grundzustand in den nächsten Zustand angeregt werden und schließlich über einen resonanten Zwischenzustand ionisiert werden. Insgesamt betrachten wir hier also einen Drei-Photonen-Prozess, davon zwei resonante Übergänge, für welche das Franck-Condon-Prinzip erfüllt sein muss. Abbildung 4.2 zeigt den berechneten Franck-Condon-Faktor für den Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand (schwarze Diamante). Er ist für eine Anregung von $a^3\Sigma_u^+(v=0)$ nach $1^3\Sigma_g^+(v=11)$ am höchsten. Das ebenfalls gezeigte Photoionisations-Spektrum (rote Linie) bestätigt die berechneten Werte.

Freie Wellenpaketedynamik im Morsepotential

Da in den experimentellen Ergebnissen die Rotation eine untergeordnete Rolle spielt (siehe Abschnitt 4.5), wird hier zunächst nur auf die Vibrationswellenpaketedynamik eingegangen.

Im vorherigen Abschnitt wurden optische Übergänge im Rb₂-Molekül erläutert. In den Experimenten, welche in Abschnitt 4.4 vorgestellt werden, werden diese Über-

gänge mit einem Femtosekundenlaser angeregt. Dieser erzeugt sehr kurze Lichtpulse, welche dafür eine relativ große Frequenzbreite haben. Mit einem solchen Pump-puls ist es möglich, viele Vibrationsniveaus innerhalb eines elektronischen Potentials gleichzeitig anzuregen. Das zentral angeregte Vibrationsniveau hängt dabei von der Wellenlänge des Laserpulses ab, die Anzahl N der angeregten Vibrationsniveaus und deren relative Besetzung a_n bedingen sich durch die Frequenzbreite des Pulses. Je breiter der Puls, desto mehr Vibrationsniveaus v werden gleichzeitig angeregt. Das Molekül befindet sich in einer Superposition vieler Vibrationseigenzustände

$$\Psi(r) = \sum_{n=1}^N a_n v_n(r) . \quad (4.11)$$

Direkt nach der Anregung bildet diese Superposition ein sehr gut lokalisiertes Wellenpaket. Da dieses nun kein Eigenzustand des Moleküls mehr ist, ist der Erwartungswert der Ortswellenfunktion $\langle \Psi | r | \Psi \rangle$ nicht mehr zeitunabhängig, sondern beginnt innerhalb der Potentialgrenzen mit der Frequenz ω zu schwingen. Diese Zeitabhängigkeit lässt sich mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung bestimmen und ergibt

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) |v_n\rangle , \quad (4.12)$$

wobei E_n die Eigenenergie des n -ten Vibrationsniveaus ist, siehe Gleichung 4.7.

Mit einem etwas später auf das Molekül treffenden Probepuls kann das Rb₂-Molekül über den resonanten Zwischenzustand ionisiert werden. Die Ionisation findet aber nur statt, wenn sich das Wellenpaket wenigstens teilweise im sogenannten *Franck-Condon-Fenster* befindet. Dies ist der Bereich im elektronischen Potential, in welchem ein Übergang nach dem Franck-Condon-Prinzip erlaubt ist. Schwingt das Molekül mit der Frequenz ω , so befindet es sich immer nach $T = 2\pi/\omega$ im Franck-Condon-Fenster und kann genau mit dieser Frequenz nachgewiesen werden. Dazu wird der Zeitabstand zwischen den beiden Laserpulsen in kleinen Schritten verändert und zu jedem Zeitpunkt die Anzahl der Ionen bestimmt.

In Abbildung 4.3 a) sind die Potentiale des Rb₂-Moleküls zu sehen. Die roten Pfeile stellen die Photonen dar, ihre Länge entspricht der Photonenergie. Bei einem Übergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand und für ein Photon der Wellenlänge $\lambda \approx 1000$ nm ist das Franck-Condon-Fenster außen im Potential, also bei großem Kernabstand, während es für den Übergang vom angeregten zum Zwischenzustand innen bei kleinem Kernabstand liegt.

Die gemessene Ionenrate ist proportional zur Intensität I_{if} des Übergangs aus dem angeregten Zustand in den Zwischenzustand wie in Gleichung 4.10 angegeben. Sie ist also proportional zum Franck-Condon-Faktor

$$I_{if} \propto \text{FCF} (v^i, v^f) = |\langle v^i | v^f \rangle|^2 = \langle v^f | v^i \rangle \langle v^i | v^f \rangle = \langle v^f | \rho^i | v^f \rangle . \quad (4.13)$$

Hier wurde der Dichteoperator $\rho = |v^i\rangle \langle v^i|$ eingesetzt. Es ist zu beachten, dass $|v^i\rangle$ und $|v^f\rangle$ jeweils eine Superposition einiger Vibrationszustände sind. Die Übergangs-

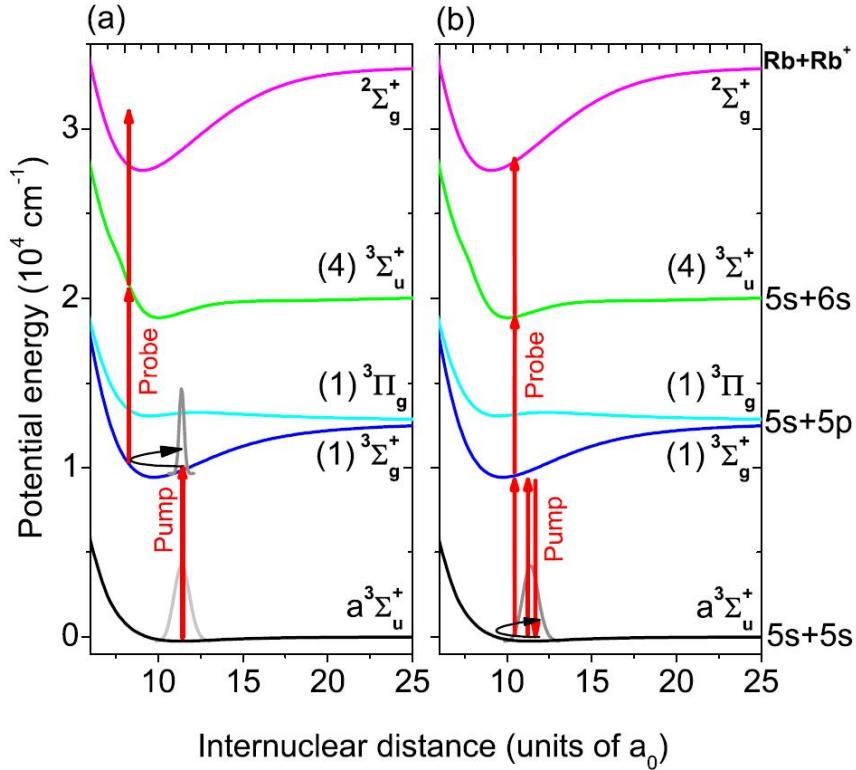


Abbildung 4.3 – Anregungsschema für Wellenpaktdynamik im angeregten Zustand a) und im Grundzustand b). Die roten Pfeile stellen die Photonen dar, wobei die Länge der Pfeile ihrer Energie entspricht und die Position das Franck-Condon-Fenster anzeigt. Aus [Mud09].

wahrscheinlichkeit sowie die genaue Besetzung der Vibrationsniveaus im Endzustand hängt von der Projektion $\langle v^f | v^i \rangle$ ab. Die Zeitabhängigkeit des Signals wird jedoch einzig durch diejenige des Dichteoperators bestimmt. Daher wird dieser noch einmal explizit als Matrix ausgeschrieben, wobei hier im Beispiel von einer Besetzung der Vibrationsniveaus $v = (0, a_1, a_2, a_3, 0, \dots)$ ausgegangen wird, alle anderen Niveaus seien nicht besetzt:

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & p_1 & c_{12} & c_{13} & 0 \\ 0 & c_{21} & p_2 & c_{23} & 0 & \dots \\ 0 & c_{31} & c_{32} & p_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

Auf der Diagonalen stehen die Populationen der einzelnen Vibrationsniveaus, welche sich jeweils aus $p_n = a_n^2$ bestimmen. Die anderen Elemente zeigen die Kohärenzen

c_{nm} zwischen verschiedenen Niveaus n und m . Diese sind zeitabhängig gemäß

$$c_{nm}(t) = a_n a_m^\dagger \exp\left(\frac{i(E_n - E_m)t}{\hbar}\right) = a_n a_m^\dagger \cdot \exp(i\omega_{nm}t) \quad . \quad (4.15)$$

Die Population und Kohärenz nicht besetzter Niveaus ist natürlich gleich Null. In der Matrixdarstellung des Dichteoperators wird nun direkt die Oszillationsfrequenz des Vibrationswellenpakets deutlich: Alle Kohärenzen mit $\Delta n = 1$ schwingen ungefähr mit der Grundfrequenz ω , alle mit $\Delta n = 2$ oszillieren mit $2 \cdot \omega$ und solche mit höheren Abständen N mit $N \cdot \omega$. Da diese Frequenzen aus der Energiedifferenz zwischen zwei Niveaus resultieren, werden sie in der Auswertung der Experimente in Abschnitt 4.4 bis 4.7 mit Schwebung (n,m) bezeichnet. n und m bezeichnen dabei die beiden beteiligten Vibrationsniveaus. Die Frequenz ω_{nm} ist Tabelle 4.2 bzw. 4.3 zu entnehmen.

Auf Grund der Anharmonizität des Potentials unterscheiden sich die einzelnen Frequenzen $\omega_{n,n+1}$, $\omega_{n+1,n+2}$, $\omega_{n+2,n+3}$ etc. leicht. Dies bewirkt eine Dispersion des Wellenpakets im Potential auf der Zeitskala [Güh07, Mud09]

$$T_{\text{Disp}} = \frac{\hat{\omega} E_D}{100 \cdot c \cdot \omega^2 \Delta\nu_{\text{Laser}}} \quad . \quad (4.16)$$

Hier ist $\hat{\omega}$ die mittlere angeregte Schwingungsfrequenz, ω die Grundfrequenz, $\Delta\nu_{\text{Laser}}$ die Frequenzbreite des Lasers und E_D die Dissoziationsenergie des Zustands. Diese Werte werden alle in Wellenzahlen angegeben. Der Faktor $1/(100c)$ konvertiert das Ergebnis zur Einheit Zeit. Wird ein Rb₂-Dimer um das vierte Vibrationsquant herum durch einen Laserpuls der Frequenzbreite $\Delta\nu = 80 \text{ cm}^{-1}$ angeregt, so ist $T_{\text{Disp}} \approx 140 \text{ ps}$. Nach dieser Zeit ist keine Kohärenz, also kein lokalisiertes Wellenpaket mehr zu erkennen. Dies bezieht sich jedoch nur auf den Ortserwartungswert der Wellenfunktion. Die einzelnen Elemente der Dichtematrix ρ sind unverändert. Es hat weder eine Abnahme der einzelnen Kohärenzen c_{nm} noch der Populationen p_n stattgefunden. Das Verschwinden des Ortswellenpakets ist nur auf eine destruktive Interferenz durch veränderte Phasen der Partialwellen zurückzuführen.

Nach einer weiteren Zeit T_{rev} haben alle Partialwellen wieder dieselbe Phase wie zu Beginn der Anregung. Im Morsepotential geschieht dies nach der Zeit

$$T_{\text{rev}} = \frac{4E_D}{100c \cdot \omega^2} \quad . \quad (4.17)$$

Man spricht hier von einem vollen *Revival* (engl. für Wiederaufleben) [Vra96, Güh07]. Bereits zum Zeitpunkt $T_{\text{rev}}/2$ lokalisiert sich die Ortswellenfunktion zum ersten Mal wieder und kehrt im Normalfall zu ihrer ursprünglichen Form zurück. Im Rb₂-Dimer ist dies nach ca. $T_{\text{rev}}/2 = 160 \text{ ps}$ der Fall und wiederholt sich nach allen Zeiten $k \cdot T_{\text{rev}}/2$ für ganzzahlige k . Abbildung 4.4 zeigt die Simulation der freien Wellenpaketdynamik eines Rb₂-Moleküls im angeregten Zustand. Dargestellt ist die Ionenzählrate in Abhängigkeit der Zeit zwischen dem Pump- und dem Probepuls. Die

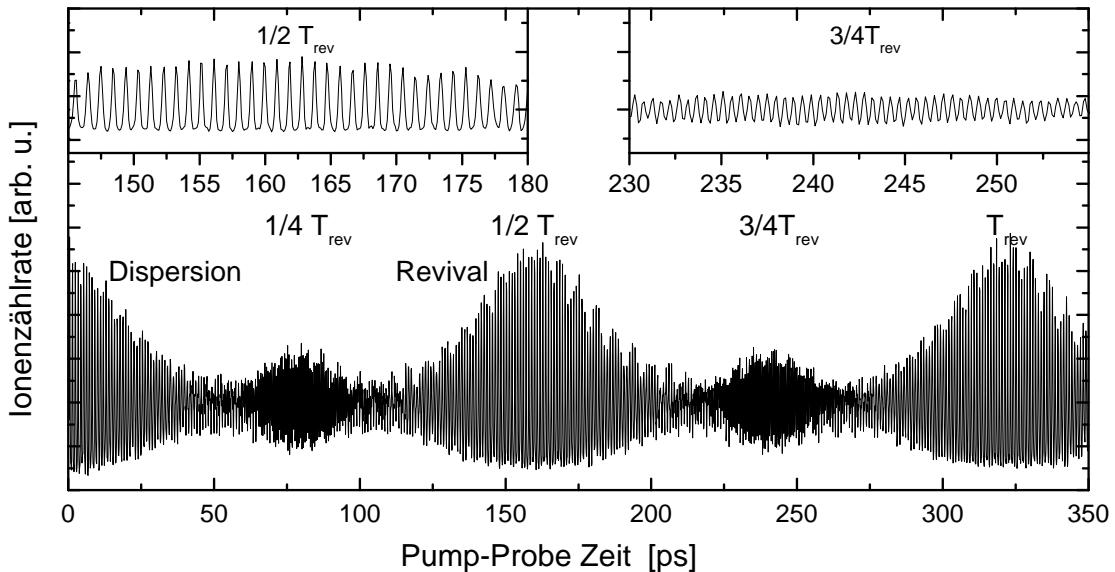


Abbildung 4.4 – Simulation der freien Wellenpaketdynamik des Rb_2 -Dimers im angeregten Zustand. Angeregt werden mehrere Vibrationsquanten um $v = 10$. Auf Grund des anharmonischen Potentials verliert das Wellenpaket an Kontrast und gewinnt seine ursprüngliche Form nach den Zeiten $k \cdot T_{\text{rev}}/2$ zurück. Zu den Zeiten $t/T_{\text{rev}} = p/q$ gibt es Teilrevivals, $p, k \in \mathbb{N}$. Simulation von [Sch10a].

Anregung erfolgt um das neunte Vibrationsquant herum. In den beiden Insets wird die Wellenpaketdynamik während eines Revivals und eines Halbrevivals vergrößert dargestellt. Die doppelte Schwebungsfrequenz während des Halbrevivals ist deutlich zu sehen.

Neben der Rephasierung *aller* Partialwellen gibt es auch Zeitpunkte, zu welchen jeweils ein Teil der Vibrationswellenfunktionen in Phase sind. Dies ist zum Beispiel nach $t = T_{\text{rev}}/4$ der Fall. Hier sind jeweils die geraden bzw. die ungeraden Partialwellen in Phase, zwischen beiden Teilen gibt es eine Phasendifferenz von π . Dies bedeutet, dass zwei lokalisierte Wellenpakete gegeneinander schwingen, siehe Abbildung 4.4. Anschaulich gesprochen schwingt das Molekül zum selben Zeitpunkt sowohl nach innen als auch nach außen. Dies ist klassisch nicht zu erklären und zeigt sehr schön den quantenmechanischen Zustand des Moleküls. Zum Zeitpunkt dieses Halbrevivals erhält man Ionen mit der doppelten Schwingungsfrequenz. Teilrevivals gibt es theoretisch zu allen Zeiten $t/T_{\text{rev}} = p/q$ mit ganzzahligen p und q . Diese sind jedoch nur sichtbar, wenn mindestens q Vibrationsniveaus angeregt sind [Ave89]. Rotationsrevivals werden zu den Zeiten $T_{\text{rot}} = p/2B_e$ erwartet [Gru93].

Bei der Spektroskopie des Rb_2 -Moleküls gibt es ein weiteres Anregungsschema, welches in Abbildung 4.3 b) verdeutlicht wird. Hierbei handelt es sich um resonante impulsive stimulierte Ramanstreuung (englisch resonant impulsive stimulated Raman scattering, RISRS): Der Grundzustand des Moleküls wird mit dem Pumppuls

in einem resonanten Zwei-Photonen-Raman-Prozess angeregt. Der stärkste Übergang ist hierbei von $v = 0$ nach $v = 1$, höhere Vibrationsniveaus werden schwächer bevölkert. Mit dem Probepuls wird die Wellenpaketdynamik des Grundzustands in einem Drei-Photonen-Prozess abgefragt. Bei diesem Fünf-Photonen-Prozess bis zur Ionisation sind alle Franck-Condon-Fenster außen im Potential. Dieser Multiphotonenübergang ist auf Grund der hohen Laserleistung und der resonanten Niveaus möglich.

Da die Ionenzählrate der hier untersuchten Prozesse zeitabhängig ist, kann auch ein schwaches Signal von einem hohen – aber konstanten – Untergrund unterschieden werden. Die Unterscheidung zwischen der Wellenpaketdynamik im Grundzustand und im angeregten Zustand ergibt sich im Experiment aus den unterschiedlichen Vibrationsfrequenzen, siehe Tabelle 4.2 und 4.3.

Dissipative Wellenpaketdynamik auf Heliumnanotröpfchen

Bei der bisherigen Beschreibung des Rb₂-Moleküls wurde davon ausgegangen, dass die Dynamik ungestört von Umgebungseinflüssen abläuft. Eine Störung der Vibrationsdynamik ergibt sich durch Stöße des Moleküls mit Hintergrundgas oder durch Ankopplung an eine Flüssigkeit oder einen Festkörper. In den in Abschnitt 4.4 vorgestellten Ergebnissen wird die Dämpfung der Wellenpaketdynamik des Rubidiumdimers durch Kopplung an das Heliumnanotröpfchen untersucht. Daher soll hier das theoretische Gerüst für die Beschreibung der Dämpfung gelegt werden.

Zur Beschreibung eines Moleküls in einer Umgebung wie zum Beispiel in oder auf einem Heliumnanotröpfchen muss der Hamiltonoperator erweitert werden [Föl03]

$$H = H_{\text{Rb}_2} + H_{\text{Um}} + H_{\text{Rb}_2 \leftrightarrow \text{Um}} , \quad (4.18)$$

wobei die ersten beiden Summanden den Hamiltonoperator für das Molekül (H_{Rb_2}) und die Umgebung (H_{Um}) darstellen und der dritte für die Wechselwirkung zwischen beiden steht ($H_{\text{Rb}_2 \leftrightarrow \text{Um}}$). Da die Umgebung oft sehr groß ist (im Fall des Heliumnanotröpfchens sprechen wir von mehreren tausend Atomen), ist es meist nicht möglich die Schrödinger-Gleichung für das abgeschlossene System (Molekül und Umgebung) zu lösen. Daher reduziert man das System auf den relevanten Teil (das Molekül) und seine Kopplung an die Umgebung. Dies hat allerdings zur Folge, dass der Zustand des Moleküls nach der Wechselwirkung mit der Umgebung meist kein reiner Zustand mehr ist. Er lässt sich also nicht mehr als Wellenfunktion schreiben [Nol05]. Zur Beschreibung des Moleküls kann man nur noch die Dichtematrix verwenden.

Die Wechselwirkung zwischen Molekül und Umgebung kann nun beispielsweise ein elastischer Stoß sein [Zew79]. Dabei wird keine Energie ausgetauscht, es gibt also keine Änderung in der Besetzung der einzelnen Vibrationsniveaus. Der Stoß kann jedoch die Phasen einzelner Teilwellen beeinflussen. Daher ändert sich an den Diagonaleinträgen der Dichtematrix nichts, die Kohärenzen nehmen jedoch ab. Ein solcher Vorgang wird als *reine Dekohärenz* bezeichnet.

Eine andere Möglichkeit der Kopplung an die Umgebung ist ein inelastischer Stoß. Hierbei wird auch Energie zwischen dem Molekül und der Umgebung ausgetauscht, es ändert sich die Besetzung einzelner Vibrationsniveaus. Dies ändert die Diagonalelemente der Dichtematrix, deren Nicht-Diagonalelemente werden dennoch beeinflusst, wie aus Gleichung 4.15 hervorgeht. Ist die Umgebung sehr kalt, so fließt nur Energie vom Molekül zur Umgebung und die Population der Vibrationsniveaus wird von oben nach unten umverteilt. Diesen Vorgang nennt man *Vibrationsrelaxation* oder allgemein *Energiedissipation*. Sobald das Molekül alle Vibrationsenergie an die Umgebung abgegeben hat und nur noch der Vibrationsgrundzustand besetzt ist, befindet sich das Molekül wieder in einem reinen Zustand und kann erneut als Wellenfunktion dargestellt werden.

Im Allgemeinen findet bei einer Kopplung an eine Umgebung sowohl reine Dekohärenz als auch Dissipation statt. Beobachtet man jedoch nur das Molekül, so ist es nicht einfach, diese Prozesse auseinander zu halten, da die Kohärenz in beiden Fällen abnimmt. Die Bestimmung der Dekohärenzrate γ ist komplex, selbst wenn sowohl die Rate der reinen Dekohärenz γ^* als auch der Energiedissipation Γ bekannt sind.⁴ Einzig für ein Zwei-Niveau-System gibt es einen einfachen Zusammenhang zwischen den Raten [Ski86]

$$\gamma = \frac{\Gamma}{2} + \gamma^* . \quad (4.19)$$

Bei einer schwachen Kopplung des Systems an das Bad kann die Zeitentwicklung des Dichteoperators mit Hilfe der Lindblad-Master-Gleichung [Lin75] bestimmt werden:

$$\partial_t \rho = \frac{1}{i\hbar} [H_{\text{Rb}_2}, \rho] + L\rho L^\dagger - \frac{1}{2} \{L^\dagger L, \rho\} . \quad (4.20)$$

Der erste Teil der Gleichung stellt dabei die von-Neumann-Gleichung dar, welche im Dichte-Formalismus der Schrödingergleichung entspricht. Die beiden hinteren Summanden führen eine Dekohärenz mit Hilfe des Lindbladoperators L ein. Bei mehreren N Dekohärenzmechanismen, muss hier eine Summe über alle Operatoren L_N eingeführt werden. Um zum Beispiel eine schrittweise Energiedissipation zu erzeugen, wird der Lindbladoperator $L_i = \sqrt{\Gamma_i} a_i$ verwendet, wobei der Index i sich auf die elektronische Potentialkurve i des Systems bezieht. a_i ist hier der quantenmechanische Absteigeoperator. Die Energiedissipation geschieht auf der Zeitskala $T = 1/\Gamma$.

Für den harmonischen Oszillator lässt sich die Lindblad-Mastergleichung für Energiedissipation analytisch lösen. Die Gleichung für die Dekohärenz ist

$$\partial_t \rho = \frac{\Gamma}{2} (2a\rho a^\dagger - a^\dagger a \rho - \rho a^\dagger a) , \quad (4.21)$$

⁴In der Literatur werden die Raten auch oft mit $1/T_1$ (Energiedissipation), $1/T^*$ (reine Dekohärenz) und $1/T_2$ (Dekohärenz) angegeben.

das Ergebnis für die einzelnen Elemente (n,m) der Dichtematrix beträgt

$$\langle n | \dot{\rho} | m \rangle = \frac{\Gamma}{2} \left(\sqrt{n+1} \sqrt{m+1} \langle n+1 | \rho | m+1 \rangle - \frac{n+m}{2} \langle n | \rho | m \rangle \right) . \quad (4.22)$$

Für die Besetzung der einzelnen Vibrationsniveaus n gilt dann

$$\langle n | \dot{\rho} | n \rangle = \frac{\Gamma}{2} ((n+1) \langle n+1 | \rho | n+1 \rangle - n \langle n | \rho | n \rangle) . \quad (4.23)$$

Dies ist eine Ratengleichung für die Besetzung des Vibrationszustands v_n : Zu jedem Zeitschritt Δt gibt es einen Populationszuwachs vom nächsthöheren Niveau v_{n+1} , welcher proportional zu dessen Besetzung a_{n+1} , dessen Vibrationsquantenzahl $n+1$ und der Dissipationsrate Γ ist. Gleichzeitig verliert er an Kohärenz, proportional zu seiner eigenen Besetzung a_n , seiner Vibrationsquantenzahl n und wiederum der Dissipationsrate.

Im Morsepotential ist die Dekohärenz stärker als im harmonischen Potential, es gibt jedoch keine analytische Lösung für die Lindblad-Gleichung.

4.2 Moleküldynamik in Edelgasmatrizen und Heliumnanotröpfchen

Nachdem in Abschnitt 4.1 die wichtigsten Begriffe zur Beschreibung der Wellenpaketdynamik eines Moleküls in einer Umgebung vorgestellt wurden, wird hier ein kurzer Überblick über wegweisende Experimente und Simulationen auf diesem Gebiet gegeben.

In Femtosekunden Pump-Probe-Experimenten sowie Simulationen untersuchten Zewail et al. systematisch die Vibration des Iodmoleküls I₂ in einer Edelgasumgebung bei Raumtemperatur [Liu96]. Sie beobachteten die Dynamik im angeregten B-Zustand durch Fluoreszenzmessungen. Die Raten für die Energiedissipation k_1 und die Dekohärenz k_2 wurden für verschiedenen Hintergrunddruck der Edelgase Helium, Neon und Argon bestimmt. Der Druck wurde dabei von 0 – 4000 bar variiert. Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft einige Messungen mit verschiedenem Heliumdruck. Bei 0 bar ist eine freie Wellenpaketdynamik ohne Dekohärenz zu beobachten. Mit zunehmendem Druck verändert sich jedoch die Dynamik: Die Schwingungsamplitude verliert an Kontrast, das Gesamtignal an Intensität. Die Abnahme des Signals zeigt die Vibrationsrelaxation und Prädissoziation des Moleküls mit der Rate k_1 , während die Abnahme des Kontrasts die Dekohärenz des Wellenpakets mit Rate k_2 anzeigt. Die Raten k_1 und k_2 wurden über den gesamten Druckbereich ermittelt und steigen mit zunehmendem Druck von $k = 0 \text{ ps}^{-1}$ bis 1 ps^{-1} an. Die Lebensdauer der Vibration sinkt also bis auf $t = 1 \text{ ps}$ ab.

Die Vibrationsdynamik im Grundzustand des Ioddimers in festen Krypton- und Argonmatrizen wurde in der Gruppe von Apkarian ausführlich untersucht [Kar03,

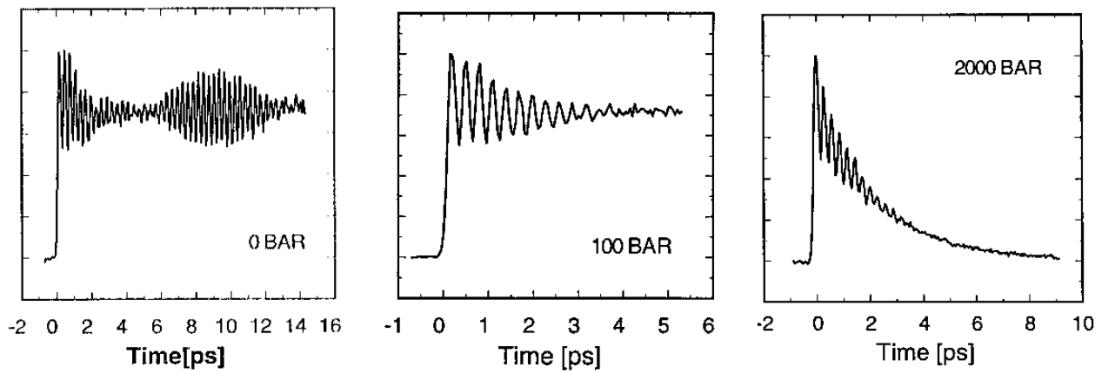


Abbildung 4.5 – Vibrationswellenpaketdynamik im I_2 -Molekül für verschiedene dichte Heliumumgebungen. Der Kontrast der Oszillation zeigt die Kohärenz an, aus ihrer Abnahme wird die Rate k_2 bestimmt. Aus der Abnahme des Signals ergibt sich die Vibrationsrelaxation bzw. Prädissoziation mit Rate k_1 . Aus [Liu96], bearbeitet.

Kar04, Kar05, Kiv05]. Dabei wurde die Dekohärenzrate der Vibrationszustände $v = 1 - 19$ bei Matrixtemperaturen von 3 K bis 45 K bestimmt. Die Vibration konnte dabei teilweise bis zu 1000 Perioden lang beobachtet werden. Die Dekohärenzrate war für $T \leq 7$ K unabhängig von der Temperatur und proportional zum Vibrationsniveau v . Für höhere Umgebungstemperaturen stieg sie quadratisch mit dem Vibrationsniveau und exponentiell mit der Temperatur der Matrix an. Insgesamt liegt die Dekohärenz im Bereich $\gamma = 0,01 - 0,8 \text{ ps}^{-1}$. Die Lebensdauer beträgt also bis zu $t = 100 \text{ ps}$.

Ähnliche Messungen wurden auch in der Gruppe von Schwendtner durchgeführt [Güh07]: Die Vibrationsdynamik der Moleküle I_2 , Br_2 , Cl_2 und ClF im angeregten B-Zustand wurde in kalten Edelgasmatrizen untersucht und die Energierelaxationsrate extrahiert. Diese steigt mit zunehmender Anregungsenergie exponentiell von $1 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$ auf $1000 \text{ cm}^{-1}/\text{ps}$ an.

Nitzan et al. entwickelten ein Modell um die Vibrationsrelaxation durch Kopplung des Moleküls an das Phononenbad zu beschreiben [Nit74, Nit75]. Die Relaxationsrate hängt dabei exponentiell oder sogar „super-exponentiell“ von der *Energielücke* zwischen der Energie eines Vibrationsquants E_{vib} und der Phononenergie E_{phon} ab. Sie wird also durch die Ordnung $N = E_{\text{vib}}/E_{\text{phon}}$ des Multiphononenübergangs gegeben.

Auf Grund der niedrigen Temperatur und der geringen Wechselwirkung mit eingelagerten Molekülen eignen sich Heliumnanotröpfchen sehr gut zur Untersuchung einer schwachen System-Bad-Kopplung. So konnte gezeigt werden, dass HF-Moleküle im Vibrationszustand $v = 1$ nur sehr langsam mit $t \gtrsim 0,5 \text{ ms}$ relaxieren [Nau00a, Nau01, Moo03]. Denn die Vibrationsenergie von 4000 cm^{-1} ist viel höher als die Anregungsmoden im Heliumnanotröpfchen, welche eine Energie von einigen cm^{-1} haben, siehe Abbildung 2.8 auf Seite 13. Auch bei vielen

anderen Experimenten stellen Heliumnanotröpfchen eine schwach wechselwirkende Umgebung dar, beispielsweise bei der Dynamik von eingebetteten Kalium- und Magnesiumclustern [Prz08, Cla06b], als supraflüssiges Medium für Moleküldynamik [Gre98, Sch10b, Bra13], bei der Spinrelaxation in Alkaliatomen [Koc09], der Vibrationsrelaxation von Alkalimolekülen [Reh01, Brü01b, Hig98] oder der elektronischen Relaxation in angeregten Heliumnanotröpfchen [Kor11].

Die Rotation des Moleküls CH₃I im Heliumnanotröpfchen wurde mit Femtosekunden Pump-Probe-Spektroskopie untersucht [Pen13b, Pen13a]. Diese ergab eine langsamere Rotation des Moleküls im Vergleich zur Gasphase und eine starke Dekohärenz. Rotationsrevivals wurden hier nicht beobachtet. Mit Femtosekunden Pump-Probe-Experimenten wurden Bildung, Energierelexation und Dekohärenz von Alkalimolekülen [Cla06a, Cla07, Mud09, Gie12a] und Alkali-Helium-Exciplexen [Dro04, Mud09, Gie12a] untersucht. Dabei wurden Energiedissipationsraten im Bereich von $\gamma = 0,2 \text{ ns}^{-1}$ bis $\gamma = 100 \text{ ns}^{-1}$ festgestellt. Es zeigen sich teilweise sehr lange Kohärenzzeiten und eine ausgeprägte Revival-Struktur. Daher eignen sich vor allem Alkalidimere sehr gut zur Untersuchung der schwachen System-Bad-Kopplung in Heliumnanotröpfchen.

4.3 Frequenzanalyse mit Fouriertransformation

Die Methode zur Auswertung der experimentellen Daten ist die Fourieranalyse mit verschiedenen Fensterfunktionen im Programm MATLAB. Diese wird hier kurz erläutert und stützt sich auf die Referenz [But12].

Die Fouriertransformation erlaubt die Umwandlung zeitabhängiger Signale $s(t)$ in ihr Frequenzspektrum $S(\nu)$. Sie ist definiert als

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) e^{-i\nu t} dt . \quad (4.24)$$

Abbildung 4.6 zeigt hierfür einige Beispiele. Dabei zeigt die linke Spalte zeitliche Daten, in der rechten ist das zugehörige Frequenzspektrum zu sehen. Abbildung a) zeigt zwei periodische Funktionen s_1 (schwarz) und s_2 (rot), Abbildung b) zeigt ihre Fouriertransformierte⁵ S_1 und S_2 . Das Frequenzspektrum ist symmetrisch zum Ursprung und wird hier nur für positive Werte gezeigt. Es wird deutlich, dass s_1 eine Frequenz ν_1 und s_2 zusätzlich eine zweite Frequenz ν_2 mit niedrigerer Amplitude enthält.

Messergebnisse bestehen nun immer aus diskreten Werten, sie sind also zeitlich durch T_{\max} beschränkt und haben eine (möglichst konstante) zeitliche Abtastrate Δt . Für die Fouriertransformation diskreter Datensätze stehen numerische Verfah-

⁵Die Fouriertransformation ist ein komplexes Funktional, daher setzt sich das Ergebnis immer aus Real- und Imaginärteil bzw. aus Amplitude und Phase zusammen. Da hier nur die Amplitude interessant ist, wird immer der Absolutbetrag der Fouriertransformierten abgebildet.

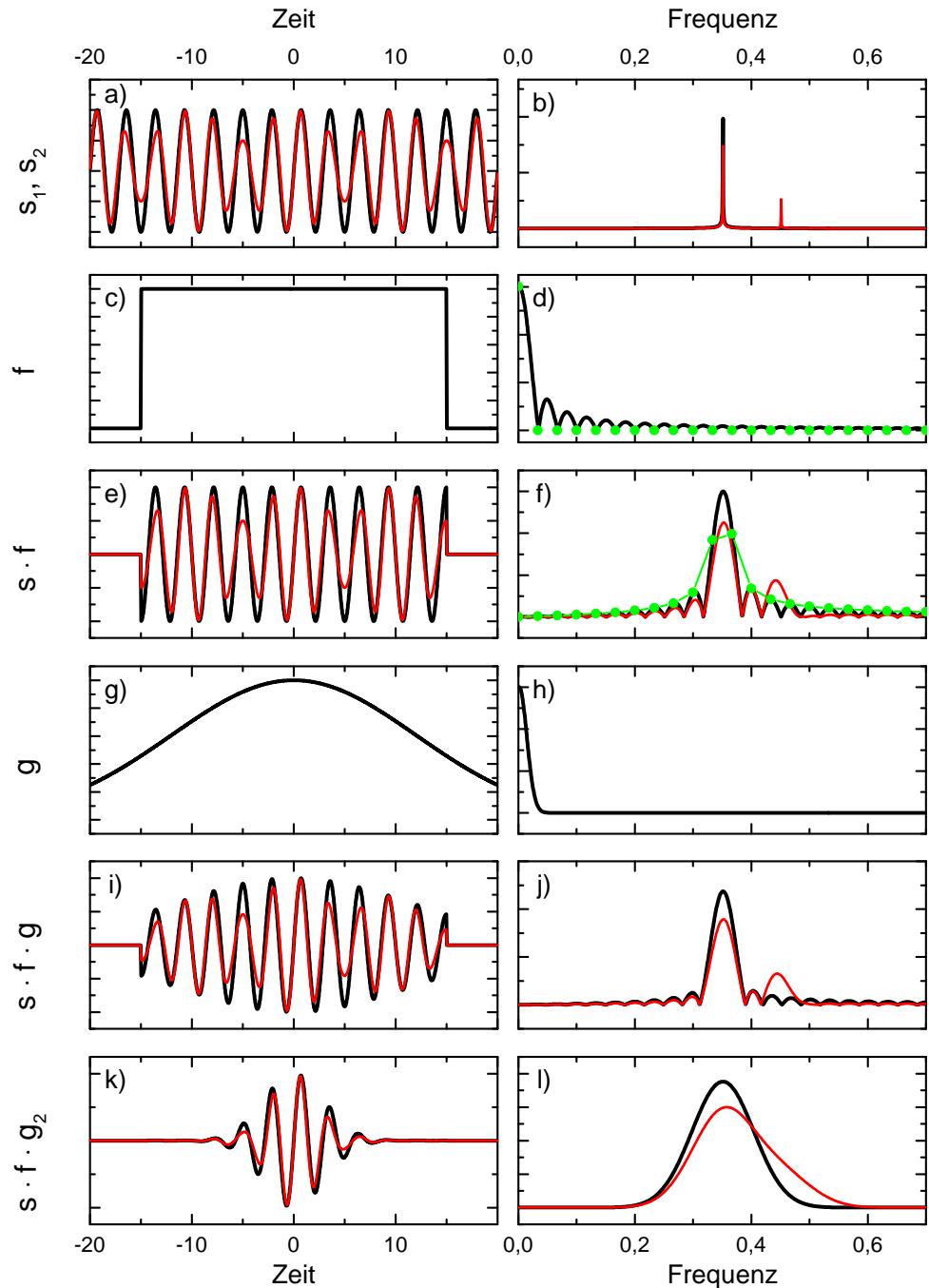


Abbildung 4.6 – Abbildung zeitabhängiger Funktionen (linke Spalte) und ihrer Fouriertransformierten (rechte Spalte). Die grünen Punkte in d) und f) zeigen das diskrete Frequenzspektrum für zeitliche Werte, welche auf das Fenster $-T_f/2 \leq t \leq T_f/2$ beschränkt sind. Rot eingezeichnete Funktionen enthalten eine zweite Frequenz mit schwächerer Amplitude.

ren zur Verfügung. In dieser Arbeit wird die Methode der *fast fourier transform*⁶ angewendet. Die Transformation diskreter Zeitwerte erzeugt dadurch diskrete Frequenzwerte ν . Für diese gilt

$$\Delta\nu = \frac{1}{T_{\max}} \quad \text{und} \quad \nu_{\max} = \frac{1}{2\Delta t} \quad . \quad (4.25)$$

Je länger also die Messzeit ist, desto dichter liegen die Werte im Frequenzraum. Und je kürzer die zeitliche Abtastrate, desto höher ist die maximal auflösbare Frequenz, welche als *Nyquist-Frequenz* bezeichnet wird. Durch die Diskretisierung und zeitliche Beschränkung einer kontinuierlichen Funktion verändert sich das Fourierspektrum, was für die Auswertung von Messergebnissen problematisch sein kann. Im Folgenden wird auf diese Problematik und mögliche Lösungen eingegangen.

Eine zeitliche Beschränkung von Datenpunkten lässt sich immer durch Multiplikation eines unendlichen Datensatzes mit einer Rechtecksfunktion f beschreiben. Diese und ihre Fouriertransformierte F sind gegeben durch

$$f(t) = \begin{cases} 1 & -T_f/2 \leq t \leq T_f/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad \Leftrightarrow \quad F = T_f \frac{\sin(\omega T_f/2)}{\omega T_f/2} \quad (4.26)$$

und werden in Abbildung 4.6 c) und d) gezeigt. F hat einen zentralen Peak bei der Frequenz $\nu = 0$ mit der Breite

$$\Delta\nu_f = \frac{7,58}{T_f \cdot 2\pi} \text{ Hz} \quad (4.27)$$

und Seitenpeaks zwischen den Nullstellen N/T_f , $N = 1,2,3 \dots$

Betrachtet man die Funktion f nur innerhalb des Zeitfensters $[-T_f/2, T_f/2]$, so fallen die Frequenzwerte der Fouriertransformierten F bis auf den Zentralpeak gerade mit den Nullstellen von F zusammen, wie die grünen Punkte in Abbildung d) anzeigen. Die genaue Form der Fouriertransformierten kann also nicht aufgelöst werden, denn dafür muss $f(t)$ zwingend auch für Zeiten außerhalb des Intervalls $[-T_f/2, T_f/2]$ betrachtet werden. Um die Nebenmaxima von F zu erkennen, muss der zeitliche Wertebereich mindestens auf die doppelte Länge des Fensters mit Nullen ergänzt werden. Einen glatteren Funktionsverlauf erhält man durch mehrfaches Erweitern der Daten mit Nullen, neue Strukturen erhält man dadurch nicht mehr. Das Auffüllen mit Nullen wird in der Fachliteratur als *Zeropadding* bezeichnet.⁷

Nun betrachten wir wieder die Funktion s_1 : Die Beschränkung des Datensatzes s_1 auf den Zeitbereich $-T_f/2 \leq t \leq T_f/2$ entspricht der Multiplikation mit dem

⁶deutsch: schnelle Fouriertransformation.

⁷Durch Zeropadding wird das Ergebnis nicht verfälscht, denn es wird keine Information hinzugefügt. Das unvermeidliche *Fenster*, welches durch die stets endliche Messzeit gegeben ist, wird so jedoch sichtbar gemacht. Nur dadurch kann die Fouriertransformierte exakt dargestellt werden. Zeropadding ist also für das Erreichen einer hohen Frequenzauflösung unvermeidlich.

Fenster $h(t) = s_1(t) \cdot f(t)$. Die Fouriertransformierte H berechnet sich mit Hilfe des Faltungssatzes durch

$$H(\omega) = \frac{1}{2\pi} S_1(\omega) \otimes F(\omega) . \quad (4.28)$$

Für s_1 bewirkt man damit gerade eine Verschiebung von $F(\nu)$ um die Frequenz ν_1 . h und H sind in Abbildung 4.6 e) und f) zu sehen. An dieser Stelle wird die Notwendigkeit des Zeropadding deutlich: Ohne Zeropadding erhält man nur die grün eingezzeichneten Punkte in d). Werden diese verbunden, so stellen diese einen sehr breiten Peak dar. Tatsächlich hat H jedoch den gleichen Verlauf wie F . Fällt die Frequenz ν_s nicht mit den Nullstellen N/T_f von $F(\nu)$ zusammen, so wird der Peak der zeitlich beschränkten Funktion s_1 in der Fouriertransformierten also sehr breit. Erst durch mindestens einfaches Zeropadding kann der Peak scharf aufgelöst werden.

Für die Analyse einer einzelnen, perfekten, periodischen Funktion stellt eine endliche Datenmenge noch kein Problem dar. Die Position des Peaks kann bestimmt werden. Im Allgemeinen setzen sich Daten jedoch aus mehreren Frequenzen zusammen. Durch die Fouriertransformation sollen diese sichtbar gemacht werden. Hier ist ein endlicher Datensatz ein Problem, wenn die Frequenzen dichter als $\Delta\nu_f$ liegen, denn diese können dann nicht mehr aufgelöst werden. Die einzige Möglichkeit der Trennung der Frequenzen ist hier die Erzeugung eines Datensatzes durch längeres Messen und dadurch ein Vergrößern der maximalen Zeit T_f . In Abbildung e) und f) ist nun ebenfalls die Funktion s_2 und ihre Fouriertransformierte S_2 in rot dargestellt. Da das Fenster groß genug ist, lassen sich ν_1 und ν_2 im Frequenzspektrum trennen. Auf Grund der kleineren Amplitude von ν_2 ist dieser Peak jedoch kaum von den Nebenmaxima von ν_1 zu unterscheiden.

Bei diesem Problem hilft die Verwendung zusätzlicher Fensterfunktionen. Dies sei hier am Beispiel eines Gaußfensters

$$g = \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{t^2}{\sigma^2}\right) \quad (4.29)$$

mit der Breite σ gezeigt (Abbildung 4.6 g). Die Fouriertransformierte der Gaußfunktion ist wieder eine Gaußfunktion $G(\omega)$ (Abbildung h), nur ihre Breite ändert sich zu $1/\sigma$. Aus einer breiten Funktion wird also eine schmale und umgekehrt. Multipliziert man nun die Daten $s(t)$ neben der unvermeidlichen Rechtecksfunktion auch mit der Gaußfunktion (Abbildung i), so wird der Frequenzpeak der Fouriertransformierten zwar breiter, die Nebenpeaks werden jedoch viel kleiner. Dieser Effekt verstärkt sich, je kleiner die Breite σ des Gaußpeaks im Verhältnis zur Breite T_f der Rechtecksfunktion ist. Dies wird in Abbildung 4.6 k) und l) noch einmal für ein deutlich kleineres σ veranschaulicht. Auf Kosten der Breite des Zentralpeaks verringert man also die Höhe der Nebenmaxima bis hin zu deren Verschwinden.

Die Abbildungen i)-l) zeigen die gleichen Ergebnisse auch für s_2 (rote Linie). Für das breitere Gaußfenster in Abbildung j) können die beiden Frequenzen ν_1 und ν_2

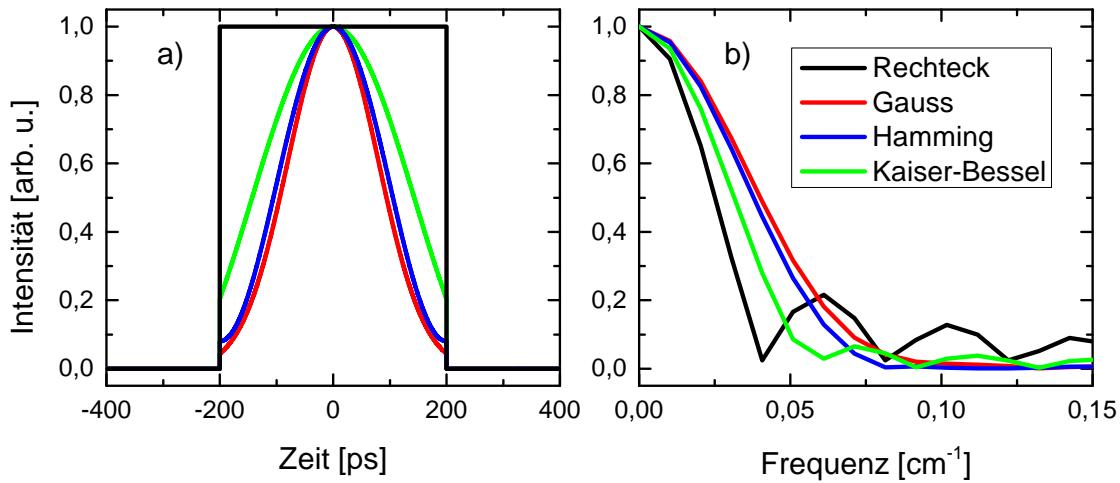


Abbildung 4.7 – Vergleich des Rechteckfensters mit einem zusätzlichen Gauß-, Hamming- und Kaiser-Bessel-Fenster. a) Zeitfenster, b) Fouriertransformierte des Fensters.

deutlich voneinander getrennt werden, durch die zusätzliche Fensterfunktion ist die Amplitude von ν_2 nun höher als jene der Seitenpeaks. Wird das Gaußfenster jedoch zu schmal, so verbreitern sich die Peaks im Frequenzraum (Abbildung 1)), ν_1 und ν_2 können nicht mehr als einzelne Frequenzen aufgelöst werden.

Eine optimale, zusätzliche Fensterfunktion minimiert also die Nebenpeaks bei gleichzeitig möglichst geringer Verbreiterung des Hauptpeaks. Es gibt eine Vielzahl möglicher Fensterfunktionen mit verschiedenen Vor- und Nachteilen. Das Gaußfenster ist zur anschaulichen Erklärung gut geeignet, es gibt jedoch Fenster mit besserer Seitenpeakunterdrückung. In dieser Arbeit werden hauptsächlich das Hamming- und das Kaiser-Bessel-Fenster verwendet, welche in MATLAB bereits implementiert sind. Die Wahl des Fensters erfolgte dabei phänomenologisch. Abbildung 4.7 vergleicht abschließend das Rechtecksfenster mit einem zusätzlichen Gauß-, Hamming- und Kaiser-Bessel-Fenster. In Teilbild a) wird die zeitliche Fensterfunktion dargestellt, Teilbild b) zeigt jeweils die Fouriertransformierte. Während das reine Rechteckfenster das schmalste Hauptmaximum aufweist, zeigt das Hammingfenster die niedrigsten Nebenmaxima. Das Kaiser-Bessel-Fenster hat etwas höhere Nebenmaxima als das Hammingfenster, dafür ist das Hauptmaximum schmäler. Das Gaußfenster ist zwar einfach zu berechnen, ist den beiden anderen Fenstern hier jedoch unterlegen.

4.4 Experimentelle Methode

Im Experiment wird die Wellenpaketdynamik der Rb₂-Moleküle und deren Koppelung an ein Heliumnanotröpfchen mit Pump-Probe-Spektroskopie untersucht. Der experimentelle Aufbau dafür wurde in Kapitel 3 vorgestellt. Soweit nicht anders angegeben, bestehen die Heliumnanotröpfchen aus etwa $\langle N_0 \rangle = 7000$ Heliumatomen. Die Moleküle werden mit einem Femtosekunden-Pumppuls angeregt und nach einer gewissen Zeit Δt mit dem Probepuls abgefragt und ionisiert. Die Zeit Δt wird in Schritten von $\Delta t = 30$ fs von $T = 0 - 1,5$ ns variiert. Die dadurch erzeugten Ionen werden in einem Quadrupol-Massenspektrometer nachgewiesen und innerhalb der Messdauer von 1 s pro Zeitschritt Δt gezählt. Die Messdauer für ein solches Experiment beträgt ca. 15 Stunden.

Bei Nachweis befinden sich die Rb₂⁺-Ionen nicht mehr auf dem Heliumnanotröpfchen.⁸ Sie werden exakt bei ihrer Masse $m = 170$ amu im QMS nachgewiesen. Da es bei dieser Masse kein effusives Signal gibt, ist eine Trennung von diesem mit Hilfe des Choppers nicht notwendig.

Zum Nachweis der Moleküldynamik wird die Ionisationsrate dann gegen die Zeitdifferenz zwischen den beiden Pulsen aufgetragen. Dies ist in Abbildung 4.8 für eine Anregung mit der Wellenlänge $\lambda = 1006$ nm dargestellt. Die Dynamik des Moleküls ist dabei für einen Zeitraum von 0 – 1000 ps zu sehen und wird mit einer zeitlichen Schrittweite von 30 fs aufgenommen. Pro Messpunkt werden dabei im Mittel 6 000 Ionen aufgenommen, wobei die Ionenzahl von 4 000 bis 16 000 Ionen variiert. Da bereits einer der beiden Laserpulse das Rb₂-Molekül in einem resonanten Drei-Photonen-Übergang ionisieren kann, gibt es eine hohe konstante Ionenzählrate. Der interessantere, oszillierende Anteil des Signals resultiert aus der Moleküldynamik und wird durch die Wechselwirkung eines Moleküls mit beiden Laserpulsen erzeugt.

Abbildung 4.3 zeigt die Ionisationsrate der Moleküle ohne Zeitabhängigkeit (rote Linie), für eine Anregung um $\lambda = 1006$ nm ist die Ionisation also maximal. Um die Wellenpaketdynamik des Rubidiumdimers für unterschiedliche Vibrationsanregungen zu untersuchen wird das zeitabhängige Experiment mit verschiedenen Wellenlängen zwischen 970 nm und 1032 nm wiederholt. Pump- und Probepuls haben dabei stets die gleiche Wellenlänge.

4.5 Zeitabhängiges Signal

Die zeitliche Entwicklung des Rubidiumdimers, welche in Abbildung 4.8 deutlich zu erkennen ist, zeigt eine Dynamik auf drei verschiedenen Zeitskalen.

- Skala I: Die kürzeste Dynamik ist die Vibration des Moleküls mit einer Frequenz von etwa 1 ps⁻¹. Die ist im Inset von Abbildung 4.8 vergrößert dargestellt.

⁸Die Desorption der Moleküle vom Heliumnanotröpfchen wird im Abschnitt 4.10 diskutiert.

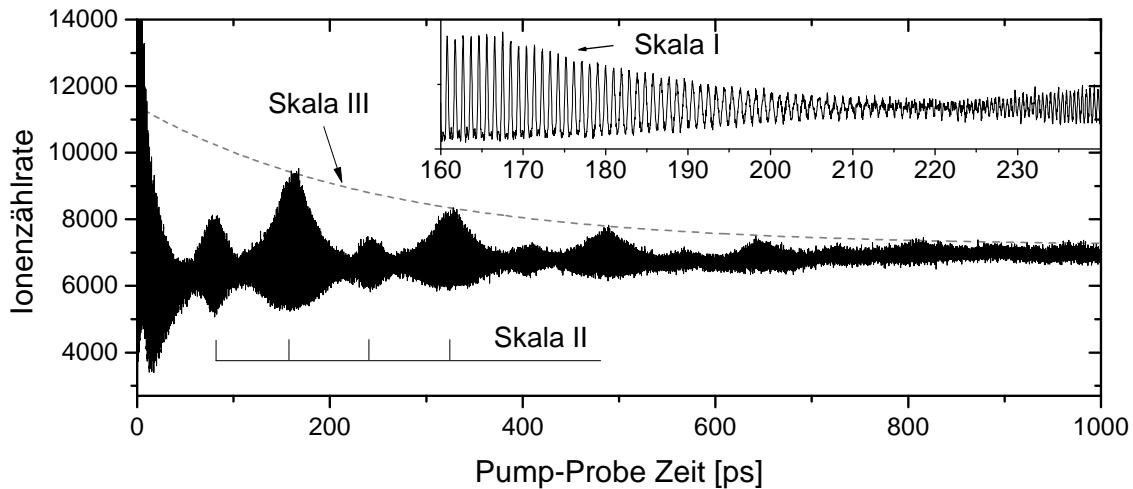


Abbildung 4.8 – Zeitabhängige Ionisationsrate des Rb₂-Moleküls bei der Anregungs- wellenlänge $\lambda = 1006$ nm. Im Inset ist die Vibrationsdynamik vergrößert dargestellt.

- Skala II: Auf einer etwas längeren Zeitskala ist schön die in Abschnitt 4.1 erläuterte Dispersion und die Revivalstruktur zu erkennen.
- Skala III: Über die Dauer der gesamten Messung zeigt sich eine exponentielle Abnahme des Kontrastes der Oszillation, während die mittlere Ionisationsrate erhalten bleibt. Diese Abnahme ist auf die Dekohärenz durch Kopplung an das Heliumnanotröpfchen zurückzuführen.

Für sehr kurze Zeiten sind zwei weitere Strukturen zu erkennen: Innerhalb der ersten Pikosekunden gibt es stark ausgeprägte Oszillationen. Diese werden durch die hohe Laserintensität während des zeitlichen Überlapps der Laserpulse erzeugt.

Während der ersten 50 Pikosekunden zeigt das Signal eine Asymmetrie, welche auf Rotationsanregungen zurückzuführen ist. Bei der Temperatur der Heliumnanotröpfchen von 0,37 K ist eine Rotationsanregung bis $j = 10$ möglich. Nach der Zeit $T_{\text{rev}}^{\text{rot}}/2 \approx 575$ ps ist das erste Rotationsrevival zu erwarten [Sch11]. Dies ist im zeit-abhängigen experimentellen Signal nicht zu sehen. Es findet also eine schnelle Rotationsdecohärenz statt. Der Grund hierfür kann in der Unterdrückung der Rotation senkrecht zur Tröpfchenoberfläche liegen [Gui11]. Diese führt zu einer Pendelbewegung des Moleküls. Auch die Vibrationsrelaxation, welche in diesem Abschnitt ausführlich besprochen wird, kann eine Dekohärenz der Rotation erzeugen. Der Grund für das Ausbleiben der Rotationsrevivals konnte noch nicht endgültig geklärt werden [Mud09, Sch11].

Je kürzer die Anregungswellenlänge des Laser ist, desto weiter oben im Potential werden die Vibrationswellenpakte angeregt. Dadurch lässt sich die Wellenpaketdynamik und die Kopplung an das Heliumnanotröpfchen über einen breiten Bereich an Vibrationsniveaus nachweisen und die Dekohärenz auf Zeitskala III in Abhängigkeit der Vibrationsanregung bestimmen. In Abbildung 4.9 werden die Messergebnisse für

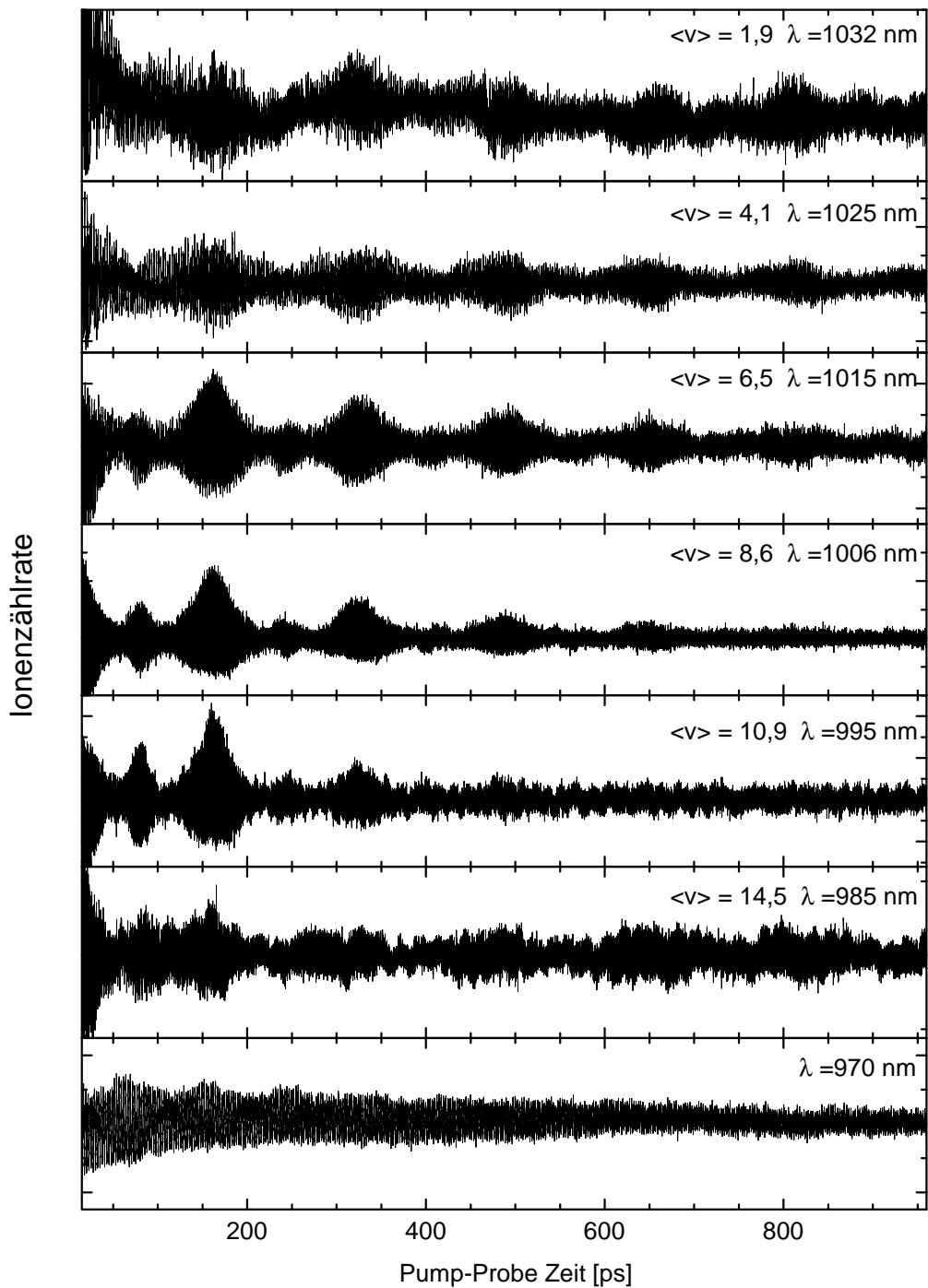


Abbildung 4.9 – Zeitabhängige Ionenzählrate des Rb_2 -Moleküls für verschiedene Wellenlängen. $\lambda = 1032 \text{ nm}$ regt die niedrigsten Vibrationsniveaus an, $\lambda = 970 \text{ nm}$ die höchsten. Wellenpakete aus hohen Vibrationszuständen verlieren schneller an Kontrast als jene aus niedrigen Vibrationszuständen. Die Zuordnung des Vibrationsniveaus zur Wellenlänge wird in Abschnitt 4.6.3 erläutert und ist für $\lambda = 970 \text{ nm}$ nicht möglich.

Wellenlängen zwischen $\lambda = 1032 \text{ nm}$ und 970 nm gezeigt. Bei $\lambda = 1032 \text{ nm}$ werden die untersten Vibrationsniveaus angeregt, $\lambda = 970 \text{ nm}$ regt weit oben im Topf an. Die Revivalstruktur ist um die Wellenlänge $\lambda = 1006 \text{ nm}$ herum am besten zu sehen, denn hier ist der Franck-Condon-Faktor maximal, siehe Abbildung 4.3. Unabhängig davon zeigt Abbildung 4.9 jedoch auf Zeitskala III, dass die Revivalstruktur bei tiefangeregten Wellenpaketen deutlich länger zu erkennen ist, denn diese verlieren langsamer an Kontrast als die weiter oben angeregten Wellenpakete. In den folgenden Abschnitten wird diese Dynamik des Moleküls ausführlich mit Hilfe der Fouriertransformation untersucht.

Die in Abbildung 4.9 gezeigten Daten wurden von Philipp Heister aufgenommen und in seiner Diplomarbeit auf der Zeitskala I und II charakterisiert [Hei09, Mud09]. Die hier vorliegende Arbeit vervollständigt diese Ergebnisse durch Analyse der Dekohärenz der Wellenpaketdynamik auf Zeitskala III. Diese wird durch Kopplung an das Heliumnanotröpfchen beschrieben. Dabei greift die Auswertung in den Abschnitten 4.6.1, 4.6.2 und 4.7 auf die Daten von Philipp Heister zurück. Für Abschnitt 4.6.3 wurden weitere Messungen durchgeführt.

Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 4.10.

4.6 Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand

Die Datenanalyse erfolgt mit Hilfe der Fouriertransformation, siehe Abschnitt 4.3. Bei der Auswertung der Daten in dieser Arbeit erlaubt das Setzen eines künstlichen Zeitfensters für die Fouriertransformation den Zugriff auf die einzelnen Zeitskalen der Dynamik. Die Transformation des kompletten Datensatzes macht die einzelnen Vibrationsfrequenzen der Zeitskala I mit sehr hoher Auflösung sichtbar, jegliche Zeitinformation geht dabei jedoch verloren (Abschnitt 4.6.1). Dahingegen *verwischt* die Transformation kleiner Zeitabschnitte zwar die einzelnen Vibrationsfrequenzen, die Revivalstruktur auf Zeitskala II wird dafür sehr gut aufgelöst (Abschnitt 4.6.3 und [Hei09]). Für die neue Methode der Auswertung wird hier ein mittleres Fenster gewählt. Dadurch erhält man schon eine gute Auflösung der einzelnen Vibrationsfrequenzen, man erhält sich jedoch noch die zeitliche Entwicklung der Amplituden dieser Frequenzen (Abschnitt 4.6.2). Sowohl die Transformation mit einem langen als auch mit einem kurzen Fenster erlaubt eine Analyse der Dekohärenz der Wellenpaketdynamik auf Zeitskala III.

4.6.1 Frequenzspektrum

Durch Fouriertransformation des kompletten, gemessenen Datensatzes erhält man das Frequenzspektrum mit der höchstmöglichen Auflösung. Dies ist in Abbildung 4.10 beispielhaft für den Datensatz der Wellenlänge $\lambda = 1032 \text{ nm}$ zu sehen. Das Spektrum setzt sich zusammen aus Frequenzen des Grundzustands $a^3\Sigma_u^+$ und des angeregten Zustands $1^3\Sigma_g^+$. Die Frequenzskala beginnt hier und in allen weiteren

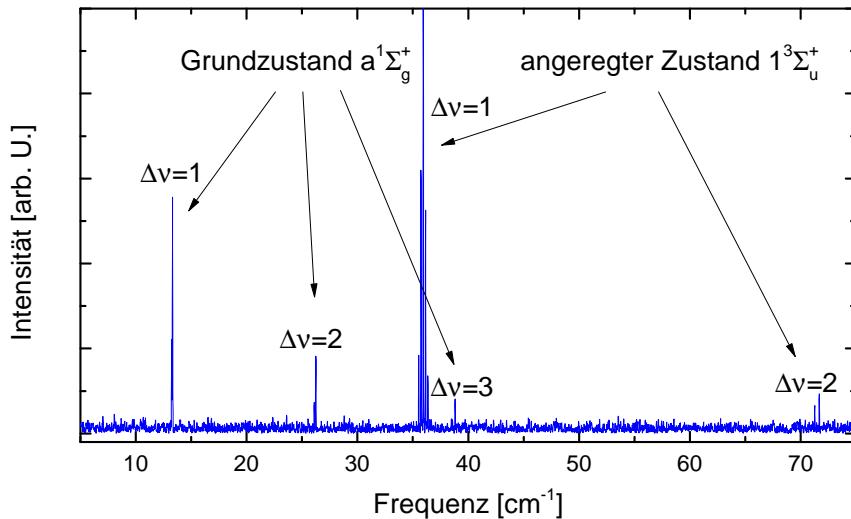


Abbildung 4.10 – Spektrum des Rubidiumdimers, erzeugt durch Fouriertransformation der Wellenpaketdynamik bei $\lambda = 1032 \text{ nm}$.

Bildern nicht bei 0 cm^{-1} sondern bei 5 cm^{-1} . Denn auf Grund der langen experimentellen Messdauer von bis zu 15 Stunden kann es im Signal zu leichten Schwankungen kommen.⁹ Diese zeigen sich bei kleinen Frequenzen im Spektrum und werden in der Auswertung ignoriert.

Die Grundzustandsfrequenzen liegen bei $\omega = 13 \text{ cm}^{-1}$ und den Vielfachen $\omega = 26 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega = 39 \text{ cm}^{-1}$, wie in Tabelle 4.2 angegeben. Auf den Grundzustand wird erst in Abschnitt 4.7 ab Seite 74 näher eingegangen.

Die Frequenzen des angeregten Zustands $1^3\Sigma_u^+$ sind $\omega \approx 36 \text{ cm}^{-1}$ für $\Delta\nu = 1$ und das Vielfache $\omega \approx 72 \text{ cm}^{-1}$ für $\Delta\nu = 2$, siehe Tabelle 4.3. Abbildung 4.11 zeigt eine Vergrößerung des Spektrums im Bereich von $31 - 37 \text{ cm}^{-1}$ für die verschiedenen Anregungswellenlängen. Ebenfalls angezeigt sind die Frequenzen der einzelnen Schwebungen aus Tabelle 4.3, die höchste Frequenz von $\omega = 36,38 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dabei der niedrigsten Schwebung (0,1). Hier ist deutlich zu erkennen, dass auf Grund der Frequenzbreite des Femtosekunden-Laserpulses jeweils ca. 6 Vibrationsniveaus¹⁰ gleichzeitig um einen zentralen Zustand herum angeregt werden. Durch Variation der Wellenlänge kann gezielt in höhere oder tiefere Niveaus angeregt werden. Wie schon in Abbildung 4.9 zu sehen ist, unterliegen hochangeregte Wellenpakte einer stärkeren Dekohärenz und die Schwingung kann daher nur über einen kürzeren Zeitraum nachgewiesen werden. Dies macht sich direkt im Frequenzspektrum bemerkbar, bei hoher Anregung mit $\lambda = 985 \text{ nm}$ werden die Peaks breiter.

⁹Z. B. Schwankungen der Kühlwasser- und Raumtemperatur.

¹⁰Die experimentellen Ergebnisse zeigen nicht direkt die Vibrationsniveaus an, sondern nur die Schwebungen zwischen diesen. Aus den vorhandenen Schwebungsfrequenzen kann dann auf die ursprüngliche Vibrationsbesetzung geschlossen werden, siehe Abschnitt 4.1.

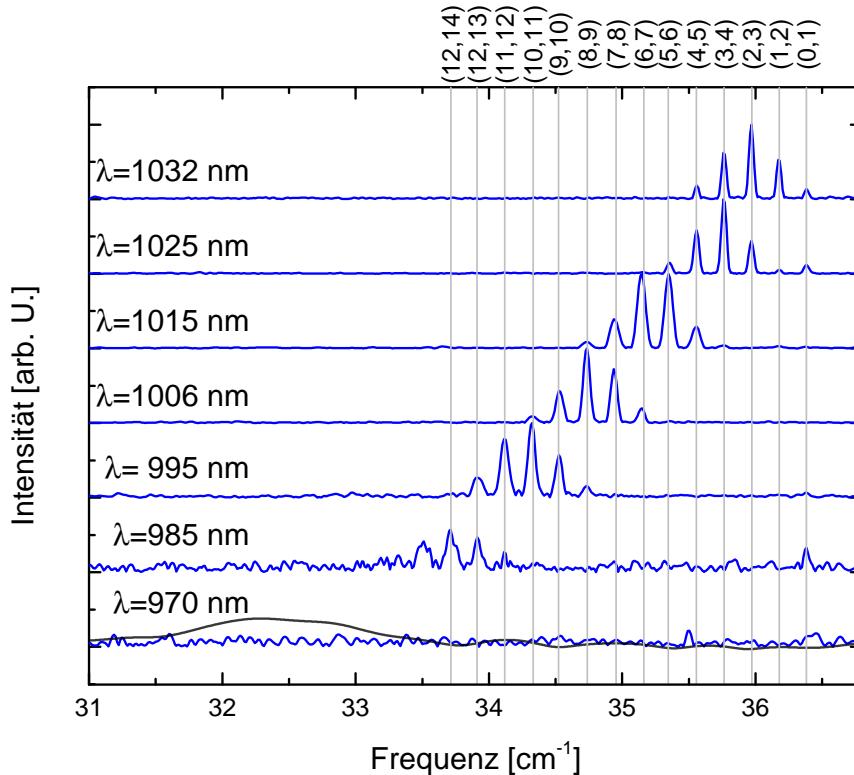


Abbildung 4.11 – Darstellung der Schwebungsfrequenzen $\Delta v = 1$ des $1^3\Sigma_g^+$ -Zustands durch Fouriertransformation des kompletten zeitlichen Datensatzes. Je kürzer die Wellenlänge, desto höhere Vibrationsniveaus werden angeregt. Für $\lambda = 970 \text{ nm}$ zeigt die schwarze Linie zusätzlich die Fouriertransformierte der ersten 50 ps. Eine Vibrationsdynamik im angeregten Zustand ist nur in diesem Bereich zu sehen.

Bei der Anregung mit $\lambda = 970 \text{ nm}$ wird die Wellenpaketdynamik so stark gedämpft, dass im Fourierspektrum keine Besetzung des angeregten Zustands zu erkennen ist. Beschränkt man sich jedoch auf eine Fouriertransformation der ersten 50 ps, so wird die anfängliche Besetzung des angeregten Zustands sichtbar, dies wird in Abbildung 4.11 durch eine schwarze Linie veranschaulicht. Auf Grund des kurzen zeitlichen Datensatzes lassen sich die einzelnen Schwebungen nun aber nicht mehr auflösen, sondern überlagern sich zu einem breiten Peak. Schon nach 15 ps ist dieses Signal verschwunden. Da bereits nach 15 ps keine Anregung mehr zu erkennen ist, würde es natürlich ausreichen, nur diesen Bereich zu transformieren. Ein so kurzes zeitliches Fenster erzeugt jedoch auch sehr breite Peaks der Frequenzen des Grundzustands, eine Trennung von diesen wäre dann nur schwer möglich. Die Fensterbreite von 50 ps ermöglicht diese Trennung. Eine, wenn auch nur sehr kurzlebige, Besetzung des angeregten Zustandes sollte natürlich auch durch Fouriertransformation der gesamten zeitlichen Daten zu erkennen sein. Dabei ist der Peak jedoch nicht höher als das Rauschen.

Bei den Spektren der Wellenlängen 1025 nm und 985 nm fällt der ungewöhnlich hohe Peak der Schwebung (0,1) auf. Daraus lässt sich bereits an dieser Stelle auf die Ursache der Dekohärenz schließen: Durch Energiedissipation relaxiert das Wellenpaket in tieferliegende Vibrationszustände, der Grundzustand $v = 0$ erreicht daher eine deutlich höhere Besetzung. Dies wird in Abschnitt 4.9 ab Seite 80 näher erläutert.

4.6.2 Langes Transformationsfenster

Einblick in die relative Stärke der einzelnen Schwebungen erhält man bereits durch die Fouriertransformation zeitlicher Teilbereiche der Daten. Diese müssen lang genug gewählt werden um die einzelnen Schwebungen noch voneinander trennen zu können. Lässt man dieses Zeitfenster nun in einzelnen Schritten über die zeitlichen Daten gleiten, so erhält man das Spektrum zu verschiedenen Pump-Probe-Zeiten, allerdings sowohl auf Kosten der Frequenz- als auch der Zeitauflösung. Die Fensterbreite beträgt hier jeweils 400 ps, zusätzlich werden die Daten mit einem Kaiser-Bessel-Fenster mit der zeitlichen Breite beim FWHM von 286 ps multipliziert. Dieses Fenster gleitet dann mit einer Schrittweite von 50 ps über die zeitlichen Daten. Da die Schrittweite kleiner als die Breite des Fensters ist, sind die einzelnen Spektren nicht komplett unabhängig voneinander. Zur besseren Frequenzauflösung wird der Datensatz bis zu seiner achtfachen Länge mit Nullen aufgefüllt. Das Ergebnis dieser Transformation ist in Abbildung 4.12 zu sehen, wobei die Frequenz jetzt auf der horizontalen Achse und die Zeit auf der vertikalen Achse aufgetragen wird. Die Amplitude der Fouriertransformierten wird in Falschfarben angegeben. Schwarz stellt die höchsten Werte dar, diese sinken über rot nach gelb zu weiß. Eine solche Darstellung der Daten nennt man auch *Spektrogramm*. Es werden jeweils die Ergebnisse für die Wellenlängen $\lambda = 1032$ nm bis $\lambda = 985$ nm und die Frequenzen von $\Delta v = 1$ und $\Delta v = 2$ abgebildet.

Obwohl das Zeitfenster für die Fouriertransformation länger ist als die Revivalzeit, bleibt die Revivalstruktur (Zeitskala II) in Abbildung 4.12 noch zu erkennen. Die Frequenzen der einzelnen Schwebungen (Skala I) lassen sich jedoch deutlich voneinander trennen, daher wird die Revivalstruktur in diesem Abschnitt ignoriert. Mit dieser Methode lässt sich nun die Zeitentwicklung der einzelnen Schwebungen (Skala III) verfolgen: Zum einen wird in Abbildung 4.12 deutlich, dass die Schwebungen mit der Zeit abnehmen, zum anderen erkennt man, dass diese zeitliche Abnahme für die einzelnen Schwebungen verschieden ist. Schwebungen zwischen niedrigen Vibrationsniveaus werden schwächer gedämpft als jene höherer Niveaus. Dies ist für alle Anregungswellenlängen und sowohl für die Schwebungen mit $\Delta v = 1$ als auch für jene mit $\Delta v = 2$ der Fall, auch wenn jene auf Grund ihrer schwächeren Amplitude schlechter zu erkennen sind. Auf die Schwebungen mit $\Delta v = 2$ wird in diesem Abschnitt nicht weiter eingegangen.

Zur quantitativen Analyse dieser Ergebnisse werden nun Schnitte entlang der Maxima der einzelnen Schwebungen durch die Spektrogramme gelegt. In Abbildung

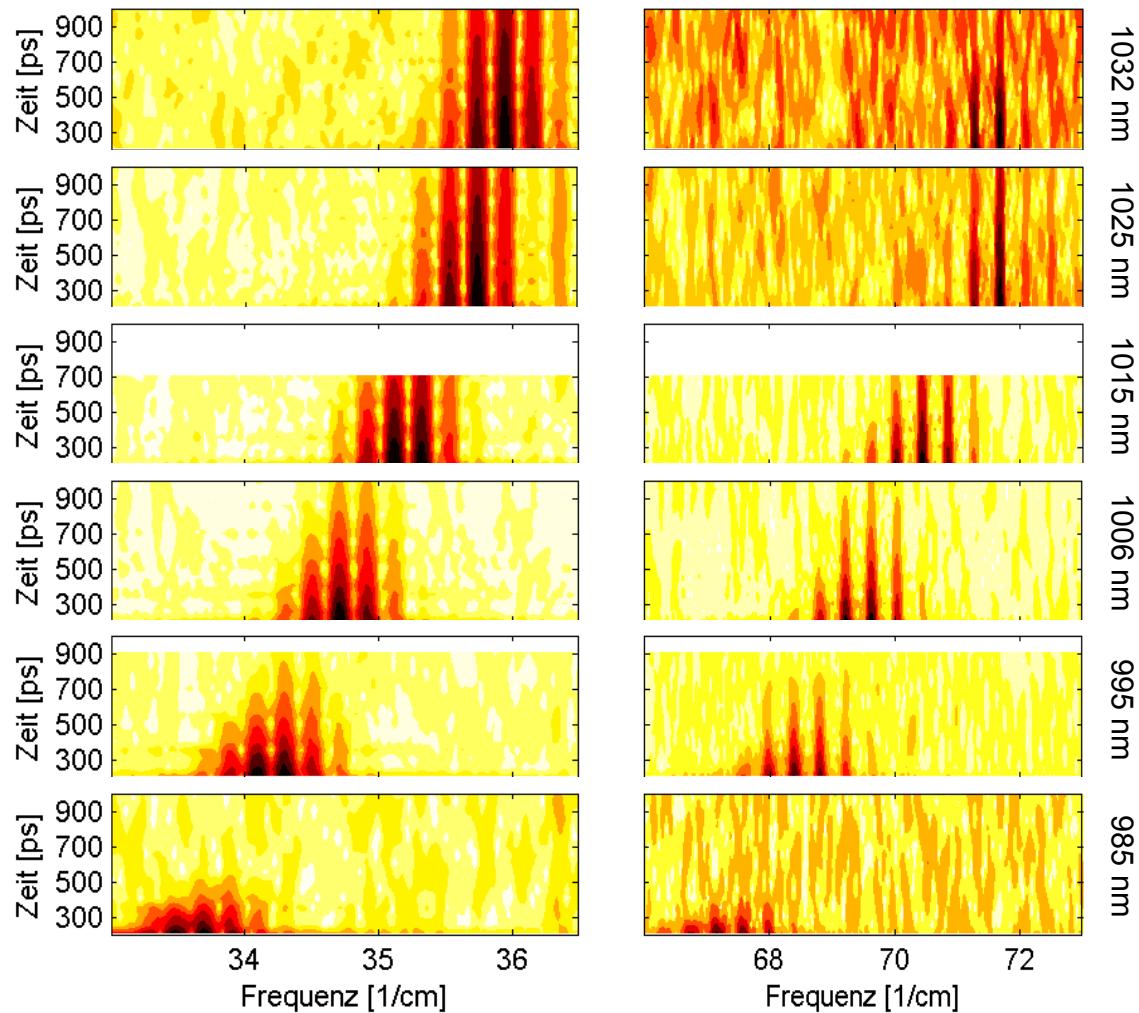


Abbildung 4.12 – Spektrogramme der Wellenpaketdynamik in Falschfarbenplots (von schwarz über rot und gelb nach weiß) für die Frequenzen von $\Delta v = 1$ (links) und $\Delta v = 2$ (rechts), durch Fouriertransformation mit gleitendem Zeitfenster erzeugt. Bei allen Anregungswellenlängen und allen Schwebungssignalen ist eine Abnahme der Amplitude mit der Zeit zu erkennen.

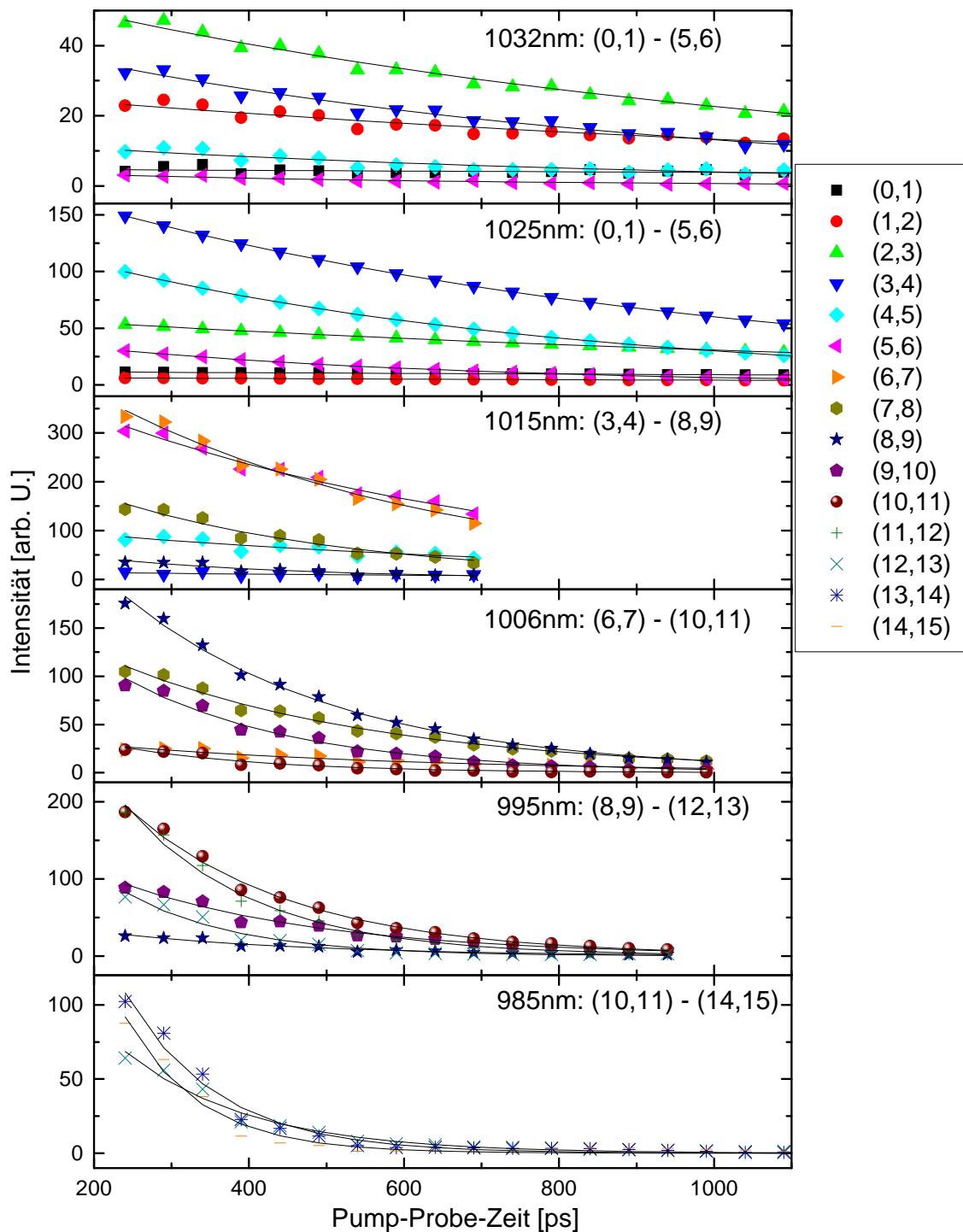


Abbildung 4.13 – Zeitabhängigkeit der Amplitude aller Schwebungen mit $\Delta v = 1$ für verschiedene Laseranregungen. An jede Schwebung wird ein exponentieller Fit zur Bestimmung der Dekohärenzrate angepasst (schwarze Linie).

Tabelle 4.4 – Dekohärenzraten $\gamma \pm \Delta\gamma$ der einzelnen Schwebungen mit $\Delta v = 1$, in ns^{-1} .

	1032 nm		1025 nm		1015 nm		1006 nm		995 nm		985 nm	
	γ	$\Delta\gamma$										
(0,1)	0,23	0,20	0,29	0,21	–	–	–	–	–	–	–	–
(1,2)	0,72	0,01	0,51	0,42	–	–	–	–	–	–	–	–
(2,3)	0,96	0,05	0,72	0,12	–	–	–	–	–	–	–	–
(3,4)	1,2	0,09	1,2	0,06	1,2	1,4	–	–	–	–	–	–
(4,5)	1,2	0,2	1,6	0,12	1,4	0,6	–	–	–	–	–	–
(5,6)	1,9	0,4	2,0	0,33	1,8	0,2	–	–	–	–	–	–
(6,7)	–	–	–	–	2,3	0,3	2,4	0,4	–	–	–	–
(7,8)	–	–	–	–	3,1	0,6	2,9	0,2	–	–	–	–
(8,9)	–	–	–	–	3,6	1,3	3,6	0,2	3,9	0,7	–	–
(9,10)	–	–	–	–	–	–	4,5	0,5	3,8	0,4	–	–
(10,11)	–	–	–	–	–	–	5,3	1,1	4,7	0,4	–	–
(11,12)	–	–	–	–	–	–	–	–	6,0	0,6	–	–
(12,13)	–	–	–	–	–	–	–	–	6,9	1,3	6,1	0,8
(13,14)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8,3	1,0
(14,15)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10,3	1,6

4.13 werden diese Maxima gegen die Zeit aufgetragen. Jede Teilabbildung zeigt dabei die Zeitentwicklung aller erkennbaren Schwebungen bei Anregung mit einer Wellenlänge.

An die Zeitentwicklung jeder Schwebung wird jeweils ein exponentieller Zerfall $f(t) = \exp(-\gamma \cdot t)$ angepasst, welcher auch in Abbildung 4.13 als schwarze Linie gezeigt ist. Die Zeitkonstanten γ des Exponentialfits werden in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Von der niedrigsten zur höchsten Schwebung steigen sie von $0,23 \text{ ns}^{-1}$ bis $10,3 \text{ ns}^{-1}$ an. Die besetzten Vibrationsniveaus und damit auch die Schwebungen überlagern sich bei Anregung mit den Wellenlängen $\lambda = 1032 - 995 \text{ nm}$ teilweise. Daher können die Dekohärenzraten für dieselbe Schwebung jeweils aus zwei, teilweise sogar aus drei verschiedenen Datensätzen bestimmt werden. Die ermittelten Werte stimmen dabei stets sehr gut überein. Die jeweiligen Fehler der Raten hängen stark von der Position der jeweiligen Schwebung innerhalb der Anregung ab. Die zentralangeregten Schwebungen haben eine hohe Amplitude und können daher besser gefitett werden. Die Fehler sind daher für die Zentral-Schwebung stets kleiner als für die Schwebungen mit kleiner Amplitude im Randbereich der Anregung.

Ein zeitlicher exponentieller Zerfall bewirkt im Fourierspektrum eine Linienvverbreiterung in Lorentzform mit der Breite $\text{FWHM} = 2/\gamma$. Ab einer Dekohärenzrate von $\gamma \approx 6 \text{ ns}^{-1}$ werden die Peaks im Frequenzspektrum breiter als der Abstand zwischen den beiden benachbarten Schwebungen. Ab dieser Rate ist die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der Dekohärenz nicht mehr anwendbar, denn

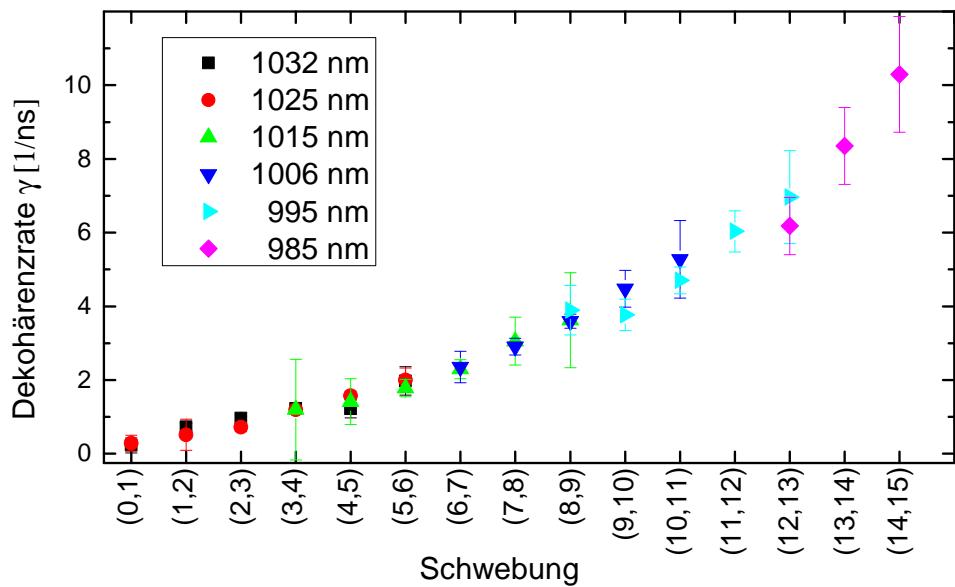


Abbildung 4.14 – Dekohärenzraten der Schwebungen $\Delta v = 1$.

eine Trennung der einzelnen Schwebungen ist nicht mehr möglich. Die kritische Dekohärenzrate von $\gamma = 6 \text{ ns}^{-1}$ wird bei Anregung mit $\lambda = 995 \text{ nm}$ bei Schwebung (11,12) erreicht. Bei Anregung mit der Wellenlänge $\lambda = 985 \text{ nm}$ können noch höhere Schwebungen aufgelöst werden. Diese sind jedoch bereits deutlich verbreitert, siehe Abbildung 4.12 und 4.11, die ermittelten Dekohärenzraten sind hier stärker fehlerbehaftet. Dies bedeutet jedoch nicht, dass hier eine neue Art der Dekohärenz eintritt, sondern dass die Methode der Auswertung nicht weiter geeignet ist.

Die Dekohärenzraten aus Tabelle 4.4 werden in Abbildung 4.14 veranschaulicht. Hier sieht man erneut den Anstieg der Dekohärenz mit steigender Vibrationsanregung sowie die gute Übereinstimmung der ermittelten Raten für gleiche Schwebungen, welche mit verschiedenen Wellenlängen angeregt wurden.

Nach der in Abschnitt 4.1 geführten Diskussion entsprechen die jeweiligen Schwebungen mit $\Delta v = 1$ und $\Delta v = 2$ in etwa den ersten beiden Nebendiagonalen der Dichtematrix des Wellenpakets im angeregten Zustand, siehe Gleichungen 4.13 – 4.15. Die Spektrogramm-Analyse mit langem Fouriertransformationfenster gibt also Aufschluss über die Zeitentwicklung der Nebendiagonalen der Dichtematrix des Wellenpakets. Dabei zeigt die Abbildung 4.14 für jede Schwebung mit $\Delta v = 1$ die Zeitkonstanten der Dekohärenz. Eine Bestimmung der Diagonalelemente ist mit der hier verwendeten Messmethode nicht möglich. Durch einen Vergleich mit numerischen Simulationen des Wellenpakets wird es in Abschnitt 4.9 auch möglich sein, Rückschlüsse auf die Diagonalelemente der Dichtematrix, also die Besetzung der einzelnen Vibrationsniveaus zu ziehen.

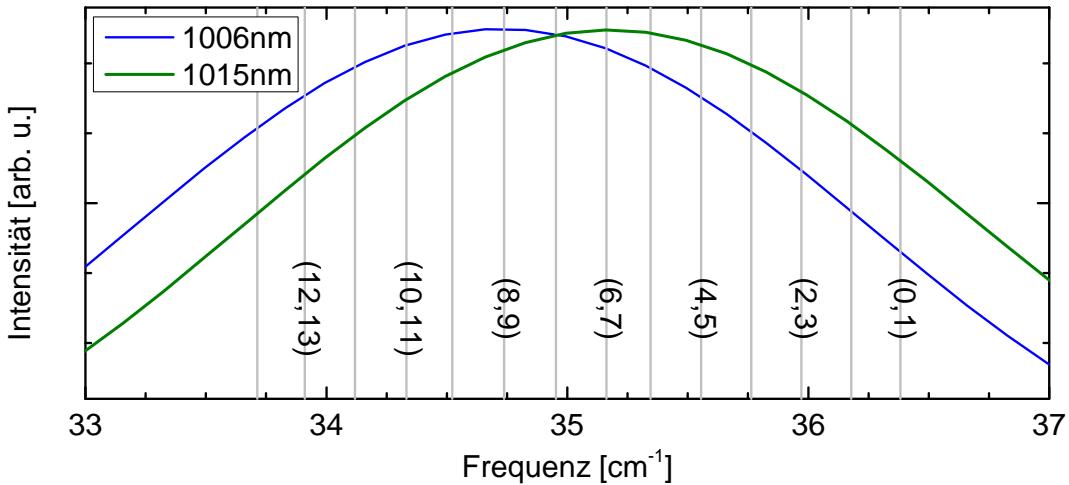


Abbildung 4.15 – Frequenzspektrum des angeregten Zustands bei einem Fouriertransformationsfenster von 10 ps. Die Position des Maximums gegenüber den grau eingezeichneten Schwebungsfrequenzen gibt die mittlere anfängliche Vibrationsbesetzung an.

4.6.3 Kurzes Transformationsfenster

Wird die Fouriertransformation mit einem kurzen Zeitfenster durchgeführt, so verbreitert sich das Spektrum merklich. Bei einem Rechtecksfenster von 10 ps ist ein Peak im Spektrum mindestens $\Delta\omega = 4 \text{ cm}^{-1}$ breit. Durch Verwenden eines zusätzlichen Fensters vergrößert sich dieser Effekt noch. Das Auflösen der einzelnen Schwebungen wird hier unmöglich, wie in Abbildung 4.15 für die Wellenlängen $\lambda = 1006 \text{ nm}$ und $\lambda = 1015 \text{ nm}$ gezeigt wird: Die Amplitude der Schwebungen mit $\Delta\nu = 1$ erstreckt sich über den kompletten Bereich der einzelnen Schwebungsfrequenzen, welche hier durch graue Linien angezeigt werden. Es ist also nur möglich eine mittlere Besetzung anzugeben, auflösen lassen sich die einzelnen Frequenzen jedoch nicht.

Zur Bestimmung der mittleren Besetzung $\langle v \rangle$ wird dabei für jede Wellenlänge das Maximum des jeweiligen Peaks ermittelt, in Abbildung 4.15 wird dies für zwei Wellenlängen gezeigt. Da eine Schwebung immer zwei Vibrationsniveaus betrifft, wird gedanklich exakt zwischen zwei Schwebungsfrequenzen ein Vibrationsniveau angenommen. Aus der Position des Maximums bezüglich der Vibrationsniveaus wird die anfängliche Besetzung abgeschätzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.5 aufgelistet. Es ist nicht möglich, die Besetzung der Niveaus direkt zu bestimmen.

Erstellt man nun wieder ein Spektrogramm, indem der Datensatz Schritt für Schritt mit diesem Fenster ausgewertet wird, so wird die Revivalstruktur, also die Einhüllende der Schwebungen, auf Zeitskala II sichtbar. Abbildung 4.16 zeigt die Spektrogramme für einige Wellenlängen im Frequenzbereich von $5 - 130 \text{ cm}^{-1}$. Die Revivals sind nach den Zeiten $T_{\text{rev}}/2 = 160 \text{ ps}$ für die Partialwellen $\Delta\nu = 1$ mit

Tabelle 4.5 – Für jede Anregungswellenlänge wird die mittlere Vibrationsbesetzung $\langle v \rangle$ und die Dekohärenzrate $\gamma \pm \Delta\gamma$ der Schwebungen $\Delta v = 1, 2, 3$ des angeregten Zustands $1^3\Sigma_g^+$ in ns^{-1} angegeben.

λ	$\langle v \rangle$	γ_1	$\Delta\gamma_1$	γ_2	$\Delta\gamma_2$	γ_3	$\Delta\gamma_3$
1032 nm	1,9	1,3	0,2	–	–	–	–
1025 nm	4,1	1,7	0,3	1,5	0,4	–	–
1015 nm	6,5	2,5	0,5	3,3	0,4	3,4	0,4
1006 nm	8,6	3,6	0,2	4,7	0,2	3,8	0,2
995 nm	10,9	5,7	0,2	7,2	0,5	7,5	0,5
985 nm	14,5	10,4	2,6	13,0	1,6	–	–

$\omega = 35 \text{ cm}^{-1}$ und die Teilrevivals $T_{\text{rev}}/4 = 80 \text{ ps}$ und $T_{\text{rev}}/6 = 53 \text{ ps}$ für $\Delta v = 2$ mit $\omega = 70 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta v = 3$ mit $\omega = 105 \text{ cm}^{-1}$.

Bei Anregung mit einigen Wellenlängen ist bei den Frequenzen $\omega = 13 \text{ cm}^{-1}$ und den Vielfachen hiervon die Wellenpaketdynamik des Grundzustands zu erkennen. Dies wird in Abschnitt 4.7 genauer behandelt.

Betrachtet man die Spektrogramme in Abbildung 4.16 auf Zeitskala III, so sieht man erneut die Abnahme des Kontrastes für lange Zeiten. Zur Ermittlung der Dekohärenzrate werden die Spektrogrammdaten entlang der Schnitte durch die entsprechenden Maxima entnommen und in Abbildung 4.17 dargestellt. In dieser Abbildung fehlen die Ergebnisse bei Wellenlänge $\lambda = 970 \text{ nm}$, denn hier ist, wie bereits in Abschnitt 4.6.1 an Hand von Abbildung 4.11 besprochen, die Dekohärenz so stark, dass bereits nach wenigen Pikosekunden keine Anregung mehr zu sehen ist. So ist ein Wellenpaket im angeregten Zustand auch in Abbildung 4.16 bei $\lambda = 970 \text{ nm}$ nur für den allerersten Zeitschritt noch zu sehen.

Für alle anderen Wellenlängen wird an die Schwebungen mit $\Delta v = 1$ und $\Delta v = 2$ die Exponentialfunktion $f(t) = \exp(-\gamma \cdot t)$ angepasst. Nach Möglichkeit wird dies auch für $\Delta v = 3$ durchgeführt. Der Fit berücksichtigt dabei nicht die kompletten Daten entlang eines Schnitts im Spektrogramm, sondern die einzelnen Maxima zum Zeitpunkt des Revivals. In Abbildung 4.17 werden diese Maxima durch schwarze Quadrate, die Fits mit einer roten Linie dargestellt. Hier ist erneut gut zu sehen, dass hochangeregte Wellenpakte schneller an Kontrast verlieren als jene weiter unten im Potentialtopf. Allerdings bezieht sich die Dekohärenzrate hier auf den Teil des Wellenpakets mit $\Delta v = 1, 2, 3$, und nicht wie in Abschnitt 4.6.2 auf einzelne Schwebungen. Die Rate sollte also dem mit der Vibrationsbesetzung gewichteten Mittel der Raten aus Tabelle 4.4 entsprechen. Die Ergebnisse des Fits sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die Dekohärenzraten $\gamma_{1,2,3}$ beziehen sich dabei jeweils auf die Schwebungen mit $\Delta v = 1, 2, 3$. Zusätzlich wird in der Tabelle zu jeder Anregungswellenlänge das mittlere anfänglich besetzte Vibrationsniveau $\langle v \rangle$ angegeben.

In Abbildung 4.18 werden die Dekohärenzraten für die verschiedenen Anregungen und alle Schwebungen dargestellt. Wieder wird der starke Anstieg der Dekohä-

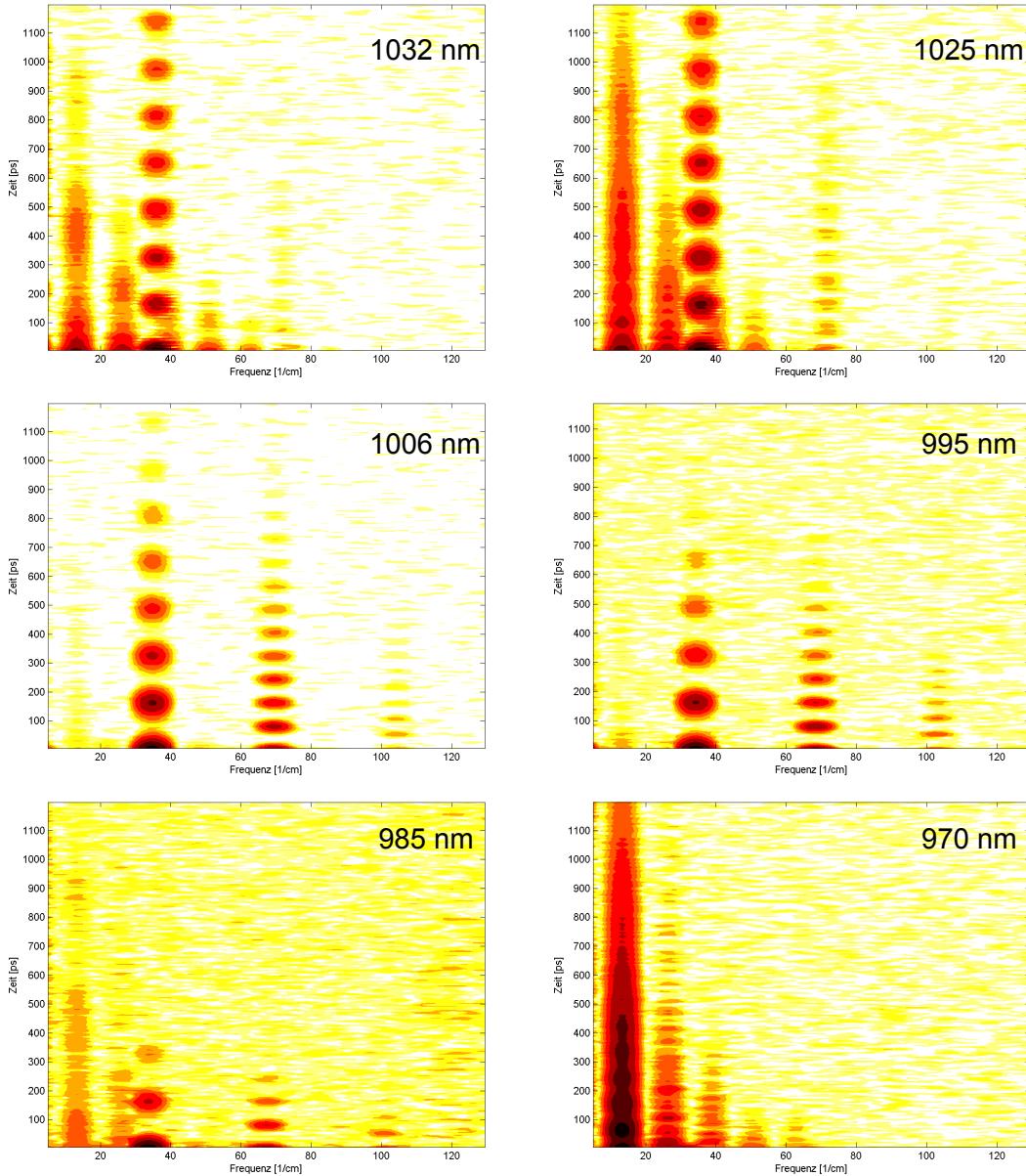


Abbildung 4.16 – Spektrogramme der Wellenpaketdynamik bei Fouriertransformation mit einem Fenster von 10 ps. Die einzelnen Schwebungsfrequenzen lassen sich nicht mehr einzeln auflösen. Dafür wird die Revivalstruktur und die Dekohärenz sehr gut sichtbar.

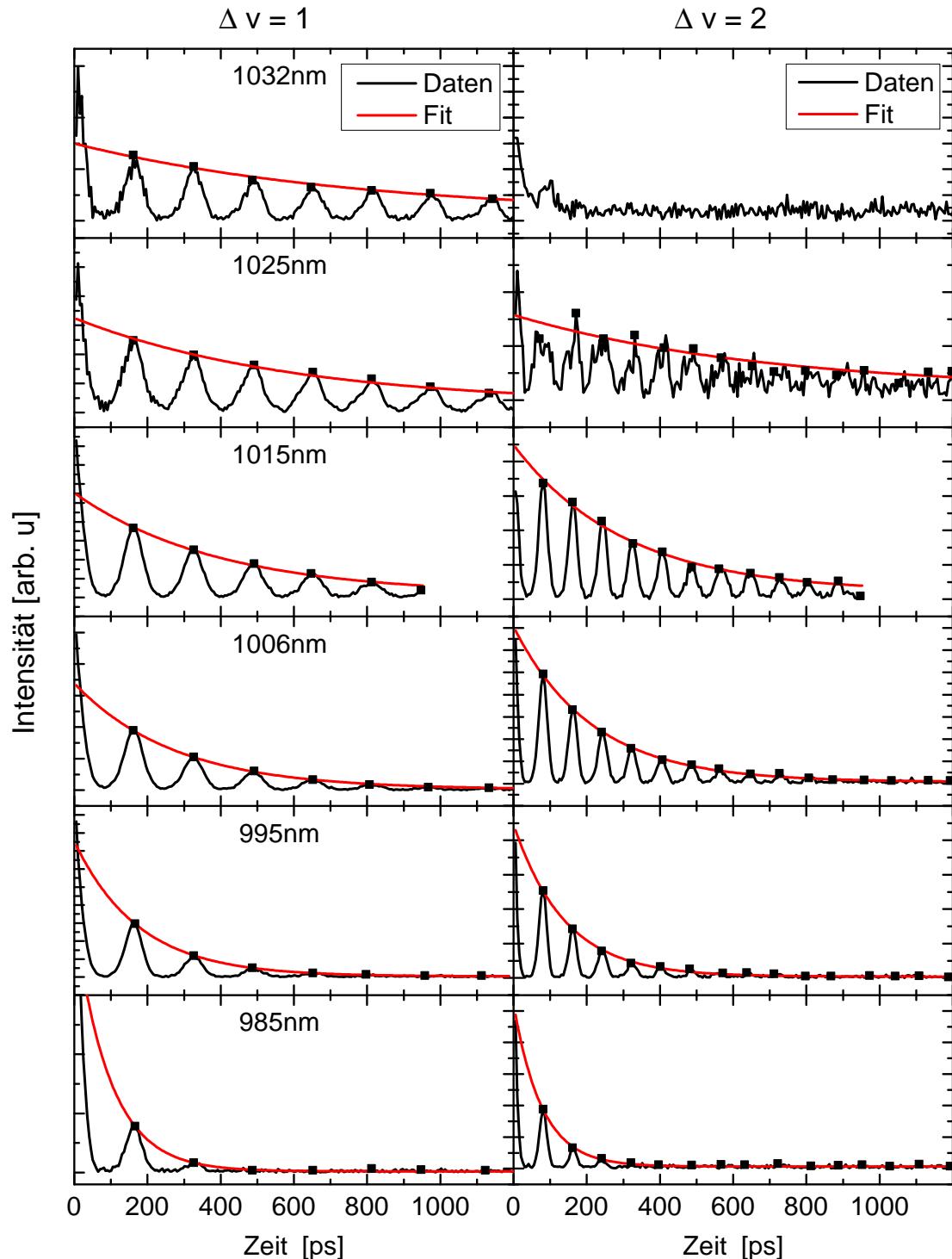


Abbildung 4.17 – Schnitte durch das Spektrogramm entlang der Schwebungen $\Delta v = 1$ und $\Delta v = 2$ und Exponentialfit an die Maxima.

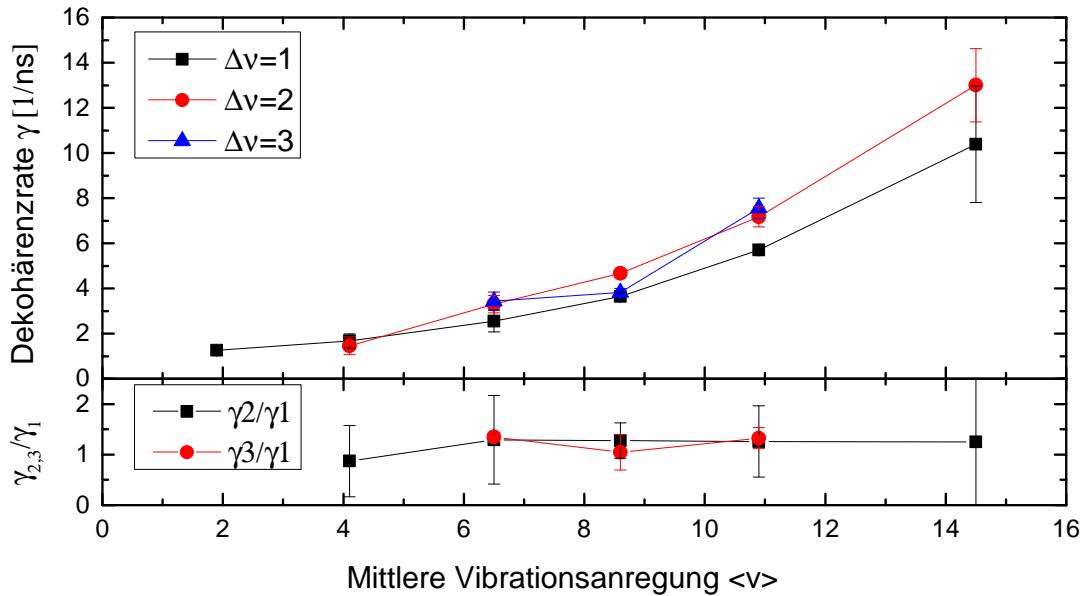


Abbildung 4.18 – Dekohärenzraten der Schwebungen $\Delta v = 1, 2, 3$ des angeregten Zustands $1^3\Sigma_g^+$ in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge.

renz mit der Vibrationsanregung deutlich. Die Dekohärenzen der Partialwellenpakete $\Delta v = 2$ und $\Delta v = 3$ sind etwas höher als jene der Grundfrequenz mit $\Delta v = 1$, dies wird auch in Abbildung 4.18 im unteren Teilbild verdeutlicht, in dem die Quotienten γ_2/γ_1 und γ_3/γ_1 aufgetragen werden. Dies wird in Abschnitt 4.9 noch näher diskutiert werden.

4.7 Wellenpaketdynamik im Grundzustand

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, erfolgt die Anregung des Grundzustands in einem resonanten Zwei-Photonen-Raman-Prozess. Die Besetzung der einzelnen Vibrationszustände ist dabei grundlegend verschieden von jener des angeregten Zustands: Sie ist nicht symmetrisch um einen mittleren Zustand herum, sondern konzentriert sich hauptsächlich auf den Zustand $v = 0$ und nimmt zu höheren Zuständen hin schnell ab. Dies ist gut im Spektrum in Abbildung 4.19 zu erkennen. Man sieht deutlich fünf Schwebungen eines angeregten Zustands mit dem Grundzustand (0,1) – (0,5). Des Weiteren sind hier die Schwebungen (1,2), (2,4), (1,3) und (1,4) zu sehen. Diese Schwebungen zwischen zwei verschiedenen, angeregten Vibrationszuständen haben viel niedrigere Amplituden, also jene zwischen einem angeregten Vibrationsniveau und dem Grundzustandsniveau. In dieser Reihe fehlt die Schwebung (2,3), sie ist im Spektrum leider nicht aufzulösen, obwohl sie auf Grund der Sichtbarkeit der anderen Schwebungen zu erwarten wäre. Die Frequenzen der Schwebungen (0,1)-(0,5) sind in Tabelle 4.2 auf Seite 43 aufgeführt. Die anderen Schwebungen entsprechen den Differenzen zwischen diesen Frequenzen. So liegt die Schwebung (1,4) beispiels-

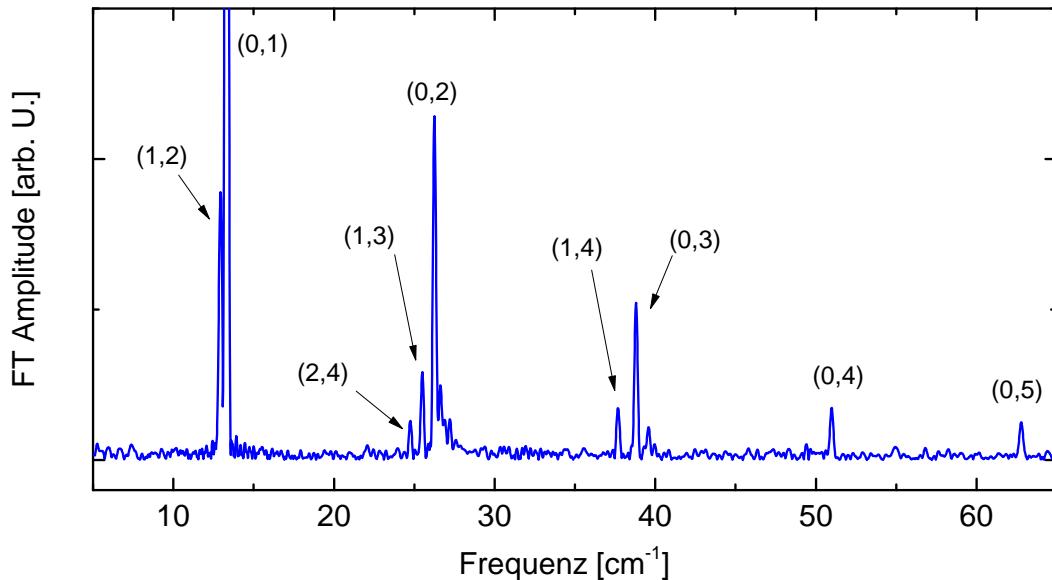


Abbildung 4.19 – Spektrum der Wellenpaketdynamik bei einer Anregung mit 970 nm. Es sind nur Frequenzen des Grundzustands erkennbar, die deutlich eine asymmetrische Verteilung zeigen: das Niveau $v = 0$ ist am stärksten besetzt, zu höheren Niveaus fällt die Besetzung ab.

weise bei $\omega_{(1,4)} = \omega_{(0,4)} - \omega_{(0,1)}$. Im Folgenden soll nun die Zeitentwicklung dieser Schwebungen diskutiert und die jeweilige Dekohärenzrate bestimmt werden.

Die Wellenpaketdynamik des Grundzustands ist bei Anregung mit $\lambda = 970$ nm am deutlichsten zu sehen. Da die Besetzung der Vibrationsniveaus nicht wesentlich von der Anregungswellenlänge abhängt, erfolgt die Auswertung hier nur für diese eine Wellenlänge. Abbildung 4.20 zeigt die Spektrogrammanalyse der Daten mit einem 250 ps langen Fouriertransformationsfenster. Um Nebenmaxima durch das Fourierfenster zu verringern, wird zusätzlich ein Hammingfenster mit einem FWHM von 132 ps verwendet, siehe Abschnitt 4.3. Wie schon im angeregten Zustand erkennt man die Frequenzen der Zeitskala I und auf Zeitskala III eine Abnahme der Intensität der einzelnen Schwebungen. Bei der Fouriertransformation mit kurzem Fenster in Abbildung 4.16 sind auch im Grundzustand Revivals zu erkennen, jedoch ist diese Struktur nicht besonders deutlich. Denn für eine ausgeprägte Revivalstruktur ist das Zusammenspiel mehrerer Schwebungen mit gleichem Δv notwendig, was hier durch die stark asymmetrische Besetzung der Vibrationsniveaus nicht gegeben ist. Eine Analyse der Daten auf Zeitskala II ist hier also nicht möglich. Dafür erhält man hier einen Einblick in die Entwicklung der Dekohärenz für größere Abstände zwischen den Vibrationsniveaus bis zu $\Delta v = 5$, was im angeregten Zustand nicht möglich ist.

Abbildung 4.21 zeigt nun die Zeitentwicklung der Schwebungen entlang einzelner Schnitte durch das Spektrogramm in Abbildung 4.20. In der ersten Spalte ist die Zeitentwicklung der Schwebungen zwischen angeregten Zuständen und dem Grund-

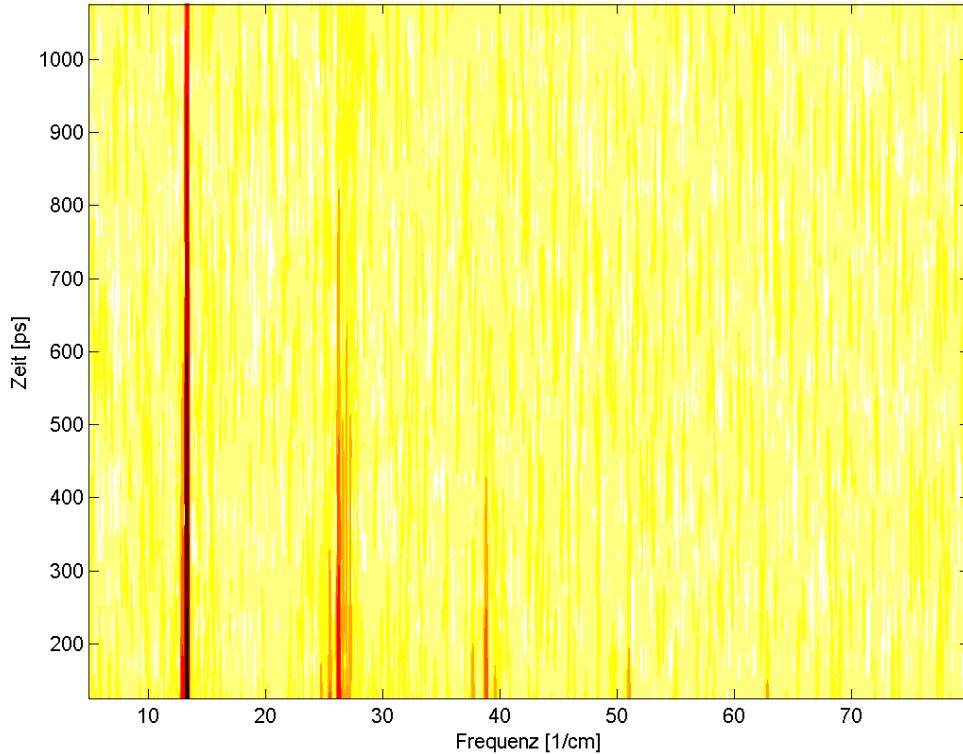


Abbildung 4.20 – Spektrogramm der Wellenpaketdynamik bei einer Anregung mit $\lambda = 970$ nm. Das Fouriertransformationfenster beträgt 250 ps mit einem FWHM von 132 ps. Die einzelnen Schwebungen des Grundzustands lassen sich gut auflösen, die Dekohärenz für lange Zeiten ist ebenfalls deutlich zu sehen.

zustand abgebildet, in der zweiten Spalte jene zwischen verschiedenen angeregten Zuständen. An jeden Datensatz wurde eine Exponentialfunktion $f(t) = \exp(-\gamma t)$ angepasst, die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Die Dekohärenzraten für eine bestimmte Schwebung sind dabei nach Zeile und Spalte dem jeweiligen Vibrationsniveau zugeordnet und mit Fehler angegeben. In Abbildung 4.22 werden die Dekohärenzraten veranschaulicht. Sie werden hier gegen den Mittelwert der beiden Vibrationsniveaus aufgetragen, welche die Schwebung erzeugen. Schwebung (u,v) ist im Diagramm also beim Wert $(u+v)/2$ zu finden. Zur besseren Übersicht sind in der Abbildung alle Raten mit der entsprechenden Schwebung beschriftet. Links oben in der Abbildung sind die Dekohärenzraten zusätzlich noch gegen Δv aufgetragen.

Hier fällt auf, dass die Dekohärenzrate für die Schwebungen $(0,v)$ nahezu linear mit v ansteigt. Analog zu den Ergebnissen in Abschnitt 4.6.2 und 4.6.3 gilt für gleiche Δv , dass Schwebungen zwischen höheren Vibrationsniveaus gegenüber solchen zwischen niedrigeren Vibrationsniveaus einer erhöhten Dekohärenz unterliegen.

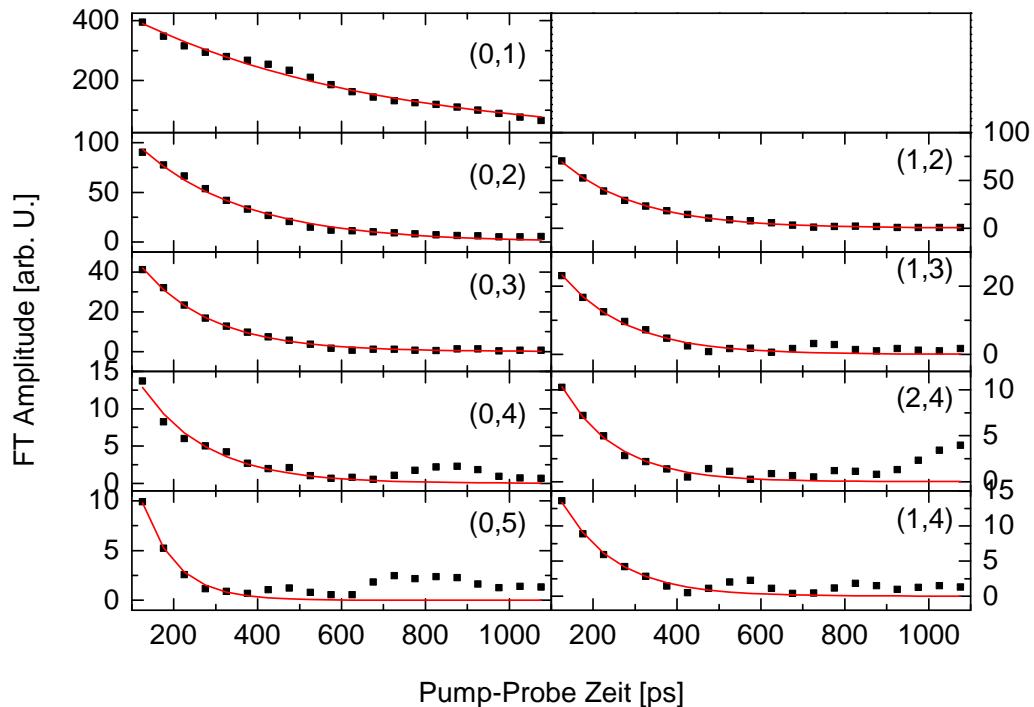


Abbildung 4.21 – Schnitte durch das Spektrogramm entlang der einzelnen Schwebungen (u,v) des Grundzustandes mit Exponentialfits.

Tabelle 4.6 – Dekohärenzraten $\gamma \pm \Delta\gamma$ der Schwebungen (u,v) im Grundzustand in ns^{-1} .

(u,v)	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$	$v = 5$
$u = 0$	$1,7 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,3$	$6,4 \pm 1,1$	$12,4 \pm 3,2$
$u = 1$	–	$5,5 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,7$	$7,8 \pm 1,9$	–
$u = 2$	–	–	–	$7,7 \pm 1,1$	–

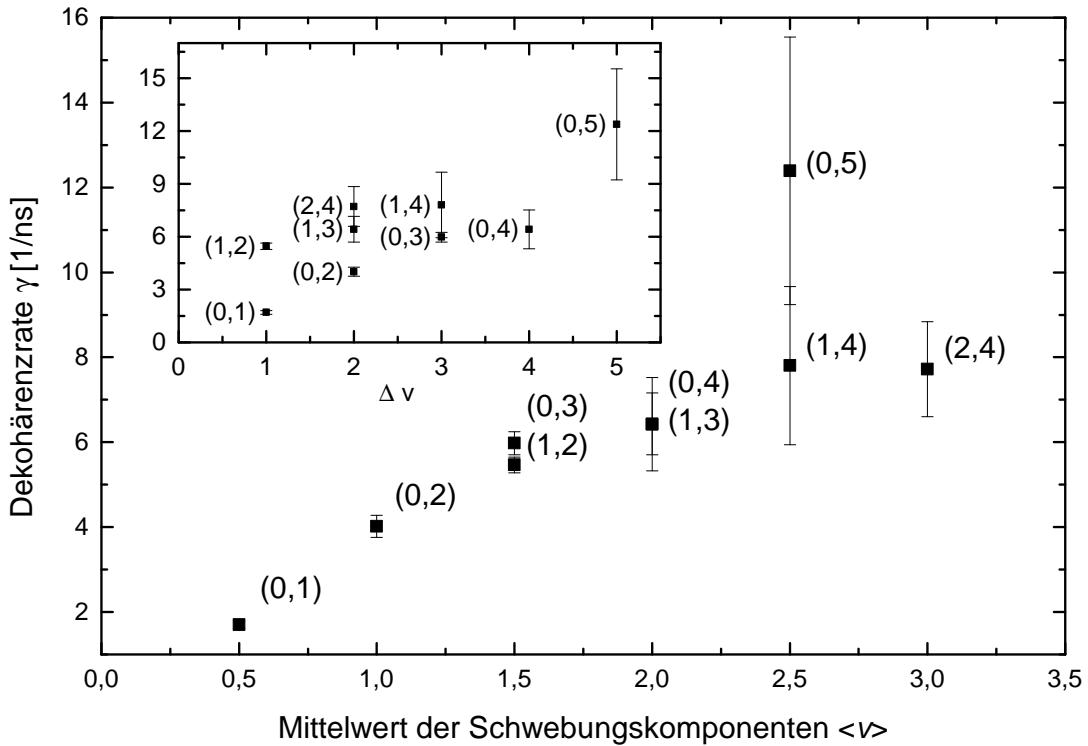


Abbildung 4.22 – Dekohärenzraten der Schwebungen (u, v) im Grundzustand, aufgetragen gegen $\langle v \rangle = \frac{u+v}{2}$. Der Inset zeigt die gleichen Daten in Abhängigkeit von $\Delta v = u - v$.

Es lässt sich jedoch feststellen, dass Schwebungen mit gleicher mittlerer Vibrationsanregung auch dieselbe Dekohärenz erfahren. So ist beispielsweise die Rate für (1,2) und (0,3) sehr ähnlich, gleiches gilt für das Paar (0,4) und (1,3). Das Paar (0,5) und (1,4) unterscheidet sich stärker in der Dekohärenz, jedoch sind hier auch die Ergebnisse stärker fehlerbehaftet. Es lässt sich also vermuten, dass die Dekohärenzrate eine ähnliche Abhängigkeit von Δv und $\langle v \rangle$ hat. Insgesamt ist die Dekohärenzrate der Wellenpaketdynamik im Grundzustand etwas höher als jene im angeregten Zustand.

4.8 Abhängigkeit von der Tröpfchengröße

Angeregter Zustand

Um den Einfluss des Heliumnanotröpfchens auf die Dekohärenz genauer zu untersuchen, werden diese Messungen für unterschiedliche Tröpfchengrößen zwischen $\langle N_0 \rangle = 500$ und $\langle N_0 \rangle = 9\,000$ Heliumatomen wiederholt. Für die Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand werden die Ergebnisse mit der Spektrogrammanalyse

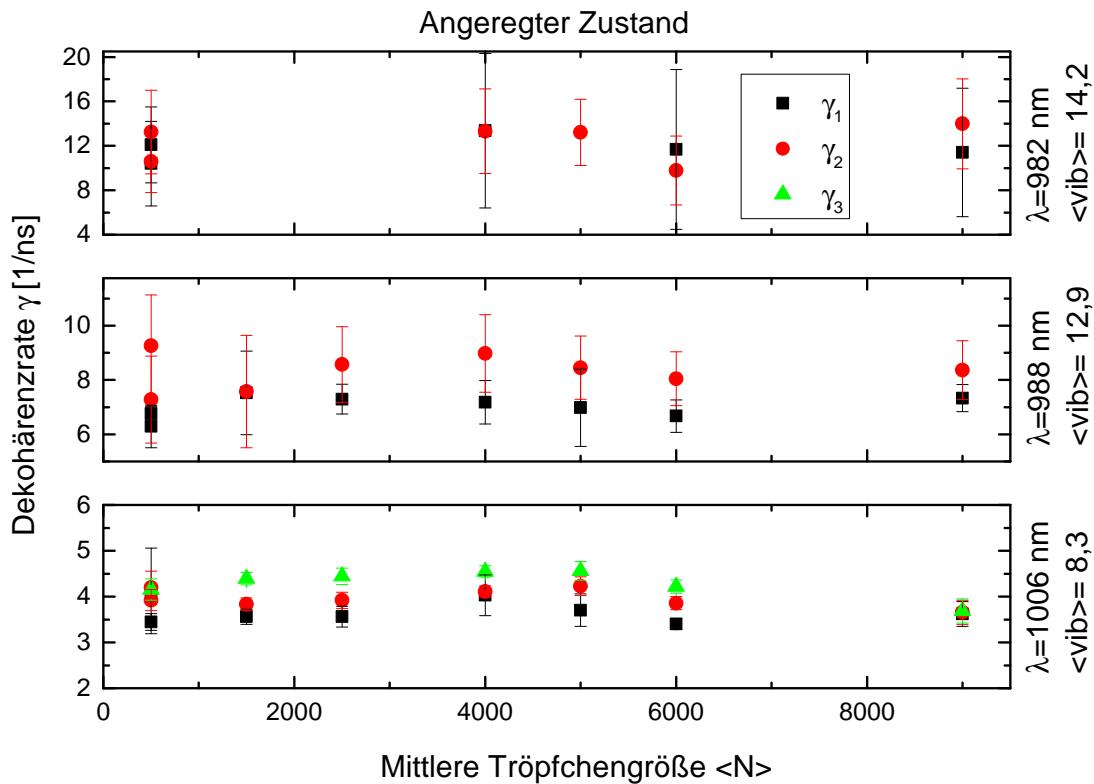


Abbildung 4.23 – Dekohärenzraten der Schwebungen $\Delta v = 1, 2, 3$ des angeregten Zustands in Abhängigkeit von der Tröpfchengröße.

mit kurzem Fenster ausgewertet, vergleiche Abschnitt 4.6.3. Die daraus erhaltenen Dekohärenzraten γ_1 , γ_2 und γ_3 sind in Abbildung 4.23 für die Wellenlängen $\lambda = 1006 \text{ nm}$, $\lambda = 988 \text{ nm}$ und $\lambda = 982 \text{ nm}$ dargestellt.

Obwohl die Tröpfchengröße über einen weiten Bereich variiert wird, ist keine signifikante Veränderung der Dekohärenzrate zu erkennen. Weder die Absolutwerte noch die Verhältnisse zwischen den einzelnen Raten ändern sich in diesem Bereich. Lediglich der Fehler der einzelnen Raten steigt mit kleiner werdenden Heliumnanotröpfchen an. Dies liegt daran, dass die absolute Ionenzählrate mit kleiner werdenden Heliumnanotröpfchen ebenfalls abnimmt und die Fit-Ergebnisse schlechter werden.

Da sich die Dekohärenzrate nicht stark mit der Tröpfchengröße ndert, werden die Daten für $\langle N_0 \rangle = 5\,000$ in die Abbildung 4.18 mit eingepflegt, welche Messungen bei $\langle N_0 \rangle = 7\,000$ enthält. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.24 zu sehen. Dadurch vervollstndigt sich das Bild für hochangeregte Wellenpakete. Die Dekohärenzrate folgt hier dem bisherigen Trend, die Unsicherheit der Ergebnisse nimmt auf Grund der schnellen Dekohärenz zu.

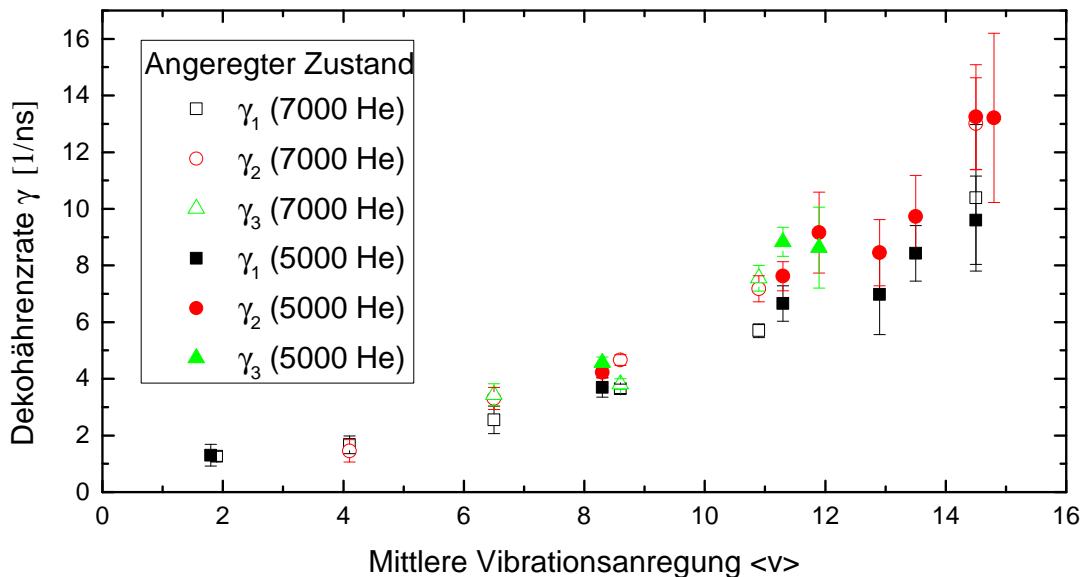


Abbildung 4.24 – Dekohärenzraten der Schwebungen $\Delta v = 1, 2, 3$ des angeregten Zustands in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge. Die offenen Symbole wurden bei der Tröpfchengröße $\langle N_0 \rangle = 7\,000$ erzeugt, die gefüllten bei $\langle N_0 \rangle = 5\,000$.

Grundzustand

Mit der Anregungswellenlänge $\lambda = 988$ nm wird auch für den Grundzustand die Abhängigkeit der Dekohärenzrate von der Größe der Heliumnanotröpfchen untersucht. Dies ist in Abbildung 4.25 gezeigt. Innerhalb der Fehlergrenzen kann auch hier, wie schon beim angeregten Zustand, keine Abhängigkeit der Dekohärenzrate von der Tröpfchengröße festgestellt werden.

4.9 Vergleich mit Simulation

Die Auswertung der Ergebnisse in den Abschnitten 4.6 und 4.7 zeigt, dass die Wellenpaketdynamik der Rubidiumdimere, abhängig vom elektronischen Zustand und vom Vibrationszustand, einer Dekohärenz von $\gamma = 0.2 – 15$ ns⁻¹ unterliegt. Dies ist im Vergleich zur Schwingungsfrequenz gering und lässt teilweise eine Dynamik von über einer Nanosekunde zu, was mehr als 1000 Oszillationen entspricht.

Diese Art von schwacher Kopplung lässt sich sehr gut mit der Lindblad-Mastergleichung beschreiben, siehe Gleichung 4.20 auf Seite 51. Durch Simulation der Wellenpaketdynamik mit dieser Gleichung lassen sich Rückschlüsse auf die Art und Stärke der Dekohärenz gewinnen.

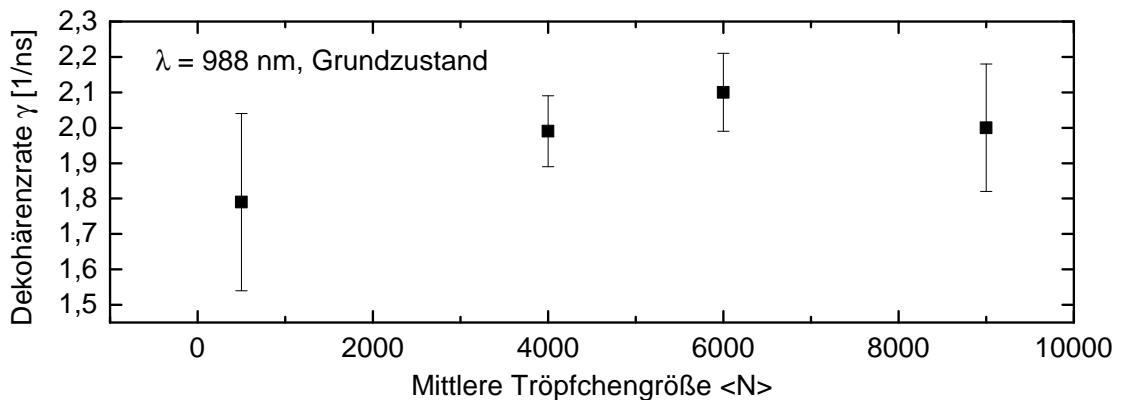


Abbildung 4.25 – Dekohärenzrate der Schwebung (0,1) des Grundzustandes in Abhängigkeit von der Tröpfchengröße.

Simulation

Martin Schlesinger (TU Dresden) simulierte die Wellenpaketdynamik sowohl für das freie Rb₂-Molekül als auch für ein Molekül mit Dekohärenz [Sch11, Grü11]. Für das freie Molekül wurde die Schrödingergleichung unter Berücksichtigung aller Potentialflächen aus Abbildung 4.1 auf Seite 41 und der exakten Laserparameter berechnet. Die Kopplung an das Heliumnanotröpfchen wurde mit Hilfe der Lindblad-Mastergleichung (siehe Gleichung 4.20) beschrieben, wobei es auf Grund der schwachen Kopplung bereits bei Berücksichtigung nur *eines* Dekohärenzmechanismus, nämlich der Energiedissipation in das umgebende Medium, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation gibt. Wie schon in Abschnitt 4.1 erläutert, ist der Lindblad-Operator, welcher die Dissipation beschreibt, durch $L = \sqrt{\Gamma_i}a$ gegeben. a ist hier der quantenmechanische Absteigeoperator und Γ_i die Rate der Energiedissipation der i -ten elektronischen Potentialfläche. Die Energiedissipation wird hier also durch eine schrittweise Relaxation in das nächst tiefere Vibrationsniveau angenommen [Nit75]. Dabei sind die Energiedissipationsraten Γ_i der einzelnen elektronischen Zustände die einzigen Parameter, die in diese Simulation eingehen. Alles Weitere wird durch die Moleküleigenschaften und Laserparameter gegeben. Die Raten Γ_0 bis Γ_3 beziehen sich jeweils auf den Grundzustand $a^3\Sigma_u^+$ und den angeregten Zustand $1^3\Sigma_g^+$ sowie die Zustände (3) und (4), welche in Abbildung 4.1 zu sehen sind. Hier ist die Rate der Energiedissipation Γ_i deutlich von jener der Dekohärenz γ aus der Auswertung der experimentellen Ergebnisse zu unterscheiden. Γ_i steht für die Rate des Energieflusses aus dem Molekül in das Heliumnanotröpfchen, während γ für die Dekohärenz der einzelnen Schwebungen steht. Für den harmonischen Oszillatoren lässt sich ein analytischer Zusammenhang zwischen Γ und γ angeben (siehe Abschnitt 4.1).

Die Simulation des freien Rb₂-Moleküls zeigt auf Zeitskala I und II die gleiche Dynamik wie die experimentellen Ergebnisse. Die Frequenzen der einzelnen Schwebungen und die Revivalstruktur stimmen sehr gut überein. Dies ist im Spektro-

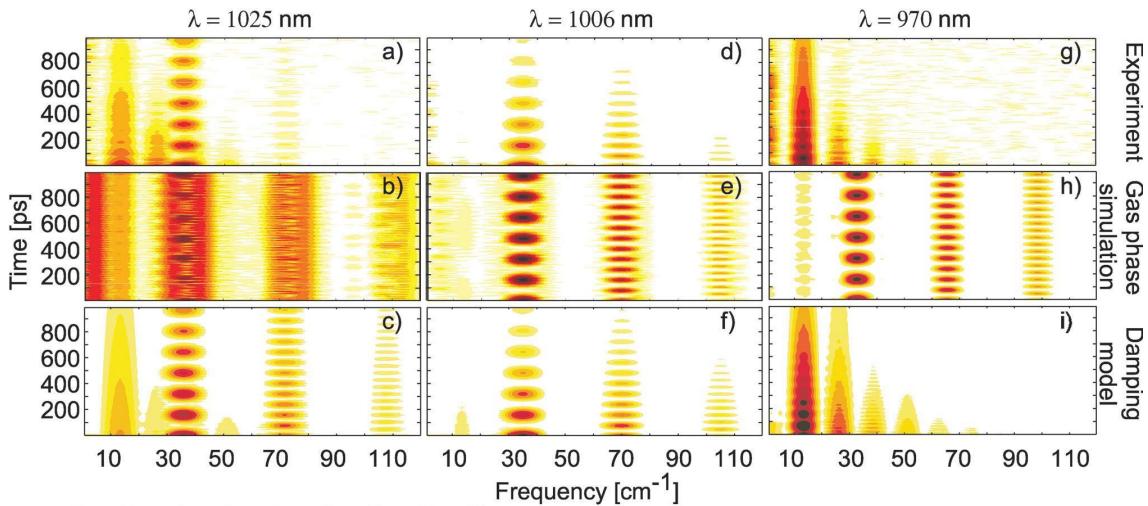


Abbildung 4.26 – Spektrogramme der experimentellem Ergebnisse (1. Zeile) sowie von Simulationen ohne (2. Zeile) und mit Dekohärenz (3. Zeile) für die Wellenlängen 1025 nm , 1006 nm und 970 nm . Aus [Grü11].

gramm in Abbildung 4.26 a) (Experiment) und b) (Simulation) für die Wellenlänge $\lambda = 1025 \text{ nm}$ und in d) und e) für die Wellenlänge $\lambda = 1006 \text{ nm}$ gezeigt. Abbildung b) zeigt neben den bereits aus den Experimenten bekannten Strukturen eine weitere Dynamik, ebenfalls bei $\omega = 35 \text{ cm}^{-1}$. Diese lässt sich auf Vibrationswellenpaket-dynamik in einem der Zwischenzustände zurückführen. In Teil g) und h) zeigt sich für die Wellenlänge $\lambda = 970 \text{ nm}$ bereits ein deutlicher Unterschied: Im Experiment sieht man ausschließlich Wellenpaketdynamik im Grundzustand, in der Simulation ist vor allem Dynamik im angeregten Zustand zu erkennen. Allen drei gezeigten Beispielen ist gemein, dass die simulierte Dynamik des freien Moleküls nicht an Kontrast verliert.

Zur Vorhersage der Rate Γ , welche letztendlich die Kopplung des Moleküls an das Heliumnanotröpfchen und dadurch den Kontrastverlust beschreibt, muss die Wechselwirkung zwischen beiden mikroskopisch beschrieben und daraus eine Kopp-lungsräte abgeleitet werden. Auf Grund der vielen Freiheitsgrade des Systems konnte dies weder in der hier vorliegenden Arbeit noch in der theoretischen Simulation der Daten [Sch11] berechnet werden. Schlesinger betrachtete daher die Parameter Γ_i als Fitparameter um die Simulation an die experimentellen Daten anzupassen und optimierte sie für alle Wellenlängen und alle Potentialflächen. Da im Experiment keine Wellenpaketdynamik in den höheren Potentialflächen zu sehen ist, wird für diese eine schnelle Dekohärenz von $\Gamma_2 = \Gamma_3 = 0.1 \text{ ps}^{-1}$ angenommen. Dies verhindert eine Dynamik auf diesen Potentialen. Die Existenz dieser Potentialflächen ist für den Nachweis der Wellenpaketdynamik des Grundzustands jedoch essentiell. Die beiden Zustände dürfen in der Simulation also nicht vernachlässigt werden.

Tabelle 4.7 – Energiedissipationsrate $\Gamma_1 \pm \Delta\Gamma_1$ der Wellenpaketdynamik im $1^3\Sigma_g^+$ -Zustand in ns^{-1} für Anregung mit der Wellenlänge λ in [nm]. Diese Raten ergeben die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentellen Ergebnissen.

λ	$\langle v \rangle$	Γ_1	$\Delta\Gamma_1$
1032	2,4	0,46	0,02
1025	3,8	0,36	0,02
1015	6,1	0,45	0,01
1006	8,3	0,47	0,03
995	11,1	0,51	0,2
985	13,8	0,69	0,3
980	15,1	10	6,0
970	17,8	500	400

Angeregter Zustand

Die größte Bedeutung wurde der Bestimmung der Rate Γ_1 zugemessen, da hier die experimentellen Ergebnisse stark wellenlängenabhängig sind. Für jede Wellenlänge λ wurde die Dissipationsrate Γ_1^λ an die Daten angepasst. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.7 zu sehen. Abbildung 4.26 zeigt für die Wellenlängen $\lambda = 1025 \text{ nm c)$, $\lambda = 1006 \text{ nm f)}$ und $\lambda = 970 \text{ nm i)}$ das Ergebnis der Simulation mit Energiedissipation. Diese stimmt jeweils sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein und rechtfertigt die Annahme, dass die Dekohärenz hauptsächlich auf Energiedissipation zurückzuführen ist.

Die durch die Simulation ermittelte Energiedissipationsrate Γ_1 wird in Abbildung 4.27 abgebildet. Hier fällt sofort auf, dass diese Rate für die Vibrationsniveaus $v < 15$ nahezu konstant ist. Die bei den Wellenlängen $\lambda = 1032 \text{ nm}$ bis $\lambda = 985 \text{ nm}$ angeregte Wellenpaketdynamik lässt sich also mit $\Gamma_1 \approx 0,5 \text{ ns}^{-1}$ beschreiben, obwohl die jeweiligen Dekohärenzraten $\gamma = 0,25 \text{ ns}^{-1} - 14,5 \text{ ns}^{-1}$ betragen. Der Grund hierfür ist, dass Γ_1 die Rate für die Energiedissipation darstellt, also die Rate mit welcher Energie aus dem Molekül ins Heliumnanotröpfchen fliesst. Dahingegen beschreibt γ die Dekohärenz der einzelnen Schwebungen. Die Vibrationsniveaus $v = 0 - 14$ des angeregten Zustands $1^3\Sigma_g^+$ im Rb_2 -Molekül unterliegen alle denselben Energiedissipationsrate. Aus Gleichung 4.21 auf Seite 51 wird für den harmonischen Oszillator deutlich, dass die Dekohärenz der einzelnen Elemente der Dichtematrix linear mit dem entsprechenden Vibrationsniveau ansteigt. In einem Morseoszillator ist die Dekohärenz gegenüber dem harmonischen Oszillator verstärkt. Außerdem steigt auch die Dissipationsrate Γ_1 für höhere Vibrationsanregungen leicht an. Daher ist die experimentell bestimmte Dekohärenzrate γ nicht linear in v sondern eher quadratisch, siehe Abbildung 4.14 und 4.18.

Aus der Simulation der Wellenpaketdynamik erhält man die komplette Dichtematrix des Rb_2 -Moleküls für jeden Zeitpunkt. Dies macht es möglich, die experimentellen Ergebnisse für die einzelnen Schwebungen (Abschnitt 4.6.2) mit den Er-

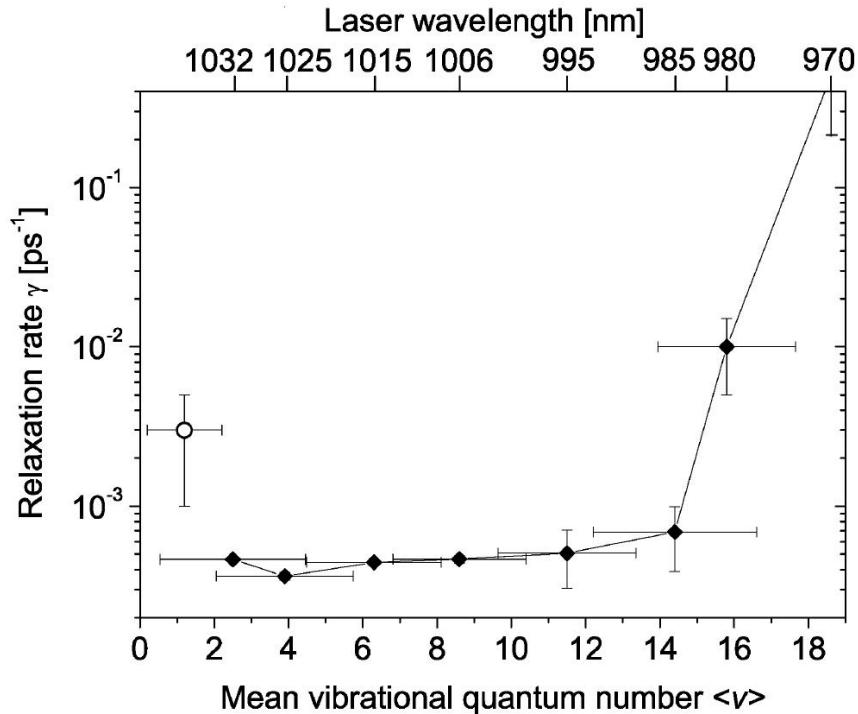


Abbildung 4.27 – Energiedissipationsraten Γ_1 der Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand in Abhängigkeit der Vibrationsanregung $\langle v \rangle$. Das offene Symbol gibt die Dissipationsrate Γ_0 des Grundzustands an. Aus [Grü11].

gebnissen der Simulation zu vergleichen. Abbildung 4.28 a) zeigt die experimentelle Entwicklung der Schwebungen mit $\Delta v = 1$ für eine Anregung mit $\lambda = 1025$ nm, in b) sieht man die simulierte Dynamik der Nebendiagonalelemente in der Dichtematrix für dieselbe Vibrationsanregung. Obwohl die experimentellen Daten nicht exakt der Dichtematrix entsprechen, sondern noch die Übergangswahrscheinlichkeit in die Zwischenzustände und den ionischen Zustand enthalten (siehe Gleichung 4.10 und 4.13 auf Seite 44), stimmen beide Zeitentwicklungen sehr gut überein. Dies erlaubt nun, aus der simulierten Dichtematrix auch die Zeitentwicklung der Vibrationsanregung zu extrahieren. Abbildung 4.29 a) zeigt die simulierte Besetzung der einzelnen Vibrationsniveaus bei einer Anregung mit $\lambda = 1025$ nm. Dies entspricht den Diagonaleinträgen der Dichtematrix. Man sieht deutlich eine Vibrationsrelaxation mit der Zeit. Die höchsten Niveaus $v = 6$, $v = 5$ und $v = 4$ verlieren über den gesamten Zeitraum an Population, während die tieferliegenden Niveaus zunächst ansteigen. $v = 3$ erreicht nach ca. 600 ps ein Maximum, $v = 2$ und $v = 1$ steigen im angezeigten Zeitraum kontinuierlich, für große Zeiten verlieren diese aber auch wieder an Population (wird im Bild nicht gezeigt). Nur das tiefste Vibrationsniveau $v = 0$ steigt kontinuierlich an, bis seine relative Besetzung bei eins liegt.

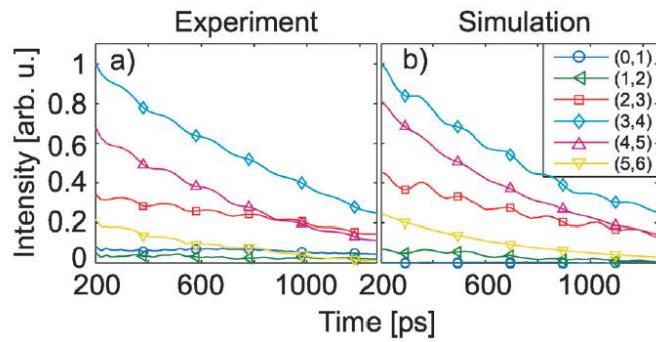


Abbildung 4.28 – Amplitudenvergleich der experimentellen Schwebungen ($v, v + 1$) mit der ersten Nebendiagonale der simulierten Dichtematrix. Aus [Grü11], bearbeitet.

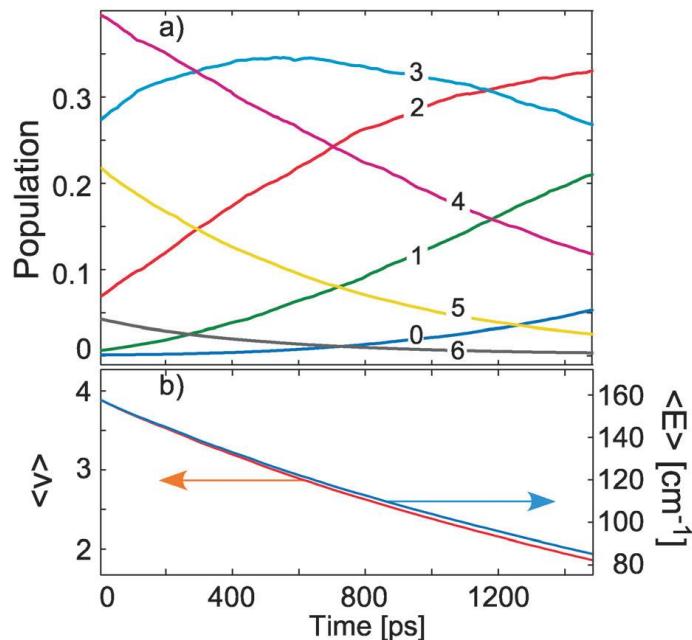


Abbildung 4.29 – a) Zeitentwicklung der simulierten Besetzungen der einzelnen Vibrationszustände bei Anregung mit $\lambda = 1025 \text{ nm}$. b) Abnahme der mittleren Vibrationsbesetzung und der potentiellen Vibrationsenergie mit der Dissipationsrate Γ_1 . Aus [Grü11].

Abbildung 4.29 b) zeigt die aus a) berechnete mittlere Vibrationsbesetzung $\langle v \rangle$, welche im angezeigten Zeitraum von 1,5 ns von anfänglich $\langle v \rangle = 3,8$ um 1,8 Vibrationsquanten auf $\langle v \rangle = 2$ abfällt (linke Achse). Gleichzeitig ist hier die mittlere Vibrationsenergie (rechte Achse) aufgetragen. Sie fällt exponentiell mit der Dissipationsrate Γ_1 um $E_{\text{diss}} = 73 \text{ cm}^{-1}$. Zum Vergleich dazu besetzt eine Anregung der Wellenpaketdynamik mit $\lambda = 1006 \text{ nm}$ im Mittel den Vibrationszustand $\langle v \rangle = 8,6$ und dissipiert in denselben 1,5 ns schon eine Energie von 157 cm^{-1} ins Heliumnanotröpfchen. Da Heliumnanotröpfchen durch Evaporation von Heliumatomen wieder auf ihre ursprüngliche Temperatur abkühlen, verdampfen bei diesen beiden Anregungen jeweils 15 bzw. 31 Heliumatome.

Bei anfänglicher Anregung von $v > 14$ mit $\lambda < 985 \text{ nm}$ steigt die Dekohärenzrate stark an. Wird das Molekül mit $\lambda = 970 \text{ nm}$ angeregt, so ist die Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand nur innerhalb der ersten 20 ps zu sehen, siehe Abbildung 4.11. Dies erschwert die Simulation dieser Daten, die Dissipationsrate kann für $v > 14$ nur mit sehr großer Unsicherheit angegeben werden. Es zeigt sich deutlich der sprunghafte Anstieg der Dissipationsrate für diese Anregungen. Auch hier kann der Energiefluss vom Molekül in das Heliumnanotröpfchen berechnet werden: Bei einer Anregung von $\langle v \rangle = 17,8$ mit $\lambda = 970 \text{ nm}$ werden innerhalb von 1,5 ns $E_{\text{diss}} = 656 \text{ cm}^{-1}$ Energie frei. Das Heliumnanotröpfchen kann sich durch Evaporation von 131 Atomen wieder auf seine ursprüngliche Temperatur abkühlen.

Grundzustand

Die Dynamik des Grundzustands unterliegt einer schwachen Dekohärenz, welche kaum von der anregenden Wellenlänge abhängt (siehe Abschnitt 4.7). Als bester Fitparameter hat sich hier $\Gamma_0 = 3 \text{ ns}^{-1}$ erwiesen. Die experimentell ermittelten Dekohärenzraten liegen zwischen $\gamma = 1,7 \text{ ns}^{-1}$ (Schwebung (0,1)) und $\gamma = 12,4 \text{ ns}^{-1}$ (Schwebung (0,5)). Dies ist mit dem Ergebnis der Simulation gut in Einklang zu bringen, denn wie schon für den angeregten Zustand beschrieben, nimmt auch für konstantes Γ_0 die Dekohärenzrate γ mit der Vibrationsanregung zu.

Abweichung

Die Simulation der Daten mit Hilfe des Lindbladoperators für Energiedissipation reproduzieren die experimentellen Ergebnisse also sehr gut. Kleine Abweichungen der Simulation zeigen jedoch, dass es neben der schrittweisen Energiedissipation noch andere Dekohärenzmechanismen geben muss, denn betrachtet man nur Energiedissipation, so sollte die Dekohärenzrate γ nur vom mittleren Vibrationsniveau $\langle v \rangle$ der Schwebung, nicht aber von Δv abhängen. Für gleiche mittlere Anregung sollten die Raten für $\Delta v = 1, 2, 3$ also gleich sein. Wie in Abbildung 4.18 und 4.23 gezeigt, ist dies für den angeregten Zustand nicht der Fall. Stattdessen steigt die Dekohärenz

mit Δv . Auch im Grundzustand ist die Abhängigkeit von Δv für einige Schwebungen zu sehen, siehe Abbildung 4.22. Der Grund hierfür ist reine Dekohärenz.

Die Spektren des angeregten Zustands in Abbildung 4.11 zeigen für einige Anregungswellenlängen eine stark ausgeprägte Amplitude der Schwebung (0,1). Dies lässt auf eine zusätzliche, direkte Vibrationsrelaxation in die tiefsten Zustände schließen. Auch diese ist in der hier verwendeten Lindblad-Mastergleichung nicht enthalten.

Beide Effekte sind jedoch eher schwach gegenüber der simulierten, schrittweisen Vibrationsrelaxation.

4.10 Diskussion und Interpretation

Desorption

Die Wellenpaketdynamik der Rb_2 -Moleküle auf Heliumnanotröpfchen kann in den hier beschriebenen Experimenten für Pump-Probe-Zeiten bis weit über eine Nanosekunde beobachtet werden. In dieser Zeit findet eine schwache Dekohärenz durch Energiedissipation mit einer Dissipationsrate von $\Gamma_1 \approx 0,5 \text{ ns}^{-1}$ im angeregten Zustand¹¹ des Moleküls und $\Gamma_0 \approx 3 \text{ ns}^{-1}$ im Grundzustand statt. Diese schwache Kopplung, welche über eine sehr große Zeitspanne zu verfolgen ist, widerspricht der bisherigen Annahme einer schnellen Desorption der Alkalimoleküle vom Heliumnanotröpfchen. Denn eine Desorption sollte innerhalb weniger Pikosekunden stattfinden [Mud09, Her12b, Log11, Fec12], was zu einer starken, anfänglichen Dekohärenz führen müsste. Könnte der Desorptionsvorgang hingegen kohärent erfolgen, sollte das Molekül in der Gasphase auf sehr viel größeren Zeitskalen an Kontrast verlieren.

Die Ergebnisse sprechen also dafür, dass sich die Rb_2 -Moleküle während der gemessenen Pump-Probe-Zeit auf dem Heliumnanotröpfchen befinden und durch eine schwache Kopplung an dieses an Kohärenz verlieren. Da die experimentelle Datenaufnahme jedoch auf dem Nachweis *nackter* Rb_2^+ -Ionen im Quadrupolmassenspektrometer beruht, muss zu einem späteren Zeitpunkt Desorption stattfinden. Die Desorption kann auf Grund der Vibrationsrelaxation stattfinden [Lei11] oder während der Ionisation der Moleküle durch den Probepuls. Die spontane Emission eines Photons nach der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustands kann ebenfalls die Desorption des Moleküls verursachen. Die natürliche Lebensdauer von Alkalimolekülen ist aber deutlich länger als die Pump-Probe-Zeit [Hig98, Brü01a]. Diese Moleküle tragen also nicht zum Pump-Probe-Signal bei. Außerdem wurde für die Alkalidimere Li_2 , Na_2 , Ka_2 und NaK bereits gezeigt, dass diese nach der Anregung auf dem Heliumnanotröpfchen bleiben [Hig98].

¹¹Auf die erhöhte Dissipationsrate für $v > 15$ wird später in diesem Abschnitt eingegangen.

Strahlabschwächung

In Abbildung 4.2 ist sowohl die Zählrate der Ionen als auch die Abschwächung des Heliumnanotröpfchen-getragenen Rubidiumsignals gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen. Beides steigt im Anregungsbereich des a³Σ_u⁺-Zustands und sinkt außerhalb davon wieder ab. Bisher wurde die Strahlabschwächung durch Desorption der Rubidummoleküle vom Heliumnanotröpfchen erklärt [Mud09]. Denn die Wechselwirkung mit dem Laser erfolgt räumlich schon weit vor dem LT-Detektor, welcher die Abschwächung misst. Die desorbierten Rubidummoleküle erreichen diesen dann nicht. Doch die Desorption nach der Anregung in den 1³Σ_g⁺-Zustand wird mit den Ergebnissen in dieser Arbeit ausgeschlossen. Bei genauer Betrachtung sieht man jedoch eine Verschiebung des Abschwächungssignals gegenüber der Ionenzählrate hin zu kürzeren Wellenlängen bzw. höherer Anregung im 1³Σ_g⁺-Potential.

Dies legt eine andere Erklärung für die Abschwächung nahe: Bei hoher Vibrationsanregung des Rb₂-Moleküls wird schnell viel Energie ins Heliumnanotröpfchen dissipiert und in Folge davon verdampfen bis zu 150 Heliumatome vom Tröpfchen. Durch Impulsüberträge während der Evaporation werden einzelne Heliumnanotröpfchen aus dem Strahl abgelenkt, der Strahl weitet sich entlang der Flugstrecke auf. Eine verstärkte Strahlaufweitung erzeugt jedoch ein stärkeres Strahlabschwächungs-signal in der LT-Kammer. Eine höhere Anregung des Moleküls erzeugt also eine verstärkte Strahlabschwächung. Da der Franck-Condon-Faktor eine noch höhere Anregung des Rb₂ erschwert, sinkt auch die Strahlabschwächung für noch kürzere Anregungswellenlängen wieder.

Die Abschwächung des Rubidiumsignals im LT-Detektor ist also nicht nur durch Desorption der Moleküle nach der Ionisation zu erklären, sondern vor allem auch durch eine hohe Energiedissipation hochangeregter, nicht ionisierter Moleküle und die darauf folgende signifikante Evaporation von Heliumatomen vom Tröpfchen.

Dissipationsrate Γ_1 ($v < 14$) und Γ_0

Die kleine Dissipationsrate im angeregten Zustand lässt sich durch die große Diskrepanz zwischen der Energiedifferenz zweier Vibrationsniveaus im Molekül und dem Anregungsspektrum des Heliumnanotröpfchens erklären: Bei der Energierelaxation von einem Vibrationszustand in den nächst niedrigeren werden ca. 35 cm⁻¹ Energie freigesetzt. Dagegen wird zur Anregung eines Ripplons (Oberflächenmode) eine Energie von 0,1 cm⁻¹ benötigt, zur Anregung eines Phonons (Volumenmode) 1 cm⁻¹ und zur Anregung eines Rotons 10 cm⁻¹. Bei Energieübertrag auf das Heliumnanotröpfchen müssen also stets mehrere Moden gleichzeitig angeregt werden, was diese Anregung sehr unwahrscheinlich macht. Da sich die Rb₂-Moleküle auf der Oberfläche der Heliumnanotröpfchen befinden, ist eine Anregung der Ripplonen am wahrscheinlichsten [Cal01]. Doch gerade hier gibt es die höchste Energiediskrepanz. So müssten bei Relaxation eines Vibrationsquants $n = 350$ Ripplonen gleichzeitig angeregt wer-

den. Die Wahrscheinlichkeit einer Kopplung ist proportional zu $\exp(-n)$ [Nit75]. Eine Vibrationsrelaxation durch Kopplung an Ripplonen ist also unwahrscheinlich.

Da die Energiedifferenz zwischen Vibrationsniveaus im Grundzustand mit ca. 13 cm^{-1} dreimal kleiner ist als im angeregten Zustand, ist die Kopplung an das Heliumnanotröpfchen hier etwas vereinfacht. Dies erklärt die sechsmal größere Energiedissipationsrate des Grundzustands.

Eine Variation der Größe der Heliumnanotröpfchen von ca. 500 bis 10 000 Heliumatomen verändert die Energie zur Anregung eines Ripplons von ca. 1 cm^{-1} auf ca. $0,1\text{ cm}^{-1}$, siehe Abbildung 2.8 auf Seite 13. Gleichzeitig steigt die Zustandsdichte der Ripplonen mit der Tröpfchengröße an [Cal00]. Die Tröpfchengröße hat jedoch weder im Grundzustand noch im angeregten Zustand einen Einfluss auf die Rate der Energiedissipation.

Dissipationsrate Γ_1 ($v > 14$)

Für den starken Anstieg der Dekohärenzrate für die Vibrationsniveaus $v > 14$ im angeregten Zustand $1^3\Sigma_g^+$ gibt es mehrere mögliche Ursachen. Zum einen wird bei Vibrationsrelaxation aus den hochangeregten Zuständen mehr Energie in das Heliumnanotröpfchen emittiert als bei niedrigerer Anregung. Dies kann zu einer Aufheizung des Heliumnanotröpfchens führen, wenn dieses sich nicht schnell genug durch Evaporation von Heliumatomen wieder abkühlen kann. Lokal kann hier die Temperatur über die kritische Temperatur für Suprafluidität bei $T_{\text{krit}} = 2,17\text{ K}$ oder sogar über die Siedetemperatur von Helium bei $T = 4\text{ K}$ ansteigen. Dies führt zu einer stark erhöhten Dekohärenz gegenüber der Wechselwirkung mit einem kalten Heliumnanotröpfchen.

Zum anderen nimmt die Geschwindigkeit der beiden schwingenden Rubidiumatome gegenüber dem Heliumnanotröpfchen zu. Sobald diese die kritische Landau-Geschwindigkeit überschreitet, kommt es zu einer stärkeren Wechselwirkung mit dem Heliumnanotröpfchen, da keine reibungsfreie Bewegung mehr gewährleistet ist [Sch10b].

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der erhöhten Dissipationsrate ist die Kopplung an einen anderen molekularen Zustand des Rb_2 -Moleküls, welcher erst bei hoher Vibrationsanregung erlaubt ist. Abbildung 4.30 zeigt einige Potentiale in diesem Bereich.

Zur exakten Bestimmung der Dekohärenzrate γ ist eine genaue Simulation der mikroskopischen Wechselwirkung des Rb_2 -Moleküls mit dem Heliumnanotröpfchen notwendig. Dies ist eine herausfordernde und keinesfalls einfache Aufgabe, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht gelöst werden konnte.

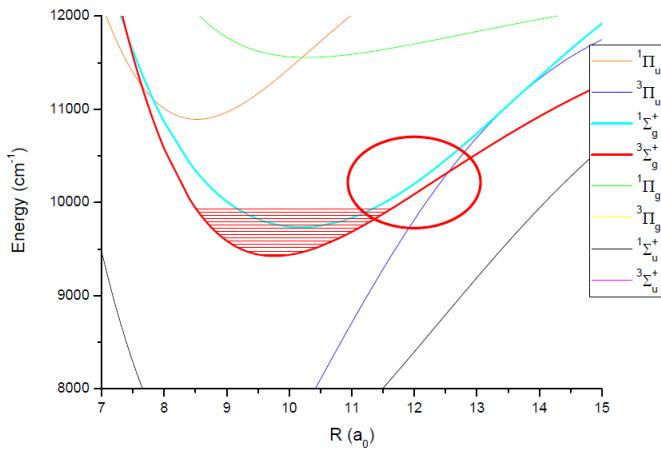


Abbildung 4.30 – Potentialflächen des Rb_2 -Moleküls in der Nähe des $1^3\Sigma_g^+$. Von [Sch10a].

Dekohärenzrate

Die Dekohärenzrate setzt sich im Allgemeinen aus der Rate der Energiedissipation und der reinen Dekohärenz zusammen. Ein analytischer Zusammenhang ist hierfür jedoch nicht gegeben. In dieser Arbeit zeigt der Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und der Simulation, dass der Beitrag reiner Dekohärenz zur gesamten Dekohärenzrate vernachlässigbar klein ist. Dies spiegelt die sehr kalte Umgebung des Heliumnanotröpfchens wider.

Im harmonischen Oszillator steigt die Dekohärenzrate für reine Energiedissipation linear mit dem Vibrationsniveau an, siehe Gleichung 4.21. Im Gegensatz dazu steigt γ in den hier präsentierten Ergebnissen in Abbildung 4.14 und 4.18 näherungsweise quadratisch mit v an, auch wenn sich beide Ergebnisse durch reine Energiedissipation erklären lassen. Mögliche Gründe hierfür sind, wie im Abschnitt 4.9 auf Seite 83 erwähnt, die stärkere Dekohärenz im anharmonischen gegenüber dem harmonischen Potential sowie die leicht ansteigende Energiedissipationsrate Γ_1 mit steigendem Vibrationsniveau.

In den sehr ähnlichen Ergebnissen von Apkarian et al. steigt die Dekohärenzrate γ für I_2 in der Krypton-Matrix bei 7 K und in einer Argon-Matrix bei 18 – 32 K linear mit dem entsprechenden Vibrationsniveau an [Kar03, Kar04, Kar05, Kiv05], dies wird auf reine Vibrationsrelaxation zurückgeführt. In Krypton-Matrizen mit $T > 7$ K gilt $\gamma \propto v^2$, was als Beitrag reiner Dekohärenz gedeutet wird.

Die verschiedene Abhängigkeit der Dekohärenzrate γ vom Vibrationsniveau v bei reiner Vibrationsrelaxation könnte mit der viel stärkeren Anharmonizität des $1^3\Sigma_g^+$ im Rubidium-Dimer gegenüber jener im Grundzustand des Iod-Dimers erklärt werden, denn die lineare Abhängigkeit gilt streng genommen nur für harmonische Potentiale.

Vergleich mit anderen Experimenten

Dekohärenz und Energiedissipation von zwei- und dreiatomigen Molekülen in kalten Matrizen wurde bereits mehrfach gemessen und veröffentlicht. Die Dekohärenz- und Dissipationsraten lagen dabei meist ebenfalls im Bereich einiger ns^{-1} und werden hier kurz zusammengefasst.

Die eben schon erwähnte Bestimmung der Dekohärenz der Grundzustandsvibration von I_2 in einer kalten Kryptonmatrix [Kar05] ergab eine Rate von $\gamma = 0 - 50 \text{ ns}^{-1}$ für die Vibrationsniveaus $v = 0 - 18$. Diese Messungen wurden ebenfalls mit Pump-Probe-Spektroskopie durchgeführt.

Auch für andere Alkalimoleküle auf Heliumnanotröpfchen wurde bereits Energierelaxation und Dekohärenz mit ähnlichen Dissipationsraten beobachtet. So konnten Brühl et al. nach der Anregung eines Rb_2 -Moleküls aus dem $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand in ein wohldefiniertes Vibrationsniveau im $2^3\Pi_g$ -Zustand Fluoreszenzlicht aus diesem und allen tieferliegenden Vibrationsniveaus aus demselben elektronischen Niveau nachweisen [Brü01a]. Das Rb_2 -Molekül dissipierte also Energie in das Heliumnanotröpfchen und relaxierte innerhalb seiner natürlichen Lebensdauer von 10 ns in tieferliegende Vibrationsniveaus bevor es vom Heliumnanotröpfchen desorbierte.

Higgins et al. erzeugten Na_2 -Moleküle auf Heliumnanotröpfchen und konnten zeigen, dass diese nicht sofort vom Heliumnanotröpfchen desorbieren [Hig98]. In Fluoreszenzmessungen wurde für Na_2 Signal nach der Anregung in höhere Niveaus hauptsächlich aus den beiden Vibrationsniveaus $v = 1$ und 2 nachgewiesen. Daraus schlossen sie für das Na_2 -Molekül auf eine Vibrationsrelaxation im Millisekunden-Bereich, während die elektronische Relaxation innerhalb einiger Nanosekunden geschieht.

Mit Fluoreszenzmessungen zeigten Reho et al. für die Alkali-Trimere Na_3 und K_3 , dass Vibrationsrelaxation auf einer Zeitskala von etwas mehr als $\tau = 1 \text{ ns}$ stattfindet [Reh01]. Für Alkali-Trimere bestehend aus Rubidium- und Kalium-Atomen führten Giese et al. Femtosekunden-Pump-Probe-Messungen zur Vibrationsdynamik durch [Gie11]. Dabei konnte er Vibrationsdecohärenzen auf verschiedenen Zeitskalen beobachten. So ist zu sehen, dass die symmetrische Stretschwiegung auf einer Zeitskala von $\tau_s = 10 \text{ ps}$ sehr viel schneller an Kohärenz verliert als die antisymmetrische Beugeschwingung, welche mit $\tau_a = 100 \text{ ps}$ zerfällt [Gie11]. Für die Beugeschwingung beträgt die Dekohärenzzeit also $\gamma = 10 \text{ ns}^{-1}$, was mit den hier erhaltenen Ergebnissen gut übereinstimmt.

In Femtosekunden-Pump- und Pikosekunden-Probe-Messungen konnten Giese et al. die Bildung von Rb^*He -Exciplexen auf Heliumnanotröpfchen und deren anschließende Vibrationsrelaxation nachweisen [Gie12a]. Die Energiedissipationsrate der Vibration wurde dabei zu $\Gamma = 0,28 \text{ ns}^{-1}$ bestimmt. Eine Vibrationsrelaxation durch schnelle Desorption und anschließende Stöße mit Heliumatomen, welche ebenfalls vom Heliumnanotröpfchen desorbiert sind, konnte auf Grund einer Abschätzung der maximalen Stoßrate ausgeschlossen werden. Da die experimentellen Bedingun-

gen und die Dynamik der Moleküle sehr ähnlich sind, kann dieser Prozess auch bei den hier beschriebenen Experimenten ausgeschlossen werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse stimmen alle darin überein, dass Alkalimoleküle, anders als bisher gedacht, nach ihrer Anregung nicht vom Heliumnanotröpfchen desorbieren, sondern während ihrer natürlichen Lebensdauer von einigen Nanosekunden auf dem Heliumnanotröpfchen verbleiben und mit diesem wechselwirken. Eine Vibrationsrelaxation auf der Zeitskala einiger Nanosekunden wurde in mehreren unabhängigen Experimenten beobachtet und kann als typischer Wert für die Energiedissipation von kleinen Alkalimolekülen auf Heliumnanotröpfchen angesehen werden.

5 Erzeugung eines Nanoplasmas in Heliumnanotröpfchen

Die Besonderheit freier Cluster im Laserfeld besteht darin, dass keine Kopplung an eine Umgebung existiert. Die gesamte Energie, die im Cluster deponiert wird, verbleibt auch in diesem. In einem starken Laserfeld können so mehrere Kilo- oder sogar Megaelektronenvolt Energie an einen Cluster übertragen werden. Ein dotiertes Heliumnanotröpfchen stellt unter diesen Umständen keine schwach wechselwirkende Umgebung mehr dar, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben. Stattdessen kann es in diesen Feldern vollständig ionisiert werden und schließlich in einzelne, hochenergetische Ionen desintegrieren.

Dieses Kapitel beschreibt zunächst das Verhalten von Clustern in starken Laserfeldern. Dazu werden erst allgemeine Cluster-Licht-Wechselwirkungen beschrieben und definiert, ab wann ein Laserfeld in diesem Zusammenhang als stark gilt. Im zweiten Teil wird dann speziell auf heterogene Cluster eingegangen, denn dotierte Heliumnanotröpfchen stellen eine spezielle Art heterogener Cluster dar.

Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse der Erzeugung eines Nanoplasmas in dotierten Heliumnanotröpfchen beschrieben. Dabei wird erst auf die Messmethode und die Charakterisierung des Laser- und Clusterstrahls eingegangen. Danach werden die Ergebnisse für Edelgas-dotierte Heliumnanotröpfchen vorgestellt, gefolgt von jenen für die Metalle Calcium und Kalium. Abschließend wird auf die Erzeugung eines Nanoplasmas in Heliumnanotröpfchen eingegangen, welche sowohl mit Edelgasen als auch mit Calcium bzw. Kalium dotiert wurden.

5.1 Erzeugung eines Nanoplasmas

Die Ionisation eines Clusters verläuft in allen Laserpulsen ähnlich, solange die Intensität des Lasers nur hoch genug ist [Saa06], siehe Abbildung 5.1. In einer ersten Phase werden einzelne Atome des Clusters ionisiert. Die Clusterumgebung hat hier noch keinen großen Einfluss, die Ionisation verläuft analog zu jener von freien Atomen. Diese Phase endet, sobald die Ionendichte im Cluster so groß ist, dass sie den Cluster beeinflusst. In der zweiten Phase wird der Cluster weiterionisiert. Aber nun beeinflussen die bereits vorhandenen Ladungen die Ionisation, infolge dessen tritt

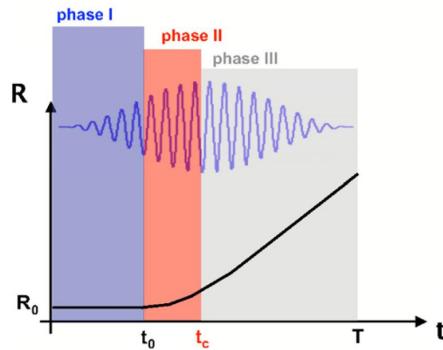


Abbildung 5.1 – Dargestellt wird der Laserpuls (blaue Linie) und der Clusterradius (schwarze Linie). Die Dynamik eines Clusters im Feld eines starken Laserpulses findet in drei Phasen statt: atomare Ionisation (I), Expansion (II), Thermalisierung, Rekombination und Desintegration (III). Die Laserpulse sind dabei einige zehn Femtosekunden bis mehrere Pikosekunden lang. Aus [Saa06].

Elektronenstoßionisation und Ionisation im Coulombfeld hochgeladener Ionen auf. Die Ionen stoßen sich ab und der Cluster expandiert. Nun kommen vielfältige Clustereffekte ins Spiel, welche sehr von den gegebenen Parametern wie Clustergröße, Laserintensität und -frequenz abhängen. In der dritten Phase der Wechselwirkung klingt der Laserpuls ab, die Absorption des Lichts lässt nach und die Energie verteilt sich im Cluster. Durch Rekombination von Ionen und Elektronen und vollständige Desintegration des Clusters bildet sich der letztendlich messbare Zustand an (hoch)geladenen Ionen und freien Elektronen mit hohen kinetischen Energien. All dies geschieht während der Dauer eines Laserpulses, welcher einige zehn Femtoskunden bis mehrere Pikosekunden lang ist.

Gemäß dieser allgemeinen Struktur stellt dieser Abschnitt zuerst einige Grundlagen zum Verhalten freier Elektronen im Laserfeld und zur Ionisation von Atomen vor, anschließend wird die Wechselwirkung zwischen Clustern und Licht in starken Laserfeldern erläutert.

Soweit nicht anders angemerkt, richtet sich Abschnitt 5.1 nach den beiden Übersichtsartikeln [Fen10] und [Saa06].

Freies Elektron im Laserfeld

Das elektrische Feld eines Lasers lässt sich durch

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cdot f(t) \cdot \cos(\omega_{\text{las}} t + \phi) \quad (5.1)$$

beschreiben. Hierbei ist \mathcal{E}_0 die maximale Feldstärke eines Lichtpulses, $f(t)$ ist die zeitliche Einhüllende, ω_{las} die optische Frequenz und ϕ die Phase. Ein frei im Laserfeld schwingendes Elektron erhält die über einen Laserzyklus gemittelte *ponderomot*-

torische Energie

$$U_{pond} = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{4m_e \omega^2} = 9,33 \cdot 10^{-14} \text{ eV} \cdot I_0 [\text{W/cm}^2] \cdot (\lambda [\mu\text{m}])^2 \quad (5.2)$$

mit der Elementarladung e , der Elektronenmasse m_e und der Laserintensität

$$I_0 = \epsilon_0 c \cdot \frac{\mathcal{E}^2}{2} \quad . \quad (5.3)$$

Diese Schwingung des Elektrons nennt man *Quiverbewegung*, die Schwingungsamplitude beträgt

$$x_{\text{quiv}} = \frac{e \cdot \mathcal{E}}{m_e \cdot \omega^2} \quad . \quad (5.4)$$

Die ponderomotorische Energie und die Quiverbewegung hängen sowohl von der Laserintensität als auch von der Lichtfrequenz bzw. Wellenlänge ab. Je kürzer die Wellenlänge, desto kleiner ist der Energieübertrag zwischen Laserfeld und Elektron. Um den Einfluss eines schwingenden Elektrons auf einen Cluster zu bestimmen, vergleicht man seine Quiveramplitude mit der Clustergröße und die ponderomotorische Energie mit der Bindungsenergie der Elektronen im Cluster.

Zur Veranschaulichung werden in Tabelle 5.1 die ponderomotorische Energie und die Quiveramplitude für ein Elektron in verschiedenen Laserfeldern angegeben. Die Laserintensitäten in diesem Beispiel betragen $I = 10^9, 10^{12}$ und 10^{15} W/cm^2 . Zusätzlich wird auch die elektrische Feldstärke \mathcal{E} angegeben, die der jeweiligen Intensität I entspricht (Gleichung 5.3). Für die ab Seite 117 vorgestellten Experimente zur Erzeugung eines Nanoplasmas wird eine Laserintensität von $I = 10^{15} \text{ W/cm}^2$ verwendet, die Wellenlänge beträgt $\lambda = 800 \text{ nm}$. Bei der Intensität $I = 10^9 \text{ W/cm}^2$, wie sie in Kapitel 4 verwendet wurde, zeigt sich, dass keine Plasmazündung zu erwarten ist. Die ponderomotorische Energie liegt bei dieser Intensität im meV-Bereich und die Quiveramplitude ist kleiner als ein Atomdurchmesser. Alle in diesem Kapitel beschriebenen Effekte spielten bei der Messung der Wellenpaketdynamik also keine Rolle.

Zum Vergleich werden alle Werte auch für die Wellenlänge $\lambda = 100 \text{ nm}$ gegeben. Diese Wellenlänge wird in Experimenten mit Vakuumultraviolettstrahlung (VUV) an Freie-Elektronen-Lasern (FEL) verwendet. In dieser Tabelle zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem ultravioletten und dem infraroten Regime: Während im UV die Energie eines Photons höher ist, spürt ein Elektron im IR das höhere ponderomotorische Potential und hat eine größere Quiveramplitude. Für jede Fragestellung muss daher der passende Wellenlängenbereich ausgewählt werden. Im Laufe dieses Kapitels wird noch oft auf die unterschiedlichen Ionisationsmechanismen dieser beiden Wellenlängenbereiche hingewiesen werden, denn in beiden werden vielfältige Experimente zur Ionisation von Clustern und zur Erzeugung eines Nanoplasmas durchgeführt.

Tabelle 5.1 – Ponderomotorische Energie U_P und Quiveramplitude x_{quiv} eines freien Elektrons im Feld eines Lasers mit Wellenlänge λ und Intensität I . Zusätzlich wird die Feldstärke \mathcal{E} im Laserpuls angegeben.

λ [nm]	I [W/cm ²]	\mathcal{E} [V/nm]	U_P [eV]	x_{quiv} [nm]
800 nm	10^9	0,09	$5,96 \cdot 10^{-5}$	0,003
	10^{12}	2,7	$5,96 \cdot 10^{-2}$	0,09
	10^{15}	87	5,96	2,7
100 nm	10^9	0,09	$9,31 \cdot 10^{-7}$	0,00004
	10^{12}	2,7	$9,31 \cdot 10^{-4}$	0,001
	10^{15}	87	$9,31 \cdot 10^{-2}$	0,043

Ionisation von Atomen

Bei der Ionisation von einzelnen Atomen unterscheidet man zwei prinzipiell verschiedene Mechanismen: Wird das Atom durch Absorption mehrerer Photonen ionisiert, so spricht man von Multiphotonenionisation (MPI). Dieser Prozess wird in Abbildung 5.2 a) durch die blauen Pfeile dargestellt. Die Ionisationsrate Γ hängt exponentiell von der Anzahl n der zur Ionisation benötigten Photonen ab, $\Gamma = \sigma \cdot I^n$, wobei σ der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation ist. Diese Form der Ionisation tritt bevorzugt bei kurzen Wellenlängen oder bei eher schwachen Laserintensitäten bis $I = 10^{13} \text{ W/cm}^2$ auf.

Wird das elektrische Feld des Lasers ähnlich stark wie die Feldstärke, die das Elektron an den Atomkern bindet, so kann man das Laserfeld und das Atom nicht mehr getrennt betrachten.¹ Vielmehr muss man die beiden Felder addieren, siehe Abbildung 5.2 a). Löst man die Schrödingergleichung für dieses Potential, so gibt es für das Elektron nun eine gewisse Wahrscheinlichkeit, sich außerhalb des ursprünglichen Atomradius aufzuhalten, es kann die Potentialbarriere also *durchtunneln*. Man spricht hier von optischer Feldionisation (OFI), diese tritt ab Laserintensitäten von $I \geq 10^{12} \text{ W/cm}^2$ auf. Die OFI wird auch in Abbildung 5.2 a) durch den roten Pfeil dargestellt.

Die Unterscheidung zwischen MPI und OFI hängt jedoch nicht nur von der Laserintensität ab, sondern auch von der Ionisationsenergie (engl. Ionization Potential, IP) und der Lichtfrequenz. Zur Unterscheidung besser geeignet ist der sogenannte *Keldysh-Parameter* γ . Dieser berechnet sich aus dem Verhältnis zwischen der Ionisationsenergie E_{IP} eines Atoms und der ponderomotorischen Energie U_P eines freien Elektrons im Lichtfeld

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_{\text{IP}}}{2U_P}} \quad . \quad (5.5)$$

¹Ein Elektron, welches von einem Proton den Abstand ein Å hat, spürt ein elektrostatisches Feld von $F = 140 \text{ V/nm}$. Das gleiche Feld wird bei einer Laserintensität von $I = 2,5 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ erreicht.

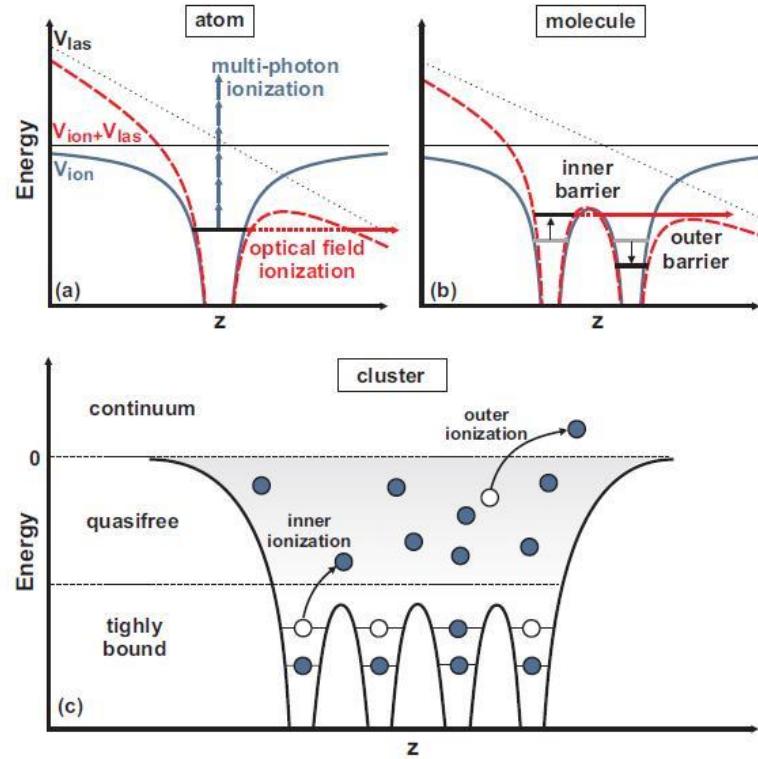


Abbildung 5.2 – Ionisation von Atomen, Molekülen und Clustern: (a) Freies Atom und (b) Molekül im Laserfeld: gezeigt ist das Coulombfeld (blau), das Laserfeld (grau) und die Summe aus beiden (rot). (a) Die Multiphotonenionisation wird durch mehrere senkrechte, blaue Pfeile angedeutet, die Feldionisation durch den roten waagrechten Pfeil. (b) Im gleichen Laserfeld kann die äußere Potentialbarriere eines Moleküls bereits unter die Bindungsenergie des Elektrons abgesenkt werden. Feldionisation ist also bereits bei geringeren Feldern möglich. (c) Clusterpotential mit innerer und äußerer Ionisation. Aus [Fen10]

Für $\gamma \gg 1$ ist die ponderomotorische Energie viel kleiner als die Ionisationsenergie und man befindet sich im Bereich der MPI. Für $\gamma \ll 1$ hingegen ist die optische Feldionisation der wahrscheinlichere Prozess.

Ist die Laserintensität noch höher, so kann das elektrische Potential komplett unter das Bindungsniveau des Elektrons abgesenkt werden. Für das Elektron gibt es keine Potentialbarriere mehr, es kann das Atom ohne Tunneleffekt verlassen. Dies ist die Laserintensität, ab welcher auch nach den Regeln der klassischen Physik eine Ionisation erwartet wird. In der englischen Fachliteratur spricht man hier von

Barrier Suppression Ionization (BSI).² Die Feldstärke, ab der BSI auftritt, beträgt

$$I_{\text{BSI}} = \frac{\pi^2 c \epsilon_0 E_{\text{IP}}^4}{2e^6 q^2} \approx 4 \cdot 10^9 \frac{E_{\text{IP}}[\text{eV}]^4}{q^2} \text{ W/cm}^2, \quad (5.6)$$

wobei hier c für die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 für die dielektrische Konstante des Vakuums und q für die Ladung des entsprechenden Atoms steht.

Um ein Gefühl für diese Zahlen zu entwickeln, werden in Tabelle 5.2 Zahlenwerte für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente Helium, Argon, Xenon, Calcium und Kalium gegeben. Für die drei Laserintensitäten und zwei Wellenlängen aus Tabelle 5.1 wird jeweils der Keldysh-Parameter für die erste Ionisation der Elemente berechnet. Als Ergänzung wird zusätzlich die minimale Laserintensität für BSI für die ersten beiden Ionisationen angegeben. Die zur Berechnung des Keldysh-Parameters und der Laserintensität für BSI notwendigen Ionisationspotentiale werden ebenfalls in der Tabelle für jedes Element aufgelistet.

Bei allen Elementen und beiden Wellenlängen ist die vergleichsweise niedrige Intensität von $I = 10^9 \text{ W/cm}^2$ nicht ausreichend, um Atome im elektrischen Feld zu ionisieren. Die ponderomotorische Energie liegt hier im meV-Bereich (siehe Tabelle 5.1) und die Keldysh-Parameter sind somit sehr groß. Auch bei der zweiten verwendeten Intensität von $I = 10^{12} \text{ W/cm}^2$ erreicht kein Element einen Keldysh-Parameter, der unter eins liegt. Anders verhält es sich jedoch für die Intensität $I = 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und die Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$: Hier sind die Keldysh-Parameter aller betrachteten Atome deutlich kleiner als eins, wir befinden uns also im Bereich der optischen Feldionisation. Für die VUV-Wellenlänge $\lambda = 100 \text{ nm}$ ist der Keldysh-Parameter für keine der betrachteten Laserintensitäten kleiner als eins, hier findet also keine OFI statt, sondern Multiphotonenionisation.

Außer für Helium wird bei der Intensität von $I = 10^{15} \text{ W/cm}^2$ für alle Elemente der Bereich der BSI für die erste und zweite Ionisation erreicht. Helium kann bei dieser Laserintensität nur einfach ionisiert werden, für die zweite Ionisation muss die Laserintensität etwas höher sein. Eine Besonderheit bildet hierbei jedoch Kalium: Im Vergleich zu den anderen Elementen liegt die minimale Laserintensität für die optische Feldionisation des zweiten Elektrons um den Faktor 1 000 höher als für das erste Elektron. Das liegt daran, dass Alkaliatome sehr niedrige erste Ionisationspotentiale haben. Das einfach geladene Ion hat dann eine Edelgaskonfiguration und somit erfordert die zweite Ionisation eine sehr viel höhere Energie.

Ionisation von Clustern

Die Ionisationsmechanismen eines Clusters sind durch die Anwesenheit benachbarter Atome, Ionen und freier Elektronen vielfältiger als in Atomen. Die anfängliche Ionisation eines Clusters ähnelt jedoch stark jener von Atomen. Anfangs gibt es weder freie Elektronen noch geladene Ionen im Cluster, welche die Ionisation beeinflussen

²deutsch: Ionisation durch Unterdrückung der Potentialbarriere.

Tabelle 5.2 – Keldysh-Parameter γ und minimale Intensität zur BSI für die Elemente He, Ar, Xe, Ca und K. Alle Ionisationsenergien sind aus [NIS13] entnommen. Die Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ wird bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten benutzt. Die Werte für $\lambda = 100 \text{ nm}$ werden zum Vergleich angegeben. Die Photonenenergien betragen jeweils 1,55 eV und 12,4 eV. Die Werte, bei welchen OFI stattfinden kann oder bei welchen die BSI $\leq 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ist, werden dick gedruckt, denn diese sind im Weiteren relevant.

Element	E_{IP} [eV]	λ [nm]	I [W/cm ²]	γ	I_{BSI} [W/cm ²]
He	24,59	800 nm	10^9	454	$q = 1$ $1,5 \cdot 10^{15}$
			10^{12}	14,4	
			10^{15}	0,45	
	54,42	100 nm	10^9	3633	$q = 2$ $8,8 \cdot 10^{15}$
			10^{12}	115	
			10^{15}	3,6	
Ar	15,76	800 nm	10^9	364	$q = 1$ $2,5 \cdot 10^{14}$
			10^{12}	11,5	
			10^{15}	0,36	
	27,63	100 nm	10^9	2908	$q = 2$ $5,8 \cdot 10^{14}$
			10^{12}	92	
			10^{15}	2,9	
Xe	12,13	800 nm	10^9	319	$q = 1$ $8,6 \cdot 10^{13}$
			10^{12}	10,1	
			10^{15}	0,32	
	20,98	100 nm	10^9	2551	$q = 2$ $1,9 \cdot 10^{14}$
			10^{12}	80,7	
			10^{15}	2,6	
Ca	6,11	800 nm	10^9	226	$q = 1$ $5,6 \cdot 10^{12}$
			10^{12}	7,2	
			10^{15}	0,22	
	11,87	100 nm	10^9	1811	$q = 2$ $2,0 \cdot 10^{13}$
			10^{12}	57,3	
			10^{15}	1,8	
K	4,34	800 nm	10^9	191	$q = 1$ $1,4 \cdot 10^{12}$
			10^{12}	9,0	
			10^{15}	0,19	
	31,63	100 nm	10^9	1526	$q = 2$ $1,0 \cdot 10^{15}$
			10^{12}	48,3	
			10^{15}	1,5	

könnten. Dennoch verändern Atome in der Umgebung des zu ionisierenden Atoms dessen Ionisationspotential.

Durch die Überlagerung der atomaren Potentiale im Cluster kann die Ionisation in Clustern in zwei Stufen ablaufen. Dies ist in Abbildung 5.2 c) gezeigt: Wird die innere Potentialbarriere überwunden, nicht jedoch die äußere, so sind die Elektronen quasifrei: Sie sind zwar immer noch am Cluster gebunden, aber nicht mehr an einem Atom lokalisiert. Sie befinden sich also in einer Art Leitungsband, bei Edelgasclustern nennt man dies auch Metallisierung. Durch weitere Anregung – man spricht hier auch von einer höheren Elektronentemperatur durch *Aufheizen* – können die Elektronen vom Cluster entfernt werden und ins Kontinuum gelangen. Diese beiden Übergänge nennt man *innere und äußere Ionisation* [Las99].

Die Ionisationsmechanismen im Cluster werden nun im Einzelnen erläutert. Dabei wird auf die in dieser Arbeit relevanten Prozesse mit infrarotem Licht bei etwa 800 nm eingegangen. Zum Vergleich wird auch die Ionisation mit VUV-Licht eines FELs bei 100 nm erläutert:

Multiphotonenionisation: Die Multiphotonenionsiation von Clustern ist analog zu jener von Atomen. Sie spielt bei hohen Lichtintensitäten im infraroten Regime keine große Rolle, da andere Ionisationsmechanismen überwiegen. Für einen VUV-Puls hingegen geschieht die innere Ionisation meist durch MPI. Da die Clusterbindung die Ionisationsenergie der einzelnen Atome herabsetzt, werden die Atome im Cluster viel höher ionisiert als einzelne freie Atome. So zeigten Wabnitz et al., dass bei einer Wellenlänge von 97,6 nm Xenonatome aus Xe₈₀-Clustern bis zu achtfach ionisiert werden können, während freie Atome nur einfach ionisiert werden [Wab02].

Optische Feldionisation: In Abbildung 5.2 b) ist die OFI für ein zweiatomiges Molekül dargestellt: Hier überlagern sich die elektrischen Felder beider Atomkerne mit jenem des Laserfeldes. Im Gegensatz zum Fall eines freien Atoms (siehe Abbildung 5.2 a)) muss ein Elektron im Molekül zur Ionisation nun eine innere und eine äußere Potentialbarriere überwinden, welche beide von den jeweiligen Bindungsenergien, dem Bindungsabstand im Molekül und dem externen Laserfeld abhängen. Die zur Ionisation benötigte elektrische Feldstärke kann durch die Anwesenheit des zweiten Atoms stark herabgesetzt werden. Dies wurde theoretisch [Sei95] und experimentell [Con96] bestätigt.

Der gleiche Effekt der stark überhöhten Ionisation wurde für kleine Edelgascluster bis zu einer Größe von 30 Atomen theoretisch vorhergesagt [Sie02]. Für größere Cluster ist dieser Ionisationsmechanismus nicht mehr möglich, da die äußere Potentialbarriere nicht weit genug abgesenkt werden kann. Für große Cluster erhält man also innere Ionisation. Im VUV-Licht spielt die optische Feldionisation keine große Rolle.

Feldionisation: (Hochgeladene) Ionen im Cluster erzeugen ein Coulombfeld, in welchem andere Atome ionisiert werden können. Das Coulombfeld der Ionen kann durch das Laserfeld weiter verstärkt werden, so dass optische Feldionisation auch bei niedrigeren Laserfeldern stattfinden kann.

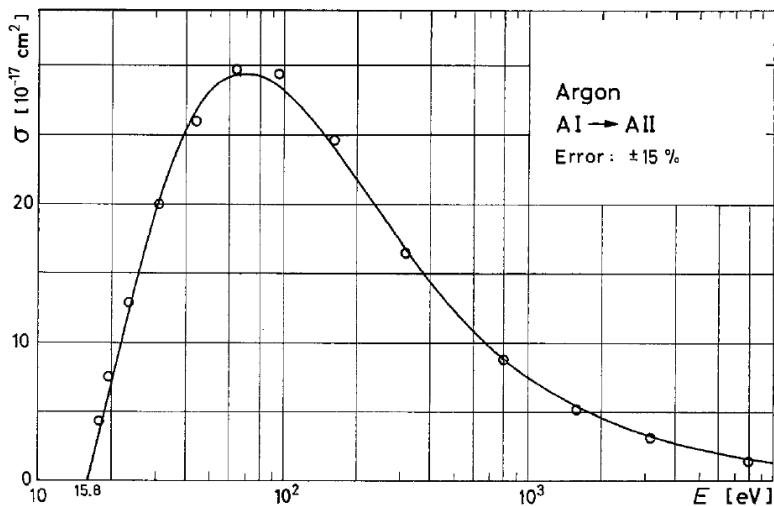


Abbildung 5.3 – Streuquerschnitt für die Elektronenstoßionisation eines Argonatoms in Abhängigkeit der Stoßenergie des Elektrons. Aus [Lot67].

Elektronenstoßionisation: Quasifreie Elektronen im Cluster können im Laserfeld oszillieren und Atome und Ionen durch Stöße ionisieren. Die kinetische Energie sowie die Schwingungsamplitude werden durch Gleichung 5.2 und Gleichung 5.4 gegeben. Die Wirkungsquerschnitte σ für verschiedene Atome wurden von Lotz [Lot67, Lot68] berechnet. Beispielhaft ist in Abbildung 5.3 der Elektronenstoß-Wirkungsquerschnitt für Argon in Abhängigkeit der kinetischen Energie des Elektrons gezeigt. Elektronenstoßionisation tritt auf, sobald die kinetische Energie des stoßenden Elektrons der Bindungsenergie des gebundenen Elektrons entspricht. Die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation steigt dann zunächst mit der kinetischen Energie des stoßenden Elektrons an, bis sie für sehr hohe Energien wieder sinkt.

Die folgenden zwei Punkte stellen zwar keinen Ionisationsmechanismus dar, tragen aber entscheidend zur Temperatur der Elektronen und zur Ladungsdichte im Cluster bei und werden deswegen kurz besprochen:

Inverser Bremsstrahlung: Elektronen können bei Streuung im Coulombpotential der Atome und Ionen durch Absorption von Licht Energie gewinnen. Dadurch steigt die mittlere kinetische Energie der quasifreien Elektronen im Cluster und Elektronenstoßionisation kann verstärkt stattfinden.

Rekombination, äußere Ionisation und Expansion: In einem inner-ionisierten Cluster können langsame Elektronen von den Kernen wieder eingefangen werden. Rekombination findet hauptsächlich als Dreikörperstoß statt, Elektronen können aber auch unter Emission von Licht rekombinieren. Steigt die Energie eines Elektrons hingegen über die Bindungsenergie im Cluster an, so kann es diesen verlassen. Der Cluster ist nach dieser äußeren Ionisation nun nach außen hin nicht mehr neutral. Die ionisierten Atomkerne stoßen sich elektrostatisch ab, dies erzeugt eine Expansion des Clusters und letztendlich die Desintegration des Komplexes.

Nanoplasma

Man spricht von einem *Nanoplasma*, wenn sich im Cluster (mehrfach) positiv geladene Ionen und quasifreie Elektronen befinden. Der Cluster ist also vielfach ionisiert, die äußere Ionisation hat jedoch noch nicht für alle Elektronen stattgefunden [Fen10]. Als *Plasmazündung* bezeichnet man den Moment, ab dem sich Feld- und Elektronenstoßionisation selbst verstärken und der Cluster hoch ionisiert wird [RP97].

In einem Nanoplasma werden nun nicht mehr nur einzelne Atome und Ionen weiter ionisiert, sondern es finden kollektive Prozesse statt, welche die Ionisation verstärken. So können die Elektronen im Laserfeld kollektive Schwingungen um den ionisierten Clusterrumpf ausführen. Bewegen sich die Elektronen dabei nach außen, werden die negative Elektronenladung und die positive Kernladung getrennt und es bildet sich ein elektrischer Dipol, welcher die Elektronen wieder zur Clustermitte hin beschleunigt. Die Bewegung der Elektronen im Laserfeld lässt sich als getriebener, gedämpfter, harmonischer Oszillator beschreiben. Die Frequenz Ω der Schwingung hängt ab von der ionischen Ladungsdichte $\rho = Q/R^3$, der Elementarladung e und der Elektronenmasse m_e

$$\Omega(\rho) = \hbar \sqrt{\frac{e\rho}{3\epsilon_0 m_e}} \propto \sqrt{\frac{Q}{R^3}} . \quad (5.7)$$

Hierbei ist Q die ionische Ladung und R der Radius des ionisierten Clusters. Ist diese Plasmafrequenz resonant mit jener des treibenden Laserfeldes

$$\Omega(Q, R) = \omega_{\text{Laser}} , \quad (5.8)$$

so kann der Laser die Schwingung sehr effizient treiben und es kann sehr viel Energie vom Plasma absorbiert werden. Sinngemäß spricht man hier von *resonanter Absorption*.

Da weder die Ladung Q noch deren Radius R in einem sich bildenden Nanoplasma konstant sind, ist die Frequenz Ω der Quiverbewegung der Elektronen zeitabhängig. Die zeitliche Entwicklung dieser Plasmaoszillation in einem Laserpuls wird anhand von Abbildung 5.4 von [Fen10] beschrieben. Sie zeigt detailliert die resonante Absorption eines Xe_{5083} -Clusters:

Die zeitabhängige Intensität I des Laserpulses selbst ist in Abbildung a) als graue Fläche gezeigt. Die absorbierte Energie E_{abs} wird in a) als gestrichelte Linie dargestellt. Sie steigt über die gesamte Wechselwirkungsdauer mit dem Laserpuls an und sättigt erst bei Abklingen des Pulses. In a) wird ebenfalls der zeitabhängige Absorptionsquerschnitt $\sigma = \dot{E}_{\text{abs}}/I$ gezeigt. Dieser weist ein ausgeprägtes Maximum sowie ein kleines vorgeschobenes Maximum auf. Zu den beiden Zeitpunkten der Maxima ist die Plasmafrequenz resonant mit der Lichtfrequenz. Diese zweifache Resonanz liegt an der unterschiedlichen Abhängigkeit der Plasmafrequenz von der Ladung und vom Durchmesser des Plasmas: Zu Beginn der Ionisation gibt es keine Ladung Q , die Plasmafrequenz ist null und die Resonanzbedingung ist nicht erfüllt. Durch

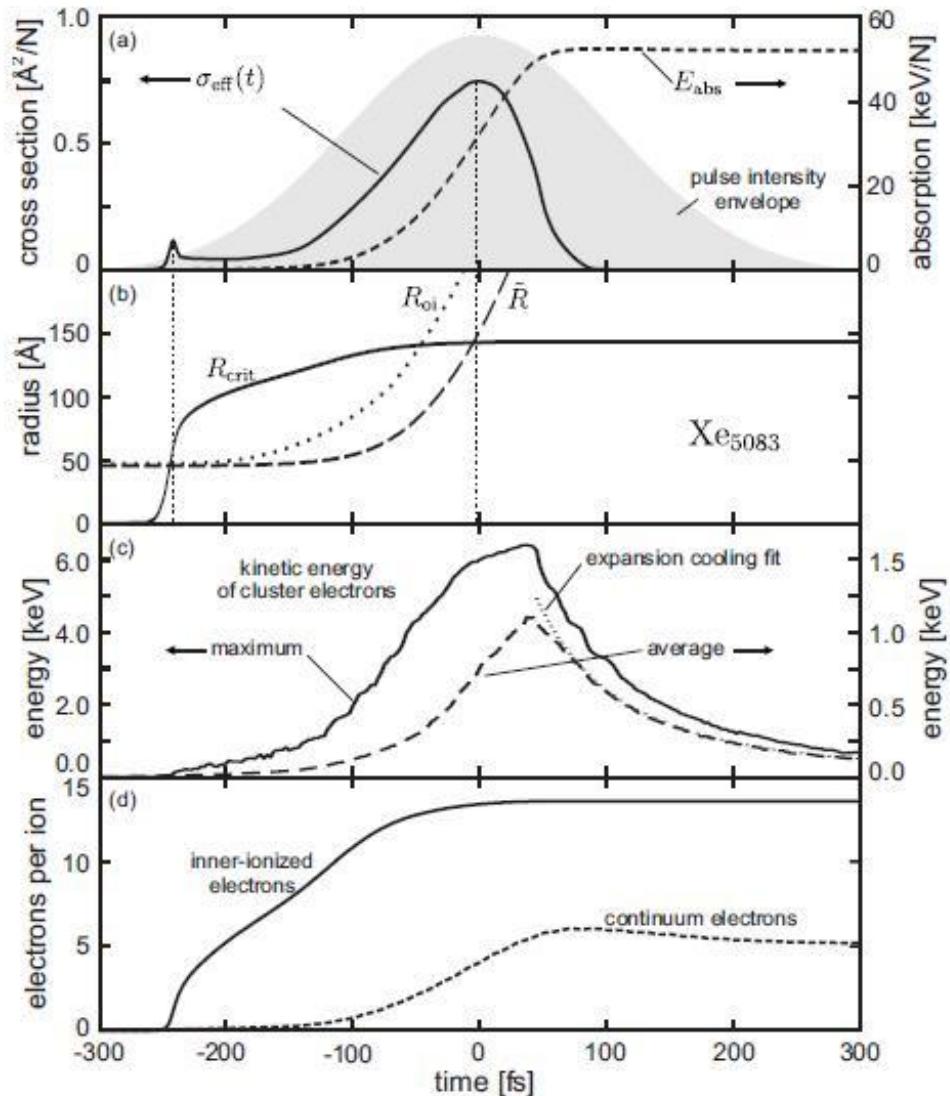


Abbildung 5.4 – Zeitliche Entwicklung eines Xe_{5083} -Clusters im Laserfeld: Zur Zeit $t = 0$ ist die Plasmafrequenz resonant mit der Laserfrequenz.: Licht wird sehr effizient absorbiert (a), der Cluster expandiert (b), die kinetische Energie (c) und die äußere Ionisation (d) steigen stark an. Aus [Fen10].

die oben beschriebenen Ionisationsmechanismen werden erste Ladungen erzeugt, dadurch steigt die Gesamtladung der Elektronen Q . R steigt durch die Abstoßung der geladenen Kerne. Die Plasmafrequenz steigt zu Beginn durch die Ionisation des Clusters stark an, erreicht ein Maximum und sinkt durch die fortschreitende räumliche Ausdehnung des expandierenden Clusters wieder ab.

In Abhängigkeit der Ladung Q kann zu jedem Zeitpunkt der zur Resonanz notwendige Radius R_{krit} bestimmt werden. Dieser ist in Abbildung b) als durchgezogene Linie gezeigt. Der tatsächliche, mittlere Radius \tilde{R} fällt zu zwei Zeitpunkten mit R_{krit} zusammen. Diese Zeiten sind durch die senkrechten Linien angegeben und entsprechen genau den Maxima des Absorptionsquerschnitts in Abbildungsteil a). Zum Zeitpunkt $t \approx 0$ koppelt das Laserfeld also sehr effizient an die Elektronenbewegung des Nanoplasmas. Das äußerste Ion definiert den Radius R_{oi} und zeigt in b) an, dass ein Plasma keinen scharf definierten Rand hat. Dies macht die Plasmaresonanz sehr breit. Abbildungsteil c) zeigt die mittlere sowie maximale kinetische Energie der Elektronen an. Die maximale kinetische Energie der Elektronen im Cluster ist zum Zeitpunkt der Resonanz maximal. Die mittlere kinetische Energie erreicht ihr Maximum etwas später, nachdem die Elektronen durch Stöße thermalisiert sind. Die innere und äußere Ionisation (dargestellt in d)) steigt durch die Plasmaresonanz stark an.

Dieses Verhalten wurde in vielen Experimenten durch Variation der Pulsdauer und durch Pump-Probe-Experimente bestätigt [Zwe99, Döp07a, Kri12]. Auf die Plasmaresonanz in Heliumnanotröpfchen wird in Abschnitt 5.2 genauer eingegangen. Der Effekt der resonanten Absorption ermöglicht eine sehr starke Aufheizung des Plasmas und eine sehr hohe Ionisation der Atome. Er ist jedoch auf den infraroten Bereich beschränkt. Die Frequenz von UV- und VUV-Lasern ist immer höher als die Eigenfrequenz des Plasmas. Eine resonante Kopplung ist dort nie möglich.³

Messbare Observable

In Experimenten gibt es eine Vielzahl von Observablen zur Bestimmung der Eigenschaften des Nanoplasmas. Ein generelles Problem besteht jedoch meist in der unvermeidlichen Mittelung über verschiedene Clustergrößen und einen großen Intensitätsbereich des Lasers. Denn im Allgemeinen ist der Durchmesser des Clusterstrahls größer als jener des Laserfokus. Dies erschwert die Bestimmung der Abhängigkeiten der Messsignale von Clustergröße und Laserintensität und den Vergleich mit Simulationen.

Die Zündung eines Nanoplasmas erfolgt meist in Laserpulsen mit einer Länge bis zu einigen hundert Femtosekunden. Elektronen und Ionen können nur nachgewiesen werden, wenn diese den Cluster verlassen bzw. wenn dieser desintegriert. Dies geschieht bis zum Abklingen des Laserpulses. Die Detektion selbst findet dann mehr-

³Der Vorteil im VUV-Bereich ist die hohe Multiphotonenionisation oder sogar Einphotonenionisation der Atome im Cluster.

rere Nano- bis Mikrosekunden später statt. Daher lassen sich durch den Nachweis geladener Teilchen nur Aussagen über die äußere Ionisation des Clusters machen. Hinweise auf die innere Ionisation erhält man durch die Absorption und Emission von Licht. Einige mögliche Observable werden hier kurz diskutiert.

Ionisationsgrad: Eine effiziente Plasmazündung kann man am Ionisationsgrad der Clusteratome erkennen. Mögliche Messparameter sind hier der mittlere und der höchste Ladungszustand der Atome. Die mittlere Ionisation ist dabei stärker durch die Mittelung über die Laserintensität im Fokusbereich betroffen, außerdem wird sie durch Unkenntnis der Anzahl neutraler Atome erschwert. Dahingegen ist davon auszugehen, dass die Ionen mit höchster Ionisation nur im Zentrum des Fokus entstehen.

Die sehr stark erhöhte Ionisation von Atomen im Cluster gegenüber freien Atomen wurde vielfach bestätigt. Snyder et al. erzeugten durch die Ionisation von Edelgasclustern in intensiven Laserfeldern bis 10^{15} W/cm^2 mit einer Pulsdauer von 365 fs und einer Wellenlänge von $\lambda = 624 \text{ nm}$ Xenonionen bis zu einer Ladung von $q = 20$ und Kryptonionen mit $q = 17$ [Sny96]. Bei einer Laserintensität von $2 \cdot 10^{16} \text{ W/cm}^2$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 780 \text{ nm}$ wurden Xenonatome aus Clustern bis zum Zustand $q = 40$ ionisiert [Dit97b]. Im Gegensatz dazu wurden Xenonionen mit $q = 21$ aus freien Xenonatomen erst bei einer Intensität von $2 \cdot 10^{18} \text{ W/cm}^2$ erzeugt [Dam01].

Kinetische Energie von Ionen und Elektronen: Die effiziente Kopplung des Laserfeldes an die Clusterelektronen und die hohe Ionisation erzeugt eine hohe thermische Energie und Coulombenergie. Ditmire et al. konnten in ihren Experimenten zur Nanoplasmaentwicklung in Xenonclustern Ionen mit einer kinetischen Energie von bis zu 1 MeV nachweisen [Dit97b, Dit97c]. Last et al. zeigten in Simulationen der Coulombexplosion von Xenonclustern, dass die kinetische Energie der Ionen sowohl mit der Clustergröße als auch mit der Ladung der Ionen zunimmt [Las97].

Neutronen: Durch die hohen Energien kann in einem Nanoplasma sogar Kernfusion stattfinden, wie Zweiback et al. in Experimenten mit Deuteriumclustern zeigten [Zwe00]. Bei einer Laserintensität von 10^{17} W/cm^2 bildete das Nanoplasma eine kohärente, punktförmige Quelle für Neutronen, welche mit einer Pulsdauer von weniger als 1 ns aus dem Plasma emittiert wurden. Dies bietet in Zukunft die Möglichkeit, Pump-Probe-Experimente mit einem Neutronenstrahl durchzuführen.

Lichtabsorption: Wie eben erwähnt, können einzelne Ionen im Nanoplasma eine kinetische Energie von bis zu 1 MeV erreichen. Diese Energie stammt aus dem Laserfeld und macht deutlich, dass Plasmen Licht sehr effizient absorbieren können. Ditmire et al. wiesen die Absorption in Argon- und Xenonclustern nach [Dit97a]. Die Laserpulse waren dabei 2 ps lang und hatten eine Intensität von $7 \cdot 10^{16} \text{ W/cm}^2$. Die Absorptionseffizienz stieg mit der Clustergröße und erreichte für große Cluster mehr als 85 %. Um die Absorption von Laserlicht nachzuweisen, muss die Clusterdichte bei $10^{13} - 10^{15} \text{ Cluster/cm}^3$ liegen [Fen10].

Emission von Röntgen- und EUV-Strahlung: Einblick in die innere Struktur eines Nanoplasmas erhält man durch Detektion der emittierten weichen Röntgen- und extrem Ultraviolettestrahlung (EUV). Diese entsteht bei der Rekombination von schwach gebundenen Elektronen in freie Niveaus der inneren Schalen. Bei Laseranregung von Kryptonclustern mit $I = 2 \cdot 10^{18} \text{ W/cm}^2$ und $\lambda = 800 \text{ nm}$ wurden besonders hohe Photonenergien von $12,66 \text{ keV} \hat{=} 0,102 \text{ nm}$ und $14,1 \text{ keV} \hat{=} 0,088 \text{ nm}$ gemessen [Iss04]. Großes Interesse besteht zur Zeit an der Erzeugung von EUV-Photonen im Bereich von $\lambda \approx 13,5 \text{ nm}$ [Han04, Sta04]. Denn diese sollen als Strahlungsquelle in der nächsten Generation industrieller Lithographieanlagen eingesetzt werden und Chipstrukturierung unterhalb von 10 nm ermöglichen. Die Emission hochenergetischer Photonen aus der Abregung von Elektronen in den Atomkernen zeigt, dass die Energieverteilung und der Ionisationsgrad detekтирter Ionen nach der äußenen Ionisation und Desintegration des Clusters auf Grund von Rekombination deutlich niedriger sein kann als zum Zeitpunkt der höchsten Plasmaanregung.

5.2 Nanoplasma in heterogenen Clustern

Bisher wurde der Einfluss der Clustergröße, der Laserwellenlänge und der Laserintensität auf die Clusterionisation diskutiert. Einen weiteren wichtigen Parameter im „Nanoplasmadesign“ stellt die Zusammensetzung des Clusters dar. Dabei kann der Cluster sowohl aus Molekülen an Stelle von Atomen bestehen als auch aus einer Mischung verschiedener Elemente. Bei heterogenen Clustern spielt nicht nur die Komposition sondern auch die geometrische Anordnung der Clusterkomponenten eine Rolle.

Molekulare und dotierte Cluster

Durch die Mischung von Elementen im Cluster erhält man Einfluss auf die Massenverhältnisse und die Ionisationspotentiale sowie auf die mögliche Ladung der einzelnen Atome. Je größer die Ordnungszahl, desto höher können Atome geladen werden und je geringer die Masse, desto schneller können die Ionen expandieren. In diesem Zusammenhang werden auch molekulare Cluster als heterogen bezeichnet, solange die Moleküle aus unterschiedlichen Atomen bestehen. Der Einfluss dieser Parameter auf die Clusterionisation wird hier erläutert.

Ladung: Die kinetische Energie der einzelnen Ionen bei der Coulombexplosion eines Clusters hängt von der Ladung des Clusters ab. Für Cluster aus Deuterium (und Wasserstoff/Tritium) stellt dies eine erhebliche Einschränkung dar, da jedes Atom nur ein Elektron emittieren kann. Um eine höhere kinetische Energie zu erreichen, simulierten Last und Jortner die Coulombexplosion von $(D)_n$ und $(D_2O)_n$ in Laserfeldern der Intensität $10^{16} - 10^{18} \text{ W/cm}^2$ [Las01]. Deuterium-Ionen aus molekularen Clustern erreichten eine Energie von $E_{\text{kin}} = 3 \text{ keV}$ bei einem Clusterdurchmesser von 12 \AA . Dahingegen wurde die gleiche Energie im reinen Deuteriumcluster erst

ab einer Clustergröße von 40 \AA erreicht. Diese erhebliche Steigerung ist den Sauerstoffatomen im Cluster zu verdanken, welche bis zu achtfach geladen werden können und so eine stärkere Coulombabstoßung der leichteren Deuteriumatome ermöglichen.

Masse: Hornberger et al. verglichen experimentell die kinetische Energie von Wasserstoff und Deuterium bei der Coulombexplosion von Methanclustern (CH_4 bzw. CD_4) unter ansonsten gleichen Bedingungen. Dabei konnten sie nachweisen, dass die leichteren Wasserstoffatome eine höhere kinetische Energie haben als die etwas schwereren Deuteriumatome [Hoh05]. Denn die leichteren Ionen sind bereits anfangs schneller und können die höher geladenen Kohlenstoffionen während der Clusterexpansion früher überholen. Sie spüren dadurch ein stärkeres Coulombfeld und werden in diesem stärker beschleunigt.

Ionisationsenergie: Castlemann et al. untersuchten die Ionisation von Argon-, Krypton- und Xenonclustern in einem Laserfeld der Intensität 10^{15} W/cm^2 und der Wellenlänge 624 nm und stellten eine starke Abhängigkeit von der Ionisationsenergie fest ($\text{Xe}: 12,13 \text{ eV}$, $\text{Kr}: 14,0 \text{ eV}$, $\text{Ar}: 15,76 \text{ eV}$) [Pur94, Sny96]. Während hochgeladene Xe^{20+} Ionen detektiert wurden, ließen sich stark ionisierte Argon- und Krypton-Ionen (Ar^{8+} , Kr^{18+}) nur nachweisen, wenn sich auch Spuren von Iodwasserstoff (HI , $E_{\text{IP}} = 10,39 \text{ eV}$) im Cluster befanden. Der Grund dafür ist, dass HI in diesem Feld ionisiert werden kann und durch ein vorhandenes Ion die Ionisationsenergie für umliegende Atome herabgesetzt wird, so dass diese auch in einem eigentlich zu schwachen Laserfeld ionisiert werden können. Krishnamurthy et al. detektierten die Emission von Röntgenstrahlen aus Argonclustern bei Anregung in infrarotem Laserlicht mit einer Intensität von 10^{16} W/cm^2 . Durch Dotierung der Cluster mit Wasser (H_2O , $E_{\text{IP}} = 12,6 \text{ eV}$ [NIS13]) konnte die Röntgen-Emission um das Zwölffache gesteigert werden [Jha05]. Dotierung mit Kohlenstoffdisulfid (CS_2 , $E_{\text{IP}} = 10,07 \text{ eV}$ [NIS13]) ergab eine Erhöhung der Emission um das Fünfzehnfache [Jha10]. Beides wurde mit der einfacheren Erzeugung freier Elektronen und Ionen begründet. Die Plasmazündung kann zu einem früheren Zeitpunkt im Laserpuls stattfinden. Dadurch wird die Plasmatemperatur erhöht und es wird mehr Röntgenstrahlung emittiert. Die Untersuchung der Ionisation von Argonclustern mit der Zugabe der drei verschiedenen Moleküle HI , H_2O und CS_2 zeigte eine effizientere Plasmazündung durch Dotierung. Entscheidend war dabei nicht die Art des Dotanden sondern sein Ionisationspotential.

Kern-Schale-Systeme

In der vorliegenden Arbeit werden Experimente zur Zündung eines Nanoplasmas in Edelgas-dotierten Heliumnanotröpfchen vorgestellt. Wie in Kapitel 2.4 auf Seite 15 erläutert, befindet sich dabei der Argon- bzw. Xenoncluster im Zentrum des Heliumnanotröpfchens. Diese Cluster stellen also ein Kern-Schale-System dar. Daher werden einige Ergebnisse von heterogenen Kern-Schale-Edelgasclustern hier vorgestellt. Es

wird jedoch betont, dass jene Ergebnisse stets mit VUV-Pulsen erzeugt wurden, während in dieser Arbeit infrarotes Laserlicht verwendet wird.

Das Verhalten heterogener Cluster – bestehend aus einem inneren Kern des einen Elements und einer äußeren Schale eines anderen Elements – im Feld eines Freie-Elektronen-Lasers wurde in den letzten Jahren vielfach untersucht [Hoe08, Gno09, Hoe10, Zia11, Sug12], nicht nur um die Nanoplasmazündung direkt näher zu erforschen, sondern auch als Hilfsmittel zur räumlichen Abbildung großer Moleküle. In Zukunft soll mit den hochenergetischen Photonen der FEL-Pulse eine Röntgenstrukturanalyse einzelner Moleküle durchgeführt werden. Hierbei muss die Laserintensität ausreichend sein um diese Abbildung zu ermöglichen. Ist die Intensität jedoch gleichzeitig hoch genug, um das Molekül zu ionisieren oder sogar ein Plasma zu zünden, so nimmt der Kontrast des Streubildes ab, da Ionen einen geringeren Streuquerschnitt haben und die elastische Beugung der Photonen an freien Elektronen ein Untergrundsignal erzeugt. Ein weiteres Problem ist die schnelle Coulombexpansion eines geladenen Clusters, welche ebenfalls die Röntgenstrukturanalyse erschwert [Zia11]. Eine Lösungsmöglichkeit dieses Problems ist die Einbettung des Moleküls in eine Schutzschicht aus Edelgas, da Edelgase die Struktur von Molekülen wenig beeinflussen. Wird hauptsächlich die Schutzschicht ionisiert, so wird auch nur diese durch die Coulombexplosion zerstört. Das Molekül selbst wird nur schwach ionisiert und expandiert viel langsamer [Gno09, Zia11].

Ziaja et al. simulierten detailliert die Ionisation von ArXe-Clustern [Zia11]. Der Kern bestand dabei stets aus 80 Atomen, die Schale enhielt zwischen 70 und 1000 Atome. Alle Simulationen wurden sowohl für einen Xenonkern als auch für einen Argonkern durchgeführt, die Wellenlänge betrug $\lambda = 32 \text{ nm}$. Dabei fiel auf, dass die Ionisation des Xenonkerns mit wachsender Argonhülle abnahm, während eine Ionisation des Argonkerns mit wachsender Xenonhülle zunahm, siehe Abbildung 5.5. Eine große Argonhülle *schützte* einen Xenonkern also bei der Ionisation. Im inversen Fall galt dies nicht. Um dies zu erklären mussten zwei Mechanismen beachtet werden: die Stoßionisation durch quasifreie Elektronen und die Rekombination von Ionen mit diesen. Die Elektronen mit höchster Energie konnten einen Cluster verlassen, dadurch war der Cluster nach außen hin geladen. Die niederenergetischen Elektronen wurden nun vom Coulombfeld der Kerne angezogen und befanden sich eher im Inneren des Clusters, wodurch die Schale stets stärker positiv geladen war als der Kern. Im Cluster kam es durch die hohe Elektronendichte zu erhöhter Stoßionisation. Die Ladung des Kerns hing nun vom Verhältnis der Stoßionisation zur Rekombination ab. Eine Xenonschale erzeugte sehr viele Elektronen und Rekombinationen fanden im Argonkern nur selten statt. Da eine größere Xenonschale mehr Elektronen zur Verfügung stellte, wurde der Argonkern mit wachsender Xenonschale stärker negativ geladen, denn es gab mehr Stoßionisation und daher eine erhöhte Ionisation der Argonatome. Dahingegen hat Xenon einen größeren Rekombinationsquerschnitt. Befand sich Xenon im Kern des Clusters, so wurde es durch die Elektronen, welche die Argonschale liefert, effizient neutralisiert.

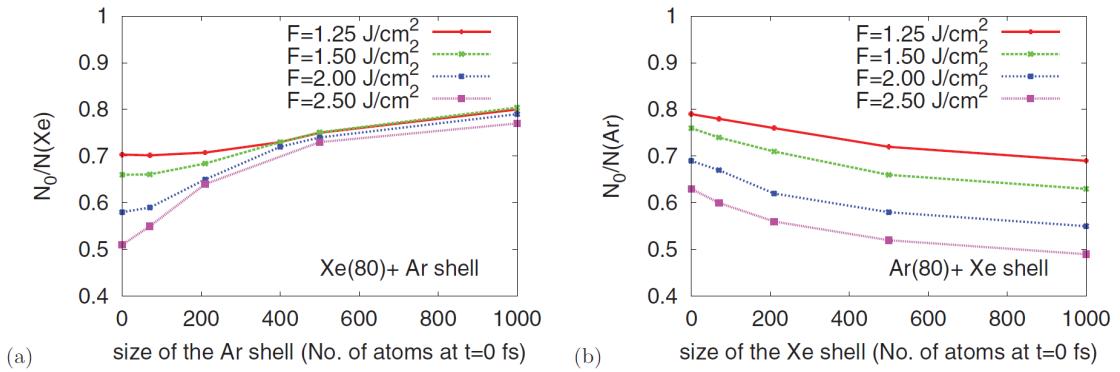


Abbildung 5.5 – Simulation der Clusterionisation in a) Xe-Kern/Ar-Schalen und b) Ar-Kern/Xe-Schalen-Systemen. Der Kern enthält jeweils 80 Atome. Aufgetragen wird der Anteil der neutralen Atome N_0 im Verhältnis zur Anzahl der Gesamtatome N im Kern gegen die Anzahl der Atome in der Schale. Aus [Zia11].

Diese Simulationen bestätigten die Ergebnisse von Hoerner et al., welche Xenonkern-Argonschalen-Cluster experimentell bei einer Wellenlänge von 13,7 nm und einer Leistung von 10^{14} W/cm^2 untersuchten [Hoe08]. Dabei wurden sowohl kleine Cluster mit etwa 400 Xenonatomen und einer Argonhülle aus ein bis zwei Atomsschichten als auch große Xenoncluster mit etwa 4000 Atomen und einer Argonhülle von drei bis vier Atomschichten untersucht. Die Flugzeit-Massenspektren beider Cluster sind in Abbildung 5.6 zu sehen. Die kleinen Cluster wiesen gleich viel Xe^+ wie Ar^+ auf, während bei den großen Clustern die Ar^{n+} -Signale überwogen und die Xenonionen kaum nachweisbar waren. War der Cluster also groß genug, so wurde die Argonhülle hoch ionisiert, während im Xenonkern hauptsächlich Rekombination stattfand.

Eine Untersuchung des Clusters mit einem Argonkern und einer Xenonhülle ist experimentell bei Koexpansion beider Gase nicht möglich, da sich immer Cluster mit einem Xenonkern bilden [Dan06]. Es lassen sich jedoch Argoncluster mit geringen Mengen an Xenon herstellen, dabei kann sich das Xenon sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren befinden. Dazu erzeugten Hoerner et al. Argon/Xenon-Cluster durch Koexpansion und durch Dotieren von Argonclustern in einem schwachen Xenon-Hintergrunddruck. Bei der ersten Methode befand sich das Xenon im Inneren, bei der zweiten auf der Oberfläche [Hoe08]. Sowohl bei Oberflächen- als auch bei Zentraldotierung wurde eine verstärkte Ionisation des Argonclusters durch Dotierung mit Xenonatomen festgestellt. Dahingegen wurden stets nur einfach ionisierte Xenonatome nachgewiesen. Xenon fungierte also als Ionisationskeim, es gab jedoch einen starken Ladungstransfer, wodurch eine hohe Xenonionisation verhindert wurde. Dies schien vom Ort der Xenonatome unabhängig zu sein.

Sugishima et al. untersuchten experimentell Argonkern-Neonschalen-Cluster im VUV-Licht bei $\lambda = 62 \text{ nm} \doteq 20 \text{ eV}$. Dabei verglichen sie die kinetische Energie der Neonionen aus reinen Neonclustern mit jener für ArNe-Cluster mit zwei ver-

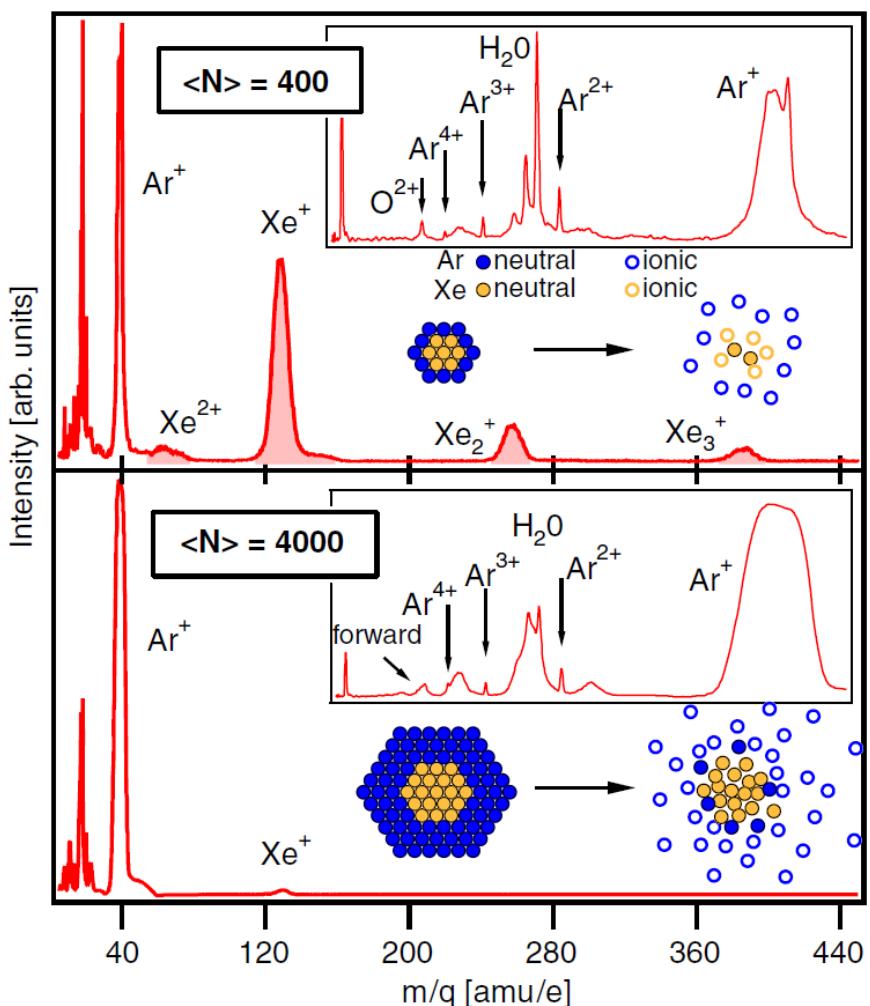


Abbildung 5.6 – Ionenausbeute der Clusterionisation von Xe-Kern/Ar-Schalen-Clustern mit 400 (a) und 4000 Atomen. a) Bei kleinem Cluster und dünner Schale werden Argon und Xenon ähnlich stark ionisiert. b) Bei großem Cluster und dicker Schale gibt es sowohl mehr Argon-Signal als auch höher ionisierte Argonionen, obwohl der Cluster viel mehr Xenon als Argon enthält. Aus [Hoe08].

schieden großen Argonkernen [Sug12]. Sie konnten eine Zunahme der kinetischen Energie der Neonionen bei wachsendem Argonkern feststellen, während die Argoniumen stets eine sehr geringe kinetische Energie aufwiesen. Sie erklärten dies mit der effizienteren Ionisation der Argonatome, welche – im Gegensatz zu Neon – in einem Ein-Photonen-Übergang ionisiert werden konnten und einem anschließenden Ladungstransfer. Dadurch war die Neonhülle stärker geladen, die Neonionen wurden in der Coulombexplosion stärker beschleunigt als die Argoniumen, welche sich im Inneren des Clusters befanden. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit jenen von Hoerner et al. überein [Hoe08].

Nanoplasma in Heliumnanotröpfchen

Heliumnanotröpfchen bieten sich zur Erzeugung von Clustern aus allen Elementen und in vielen Größenordnungen an. Denn durch die Vielfachdotierung mit einzelnen Atomen bildet sich im Heliumnanotröpfchen der gewünschte Cluster. Je größer das anfängliche Heliumnanotröpfchen dabei ist, desto größer kann auch der Cluster werden.

Plasmaerzeugung in den Dotandenclustern

Heliumnanotröpfchen wurden in Nanoplasma-Experimenten bei $\lambda = 800\text{ nm}$ mit Blei-, Cadmium-, Silber- und Xenonclustern eingesetzt [Döp03, Döp05a, Döp07a, Döp07b, Döp10]. Hierbei stand anfangs eher der Dotandencluster im Mittelpunkt der Forschung, ein Einfluss des Heliumnanotröpfchens auf die Plasmaentwicklung wurde verneint [Döp03, Döp05a, Döp07a, Döp07b]. Schließlich ist Helium das reaktionsträgste Element im Periodensystem, die Elektronen sind mit $E_{IP} = 24,59\text{ eV}$ gebunden. In einem reinen Heliumnanotröpfchen lässt sich bei $\lambda = 800\text{ nm}$ und Laserfeldern im Bereich $10^{13} - 10^{15}\text{ W/cm}^2$ kein Nanoplasma erzeugen [Mik08]. Genauere Untersuchungen zeigten jedoch, dass das Heliumnanotröpfchen in Wechselwirkung mit dem Dotanden entscheidend zur Entstehung des Plasmas beiträgt [Mik08, Döp10]. Als Konsequenz daraus ergibt sich die Frage, inwieweit sich ein Nanoplasma in einem Heliumnanotröpfchen selbst erzeugen lässt, wenn sich einige Dotandenatome als Ionisationskeim im Heliumnanotröpfchen befinden [Mik09, Mik11, Kri11a, Kri11b, Kri12].

Zeitaufgelöste Plasmamessungen an Blei- und Silberclustern zeigten, dass die Plasmaresonanz für Cluster in Heliumnanotröpfchen [Döp03, Döp07a] zu einem früheren Zeitpunkt einsetzte als in freien Clustern [Leb02, Döp00, Döp03, Döp05b]. Gleichzeitig war der maximale Ladungszustand der Metallatome niedriger, wenn die Cluster in Heliumnanotröpfchen eingebettet waren. Die zeitabhängige Plasmaresonanz wurde dabei teilweise durch Pump-Probe-Messungen bestimmt (τ_{opt}), teilweise wurde die Länge des Laserpulses variiert (Δt_{opt}). Die Resonanzzeiten und maximalen Ladungen sind in Tabelle 5.3 angegeben.

Tabelle 5.3 – Vergleich der Plasmazündung in freien Silber- (Ag) und Bleiclustern (Pb) und in jenen in Heliumnanotröpfchen (HND). Angegeben wird die mittlere Clustergröße $\langle N \rangle$, der maximale Ladungszustand q_{\max} , sowie die Resonanzzeit bei Pump-Probe-Experimenten Δt_{opt} und bei Pulslängenvariation τ_{opt} . Im Heliumnanotröpfchen ist die maximale Ladung kleiner, die Resonanz wird früher erreicht. Aus [Döp07a].

System	$\langle N \rangle$	q_{\max}	τ_{opt} [fs]	Δt_{opt} [fs]	Referenz
Ag_N	80	12		470	[Döp05b]
$\text{Ag}_N@\text{HND}$	40	10		260	[Döp07a]
Pb_N	150	28	800		[Döp00]
Pb_N	250	22	1400		[Leb02]
Pb_N	100	14		950	[Döp03]
$\text{Pb}_N@\text{HND}$	150	10	450	440	[Döp03]

Einfluss des Heliumnanotröpfchens auf die Plasmaentwicklung

Der Einfluss der Heliumumgebung auf die Plasmaerzeugung von Xenonclustern in Heliumnanotröpfchen wurde von Mikaberidze et al. theoretisch und von Döppner et al. sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht [Mik08, Döp10]. Dabei zeigten die Simulationen von beiden eine frühe Plasmaresonanz der Heliumhülle und eine spätere des Xenonclusters, denn die leichtere Heliumhülle expandiert viel schneller als der schwere Xenonkern. Durch die resonante Kopplung der Heliumhülle an das Laserfeld ist die innere Ionisation des Xenonkerns effizienter, die maximale Ladung der Xenonatome wird durch die Heliumhülle erhöht.

Mikaberidze untersuchte dabei detailliert den Einfluss der Laserintensität und der Größe der Heliumnanotröpfchen auf das Verhältnis der beiden Plasmaresonanzen. Für schwächere Laserpulse und größere Heliumnanotröpfchen überwog die Energieabsorption in der Heliumresonanz. Bei einer Laserintensität von $3,5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ und einem Cluster $\text{Xe}_{100}@\text{He}_{1000}$ fand eine erhöhte Aufheizung des Plasmas in der Xenonresonanz zwar statt, diese Resonanz konnte jedoch in der Simulation nicht separat aufgelöst werden, da die starke Resonanz des Heliums dies überdeckt. Für kleine Heliumnanotröpfchen ($\text{Xe}_{100}@\text{He}_{300}$) konnten die beiden Resonanzen getrennt aufgelöst werden. Die *verfrühten* Plasmaresonanzen von Blei- und Silberclustern in Heliumnanotröpfchen [Döp03, Döp07a] sind also durch eine Plasmaresonanz der Heliumhülle zu erklären. Durch eine andere Wahl der Laserparameter und der Tröpfchengröße sollte auch die Plasmaresonanz des Dotandenclusters sichtbar werden. Die niedrigere Ionisation der Cluster durch die Anwesenheit des Heliums kann durch diese Simulation nicht erklärt werden.

Eine Vergleichssimulation von Mikaberidze zeigte, dass die Heliumnanotröpfchen ohne den Xenoncluster auf Grund der hohen Bindungsenergie der Elektronen im Helium nicht ionisiert werden konnten. Andererseits konnte ein sich im Heliumnanotröpfchen befindender Xenoncluster schon in diesen relativ schwachen Feldern hoch ionisiert werden. Heliumatome wurden dann im elektrischen Feld der Xenon-

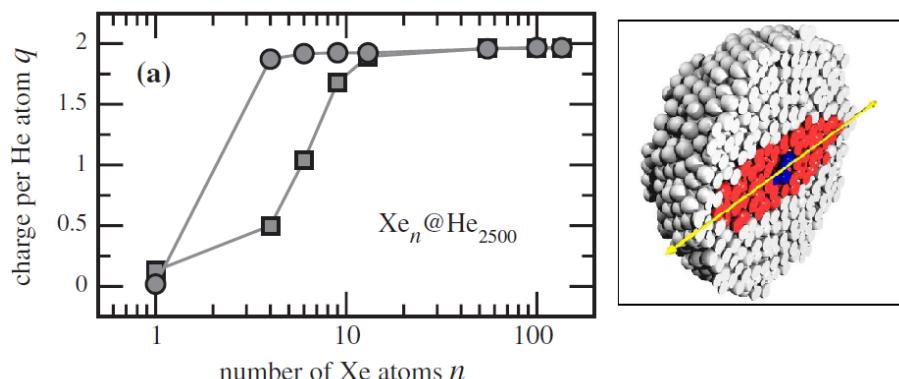


Abbildung 5.7 – Links: Mittlere Ionisation pro Heliumatom bei Dotierung eines He_{2500} mit n Xenonatomen bei einer Wellenlänge von 780 nm (Kreise) und 200 nm (Vierecke). Im IR lässt sich das Heliumnanotröpfchen ab drei Xe-Atomen vollständig ionisieren, im UV ab zehn Xe-Atomen. Rechts: Ausbildung eines asymmetrischen Nanoplasmas im Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen, [Mik09].

kerne ionisiert und trugen mit ihren Elektronen zum Nanoplasma bei. Dieses Plasma erreichte die Plasmaresonanz auf Grund der schnellen Expansion der Heliumhülle zu einem früheren Zeitpunkt als dies bei einem reinen Xenoncluster der Fall wäre. Die leichte Heliumhülle erhöhte so die Energieabsorption. Für diese hohe Energieabsorption im Cluster war also das Wechselspiel zwischen beiden, dem Heliumnanotröpfchen und dem darin eingebetteten Xenoncluster, entscheidend [Mik08].

Ionisation des Heliumnanotröpfchens

Aus diesem Ergebnis ergibt sich sofort die Frage, aus wie vielen Atomen ein Ionisationskeim bestehen muss, um in einem Heliumnanotröpfchen ein Nanoplasma zu zünden. Mikaberidze simulierte diesen Prozess für Laserpulse mit einer Länge von 10 fs und einer Intensität von $7 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ sowohl mit einer Wellenlänge von $\lambda = 780 \text{ nm}$ als auch von 200 nm [Mik09]. Er stellte fest, dass im Infraroten eine Dotierung mit drei und im UV-Bereich mit zehn Xenonatomen ausreicht für eine vollständige innere Ionisation eines Heliumnanotröpfchens aus 2500 Atomen, siehe Abbildung 5.7. Ein Heliumnanotröpfchen, welches unter *normalen* Umständen, also in schwächeren Laserpulsen, vollkommen transparent und inert ist und darin eingelagerte Atome und Moleküle kaum beeinflusst, kann also in einem starken Laserfeld durch Dotierung mit nur wenigen Atomen innerhalb weniger Femtosekunden vollständig zweifach ionisiert werden. Der hierbei zu Grunde liegende Mechanismus ist eine sehr schnelle innere und teilweise auch äußere Ionisation des Xenonkerns in der ansteigenden Flanke des Laserpulses und eine anschließende Feldionisation der Heliumatome im Coulombfeld der Xenoniumen, welches durch jenes des Lasers verstärkt wird. Da das Coulombfeld des Xenonkerns quadratisch mit dem Abstand zum Kern abnimmt, erklärt dieser Prozess nur die Ionisation von Heliumnanotröpfchen mit

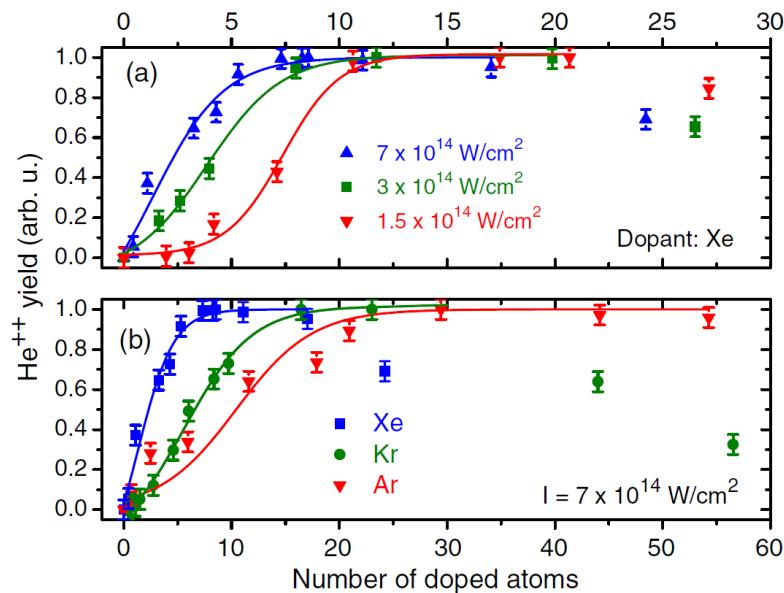


Abbildung 5.8 – He^{2+} -Signal eines Heliumnanotröpfchens aus 15000 Atomen (a) bei Dotierung mit Xenonatomen für verschiedene Laserintensitäten, (b) bei Dotierung mit Xenon, Krypton und Argon bei konstanter Laserintensität. Die Sättigung der Ionisation verschiebt sich für kleinere Intensitäten und größere Ionisationspotentiale zu größeren Werten. Aus [Kri11a].

weniger als 1000 Atomen. Doch auch für größere Heliumnanotröpfchen war diese effiziente Ionisation im infraroten Laserpuls noch zu sehen, im UV-Puls jedoch nicht. Mikaberidze erklärte dies durch die Ausbildung eines asymmetrischen Nanoplasmas entlang der Achse des elektrischen Laserfeldes, dies wird in Abbildung 5.7 rechts veranschaulicht. Daraus ergab sich eine Aufspaltung der Plasmafrequenz in eine hoch- und eine niederfrequente Komponente. Die niedrige Plasmafrequenz war sofort nach Ausbildung des Plasmas in Resonanz zur Laserfrequenz bei $\lambda = 780 \text{ nm}$. Das Plasma absorbierte also von Beginn an resonant und sehr effizient im infraroten, nicht aber im UV-Bereich. Dies resultierte in einer sehr effizienten Ionisation auch von großen Heliumnanotröpfchen mit mehr als 1000 Atomen nach einer Zeit von wenigen Femtosekunden. Durch die Dotierung mit Fremdatomen, welche sehr einfach ionisiert werden konnten, wurde die Resonanzzeit also auf wenige Femtosekunden verkürzt, während homonukleare Cluster Resonanzzeiten von hunderten Femto- oder sogar einigen Pikosekunden haben.

Diese Vorhersagen wurden von Krishnan et al. erstmals experimentell mit den Dotanden Xenon, Krypton und Argon untersucht [Kri11a, Kri12, Kri11b]. Die Messungen wurden mit verschiedenen Tröpfchengrößen und Laserintensitäten sowohl mit Einzelpulsen als auch in Pump-Probe-Experimenten durchgeführt. Die Pulslän-

ge betrug dabei stets 10 fs, die Wellenlänge $\lambda = 790 \text{ nm}$.⁴ Bereits bei Dotierung mit wenigen Xenonatomen konnte ein deutliches Heliumionensignal mit einer kinetischen Energie der Ionen von bis zu 390 eV nachgewiesen werden, wobei etwa dreimal so viele einfach geladene Ionen wie vollständig ionisierte Heliumatome detektiert werden. Doch während die Simulationen von Mikaberidze stets innere Ionisation betrachteten, kann in einem Experiment bei der Detektion von Ionen immer nur die äußere Ionisation nach partieller Rekombination gemessen werden. Das Heliumnanotröpfchen konnte während des Pulses also deutlich höher geladen gewesen sein als im gemessenen Signal angezeigt wurde. Es ist also möglich, ein Heliumnanotröpfchen im starken Laserfeld und mit sehr kurzen Pulsen zu ionisieren und ein Nanoplasma zu zünden. Abbildung 5.8 a) zeigt die Zählrate der He^{2+} -Ionen bei Dotierung mit Xenon in Abhängigkeit von der Dotandenanzahl für verschiedene Laserintensitäten für ein Heliumnanotröpfchen aus 15 000 Atomen [Kri11a]. Die Ionisation sättigte also für eine Dotierung mit 10 ± 3 Xenonatomen, wobei die Größe des notwendigen Ionisationskeims von der Laserintensität abhing: Bei niedrigerer Intensität war eine höhere Dotandenanzahl erforderlich. Dieses Ergebnis stimmte qualitativ sehr gut mit der Voraussage von Mikaberidze überein, siehe Abbildung 5.7. Eine Variation der Dotanden (Abbildung 5.8 b)) zeigte eine effizientere Ionisation für Xenon ($E_{\text{IP}} = 12,13 \text{ eV}$) als für Krypton ($E_{\text{IP}} = 14,00 \text{ eV}$) und Argon ($E_{\text{IP}} = 15,76 \text{ eV}$). Die minimale Dotandenanzahl zur Zündung des Nanoplasmoids stieg also wie erwartet mit zunehmender Ionisationsenergie und abnehmender Laserintensität [Kri11a].

In Pump-Probe-Messungen wurde die zeitliche Entwicklung des Nanoplasmoids untersucht [Kri12]. Das zeitabhängige Signal der He^{2+} -Ionen für verschiedene Tröpfchengrößen ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Deutlich zeigte sich die Plasmaresonanz nach ca. 300 fs, welche sich mit größer werdenden Heliumnanotröpfchen zu größeren Zeiten verschob. Eine durch ein anisotropes Plasma erzeugte Plasmaresonanz zu sehr kurzen Zeiten, wie sie von Mikaberidze vorhergesagt wurde [Mik09], war selbst mit den kurzen Laserpulsen nicht zu erkennen. Auszuschließen war sie jedoch auch nicht. Ebenfalls nicht zu sehen war eine zeitliche Struktur, welche auf eine Resonanz mit dem Xenoncluster zurückzuführen ist.

Der Ionisationsgrad der Dotandenionen ist ebenfalls ein wichtiger Parameter in der Untersuchung eines induzierten Nanoplasmoids. Hoch ionisierte Xenon-, Krypton- und Argonkerne konnten in den Massenspektren von Krishnan et al. jedoch leider nicht aufgelöst werden.

Insgesamt zeigten die Ergebnisse von Krishnan et al., dass Heliumnanotröpfchen in starken Laserfeldern effizient ionisiert werden können, wenn sie mit einem kleinen Ionisationskeim von ca. zehn Argon-, Krypton- oder Xenonatomen dotiert sind. Die Ionisation ist dabei effizienter für stärkere Laserfelder und Dotanden mit niedrigerem Ionisationspotential und zeigt eine ausgeprägte Plasmaresonanz.

⁴In einem Puls der Länge $\Delta t = 10 \text{ fs}$ und Wellenlänge $\lambda = 790 \text{ nm}$ führt das Lichtfeld innerhalb eines Pulses gerade einmal vier Schwingungen durch!

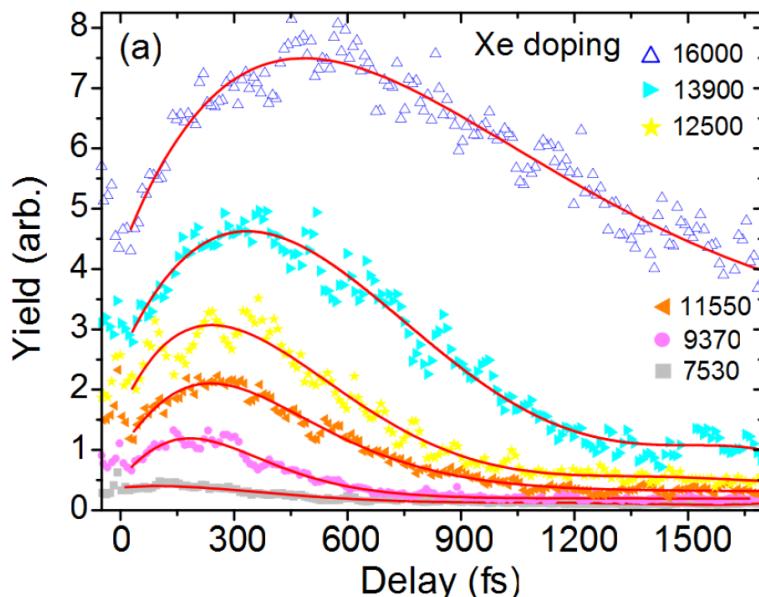


Abbildung 5.9 – He^{2+} -Signal in Abhängigkeit der Pump-Probe-Zeit für verschiedene Tröpfchengrößen. Die Resonanz wird bei größeren Heliumnanotröpfchen zu späteren Zeiten erreicht. Aus [Kri11b].

Die vorliegende Arbeit untersucht nun weiter die Erzeugung eines Nanoplasmas in dotierten Heliumnanotröpfchen. Dabei werden als Dotanden neben den Edelgasen Xenon und Argon, welche sich im Zentrum des Heliumnanotröpfchens befinden, auch das Erdalkalimetall Calcium und das Alkalimetall Kalium eingesetzt, die sich in einer Oberflächenschicht beziehungsweise auf der Oberfläche des Heliumnanotröpfchens anlagern. Zusätzlich zum Ladungszustand der Heliumatome wird auch die Ionisation der Dotanden untersucht. Im Unterschied zu den Messungen von Krishnan et al. haben die Laserpulse hier bei einer ähnlichen Intensität eine Pulslänge von $\Delta t = 200 \text{ fs}$.

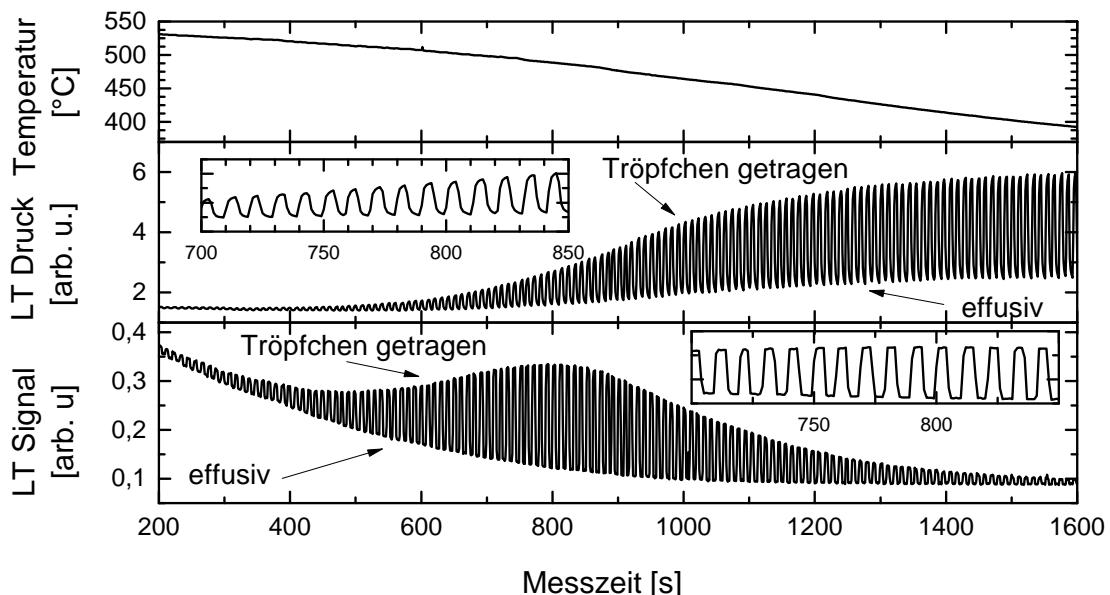


Abbildung 5.10 – Zeitabhängige Messsignale bei Calciumdotierung, a) Temperatur des Verdampfungsofens, b) Druck in der LT-Kammer und c) LT-Signal. Der Heliumnanotröpfchenstrahl wird regelmäßig durch ein drehendes Chopperrad unterbrochen. LT-Signal und LT-Druck zeigen daher periodische Schwankungen mit der Frequenz des Choppers.

5.3 Messmethode und Charakterisierung

Dieser Abschnitt erläutert die Messmethode und Datenauswertung, die Ermittlung der Laserintensität im Fokus sowie die Intensität des Heliumnanotröpfchenstrahls nach der Dotierung und die Bestimmung der Dotandenzahl pro Heliumnanotröpfchen.

5.3.1 Datenaufnahme und -auswertung

Die Messmethode der Nanoplasma-Experimente soll hier exemplarisch an einer Messung mit Calcium-dotierten Heliumnanotröpfchen erläutert werden: Eine Messung findet stets bei konstanter Laserleistung und Tröpfchengröße für variable Calcium-dotierung statt. Zu Beginn wird der Calciumofen bis zu jener Temperatur aufgeheizt, bei der das Tröpfchen-getragene Signal durch Dotierung komplett zerstört ist. Die Messung findet statt während der Ofen langsam abkühlt und endet, wenn kein Tröpfchen-getragenes Calcium mehr zu sehen ist. Zur Trennung von Tröpfchen-getragenem und effusivem Signal läuft während dieser Messung der Chopper mit einer Frequenz von ca. 0,1 Hz.

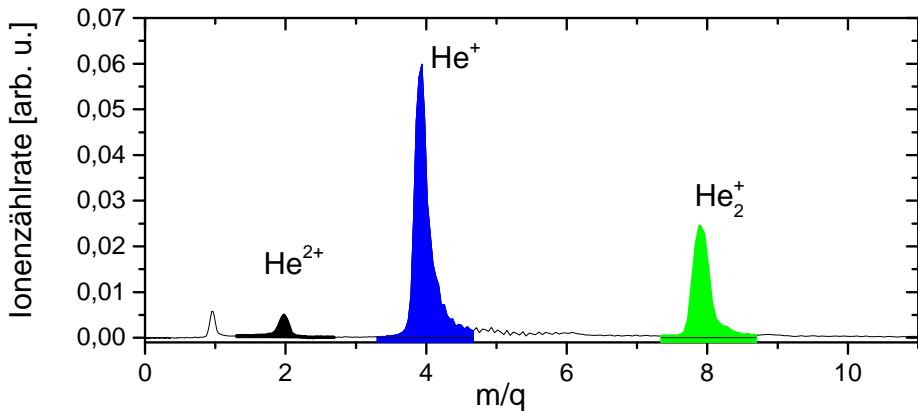


Abbildung 5.11 – Massenspektrum eines Calcium-dotierten Heliumnanotröpfchens nach der Ionisation. Dargestellt ist der Bereich $m/q \leq 11$. Die im folgenden wichtigen Massenbereiche von He^{2+} , He^+ und He_2^+ sind farblich markiert.

Abbildung 5.10 zeigt die Ofentemperatur, das LT-Signal und den Druck in der LT-Kammer als Funktion der Messzeit. Die Ofentemperatur sinkt innerhalb von 30 Minuten von 540° auf 390°C . Der Druck in der LT-Kammer und das LT-Signal variieren mit der Frequenz des Chopper-Rades. Blockiert der Chopper den Heliumnanotröpfchenstrahl, so wird nur effusives Signal gemessen, ist der Chopper offen, so misst man die Summe aus Tröpfchen-getragenem und effusivem Signal. Der Druck in der LT-Kammer, welcher durch den Heliumnanotröpfchenstrahl erzeugt wird, steigt auf Grund der schwächeren Strahlzerstörung bei niedrigerer Ofentemperatur an. Das effusive LT-Signal fällt im Laufe der Messung mit kälter werdendem Ofen ab. Das Cluster-getragene LT-Signal steigt mit sinkender Temperatur zunächst an und sinkt dann wieder. Jeder Messpunkt wird über die Dauer einer Sekunde gemittelt. Wie in [Rom12] beschrieben, werden alle Messergebnisse mit speziell geschriebenen MATLAB-Skripten in Bereiche mit offenem und geschlossenem Chopper unterteilt und daraus das Tröpfchen-getragene Signal vom effusiven Signal getrennt.

Der Lasers ionisiert die Heliumnanotröpfchen mit einer Repetitionsrate von 5 kHz. Zu jedem Laserpuls werden Massenspektren aufgezeichnet, während einer Sekunde gemittelt und ebenfalls gespeichert. Zu jedem Messpunkt in Abbildung 5.10 existiert also genau ein Massenspektrum. Dies wird ebenfalls in Tröpfchen-getragenes und effusives Signal unterteilt und gemittelt. Abbildung 5.11 zeigt ein solches Massenspektrum für Tröpfchen-getragenes Signal im Bereich $m/q = 0 - 10$. Zur weiteren Auswertung wird das Signal jeweils über den betreffenden Massenbereich integriert, wie es in Abbildung 5.11 für die Massen von He^{2+} , He^+ und He_2^+ gezeigt wird. Die daraus ermittelte Signalintensität für ein bestimmtes Masse-Ladungs-Verhältnis ist im weiteren die wichtigste Observable, welche dann gegen die Dotierung aufgetragen wird.

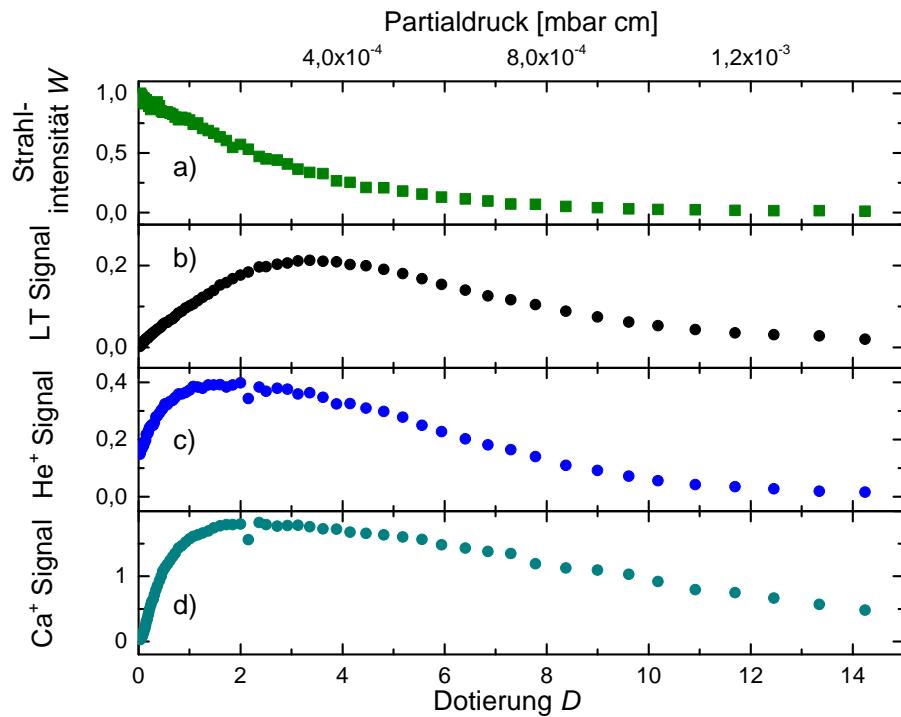


Abbildung 5.12 – Tröpfchen-getragene Signale in Abhängigkeit des Partialdrucks bzw. der Dotierung D : a) Strahlintensität W , b) LT-Signal, c) He⁺-Signal und d) Ca⁺-Signal.

Die Dotierung der Heliumnanotröpfchen steigt linear mit der Länge der Dotierkammer und bei schwacher Dotierung auch linear mit dem Partialdruck. In diesem Bereich wird das Heliumnanotröpfchen in guter Näherung mit N Atomen dotiert, wenn der Partialdruck $N \cdot 10^{-4}$ mbar auf einer Länge $l = 1$ cm beträgt. Die Dotierung D wird hier daher definiert als

$$D = p \text{ [mbar]} \cdot l \text{ [cm]} \cdot 10^4 \left[(\text{mbar} \cdot \text{cm})^{-1} \right] . \quad (5.9)$$

In Abschnitt 5.3.3 wird auf die Abweichung der tatsächlichen Dotierung von dieser Näherung eingegangen. Der Vergleich mit der Länge der Dotierstrecke ist notwendig, da die Metalle in einem einen Zentimeter langen Ofen verdampft werden, während die Gase die 35 cm lange Dotierkammer füllen. Die Messergebnisse in dieser Arbeit werden gegen die hier definierte Einheit *Dotierung* aufgetragen.

Abbildung 5.12 zeigt einige Tröpfchen-getragene Signale in Abhängigkeit der Dotierung bzw. des Calcium-Partialdrucks in der Dotierzelle. Abbildung a) zeigt die Intensität des Heliumnanotröpfchenstrahls W in Abhängigkeit von der Dotierung. Diese berechnet sich aus dem Druckanstieg p_{LT} in der Dotierkammer

$$W = \frac{p_{LT}}{p_{LT}^{\max}} . \quad (5.10)$$

In b) ist das LT-Signal abgebildet. Dieses steigt mit zunehmender Dotierung zunächst an und sinkt für hohe Dotierung auf Grund der Strahlzerstörung wieder ab. In c) und d) sind jeweils die integrierten Signale von He^+ und Ca^+ zu sehen. Sie steigen steiler an als das LT-Signal und erreichen ihr Maximum bei kleinerer Dotierung.

Mit der gleichen Methode werden die Messungen mit Kalium-dotierten Heliumnanotröpfchen durchgeführt, wobei der Laser hier mit einer Repetitionsrate von 1 kHz betrieben wird um eine wiederholte Anregung desselben Heliumnanotröpfchens mit mehreren Lichtpulsen zu vermeiden.

Bei Messungen mit den Edelgasen Argon und Xenon wird der Druck über ein Nadelventil manuell eingestellt. Zu jedem Partialdruck werden Datenpunkte während einiger Chopper-Umdrehungen aufgezeichnet und dann der Partialdruck variiert. Daher bestehen diese Messkurven aus weniger Einzelwerten, meist werden Messungen in 15 – 20 Druckschritten durchgeführt.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit von Laserintensität und Tröpfchengröße wird diese Messung unter veränderten Bedingungen wiederholt. Die Laserintensität wird dabei im Bereich $I = 7 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und die Tröpfchengröße im Bereich $\langle N_0 \rangle = 500 - 8\,000$ Heliumatome variiert.

5.3.2 Charakterisierung des Laserfokus

Da die Clusterionisation stark von der Laserintensität abhängt, ist es notwendig diese genau zu bestimmen. In der Diplomarbeit von Manuel Rometsch [Rom12] wird der Laserstrahl weitestgehend charakterisiert: Die Pulslänge des elektrischen Feldes wird in einer Messung der Autokorrelation zu $\Delta\tau_I = 220 \text{ fs}$, der Strahlradius vor Eintritt in die Vakuumkammer und Fokussierung zu $w = 4,7 \text{ mm}$ bestimmt. Die maximale Laserintensität an dieser Stelle beträgt $P = 1,8 \text{ W}$ bei einer Pulstrepetitionsrate von $R = 5 \text{ kHz}$. Der Laserstrahl wird mit einer Linse der Brennweite $f = 75 \text{ mm}$ fokussiert. Aus diesen Werten ergibt sich ein Strahlradius w_0 im Fokus von

$$w_0 = \frac{f\lambda}{\pi w} = 4 \mu\text{m} \quad (5.11)$$

und eine maximale Laserintensität I_0 von

$$I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2 R \Delta\tau} = 6,3 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2 \quad . \quad (5.12)$$

Diese Berechnung ignoriert jedoch eine Vergrößerung des Fokus durch Abbildungsfehler wie die sphärische oder chromatische Aberration.

Eine Alternative zur Bestimmung der Laserintensität im Fokus liegt in der Messung der Ionisation von freien Edelgasatomen im Laserfeld. Abbildung 5.13 zeigt das Massenspektrum von Xenon, welches mit der maximalen Laserintensität erzeugt wurde. Deutlich zu sehen sind die Ionen Xe^+ , Xe^{2+} , Xe^{3+} , Xe^{4+} , im Inset ist beim

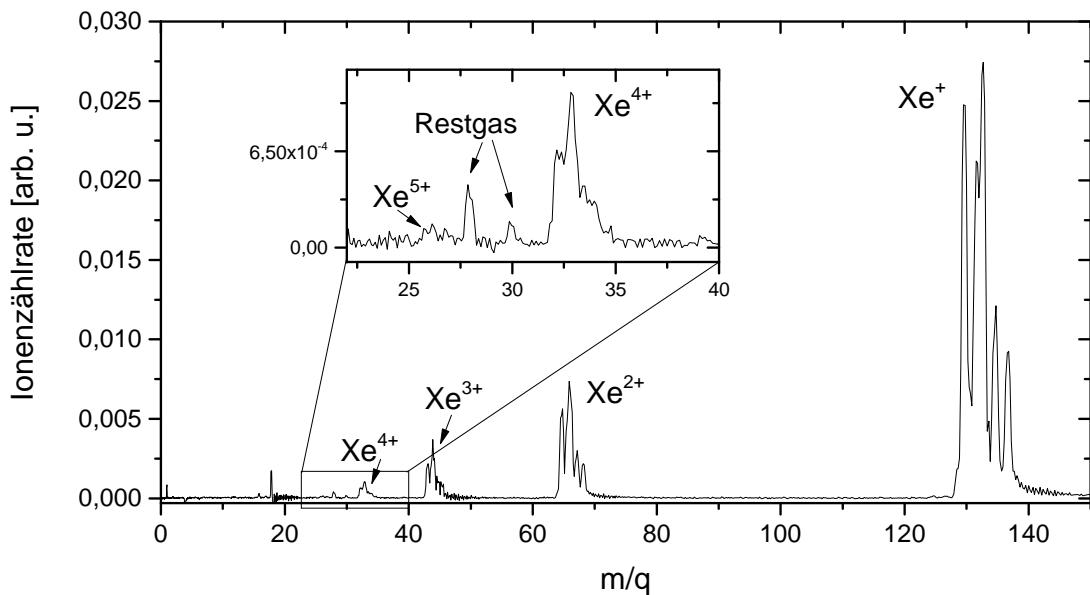


Abbildung 5.13 – Massenspektrum effusiver Xenonionen bei einer Laserleistung von 1,8 W. Xenon hat eine Masse von ~ 131 amu und enthält sieben stabile Isotope. Im Spektrum ist bei $m/q = 28$ und $m/q = 30$ Restgas zu sehen. Dies tritt in jedem Spektrum auf und wird im Folgenden ignoriert.

Verhältnis $m/q \approx 26,5$ auch das Ion Xe^{5+} zu erkennen. Massenspektren von atomarem Xenon, Argon und Helium werden für schrittweise verringerte Laserleistungen⁵ aufgezeichnet. Aus diesen Spektren wird für jedes Ion ermittelt, ab welcher Laserleistung es nachgewiesen wird. Da die Leistung nur in diskreten Schritten mit Hilfe von Strahlteilern und optischen Filtern gesenkt werden kann, bilden diese Werte jeweils untere Grenzen für die notwendige Laserleistung zur Erzeugung eines Ions.

Diese minimale Intensität wurde einer Veröffentlichung von Augst et al. entnommen [Aug91] und in Tabelle 5.4 aufgelistet. Die minimale Laserintensität zur

⁵Die Leistung des Lasers kann vor Eintritt in die Vakuumkammer und vor der Fokussierung mit einem Leistungsmessgerät bestimmt werden. Eine Bestimmung der Intensität im Fokus ist hingegen nicht direkt möglich.

Tabelle 5.4 – Schwellintensität zur Erzeugung der Edelgasionen mit Ladung q von Helium, Argon und Xenon aus [Aug91]. Der Wert für Xe^+ ist der Tabelle 5.2 entnommen.

Ladung	$q=1$ [W/cm ²]	$q=2$ [W/cm ²]	$q=3$ [W/cm ²]	$q=4$ [W/cm ²]	$q=5$ [W/cm ²]
He	$1 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$	–	–	–
Ar	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$	–	–
Xe	$8,6 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$

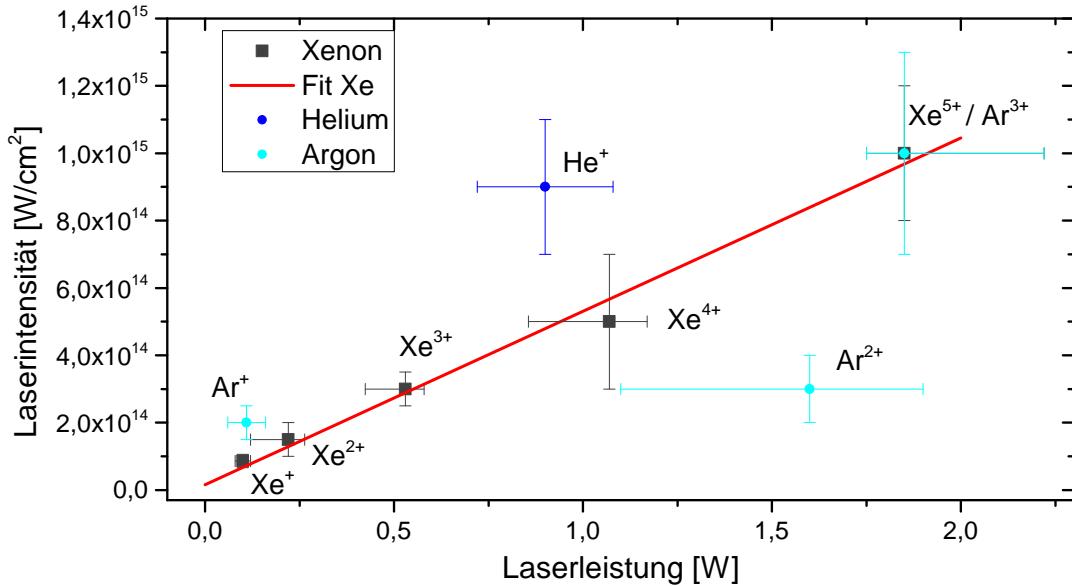


Abbildung 5.14 – Zuordnung der gemessenen Schwellleistung zur Schwellintensität aus [Aug91] für das Auftreten der einzelnen Xenon-, Argon- und Heliumionen. Der lineare Fit wurde an die Datenpunkte der Xenonionen angepasst.

Erzeugung von Xe^+ ist leider dieser Veröffentlichung nicht zu entnehmen und wird daher aus Tabelle 5.2 (Seite 99) übernommen.

In Abbildung 5.14 wird die experimentell ermittelte Schwellleistung zur Erzeugung eines bestimmten Xenonions (schwarze Quadrate) gegen die Schwellintensität von Augst aufgetragen. Zusätzlich gezeigt ist ein linearer Fit an diese Daten (rote Linie). Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit der Intensität I von der Leistung P mit

$$I(P) = P \cdot 5,1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2 \quad (5.13)$$

und eine maximal erreichbare Intensität von $I_0 \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$.

Zusätzlich wurde mit der gleichen Methode die minimale Leistung bzw. Intensität zur Erzeugung der Ionen He^+ , Ar^+ , Ar^{2+} und Ar^{3+} bestimmt und ebenfalls in die Abbildung 5.14 eingetragen. Die Werte für Ar^+ und Ar^{3+} bestätigen schön das bisherige Ergebnis. Die Schwellleistung des Ar^{2+} -Ions konnte auf Grund der diskreten Leistungswerte nur sehr grob bestimmt werden und weicht vom übrigen Ergebnis ab. Auch der Wert für He^+ bestätigt die Größenordnung der Ergebnisse, weicht aber ebenfalls etwas von der Fitkurve für Xenon ab.

Die hier bestimmte maximale Intensität $I_0^{\text{exp}} = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ist um den Faktor 6,3 kleiner als die theoretisch berechnete Intensität $I_0^{\text{theo}} = 6,3 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Daraus ergibt sich ein um den Faktor 2,5 größerer Strahlradius w_0 im Fokus. Er beträgt also $w_0 = 10,2 \mu\text{m}$ statt $w_0^{\text{theo}} = 4 \mu\text{m}$. Diese Vergrößerung ergibt sich aus den Abbildungsfehlern in der Linse.

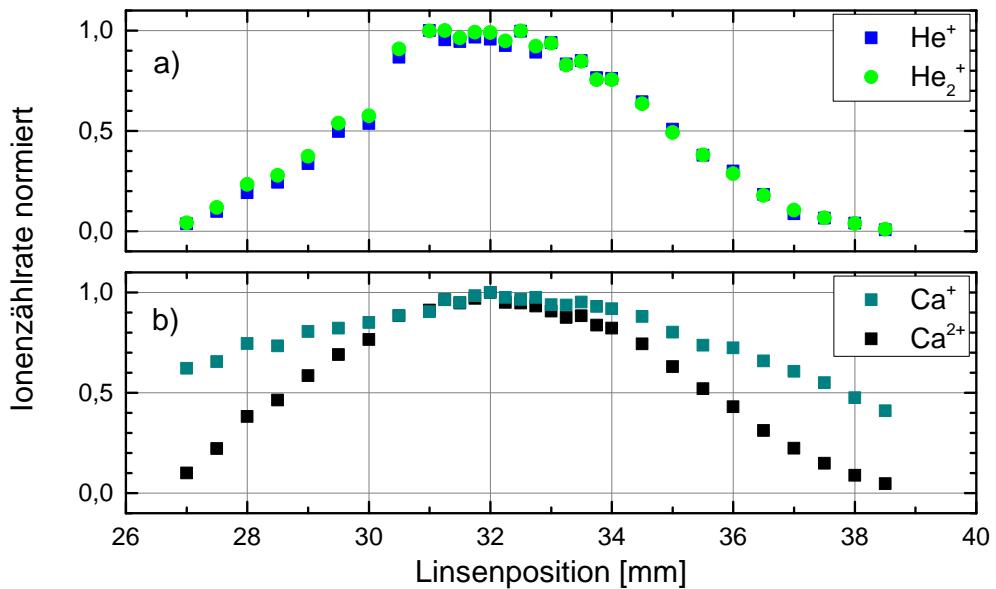


Abbildung 5.15 – Bestimmung des Calcium-dotierten Tröpfchenstrahldurchmessers durch Verschieben der Linsenposition in Strahlrichtung des Lasers. a) Zählrate der He^+ - und He_2^+ -Ionen, b) Zählrate der Ca^+ und Ca^{2+} -Ionen. Das effusive Signal wurde jeweils abgezogen.

Nun ist es noch wichtig das Fokusvolumen mit dem Durchmesser des Heliumnanotröpfchenstrahls zu vergleichen: Die räumliche Ausdehnung des Laserfokus entlang der Laserstrahlachse wird durch die Rayleigh-Länge

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} = 408 \mu\text{m} \quad (5.14)$$

gegeben (vgl. [Rom12]). Der Durchmesser des Heliumnanotröpfchenstrahls wird aus einer Messung der Ionisationsrate in Abhängigkeit der Linsenposition bestimmt und beträgt $d > 2 \text{ mm}$, siehe Abbildung 5.15. Dazu wird der mit Calcium dotierte Heliumnanotröpfchenstrahl mit dem Laser ionisiert, wobei die Position der Linse entlang der Achse des Laserstrahls variiert wird. Die auf den jeweils maximalen Wert normierte Ionenzählrate der Ionen He^+ , He_2^+ , Ca^+ und Ca^{2+} wird in Abbildung 5.15 gezeigt. Die Zählrate der Heliumionen ist stärker von der Linsenposition abhängig als jene der Calciumionen, denn die Plasmaerzeugung hängt stark nicht-linear von der Laserintensität ab. Der Durchmesser des Heliumnanotröpfchenstrahls ist in jedem Fall deutlich größer als die Rayleigh-Länge des Laserstrahls.

5.3.3 Tröpfchenstrahlintensität und Dotierung

Für die Interpretation der Ergebnisse ist die Kenntnis der Dotandenzahl und der Tröpfchengröße wichtig. Daher wird dies hier besprochen. Bei der Dotierung von Heliumnanotröpfchen wird von den Dotanden sowohl Energie als auch Impuls auf das

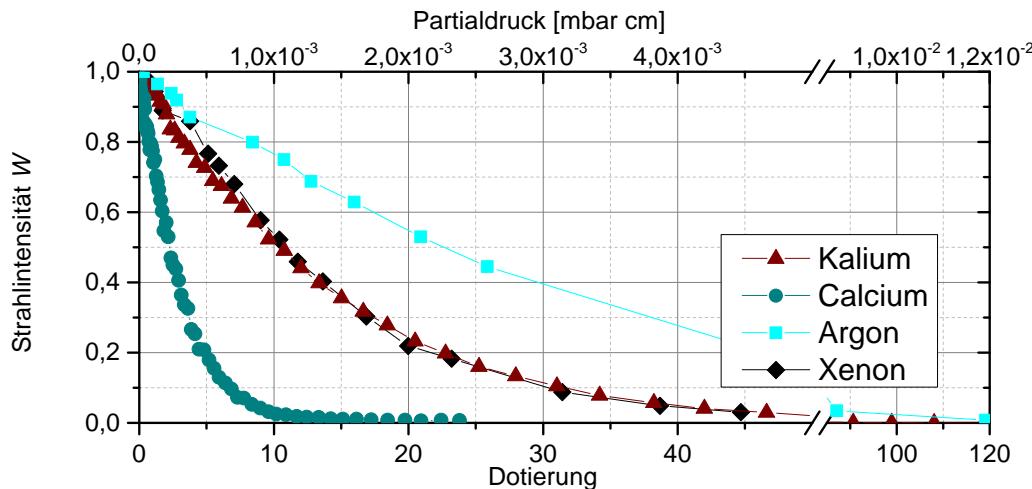


Abbildung 5.16 – Intensität W des Heliumnanotröpfchenstrahls bei Dotierung mit Kalium, Calcium, Xenon und Argon in Abhängigkeit von der Dotierung bzw. dem Partialdruck. Bei Calciumdotierung wird der Strahl am stärksten abgeschwächt, bei Argondotierung am geringsten.

Heliumnanotröpfchen übertragen (siehe Kapitel 2.4). Auf Grund des Energieübergangs evaporieren einige Heliumatome vom Tröpfchen und lassen dieses schrumpfen. Zum anderen werden auch Heliumnanotröpfchen durch den Impulsübertrag beim Stoß mit dem Dotanden aus dem Strahl herausgestreut. Beide Effekte führen also zu einer teilweisen Zerstörung des Heliumnanotröpfchenstrahls. Informationen über die Strahlzerstörung bzw. die Strahlintensität W lassen sich aus dem Druckanstieg im LT-Detektor gewinnen (Gleichung 5.10). Einblick in den Dotierprozess erhält man durch eine Simulation dieses Vorgangs. Einen Überblick über die Dotierung der Heliumnanotröpfchen erhält man aus Massenspektren. Auf diese drei Aspekte wird im Folgenden eingegangen.

Größe der Heliumnanotröpfchen

Die mittlere Tröpfchengröße vor der Dotierung wird mit Hilfe von Abbildung 2.5 (Seite 9) aus der Düsentemperatur abgeschätzt. Sie beträgt bei den meisten Messungen $\langle N_0 \rangle = 7\,000$ Heliumatome. Die Tröpfchengrößenverteilung ist mit $\Delta N \approx N_0/2$ sehr breit [Har98]. Durch Variation der Düsentemperatur kann die mittlere Tröpfchengröße verändert werden. Die maximale mittlere Tröpfchengröße, welche in diesen Messungen verwendet wird, ist $\langle N_0 \rangle = 8\,000$ Atome. Minimal sind es $\langle N_0 \rangle = 500$ Atome.

Tabelle 5.5 – Anzahl N der evaporierten Heliumatome bei fünffacher Dotierung, berechnet aus den Werten in Anhang A.

Element	Ar	Xe	Ca	K
ΔN	870	1550	6310	5710

Strahlintensität

Abbildung 5.16 zeigt die Abhängigkeit der Strahlintensität vom Partialdruck bzw. der Dotierung für die vier Dotanden Xenon, Argon, Calcium und Kalium. Ohne Dotierung wird der Strahl nicht zerstört ($W = 1$), bei hoher Dotierung wird der Heliumnanotröpfchenstrahl komplett zerstört ($W = 0$). Die Abhängigkeit der Strahlintensität von der Anzahl der Dotanden ist jedoch stark vom Element abhängig. Am stärksten sinkt die Strahlintensität bei Calciumdotierung. Schon bei $D = 8$ ist $W < 0,05$. Bei Kalium- und Xenondotierung ist dies erst bei ca. $D = 40$, bei Argon sogar erst bei $D = 80$ der Fall. Der Energieübertrag der Dotanden auf das Heliumnanotröpfchen bei der Dotierung und der Bildung von Dotandenclustern im Heliumnanotröpfchen und die daraus resultierende Anzahl der evaporierten Heliumatome lassen sich für jeden Dotierschritt aus den Energien in Anhang A berechnen. Tabelle 5.5 gibt die Anzahl ΔN der evaporierten Heliumatome bei fünffacher Dotierung wieder.

Abbildung 5.17 zeigt nun sowohl die gemessene Abschwächung des Heliumnanotröpfchenstrahls in der LT-Kammer (offene Symbole, linke Achse) als auch die nach Anhang A berechnete Anzahl der evaporierten Heliumatome bei der Bildung eines entsprechenden Dotandenclusters im Heliumnanotröpfchen (gefüllte Symbole, linke Achse). Beides wird gegen die Dotierung aufgetragen. Dabei beträgt die ursprüngliche Tröpfchengröße der Heliumnanotröpfchen $\langle N_0 \rangle = 7\,000$ Heliumatome. Unter Vernachlässigung der Streuung stimmen die Strahlintensität und die Evaporation der Heliumatome bei Dotierung mit den Edelgasen Xenon und Argon sehr gut überein.

Aus der Betrachtung der relevanten Energien wird deutlich, dass bei der Bildung von Metallclustern (Kalium und Calcium) auf Heliumnanotröpfchen viel mehr Energie frei wird als bei der Bildung von Edelgasclustern. Auch sind die stattfindenden Prozesse hier vielfältiger. So können Alkalimoleküle und -cluster sowohl in Hochspinzuständen als auch in Zuständen mit niedrigem Spin entstehen, wobei die Hochspinzustände deutlich schwächer gebunden sind als jene mit niedrigem Gesamtspin. Auch bei der Bildung von Calciumclustern gibt es viele mögliche Isomere mit verschiedenen starken Bindungsenergien, siehe Tabelle A.8 in Anhang A. Dennoch stimmen die Evaporation und die Strahlintensität für Calcium relativ gut überein. Für Kalium hingegen ist die berechnete Evaporation größer als dies bei Betrachtung der Strahlintensität erwartet wird. Der Energieübertrag auf das Heliumnanotröpfchen wird hier also deutlich überschätzt. Mögliche Gründe sind hier eine überschätzte Bin-

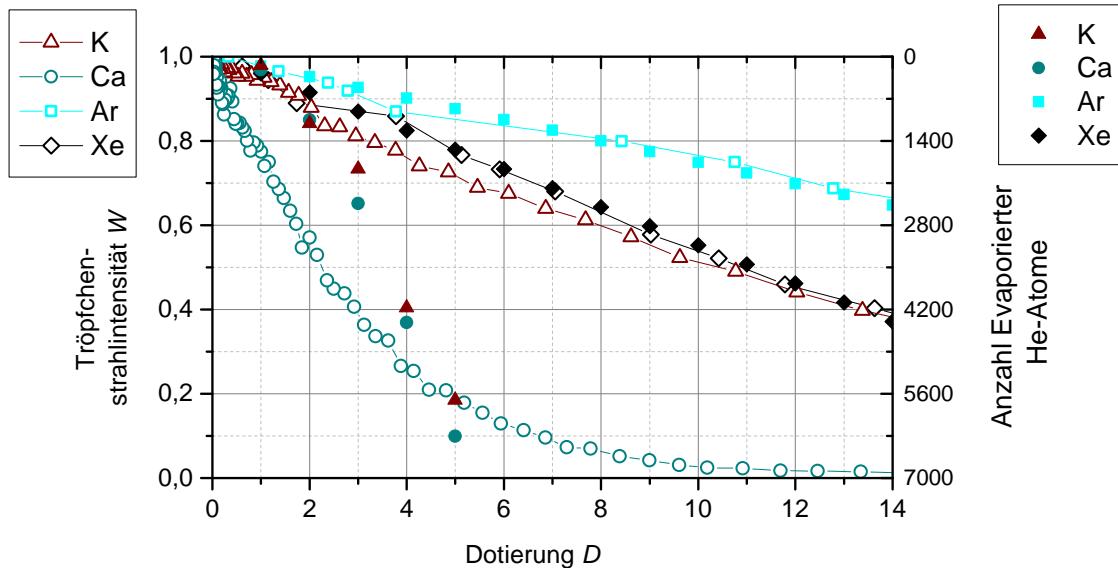


Abbildung 5.17 – Vergleich der Strahlabschwächung mit der Evaporation von Heliumatomen in Abhängigkeit der Dotierung für Kalium, Calcium, Argon und Xenon. Die Strahlabschwächung wird durch die offenen Vierecke dargestellt und bezieht sich auf die linke Achse. Die Anzahl der evaporierten Heliumatome bei entsprechender Dotierung wird durch gefüllte Dreiecke angezeigt und bezieht sich auf die rechte Achse des Bildes. Für Xenon, Argon und Calcium gibt es eine gute bis sehr gute Übereinstimmung zwischen evaporierten Heliumatomen und Strahlzerströmung bei Annahme einer ursprünglichen Tröpfchengröße von $\langle N_0 \rangle = 7\,000$.

dungsenergie der Kaliumcluster oder eine Emission der Bindungsenergie in Form von Photonen.

Simulation

Mit Hilfe einer Simulation des Dotierprozesses kann eine Abweichung von D (Gleichung 5.9) bestimmt werden. Dafür wird ein Programm von Bünermann verwendet [Bün06, Bün11]. Diese Simulation berücksichtigt sowohl die Streuung der Heliumnanotröpfchen durch Impulsübertrag als auch ihre Schrumpfung und die Dotierwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit ihrer Größe, denn durch die Evaporation von Heliumatomen sinkt der Radius der Heliumnanotröpfchen und somit deren Streuquerschnitt. Für Natrium ist in diesem Programm auch die Spinstatistik sowie eine Desorption der Moleküle vom Heliumnanotröpfchen berücksichtigt, nicht jedoch für Kalium. Die Bindungsenergien und das Verhalten beider Atome bei Dotierung sind jedoch recht ähnlich, daher wird die Simulation hier unter Berücksichtigung der Spinstatistik und der Desorption für Natrium durchgeführt. Die Dotierung mit Kalium wird ohne Berücksichtigung dieser Besonderheiten mit den Energien aus Tabelle A.6 simuliert.

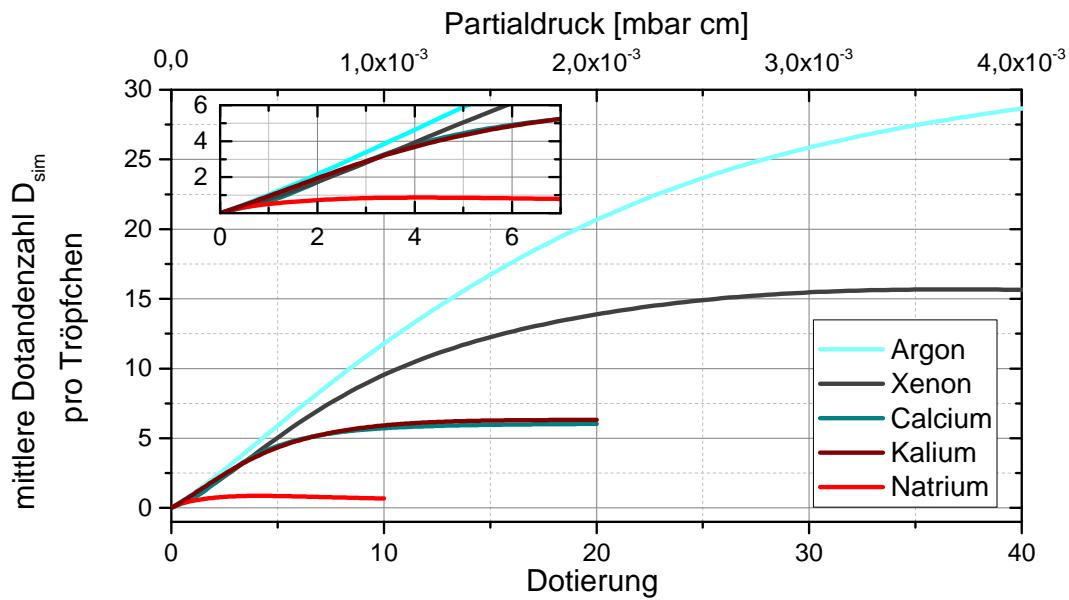


Abbildung 5.18 – Simulation der Dotierung von Heliumnanotröpfchen mit einer Größe von $\langle N_0 \rangle = 8000$ Heliumatomen. Dargestellt ist die simulierte Dotierung D_{sim} in Abhängigkeit des Partialdrucks bzw. des Parameters D für die Dotanden Natrium, Kalium, Calcium, Argon und Xenon. Für Natrium wird die Spinstatistik und Desorption der Moleküle berücksichtigt, für Kalium ist dies nicht der Fall. Für kleine D ist der Anstieg von D_{sim} linear mit D .

Abbildung 5.18 zeigt das Ergebnis der Simulation für die größten bei diesen Experimenten erzeugten Heliumnanotröpfchen mit $\langle N_0 \rangle = 8000$. Aufgetragen ist die simulierte mittlere Anzahl D_{sim} der auf einem Heliumnanotröpfchen vorhandenen Dotieratome gegen den Partialdruck bzw. den in dieser Arbeit definierten Parameter *Dotierung* (siehe Gleichung 5.9).

Das Ergebnis zeigt für alle Dotanden eine steigende Dotierung D_{sim} mit zunehmendem Partialdruck. Der maximal erreichbare Wert unterscheidet sich jedoch für die verschiedenen Elemente. Argonatome haben die geringste Bindungsenergie innerhalb eines Clusters und können daher im Heliumnanotröpfchen im Mittel Cluster mit bis zu 30 Atomen bilden. Xenonatome hingegen sind stärker gebunden und bilden daher nur Cluster mit einer mittleren Größe von 16 Xenonatomen. Calciumcluster sind sehr stark gebunden, die Simulation zeigt hier maximal eine mittlere Größe von 6 Calciumatomen. Da Alkalimoleküle und -cluster vom Heliumnanotröpfchen desorbieren können und im Hochspinzustand stark gebunden sind, erreicht die mittlere Clustergröße für Natrium hier nur den Wert eins. Es ist hier zu bedenken, dass diese Werte den Mittelwert der Dotierung und nicht die maximale Anzahl der sich auf einem Heliumnanotröpfchen befindenden Atome angeben. Dennoch ist eine mittlere Dotierung von eins zu niedrig, denn im Massenspektrum in Abbildung 5.20 werden

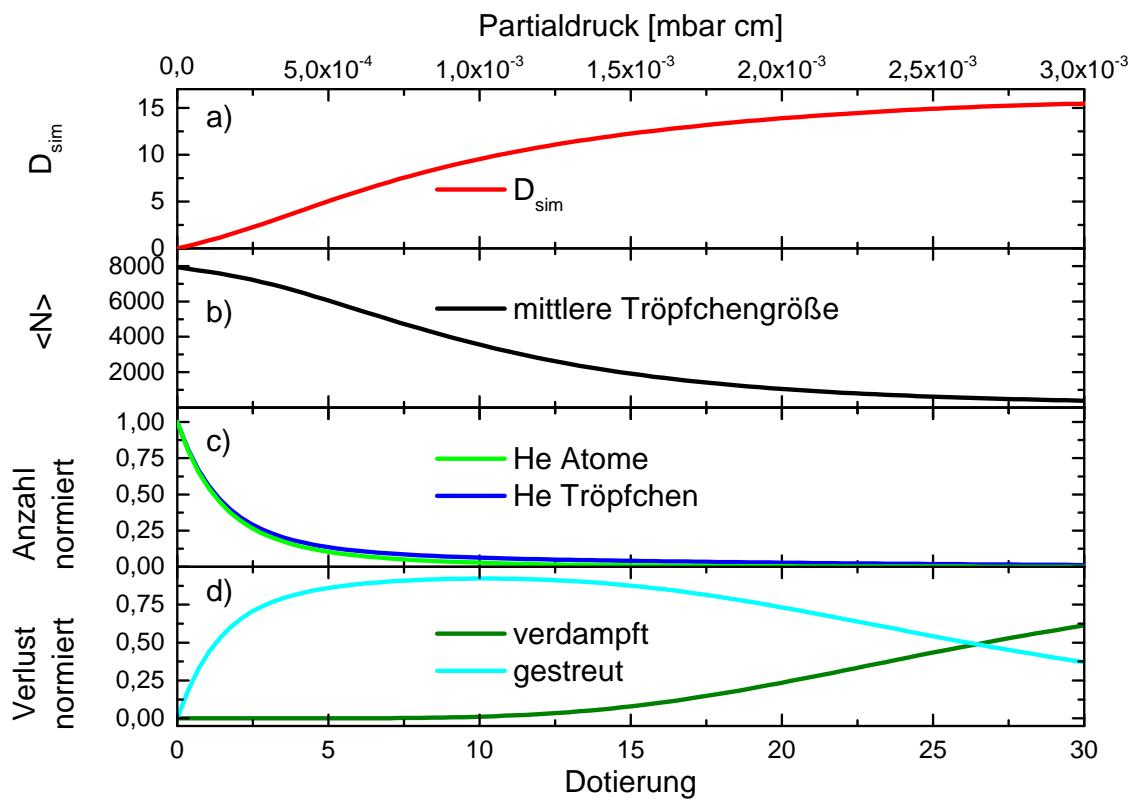


Abbildung 5.19 – Simulation der Dotierung von Heliumnanotröpfchen mit Xenon. a) Mittlere Anzahl der Dotanden pro Heliumnanotröpfchen, b) mittlere Tröpfchengröße nach der Dotierung, c) relative Anzahl der Heliumnanotröpfchen und relative Anzahl aller Heliumatome in den Heliumnanotröpfchen nach entsprechender Dotierung, d) Relativer Verlust der Heliumnanotröpfchen durch Streuung und vollständiger Verdampfung.

deutlich größere Kaliumcluster nachgewiesen.⁶ Die Simulation für Kalium ohne Berücksichtigung der Besonderheiten bei Alkalidotierung erreicht hier ähnliche Werte wie für Calcium. Dies wird bei Betrachten des Massenspektrums bestätigt.

Vergleicht man nun an Hand von Abbildung 5.18 den hier definierten Parameter D (siehe Gleichung 5.9) mit der mittleren Anzahl an Dotanden D_{sim} auf einem Heliumnanotröpfchen so wird deutlich, dass diese Definition für niedrige Dotierungen durchaus gerechtfertigt ist. Für Calcium und Kalium (siehe Inset von Abbildung 5.18) stimmt der Wert bis zur Dotierung mit 5 Atomen gut überein, für Xenon sogar bis zu $D = 10$ und für Argon bis $D = 22$. Die Ergebnisse werden im folgenden Teil der Arbeit weiterhin gegen D aufgetragen und nicht gegen D_{sim} , denn D_{sim} stagniert für hohe D , während die Massenspektren sich in Abhängigkeit des Partialdrucks auch jenseits von $D = D_{\text{sim}}^{\max}$ noch verändern.

⁶Bünemann zeigt für Natrium eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment [Bün11], diese Ergebnisse beziehen sich allerdings auf einen viel geringeren Dotierdruck.

Die Simulation ermöglicht auch die Bestimmung der mittleren Tröpfchengröße und der Strahlabschwächung. Diese werden in Abbildung 5.19 für Dotierung mit Xenon gezeigt. Hierbei wird in a) erneut die Dotierung D_{sim} in Abhängigkeit des Partialdrucks angegeben, b) zeigt die mittlere Tröpfchengröße nach der Dotierung, c) zeigt den noch vorhandenen Anteil an Heliumnanotröpfchen sowie den Anteil der noch in Heliumnanotröpfchen gebundenen Heliumatome. Es wird dabei deutlich, dass trotz einer starken Strahlabschwächung (Teilbild c)) die mittlere Tröpfchengröße (Teilbild b)) sehr langsam sinkt. Abbildung d) zeigt, zu welchem Anteil sich die Strahlabschwächung aus Streuung und dem kompletten Verdampfen von Heliumnanotröpfchen zusammensetzt. Die Verdampfung bezieht sich hier nicht auf die Schrumpfung der einzelnen Heliumnanotröpfchen bei Dotierung sondern auf den Verlust kompletter Heliumnanotröpfchen aus dem Strahl durch vollständiges Verdampfen. Die Verdampfung kompletter Heliumnanotröpfchen beginnt ab $D \approx 10$. Ab diesem Wert weicht auch die simulierte Dotierung D_{sim} vom Parameter D ab. Die Tröpfchengröße ist bei $D = 10$ auf die Hälfte ihres Anfangswertes gesunken.

Massenspektren

Die Ergebnisse der Simulation werden nun mit Massenspektren von dotierten Heliumnanotröpfchen verglichen. Abbildung 5.20 zeigt für alle Dotanden das Spektrum mit der höchsten sichtbaren Dotierung. Die Edelgase Argon a) und Xenon b) zeigen dabei im Vergleich zur Simulation sehr kleine Dotandencluster (Ar_6^+ und Xe_2^+ im Massenspektrum bzw. $D_{\text{sim}}^{\text{Ar}} = 30$ und $D_{\text{sim}}^{\text{Xe}} = 16$ in der Simulation). Das Massenspektrum für Edelgase wurde nur bis $m/q = 400$ aufgenommen. Größere Xenoncluster lassen sich also nicht ausschließen. Das Verhältnis $\text{Xe}_2^+/\text{Xe}^+$ ist jedoch sehr gering und deutet darauf hin, dass es keine großen Xenoncluster gibt. Dahingegen weisen die Metalle Calcium c) und Kalium d) sehr große Dotandencluster auf (Ca_{20}^+ und K_{20}^+ im Massenspektrum bzw. $D_{\text{sim}}^{\text{Ca}} = 6$ und $D_{\text{sim}}^{\text{K}} = 6$ in der Simulation). Der Grund dafür ist, dass die Massenspektren erst durch die Ionisation der Cluster aufgezeichnet werden können. Im Laserpuls können Cluster jedoch fragmentieren. Die hier dargestellten Massenspektren zeigen also nicht die Dotandenverteilung nach der Dotierung sondern jene nach der Ionisation. Für die Edelgase liegt die sehr kleine Clustergröße daran, dass die Cluster sehr schwach gebunden sind und bei Ionisation mit dem Laser in einzelne Atome zerfallen, siehe Anhang A. Metallcluster können zwar auch fragmentieren [Cla06b], sind jedoch deutlich stärker gebunden und können daher auch als große Cluster nachgewiesen werden.

Die Massenspektren mit Kalium und Calcium zeigen eine deutlich höhere Dotierung als durch die Simulation vorhergesagt. Erklären lässt sich dies durch größere Heliumnanotröpfchen als angenommen oder einen geringeren Energieübertrag an das Heliumnanotröpfchen während der Clusterbildung, zum Beispiel durch niederenergetische Isomere oder eventuell durch Bildung eines atomaren Schaums im Heliumnanotröpfchen. Allerdings wurde ein atomarer Schaum bisher nur für Magnesium beobachtet [Prz08, Her08b, Göd13]. Eine andere Möglichkeit ist die Emission der

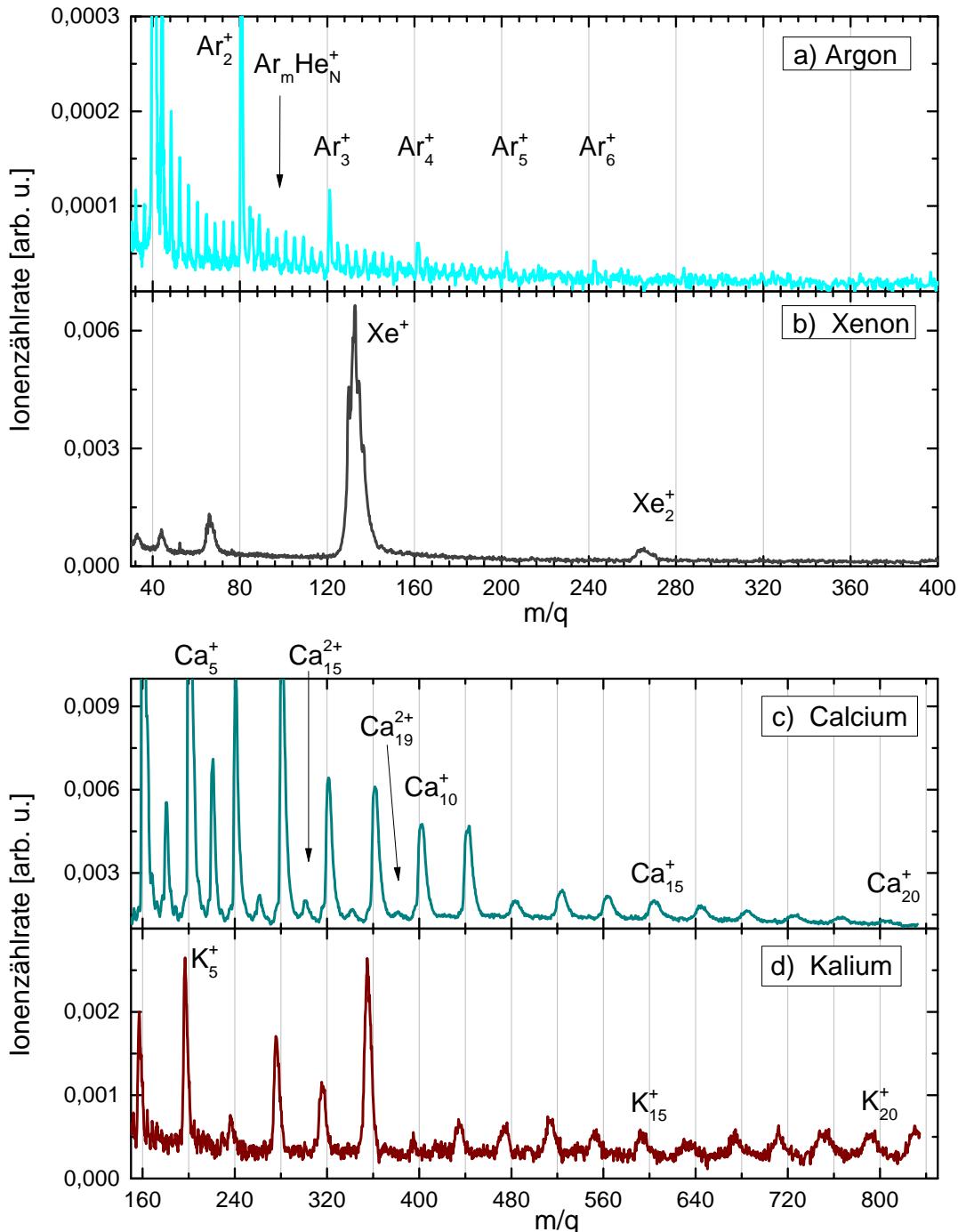


Abbildung 5.20 – Massenspektren dotierter Heliumnanotröpfchen. Beim Ionisationsprozess können Dotandencluster fragmentieren. Daher sind die Dotandencluster vor der Ionisation größer als hier abgebildet.

Energie in Form von Photonen während der Clusterbildung. Bei freiwerdenen Energien von mehreren tausend Wellenzahlen (siehe Anhang A) sind das Photonen mit Wellenlängen im Bereich von $1 - 10 \mu\text{m}$. Ebenfalls erklären könnte man die großen Cluster durch Einlagerung bereits bestehender Metallcluster, welche entweder direkt im Ofen entstehen oder von einem anderen Heliumnanotröpfchen desorbierten. Auch größere Heliumnanotröpfchen als angenommen könnten die großen Calcium- und Kaliumcluster erklären.

Im Massenspektrum von Calcium in Abbildung 5.20 c) fällt auch die große Stabilität der Cluster bei Ionisation auf. So sieht man zum Beispiel deutlich zweifach geladene Cluster von Ca_9^{2+} bis Ca_{19}^{2+} .

5.4 Nanoplasma in Edelgas-dotierten Heliumnanotröpfchen

In diesem Kapitel wird die Erzeugung eines Nanoplasmas in Edelgas-dotierten Heliumnanotröpfchen untersucht. Dabei werden erst die Ergebnisse bei Argondotierung präsentiert, anschließend jene bei Xenondotierung. Dabei beträgt die Laserintensität im Fokus $I \approx 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und die mittlere Größe der Heliumnanotröpfchen vor der Dotierung ist $\langle N_0 \rangle \approx 7000$. Darauf folgt für beide Dotanden gemeinsam eine Untersuchung der Intensitäts- und Tröpfchengrößenabhängigkeit. Die Interpretation aller Ergebnisse erfolgt im letzten Teil dieses Abschnitts für beide Dotierungen gemeinsam, denn viele der untersuchten Signale verhalten sich bei Argon- und Xenondotierung ähnlich.

5.4.1 Nanoplasma in Argon-dotierten Heliumnanotröpfchen

Betrachtet wird zunächst die Ionisation von Argon-dotierten Heliumnanotröpfchen. Abbildung 5.21 zeigt das Massenspektrum der ionisierten Heliumnanotröpfchen für die beiden Dotierungen $D = 21$ (a) und $D = 64$ (b). Auf der vertikalen Achse ist die Ionenzählrate in beliebigen Einheiten aufgetragen. Die Skalierung ist jedoch hier und in allen folgenden Bildern dieselbe, so dass die Werte absolut miteinander verglichen werden können. Beide Spektren zeigen Signale verschieden stark geladenener Helium- und Argoniumen. Die relative Höhe der Signale hängt von der Dotierung ab. Teilbild a) zeigt das Massenspektrum mit der größten Helium-Zählrate, die Argoniumen sind in diesem Bild schwer zu erkennen. Teilbild b) wurde bei dreifach stärkerer Dotierung aufgenommen und zeigt deutlich hoch geladene Argoniumen, dafür eine geringere Helium-Zählrate.

Zu sehen sind die Heliumionen He^+ , He^{2+} und He_2^+ sowie die Argoniumen Ar^+ bis Ar^{9+} . Abbildung 5.20 a) zeigt ein Massenspektrum bei $D = 26$ über einen größeren Massenbereich. Dort sind zusätzlich die Cluster Ar_MHe_N^+ zu sehen. Die Schneebälle Ar_MHe_N^+ sind nur für niedrige Dotierungen bis $D = 26$ zu sehen. Sie werden in der Auswertung nicht weiter berücksichtigt. Für den relativen Anteil der verschiedenen Ionen im Signal ist der unterschiedliche Wertebereich der senkrechten Achse in den drei Abbildungen 5.20 und 5.21 a) und b) zu beachten.

Da die Masse von Argon ($m = 40$) ein Vielfaches der Masse von Helium ($m = 4$) ist, überlagern sich die Zählraten für Argon und Helium an einigen Werten von m/q im Massenspektrum. Den deutlichsten Überlapp gibt es hier bei den Ionen He_2^+ und Ar^{5+} , welche im Massenspektrum bei $m/q = 8$ zu finden sind. Da im Teilbild a) der Peak bei $m/q = 8$ höher ist als die beiden benachbarten Argonpeaks Ar^{4+} und Ar^{6+} wird er (jedenfalls für niedrige Dotierungen) eher dem He_2^+ -Ion als dem Ar^{5+} -Ion zugeordnet. Dies ergibt zwar eine zu hohe Zählrate für dieses Ion, da He_2^+

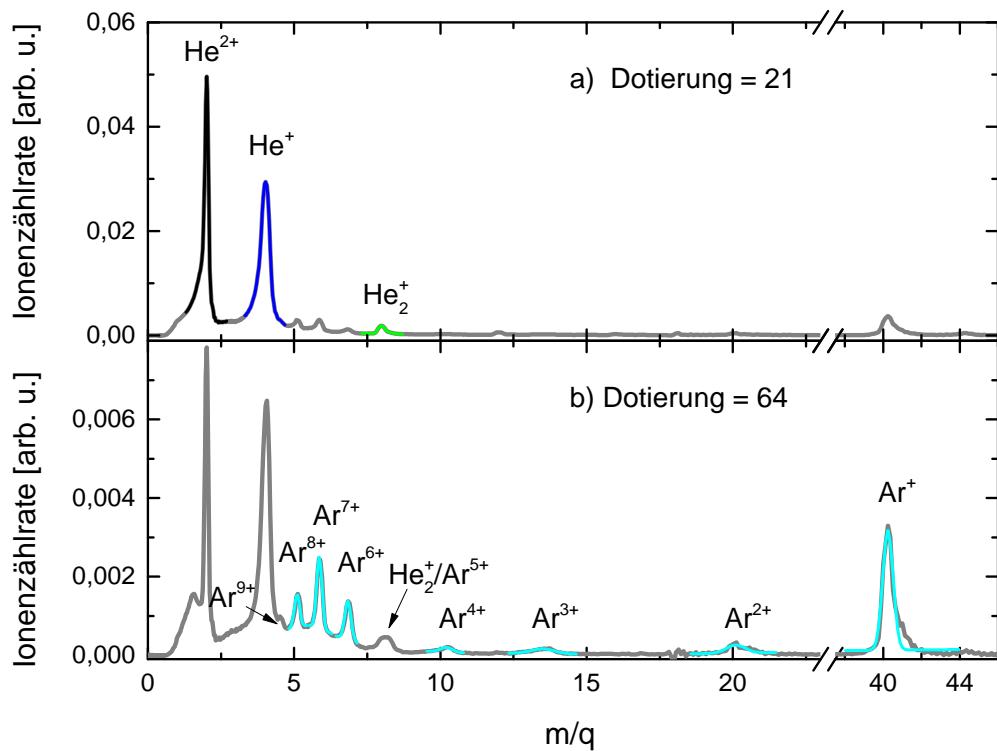


Abbildung 5.21 – Massenspektrum Argon-dotierter Heliumnanotröpfchen a) bei $D = 21$ und b) bei $D = 64$. Zu sehen sind die Heliumionen He^{2+} , He^+ und He_2^+ sowie die Argoniumen Ar^{n+} mit $n = 1 \dots 9$. In Teilbild a) geben die farblich markierten Bereiche den Integrationsbereich für die drei Heliumionen an. In Teilbild b) zeigen die hellblauen Linien Fitkurven an das Massenspektrum.

jedoch zum Gesamtheliumsignal nur geringfügig beiträgt, ist dies vertretbar.⁷ Das Argonium mit der höchsten sichtbaren Ladung ist Ar^{9+} . Dieser Peak ($m/q = 4,4$) liegt im Massenspektrum nah am Peak von He^+ ($m/q = 4$) auf dessen abfallender Flanke und ist daher schlecht zu erkennen. Es ist denkbar, dass auch höher geladene Argoniumen auftreten. Diese sind im Massenspektrum jedoch auf Grund des hohen und verbreiterten He^+ -Peaks nicht zu sehen.

Heliumionen

Abbildung 5.22 a) zeigt die Abhängigkeit der Heliumsignalstärke von der Argondotierung für die einzelnen Heliumionen He^{2+} , He^+ und He_2^+ . Es ist deutlich zu sehen, dass die Ionisation des Heliumnanotröpfchens stark von der Argondotierung

⁷Es wäre auch denkbar, das He_2^+ -Signal in der Auswertung zu ignorieren. Da dieses Signal jedoch bei Calcium- und Kaliumdotierung einen entscheidenden Beitrag liefert wird es hier auch berücksichtigt.

abhängt: Ohne Dotierung findet keine nennenswerte Ionisation statt. Bis zu einer Dotierung mit $D \approx 21$ Argonatomen steigt die Zählrate der He^+ -Ionen an, jene der He^{2+} -Ionen erreicht ihr Maximum etwas früher bei $D \approx 16$. Die anschließende Abnahme der Zählrate liegt an der Zerstörung des Heliumnanotröpfchenstrahls durch zu hohe Dotierung.

Die **Signalintensität** in Abbildung 5.22 a) zeigt an, wie viele Heliumionen nach der Ionisation detektiert werden, sie gibt also die Quantität des Ionisationsprozesses an. Hierzu wird in dieser Arbeit stets die Zählrate von He^{2+} und He^+ aufgeführt. Da oft auch eine hohe Zählrate von He_2^+ auftritt, wird dieser Wert mitberücksichtigt, auch wenn dies in der Literatur zu Nanoplasmen in Heliumnanotröpfchen nicht so gehandhabt wird. Die ionisierten Heliumdimere entstehen wahrscheinlich durch Rekombination von neutralen Heliumatomen mit Heliumionen in energieärmeren Nanoplasmen. Die Signalhöhe stellt vor allem beim Vergleich der Ergebnisse mit anderen Dotanden einen wichtigen Parameter dar. Bezeichnend für die Plasmaerzeugung mit Argon ist hier die sehr hohe Zählrate an doppelt ionisierten Heliumatomen, welche sogar jene von He^+ übersteigt.

Neben der Intensität des Heliumsignals, also der Anzahl der nachgewiesenen Heliumionen, stellt die **mittlere Ladung pro Heliumion** eine weitere wichtige Messgröße dar, denn sie gibt die Qualität der Ionisation an. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der mittlere Ladungszustand nur für nachgewiesene Ionen bestimmt werden kann. Bei dieser Berechnung können neutrale Heliumatome nicht berücksichtigt werden, da diese im Experiment nicht nachweisbar sind. Inwieweit das Ergebnis dadurch verfälscht wird, lässt sich nicht generell bestimmen.

Der mittlere Ladungszustand wird dabei aus der Zählrate N_i der drei verschiedenen Ionen ermittelt

$$\langle q_{\text{He}} \rangle = \frac{\sum N_i \cdot q_i}{\sum N_i} = \frac{N_1 \cdot 2 + N_2 \cdot 1 + N_3 \cdot 0,5}{N_1 + N_2 + N_3} , \quad (5.15)$$

wobei hier $N_{1,2,3}$ für die Zählrate der Ionen He^{2+} , He^+ und He_2^+ und q_i für deren Ladung steht. Ein einfach geladenes Heliumdimer hat pro Atom die Ladung $q_3 = 0,5$.

Die mittlere Ladung pro detektiertem Heliumion erreicht bei Dotierung $D \approx 11$ den Wert $\langle q \rangle = 1,6$, dies sind 80 % der möglichen Ladung $\langle q_{\text{He}} \rangle = 2$ und bedeutet, dass mehr als jedes zweite Heliumion doppelt ionisiert wurde. Argon stellt also einen sehr guten Ionisationskeim für Heliumnanotröpfchen dar. Abbildung 5.22 c) zeigt den mittleren Ladungszustand der nachgewiesenen Heliumionen in Abhängigkeit der Dotierung. Es fällt auf, dass die Position des Maximums der Ladung pro Ion nicht mit der Position des Maximums der Ionenzählrate übereinstimmt. Die höchste mittlere Ladung wird bei schwächerer Dotierung erreicht als das maximale Heliumsignal. Dies deutet auf einen Einfluss der Tröpfchengröße auf die Aufheizung des Nanoplasmas hin, denn mit höherer Dotierung nimmt die Tröpfchengröße ab.

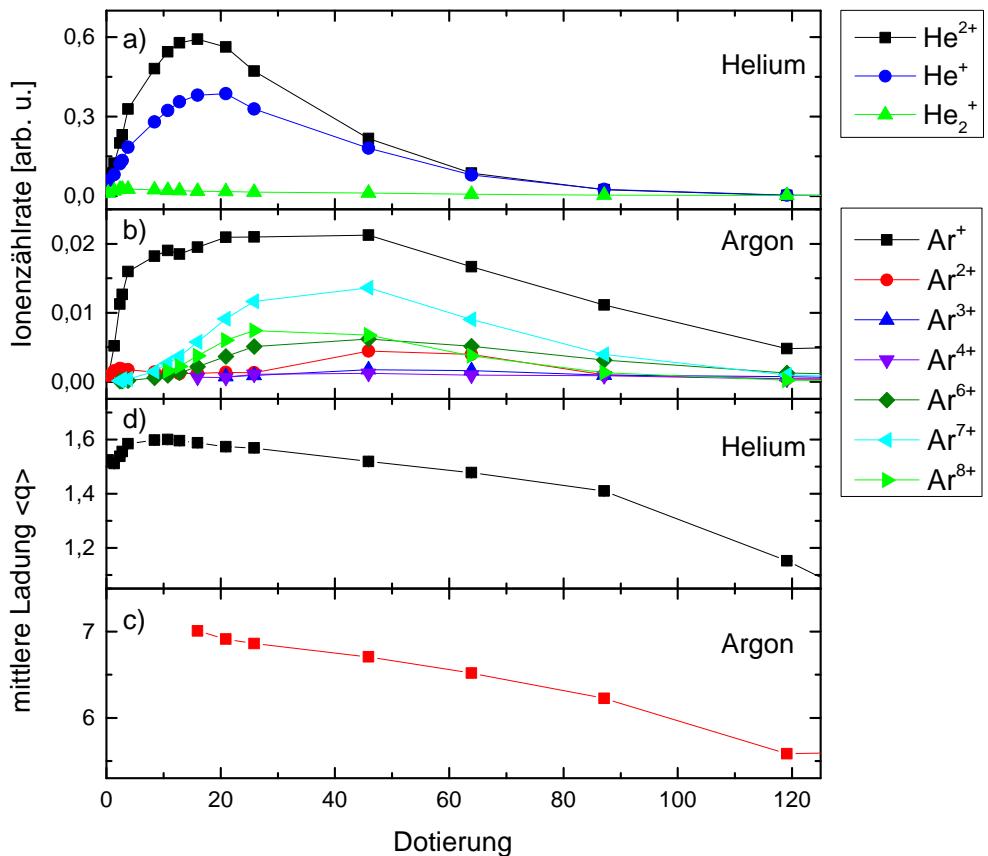


Abbildung 5.22 – Ionensignale Argon-dotierter Heliumnanotröpfchen in Abhängigkeit von der Dotierung. a) zeigt die Signalintensität der Heliumionen, b) jene der Argonionen. In c) und d) werden die mittleren Ladungen der Helium- und Argonionen als Funktion der Argondotierung dargestellt.

Argoniumen

Während die Signalintensität der Heliumionen durch Integration der Daten über einen bestimmten Bereich des Massenspektrums ermittelt wird, wird das Signal der Argonionen durch einen Fit bestimmt: An jeden Peak wird bei fester Position m_{Ar}/q eine Gaußfunktion mit linearem Untergrund angepasst. Anschließend wird über den entsprechenden Bereich integriert. Eine einfache Integration würde zu hohe Ergebnisse liefern, denn für hohe Heliumsignalraten liegen die Argonpeaks teilweise auf der He^+ -Flanke. Durch eine Gaußfunktion mit linearem Untergrund werden die Signalstärken eher unterschätzt. Die Abhängigkeit des Signals von der Dotierung verhält sich jedoch in beiden Fällen ähnlich, qualitativ erhält man also mit beiden Methoden das gleiche Ergebnis. Die blauen Linien in Abbildung 5.21 b) zeigen das Ergebnis des Fits. Ar^{5+} wird nicht berücksichtigt, da dieser Wert von He_2^+ überlagert

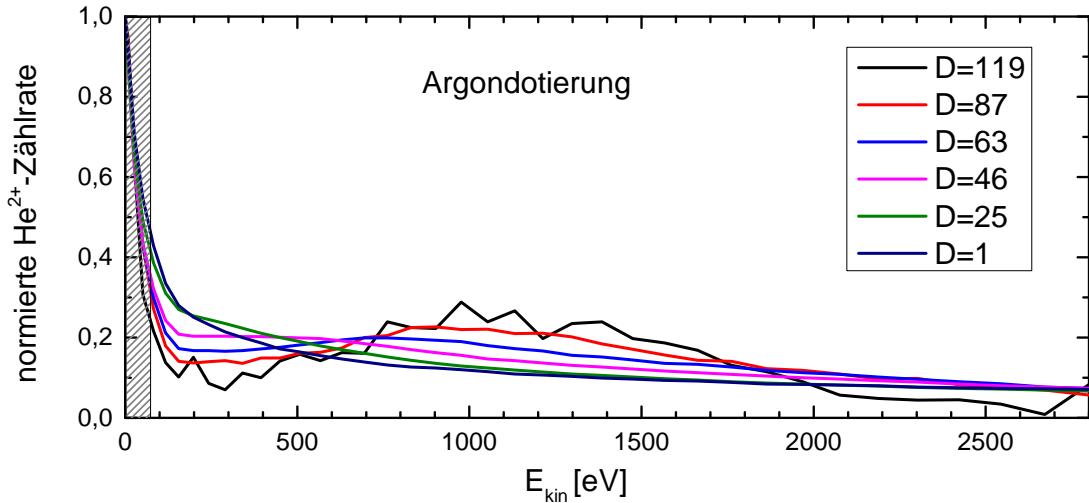


Abbildung 5.23 – Normierte He^{2+} -Ionenzählrate in Abhängigkeit der kinetischen Energie. Für $D \geq 46$ wird ein Nebenmaximum bei $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 1000$ eV sichtbar. Im grau schraffierten Bereich lässt sich das Massenspektrum nicht eindeutig der kinetischen Energie zuordnen.

wird. Ar^{9+} wird ebenfalls nicht berücksichtigt, da er noch auf der Flanke des He^+ -Peaks liegt.

Abbildung 5.22 b) zeigt die Abhängigkeit der Argonsignale von der Dotierung. Alle Ionenzählraten steigen zunächst mit zunehmender Dotierung an und nehmen bei Dotierungen $D \geq 45$ wieder ab. Die Anzahl der Argonionen im Heliumnanotröpfchen steigt mit D , daher wird das Maximum der Argonionen bei einer deutlich höheren Dotierung D erreicht als das Maximum der Heliumionen.

Auch für Argonionen wird die mittlere Ladung pro Ion bestimmt. Die Abhängigkeit von $\langle q_{\text{Ar}} \rangle$ von der Dotierung wird in Abbildung 5.22 c) gezeigt. $\langle q_{\text{Ar}} \rangle$ wird dabei aus den Ionen Ar^{3+} , Ar^{4+} , Ar^{6+} , Ar^{7+} und Ar^{8+} bestimmt.⁸

Bei Dotierung $D < 16$ sind die Argonsignale so klein, dass ein Fit nicht für alle Peaks möglich ist. Daher wird der mittlere Ladungszustand erst ab $D = 16$ bestimmt. Bei dieser Dotierung ist $\langle q_{\text{Ar}} \rangle \approx 7$ und nimmt für höhere Dotierung ab. Die mittlere Ladung der Helium- und Argonionen verhält sich also ab $D = 16$ gleich, während die Signalstärke der Ionen ihr Maximum bei unterschiedlicher Dotierung erreicht.

Kinetische Energie

Nicht nur die Höhe, auch die Breite der einzelnen Peaks ist für die Auswertung interessant. Aus den Flugzeit-Massenspektren kann ermittelt werden, welche kinetische Energie die He^{2+} -Ionen bei der Expansion des Nanoplasmas erreichen. In Anhang B wird der Zusammenhang zwischen Flugzeit und kinetischer Energie in eindimensionaler Näherung hergeleitet. Abbildung 5.23 zeigt das Energiespektrum des normierten He^{2+} -Signals für verschiedene Dotierungen. Im Bereich kleiner kinetischer Energien ist der Zusammenhang zwischen Flugzeit und kinetischer Energie nicht injektiv und kann daher nicht eindeutig zugeordnet werden. Dieser Bereich ist grau schraffiert.

Die He^{2+} -Ionen weisen für alle Dotierungen eine hohe kinetische Energie bis $\langle E_{\text{kin}} \rangle \approx 2500 \text{ eV}$ auf. Für Dotierungen $D < 46$ zeigt sich eine asymmetrische Peakform, ab Dotierungen $D > 63$ bildet sich ein separater Peak. Dieser enthält die Ionen, welche bei der Expansion des Nanoplasmas in Richtung des Detektors beschleunigt werden. Das Maximum dieses Peaks liegt für höhere Dotierung bei höherer kinetischer Energie. Bei $D = 119$ liegt es bei $E_{\text{kin}} = 1000 \text{ eV}$. Da hier eine eindimensionale Näherung angewendet wird, kann keine mittlere kinetische Energie angegeben werden.

Eine kurze Abschätzung zeigt, dass eine kinetische Energie in der Größenordnung von 1000 eV durchaus realistisch ist: Die Ladung des Argonclusters beträgt also $Q_{\text{Ar}} = D_{\text{sim}} \cdot \langle q_{\text{Ar}} \rangle$, die Heliumladung beträgt $Q_{\text{He}} = 2$, der Abstand zwischen dem Helium- und dem Argonium ist näherungswise $d = 4 \text{ Å}$ (siehe Abbildung 2.12). Daraus ergibt sich mit $D_{\text{sim}} = 40$ und $\langle q_{\text{Ar}} \rangle \approx 5$ eine elektrostatische Energie E_{pot} und letztendlich eine kinetische Energie E_{kin} von

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{kin}} = \frac{Q_{\text{Ar}} \cdot Q_{\text{He}}}{4\pi\epsilon_0 \cdot d} \approx 1450 \text{ eV} . \quad (5.16)$$

Eine Abschirmung der Ladungen durch quasifreie Elektronen wird hier vernachlässigt. Diese würde die kinetische Energie der He^{2+} -Ionen verkleinern.

5.4.2 Nanoplasma in Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen

Die Experimente zur Nanoplasmaerzeugung von Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen wurden in Zusammenarbeit mit Manuel Rometsch durchgeführt. Die Ergebnisse der Heliumsignale wurden zum Teil bereits in seiner Diplomarbeit [Rom12] veröffentlicht. Sie werden hier zusammengefasst und ergänzt. Neu ist hier die Betrachtung der Xenionen, der kinetischen Energie der He^{2+} -Ionen und die Interpretation der Ergebnisse.

⁸Die Ionen Ar^+ und Ar^{2+} können auch ohne Nanoplasma entstehen (siehe Tabelle 5.2, Seite 99). Der Wert bei Ar^{5+} enthält einen hohen Anteil von He_2^+ . Ar^{9+} lässt sich nicht fitten, da es zu nah am Maximum von He^+ liegt. Daher werden diese Ionen bei der Bestimmung des mittleren Ladungszustands vernachlässigt. Argoniumen mit $q > 9$ sind im Massenspektrum nicht zu erkennen.

Abbildung 5.24 zeigt Massenspektren von Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen bei den Dotierungen $D = 9, 23, 45$ und 55 . In diesen Spektren sind die Heliumionen He^{2+} , He^+ und He_2^+ zu sehen sowie die Xenonionen Xe^+ bis Xe^{15+} . Das Inset in Teilbild a) zeigt sogar Xenonionen mit den Ladungen $q = 19, 20$ und 21 . Noch höher geladene Xenonionen lassen sich im Massenspektrum nicht identifizieren. Bei niedriger Dotierung treten auch die Cluster He_N^+ ($N > 2$) auf (hier nicht abgebildet). Große Xenonschneebälle (wie bei Argon in Abbildung 5.20) sind hier nicht zu sehen.

Heliumionen

Die Abhängigkeit der Heliumsignalstärke von der Xenon-Dotierung ist in Abbildung 5.25 a) zu sehen. Sie erreicht ihr Maximum bei der Dotierung $D = 9$ und fällt danach auf Grund der Strahlzerstörung wieder ab.

Vergleicht man die **Signalintensität** der Heliumionen bei Xenondotierung mit jener bei Argondotierung, so fällt auf, dass mit Xenon etwa fünfmal höhere Heliumzählraten erreicht werden. Gleichzeitig verändert sich das Verhältnis der Ionen. Bei Xenondotierung überwiegt das He^+ -Signal gegenüber jenem von He^{2+} . Auch das He_2^+ -Signal hat hier einen größeren Anteil am Gesamtsignal als bei Argondotierung.

Dieses geänderte Ladungsverhältnis macht sich auch in der **mittleren Ladung** $\langle q_{\text{He}} \rangle$ der Heliumionen bemerkbar. Diese beträgt bei Xenondotierung maximal $\langle q_{\text{He}} \rangle = 1,4$ und wird in der Interpretation in Abschnitt 5.4.5 diskutiert. Die Abhängigkeit der mittlere Ladung von der Dotierung wird in Abbildung 5.25 c) gezeigt. Auch hier findet sich der maximale Ladungszustand der Heliumatome bei kleinerer Dotierung als die Position der maximalen Signalstärke.

Xenonionen

Auch die Intensität der Xenonionen wird durch einen Fit an die experimentellen Daten ermittelt, siehe Abbildung 5.24. Da diese Ionen im Massenspektrum sehr dicht liegen, wird eine Superposition mehrerer Lorentzkurven angepasst. Die Amplituden der einzelnen Massenpeaks werden dabei als zwei Gauß-Verteilungen angenommen. Dieser Ansatz ist rein phänomenologisch und gibt die gemessene Verteilung gut wieder. Berücksichtigt werden Xenonionen bis zur Ladung $q = 25$. Zusätzlich wird der Peak von He_2^+ bei $m/q = 8$ als Lorentzfunktion sowie ein konstanter Untergrund berücksichtigt. Die freien Fitparameter sind dabei die Positionen und Amplituden der beiden Gaußkurven, die Amplitude des He_2^+ -Signals sowie der konstante Untergrund. Die Positionen und Breiten der einzelnen Xenonpeaks werden hingegen fest vorgegeben.⁹ Das Ergebnis des Fits ist in Abbildung 5.24 b) - d) als rote Linie ein-

⁹Die einzelnen Massenpeaks m/q werden als Lorentzfunktion dargestellt

$$L_q^x = \frac{(m - m/q)^2}{(b_x/q)^2} \quad , \quad (5.17)$$

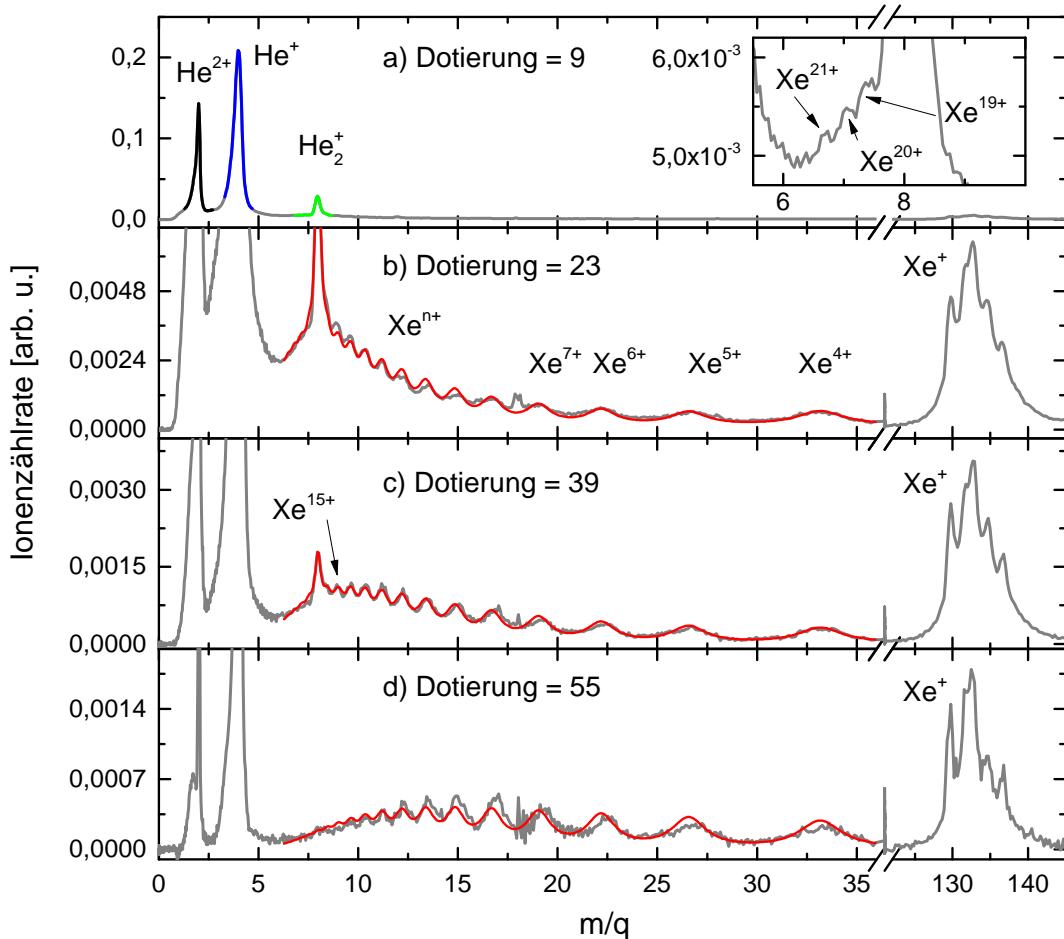


Abbildung 5.24 – Massenspektren Xenon-dotierter Heliumnanotröpfchen bei verschieden starker Dotierung. Abbildung a) zeigt das Massenspektrum bei Dotierung $D = 9$, hier ist das höchste Heliumsignal zu sehen. Die Abbildungen b) – d) zeigen Massenspektren bei höherer Dotierung $D = 23, 39$ und 55 . Abbildung a) zeigt hauptsächlich die Ionen He^{2+} (schwarz), He^+ (blau) und He_2^+ (grün), im Inset sind die Xenonionen Xe^{19+} , Xe^{20+} und Xe^{21+} zu sehen, die Dotierung ist hier wie in a) $D = 9$. In b) - d) sind hochgeladene Xenonionen bis Xe^{15+} abgebildet. Die rote Kurve zeigt einen Fit an diese Daten.

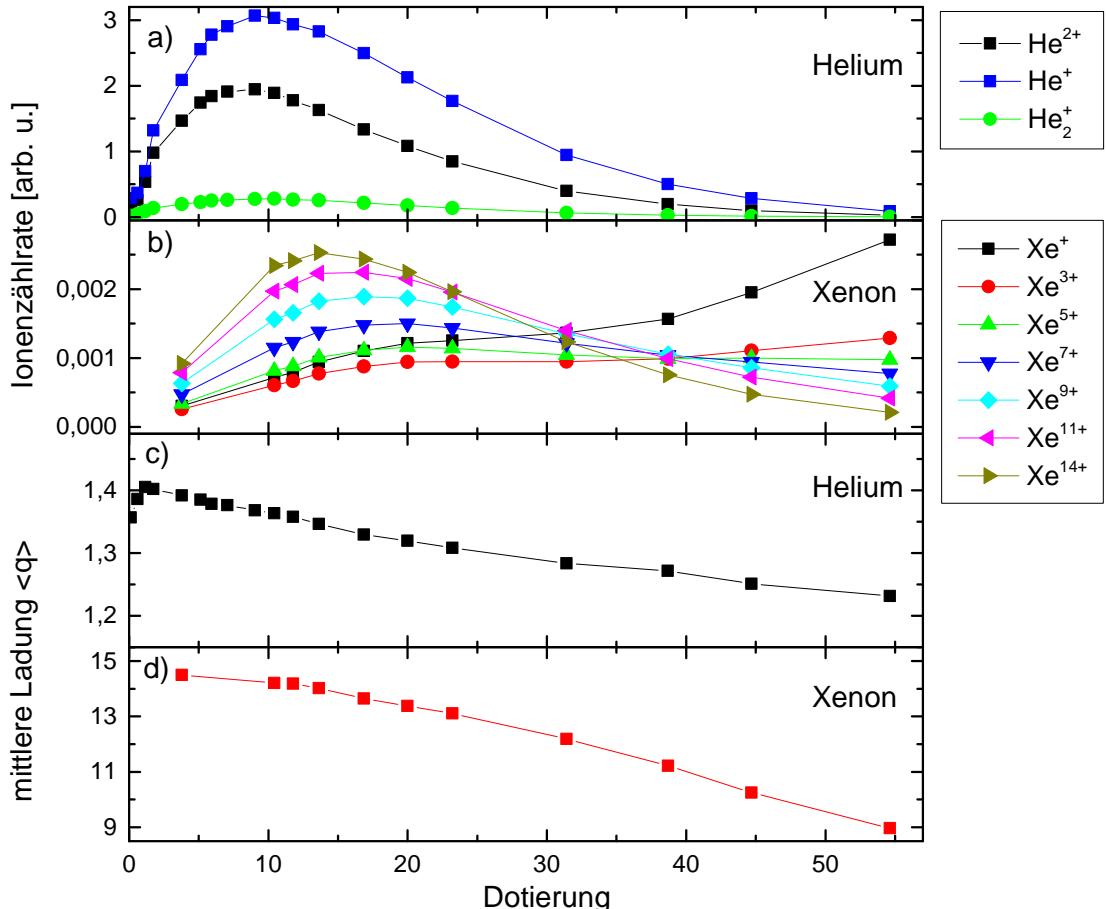


Abbildung 5.25 – Ionensignale Xenon-dotierter Heliumnanotröpfchen in Abhängigkeit von der Dotierung. a) zeigt die Signalintensität der Heliumionen, b) jene der Xenonionen. In c) und d) werden die mittleren Ladungen der Helium- und Xenonio-
nen als Funktion der Xenondotierung dargestellt.

gezeichnet. Bei niedriger Dotierung ist dieser Fit nicht möglich, da die Xenonionen im Massenspektrum nicht deutlich auflösbar sind.

wobei x hier für A oder B steht. Die Fitfunktion ist dann

$$\sum_{q=1}^{25} \{A_q \cdot L_q^A + B_q \cdot L_q^B\} + C \cdot L_{\text{He}_2^+}^C + \text{const} \quad , \quad (5.18)$$

wobei die Amplituden A_q und B_q jeweils durch Gaußverteilungen gegeben sind

$$A_q = A_0 \cdot \exp \left(\frac{-(q - q_A)^2}{d_A^2} \right) \quad . \quad (5.19)$$

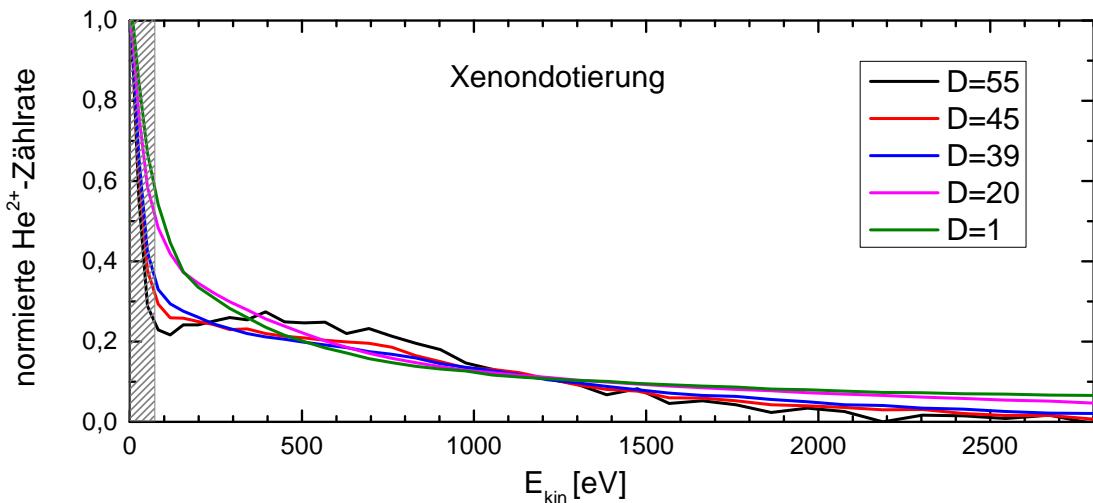


Abbildung 5.26 – Normierte He^{2+} -Ionenzählrate in Abhängigkeit der kinetischen Energie. Für $D \geq 55$ wird ein Nebenmaximum bei $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 400 \text{ eV}$ sichtbar. Im grau schraffierten Bereich lässt sich das Massenspektrum nicht eindeutig der kinetischen Energie zuordnen.

Abbildung 5.25 b) zeigt die Abhängigkeit der Signalstärke einzelner Xenonionen von der Dotierung. Diese steigt zunächst mit der Dotierung an und fällt ab einer Dotierung von $D \approx 17$ wieder ab. Nur die Zählrate schwach geladener Ionen bis $q = 5$ steigt auch jenseits dieser Dotierung weiterhin an. Da Xenonionen bis $q = 5$ jedoch bereits in der Gasphase entstehen können (siehe Kapitel 5.3.2) ist der Anstieg dieser Ionen bei hoher Dotierung eher der Ionisation einzelner Atome aus dem hohen Hintergrunddruck als einem kollektiven Effekt zuzuordnen. Auch bei Xenondotierung fällt auf, dass das Maximum der Xenonionenzählrate bei höherer Dotierung zu finden ist als jenes der Heliumionen.

Zur Bestimmung der mittleren Ladung der Xenonionen mit Gleichung 5.15 wird aus den oben genannten Gründen die Zählrate der Ionen mit $q = 5 - 25$ berücksichtigt. Ihre Abhängigkeit von der Dotierung wird in Abbildung 5.25 c) gezeigt. Bei $D = 4$ beträgt die mittlere Ladung $\langle q \rangle = 14,4$ und sinkt mit zunehmender Dotierung.

Kinetische Energie

Abbildung 5.26 zeigt auch für Xenondotierung das Energiespektrum der He^{2+} -Ionen. Bei der Expansion des Nanoplasmas erreichen die He^{2+} -Ionen kinetische Energien bis $E_{\text{kin}} \approx 2000 \text{ eV}$. Bei der Dotierung $D = 55$ zeigt sich ein separater Peak der nach oben beschleunigten Ionen mit einem Maximum bei $E_{\text{kin}} \approx 400 \text{ eV}$.

Mit der gleichen Abschätzung wie für Argon (Gleichung 5.16) erhält man für einen geladenen Xenoncluster mit $D_{\text{sim}} = 16$ und $\langle q_{\text{Xe}} \rangle \approx 9$ eine kinetische Energie von $E_{\text{kin}} \approx 1240 \text{ eV}$.

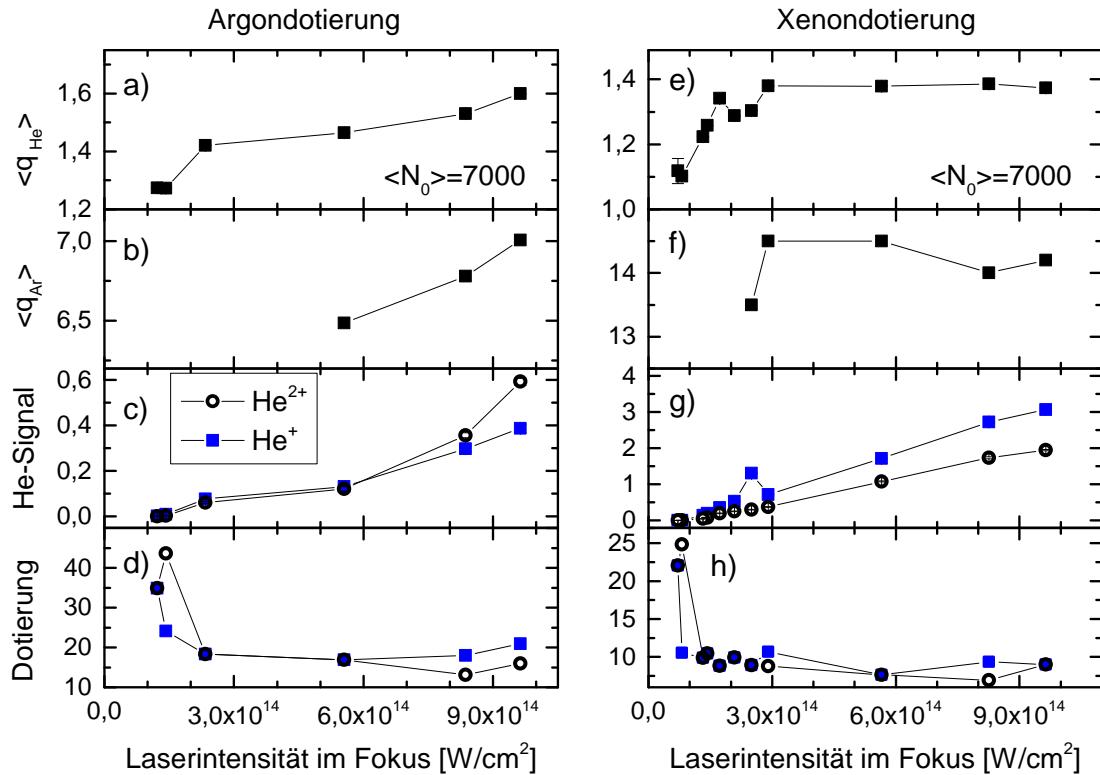


Abbildung 5.27 – Abhängigkeit der Ionisation Argon-dotierter (links) und Xenon-dotierter Heliumnanotröpfchen (rechts) von der Laserintensität. a) und e) maximal erreichte mittlere Ladung der Heliumionen. b) und f) maximal erreichte mittlere Ladung der Argon- bzw. Xenonionen. c) und g) maximales He^{2+} - und He^+ -Signal sowie d) und h) Dotierung, bei welcher das maximale Helium-Signal erreicht wird.

5.4.3 Variation der Laserintensität

In den vorangegangenen Abschnitten wurde stets das Ergebnis bei maximal möglicher Laserleistung dargestellt. Hier folgt nun eine Zusammenfassung der Resultate für Laserintensitäten im Bereich $I = 7 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Die Anzahl der Atome pro Heliumnanotröpfchen vor der Dotierung beträgt bei diesen Messungen $\langle N_0 \rangle = 7000$.

Abbildung 5.27 zeigt die Ergebnisse in Abhängigkeit der Laserintensität, links für Argondotierung und rechts für Xenondotierung. In a) und d) wird jeweils die mittlere Ladung $\langle q_{\text{He}} \rangle$ der Heliumionen aufgetragen. Während diese bei Argondotierung kontinuierlich steigt, sättigt der Wert bei Xenodotierung ab einer Intensität von $I = 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

In b) und f) wird die mittlere Ladung $\langle q_{\text{Ar}} \rangle$ bzw. $\langle q_{\text{Xe}} \rangle$ der Dotandenionen aufgetragen. Bei Argondotierung steigen sowohl $\langle q_{\text{He}} \rangle$ als auch $\langle q_{\text{Ar}} \rangle$ mit zunehmender Laserintensität an. Bei Xenondotierung hingegen sättigt auch $\langle q_{\text{Xe}} \rangle$ ab $I =$

$3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Das Plasma wird also bei Argondotierung mit zunehmender Laserintensität stärker aufgeheizt, während es bei Xenon zu stagnieren scheint.

Hier ist zu beachten, dass das Maximum des Heliumsignals in c) meist bei höherer Dotierung erreicht wird als das Maximum des mittleren Ladungszustands pro Ion in a). Daher steigt $\langle q_{\text{He}} \rangle$ in Abbildung a), obwohl die Signale von He^+ und He^{2+} in Abbildung c) meist die gleiche Intensität haben.

Da sowohl $\langle q_{\text{He}} \rangle$ als auch $\langle q_{\text{Ar}} \rangle$ bzw. $\langle q_{\text{Xe}} \rangle$ von der Dotierung abhängen (siehe Abbildung 5.22 und 5.25) wurde hier innerhalb einer Dotierkurve jeweils der maximale Wert gewählt.

Die Teilbilder c) und g) zeigen die Signalstärke der Ionen He^+ und He^{2+} in Abhängigkeit von der Laserintensität. Diese steigt für beide Dotanden näherungsweise linear mit der Laserintensität an. In d) und h) ist die Dotierung D abgebildet, bei welcher das jeweilige Maximum der He^{2+} - und He^+ -Zählrate erreicht wird. Die Dotierung, bei welcher das maximale Signal erzeugt wird nimmt mit zunehmender Laserintensität zunächst ab und bleibt dann konstant.¹⁰

5.4.4 Variation der Tröpfchengröße

Alle Messungen werden auch für unterschiedliche Größen der Heliumnanotröpfchen durchgeführt und werden hier im Folgenden erläutert. Dabei wird für jede Tröpfchengröße eine Dotierkurve aufgenommen und die wichtigsten Merkmale daraus extrahiert. Die Laserintensität beträgt bei diesen Messungen $I \approx 2,4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Vor der Diskussion der Ergebnisse sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass sich die Angabe der Tröpfchengröße stets auf die Anzahl der Atome $\langle N_0 \rangle$ direkt nach der Bildung der Heliumnanotröpfchen bezieht. Durch die Dotierung werden Heliumnanotröpfchen kleiner und bei Dotierung mit Xenon evaporieren mehr Heliumatome als bei Dotierung mit Argon.

Abbildung 5.28 zeigt die Abhängigkeit der Heliumsignale von der Tröpfchengröße bei Dotierung mit Argon (links) und Xenon (rechts). In Teilbild a) und d) ist die mittlere Heliumladung $\langle q_{\text{He}} \rangle$ gegen die Tröpfchengröße aufgetragen. Der hier gezeigte Wert entspricht dabei jeweils dem Maximum von $\langle q_{\text{He}} \rangle$ innerhalb der jeweiligen Dotierkurve. $\langle q_{\text{He}} \rangle$ steigt für beide Dotanden mit zunehmender Tröpfchengröße an. Das Plasma kann mit zunehmender Tröpfchengröße also stärker aufgeheizt werden.

Die mittlere Ladung der Dotanden kann hier nicht bestimmt werden, da ihr Signal zu schwach ist.

Die Teilbilder b) und e) zeigen die maximale Zählrate der He^+ - und He^{2+} -Signale jeder Dotierkurve. Hier ist ein näherungsweise linearer Anstieg der Ionenzählrate mit der Tröpfchengröße zu sehen.

Die Teilbilder c) und f) geben die jeweilige Dotierung bei der maximalen Signallrate an. Diese sinken mit steigender Tröpfchengröße auf etwa die Hälfte ihres Wertes

¹⁰Eine leichte Streuung der Dotierung D bei maximaler Zählrate ist in der diskreten Datenaufnahme begründet.

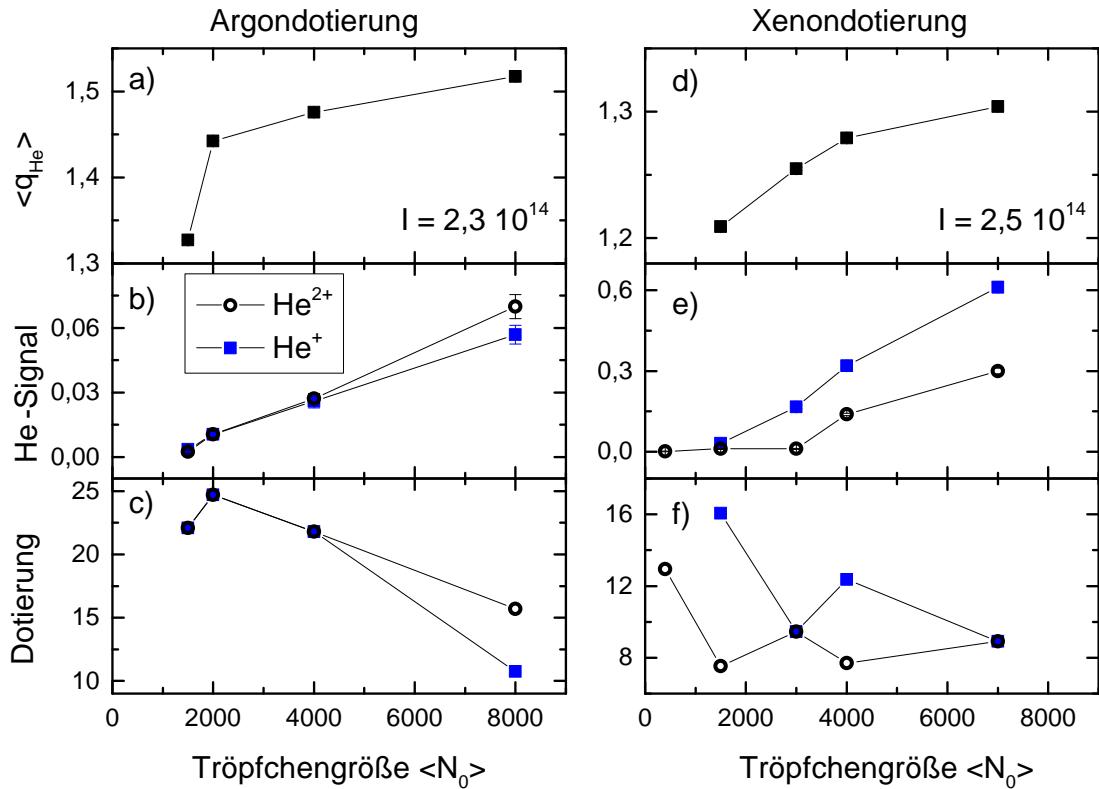


Abbildung 5.28 – Abhängigkeit der Ionisation Argon-dotierter (links) und Xenon-dotierter Heliumnanotröpfchen (rechts) von der Tröpfchengröße. a) und d) maximal erreichte mittlere Ladung der Heliumionen. b) und e) maximales He²⁺- und He⁺-Signal sowie c) bzw. f) Dotierung, bei welcher das maximale Helium-Signal erreicht wird.

ab. Hier muss jedoch beachtet werden, dass der Parameter D nicht exakt der tatsächlichen Anzahl der Dotieratome im Heliumnanotröpfchen entspricht, sondern proportional zum Druck in der Dotierkammer ist. Bei steigender Tröpfchengröße steigt auch der Streuquerschnitt der Tröpfchen mit den Dotieratomen. Größere Tröpfchen werden also bei gleichem Partialdruck stärker dotiert. Daher sinkt die Dotierung beim Maximum der Zählrate nur scheinbar mit der Tröpfchengröße, tatsächlich bleibt sie näherungsweise konstant.¹¹

¹¹Ein Tröpfchen aus $N = 2000$ Heliumatomen hat einen Radius von $R_1 = 2,8 \text{ nm}$, ein Tröpfchen aus $N = 8000$ Atomen hat $R_2 = 4,8 \text{ nm}$ (siehe Gleichung 2.1). Dies entspricht jeweils einem geometrischen Streuquerschnitt von $\sigma = \pi \cdot R^2 = 24,6 \text{ nm}^2$ bzw. $60,8 \text{ nm}^2$. Um die gleiche Dotierung zu erreichen, muss der Partialdruck und somit D also bei einem Tröpfchen mit R_1 um den Faktor $\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 2,44$ höher sein als bei R_2 .

Tabelle 5.6 – Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse bei $I_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und $\langle N_0 \rangle = 7000$ Heliumatomen: Die Signalintensität gibt den jeweils maximalen Wert innerhalb der Dotierkurve wieder. Die Einheit ist hier beliebig, jedoch für alle Signale vergleichbar. Die Position bezieht sich auf die Dotierung bei maximaler Signalintensität. Auch für die mittlere Ladung $\langle q \rangle$ von Helium und Dotand wird der jeweilige Maximalwert angegeben. Zusätzlich ist der höchste im Massenspektrum sichtbare Ladungszustand q_{\max} von Argon und Xenon angegeben. Die kinetische Energie der Heliumatome bezieht sich auf das Maximum des höchsten Nebenpeaks im Flugzeit-Massenspektrum.

		Argon	Xenon
Signalintensität	He^+	0,31	2,79
Signalintensität	He^{2+}	0,5	1,77
Signalposition	He^+	21	9
Signalposition	He^{2+}	16	9
$\langle q \rangle$	Helium	1,57	1,36
$\langle q \rangle$	Dotand	7	14,4
q_{\max}	Dotand	9	21
E_{kin} [eV]	He^{2+}	$\sim 1\,000$	~ 400

5.4.5 Zusammenfassung und Interpretation

Hier werden die Ergebnisse der Ionisation von Argon- und Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen zusammengefasst und interpretiert. Tabelle 5.6 listet die wichtigsten Daten der Messungen bei $I = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und $\langle N_0 \rangle = 7000$ auf und vergleicht die Resultate für Argon- und Xenondotierung. Als Grundlage für die Diskussion werden in Tabelle 5.7 die minimale Laserintensität für Barrier Supression Ionization, die Quiveramplitude eines Elektrons im Laserfeld und der Tröpfchenradius miteinander verglichen.

Da die Plasmaerzeugung und -aufheizung ein sehr komplexer Vorgang ist, kann eine endgültige Interpretation dieser Daten erst durch eine Simulation erfolgen. Diese Simulation wird von Andreas Heidenreich durchgeführt, ein Ergebnis steht noch aus [Hei13].

Erzeugung eines Nanoplastmas

Die experimentellen Ergebnisse der Ionisation von Argon- bzw. Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen bei der Laserintensität $I = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und der Tröpfchengröße $\langle N_0 \rangle = 7000$ werden in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Insgesamt zeigen sich bei ausreichender Dotierung hohe Signale der He^+ - und He^{2+} -Ionen, welche die Signalrate der Dotanden bei weitem übersteigen. An dieser Stelle wird noch einmal daran erinnert, dass Helium das höchste Ionisationspotential aller Elemente hat und dass undotierte Heliumnanotröpfchen selbst in solch hohen Laserfeldern nur in sehr

Tabelle 5.7 – Auflistung der notwendigen Laserintensität für BSI für die Elemente Helium, Argon und Xenon (links) sowie der Quiveramplituden für im Experiment verwendete Laserintensitäten (mitte). Zum Vergleich wird der Radius eines Heliumnanotröpfchens bestehend aus N Heliumatomen angegeben (rechts).

Element	I_{BSI} [W/cm ²]	I [W/cm ²]	q_{quiv} [nm]	N		R [nm]
		$1 \cdot 10^{15}$	2,7	8000	4,4	
Helium	$1,5 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{14}$	2,4	7000	4,2	
Argon	$2,5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$	1,9	4000	3,4	
Xenon	$8,6 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{14}$	1,5	2000	2,7	
		$1 \cdot 10^{14}$	0,9	1000	2,2	
		$7 \cdot 10^{13}$	0,7	500	1,7	

geringem Grade ionisiert werden können, denn $I_{\text{BSI}}^{\text{He}} \gtrsim I_0$. Die Äußerung „Impurities good and bad“ von Jha et al. [Jha10] kann also eindeutig mit „Impurities good“ erwidert werden, denn durch die Dotierung werden sehr hohe mittlere Ladungen der Heliumionen mit bis zu $\langle q_{\text{He}} \rangle = 1,6$ für Argondotierung bzw. $\langle q_{\text{He}} \rangle = 1,4$ für Xenondotierung erreicht. Des weiteren werden die Dotandenatome mit $\langle q_{\text{Ar}} \rangle = 7$ bzw. $\langle q_{\text{Xe}} \rangle = 14,4$ sehr hoch ionisiert, während im effusiven Argon- bzw. Xenonstrahl nur Ionen bis zu Ar^{3+} und Xe^{5+} zu sehen sind, siehe Abbildung 5.13. Dies zeigt eindeutig, dass in Argon- und Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen in diesem starken Laserfeld ein Nanoplasma erzeugt wird [Mik09, Kri11a].

Die hohe kinetische Energie der Heliumionen bestätigt dieses Ergebnis weiter. Die kinetische Energie der He^{2+} -Ionen weist bei Argondotierung ein Maximum bei $E_{\text{kin}} \approx 1000$ eV und bei Xenondotierung bei $E_{\text{kin}} \approx 400$ eV auf. Da bei Argondotierung die Gesamtladung $Q = D_{\text{sim}} \cdot \langle q_{\text{Ar}} \rangle$ höher ist als bei Xenon, wird auch eine höhere kinetische Energie der He^{2+} -Ionen nachgewiesen. Krishnan bestimmte ebenfalls die kinetische Energie der He^{2+} -Ionen im Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen und wies Energien bis $E_{\text{kin}} = 300$ eV nach [Kri11b]. Dieser Wert wird hier bei weitem übertroffen, da sowohl höher dotiert als auch eine höhere mittlere Heliumionenladung erreicht wird.

Sowohl für Argon- als auch für Xenondotierung ist eine Zunahme der kinetischen Energie der He^{2+} -Ionen mit der Dotierung zu beobachten, denn mit zunehmender Dotierung steigt die Anzahl der Dotandenionen im Heliumnanotröpfchen. Dadurch ergibt sich eine sehr hohe Coulombabstöfung zwischen Dotandencluster und He^{2+} -Ion. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Sugishima [Sug12], welche in Abschnitt 5.2 beschrieben wurden. Er untersuchte die Ionisation von Argonkern/Neonschalen-Clustern im VUV-Licht und beobachtete eine Zunahme der kinetischen Energie der Neonionen bei wachsendem Argonkern.

Diese Ergebnisse bestätigen insgesamt die Resultate von Krishnan et al. [Kri11a, Kri11b], welche in Kapitel 5.2 beschrieben wurden. Das Maximum der He^+ -Zählrate wird für Argon- und Xenondotierung reproduziert. Die hier neu veröffentlichten Da-

ten zeigen jedoch einen deutlich höheren Anteil doppelt ionisierter Heliumatome. Dies wird sowohl auf die höhere Laserintensität (bei Krishnan $I = 7 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$, hier $1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$) als auch auf die langen Laserpulse zurückgeführt (bei Krishnan $\Delta\tau = 10 \text{ fs}$, hier $\Delta\tau = 200 \text{ fs}$), denn Krishnan wies in Pump-Probe-Experimenten nach, dass die Plasmaresonanz für Heliumnanotröpfchen mit $\langle N_0 \rangle = 7000$ Heliumatomen nach ca. 150 fs eintritt [Kri12], siehe Abbildung 5.9 (Seite 116). Die Laserpulse in den hier beschriebenen Experimenten sind also lang genug um das Plasma resonant anzuregen und effizient aufzuheizen. Dies führt zu einer verringerten Rekombinationsrate.

Die Simulation von Mikaberidze [Mik09] ergab eine vollständige innere Doppelionisation aller Heliumatome, also $\langle q_{\text{He}} \rangle = q_{\text{He}} = 2$. Die Ergebnisse dieser Arbeit geben keinen Einblick in die innere Ladungsverteilung während der Ionisation durch den Laserpuls. Möglich ist hier nur der Nachweis aller Ionen nach der Expansion und Thermalisierung des Nanoplastas und möglicher anschließender Rekombination. Dennoch liegt die hier nachgewiesene mittlere Ladung $\langle q_{\text{He}} \rangle = 1,6$ bei Argondotierung nicht weit vom simulierten Wert $\langle q_{\text{He}} \rangle = 2$ entfernt. Das Plasma wird hier also in der Tat sehr heiß. Doch insbesondere im Randbereich des Laserfokus kann ein Teil der Ionen mit Elektronen zu neutralen Atomen rekombinieren und bei diesem Prozess auch die Heliummoleküle He_2^+ , He_3^+ etc. bilden.

Ionisation der Heliumatome

Die Zählrate der He^{2+} - und He^+ -Ionen nimmt mit zunehmender Dotierung bis zu einem gewissen Wert zu und fällt bei höherer Dotierung wieder ab. Daher zeigt Abbildung 5.29 sowohl die simulierte mittlere Dotierung D_{sim} der Heliumnanotröpfchen als auch die gemessene Strahlintensität W in Abhängigkeit der Dotierung D für die Dotanden a) Xenon und b) Argon. Zusätzlich wird das Produkt der beiden Werte $P = D_{\text{sim}} \cdot W$ und das gemessene He^+ -Signal abgebildet. P entspricht der Anzahl der im Heliumnanotröpfchenstrahl enthaltenen Dotanden. Das He^+ -Signal sowie P werden jeweils so skaliert, dass sie sich an die Dotierung D_{sim} und an die Strahlintensität W anpassen. P stimmt für beide Dotanden nahezu perfekt mit dem He^+ -Signal überein. Das Heliumionensignal verhält sich also proportional zu P .

Das Heliumsignal kann somit aus der Dotierung und der Intensität des Heliumnanotröpfchenstrahls erklärt werden: Schwach dotierte Heliumnanotröpfchen ($D < 10$ für Xenon bzw. $D < 21$ für Argon) können nur schlecht ionisiert werden. Je mehr Dotanden sich im Heliumnanotröpfchen befinden, desto mehr Ionen und freie Elektronen können erzeugt werden, welche das Plasma zünden [Mik09]. Daher steigen die Heliumsignalraten mit zunehmender Dotierung an. Mit zunehmender Dotierung sinkt allerdings die Größe der Heliumnanotröpfchen, pro Heliumnanotröpfchen gibt es demnach weniger Heliumatome, die ionisiert werden können. Zusätzlich sinkt die Anzahl der Heliumnanotröpfchen, da diese durch Stöße in der Dotierkammer aus dem Strahl herausgestreut werden. Beides führt ab $D > 10$ für Xenon bzw. $D > 21$ für Argon zu einer Verringerung der Ionenzählrate.

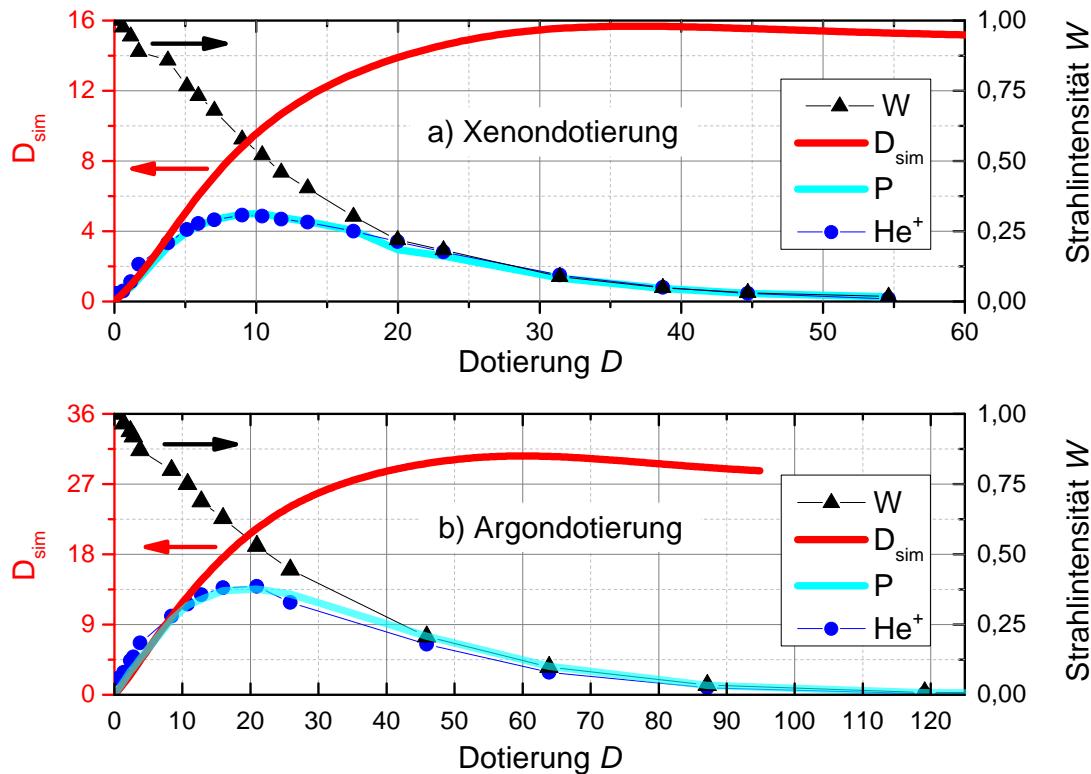


Abbildung 5.29 – Abgebildet sind die simulierte Dotierung D_{sim} (rote Linie, linke Skala) und die gemessene Strahlintensität W (schwarze Dreiecke, rechte Skala) sowie das Produkt aus beiden $P = D_{\text{sim}} \cdot W$ (hellblaue Linie, ohne vertikale Skala) und die He^+ -Zählrate (blaue Kreise, ohne vertikale Skala). P stimmt sehr gut mit der He^+ -Zählrate überein. Die Absolutwerte von He^+ und P sind hier nicht wichtig. Sie werden jeweils mit einer Konstante multipliziert um sie aneinander und an D_{sim} und W anzupassen.

Vergleicht man die Heliumionenzählraten bei Xenondotierung mit den Ergebnissen der Simulation der Dotierung (Abbildung 5.18, Seite 127), so fällt auf, dass die Abnahme der Heliumsignalrate bei derjenigen Dotierung D auftritt, ab welcher auch vermehrt Heliumnanotröpfchen vollständig verdampfen. Bei dieser Dotierung $D_{\text{Xe}} = 9$ sinkt die Intensität W gerade auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes. Die mittlere Tröpfchengröße bei Xenondotierung sinkt hier ebenfalls auf die Hälfte des Anfangswerts.

Bei Argondotierung erreicht das He^{2+} -Signal sein Maximum bei geringerer Dotierung ($D \approx 16$) als das He^+ -Signal ($D \approx 21$). Die mittlere Ladung $\langle q_{\text{He}} \rangle$ der Heliumatome erreicht ihr Maximum ebenfalls bereits bei geringerer Dotierung $D \approx 11$ als die Ionenzählrate und nimmt mit steigender Dotierung ab. Auch dies kann mit der Größe der Heliumnanotröpfchen begründet werden, denn je geringer die Dotierung,

desto größer ist das Heliumnanotröpfchen. Damit steht der resonanten Aufheizung des Plasmas ein größeres Elektronenreservoir zu Verfügung.

Ionisation der Dotanden

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Krishnan [Kri11a] sind hier die hochionisierten Dotandenionen im Massenspektrum nachweisbar¹². Argonionen werden bis zu Ar⁹⁺, Xenonionen sogar bis Xe²¹⁺ nachgewiesen. Die Dotandenionen erreichen dabei eine sehr hohe mittlere Ladung von $\langle q_{\text{Ar}} \rangle = 7$ für Argondotierung und $\langle q_{\text{Xe}} \rangle = 14,4$ für Xenondotierung. Castleman et al. wiesen unter ähnlichen Bedingungen wie hier¹³ Xenonionen mit bis zu $q = 20$ nach [Sny96]. Argonionen konnten bis zur Ladung $q = 8$ nachgewiesen werden, jedoch nur, wenn dem Argoncluster etwas Iodwasserstoff (IH, $E_{\text{IP}} = 10,39$ eV) zugefügt wurde [Pur94].

Die Ionenzählrate der Dotanden zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der Dotierung wie jene der Heliumionen. Allerdings erreichen sie ihr Maximum bei einer höheren Dotierung als die Heliumionen. Denn bei höherer Dotierung ist der Dotandencluster im Inneren des Heliumnanotröpfchens größer, gleichzeitig ist das Heliumnanotröpfchen selbst kleiner.

Ein ähnlicher Cluster wurde im VUV-Licht in Simulationen von Ziaja et al. [Zia11] und experimentell von Hoener et al. [Hoe08] untersucht (siehe Abschnitt 5.2 ab Seite 107): Bei einem Xenonkern/Argonschale-Cluster nahm die Anzahl der ionisierten Xenonatome mit zunehmender Argonschale ab, denn die große Argonschale stellte viele Elektronen zur Verfügung und im Xenonkern überwog die Rekombination gegenüber der Stoßionisation. Die große Argonhülle „schützte“ also den Xenonkern. Hier wird ein Xenonkern/Heliumschale-System betrachtet und auch hier nimmt die Anzahl ionisierter Xenonatome mit abnehmender Heliumhülle zu. Bei Ziaja hingegen war die Größe des Xenonkerns konstant, variiert wurde lediglich die Anzahl der Atome in der Hülle, hier verändert sich beides simultan. Es kann also nicht eindeutig geklärt werden, ob die übereinstimmenden Resultate auf der gleichen Ursache beruhen.

Auch für die Dotandenionen nimmt $\langle q_{\text{Ar}} \rangle$ und $\langle q_{\text{Xe}} \rangle$ – genau wie die mittlere Ionisation $\langle q_{\text{He}} \rangle$ der Heliumatome – mit zunehmender Dotierung ab. Je kleiner also das Heliumnanotröpfchen durch Dotierung wird, desto kleiner ist auch die mittlere Ladung.

Dieses Ergebnis widerspricht früheren Simulationen und Experimenten mit dotierten Heliumnanotröpfchen. So werden in einer Veröffentlichung von Döppner et al. Ergebnisse der Clusterionisation mit und ohne Heliumnanotröpfchen in Pump-

¹²In Krishnans Vakuumapparatur wurde die Dotierung in der Detektorkammer durchgeführt, was zu schlechten Vakuumbedingungen und einer hohen Signalrate von effusivem Xenon führte. Da hier Dotierkammer und Detektor durch eine weitere differentielle Pumpstrecke getrennt werden, ist der Hintergrunddruck in der Detektorkammer sehr gering, Cluster-getragenes Xenon lässt sich daher gut vom effusiven Untergrund trennen.

¹³Laserintensität: $1 \cdot 10^{15}$ W/cm², Laserwellenlänge: $\lambda = 624$ nm und Pulslänge: 350 fs.

Probe-Experimenten bei $\lambda = 800$ nm verglichen [Döp07a]. Dabei erreichten Cluster im Heliumnanotröpfchen stets eine niedrigere Ladung als jene ohne Heliumnanotröpfchen, vergleiche Tabelle 5.3 (Seite 112). Mikaberidze simulierte die Ionisation Xe_{100} und $\text{Xe}_{100}\text{He}_{1000}$ -Clustern bei $\lambda = 800$ nm und einer Pulslänge von 10 fs [Mik11]. Dabei erreichten erstere eine mittlere Ladung von $\langle q_{\text{Xe}} \rangle = 2$ und letztere $\langle q_{\text{Xe}} \rangle = 3,5$.

Unterschiede der Plasmaerzeugung bei Dotierung mit Argon und Xenon

Neben den vielen Gemeinsamkeiten bei Dotierung mit Argon und Xenon gibt es auch einige Unterschiede. Erklärt werden diese durch die physikalischen Eigenschaften der beiden Elemente: Argon hat ein höheres erstes Ionisationspotential (15,76 eV) als Xenon (12,13 eV). Daraus folgt, dass Xenon in einem schwächeren Laserfeld ionisiert werden kann als Argon (siehe Tabelle 5.7). Insgesamt hat Argon 18 Elektronen und eine Masse von 40 amu, Xenon hingegen hat 54 Elektronen und eine Masse von 131 amu. Während Xenon also prinzipiell höher ionisiert werden kann, können Argoncluster auf Grund der geringeren Masse schneller expandieren und früher die Resonanzbedingung in Gleichung 5.7 erfüllen. Daneben sind die Bindungsenergien von Argonatomen untereinander und an ein Heliumnanotröpfchen geringer als jene von Xenonatomen. Dadurch verdampfen bei der Argondotierung weniger Heliumatome vom Tröpfchen und das dotierte Heliumnanotröpfchen ist demnach größer als ein mit gleich vielen Xenonatomen dotiertes Heliumnanotröpfchen. Ein Argon-dotiertes Heliumnanotröpfchen hat also ein größeres Elektronenreservoir als ein Xenon-dotiertes.

Durch ein großes Elektronenreservoir stehen bei hoher innerer Ionisation während der Plasmaresonanz mehr Elektronen zur Verfügung. Es kann also mehr Energie aus dem Laserfeld resonant in das Plasma eingekoppelt werden. Dieses erreicht eine höhere Plasmatemperatur und dadurch eine Unterdrückung der Rekombination. Daraus resultiert eine höhere mittlere Ionisation $\langle q \rangle$ bei größeren Heliumnanotröpfchen.

Der augenfälligste Unterschied zwischen Argondotierung und Xenondotierung ist das um ein Vielfaches höhere Signal der He^{2+} - und He^+ -Ionen bei Xenondotierung. Dies erklärt sich aus der geringeren Ionisationsenergie von Xenon. Dadurch kann Xenon auch in den äußeren Bereichen des Laserfokus ionisiert werden. Das *aktive Ionisationsvolumen*¹⁴ ist für Xenon also größer und damit auch der Anteil der dotierten Heliumnanotröpfchen, in welchen ein Nanoplasma gezündet werden kann. Pro Laserpuls werden mehr Xenon-dotierte Heliumnanotröpfchen ionisiert als Argon-dotierte.

Ebenfalls unterschiedlich ist die Dotierung, bei welcher das Maximum des He^+ -Signals erreicht wird. Bei Argondotierung liegt das Maximum des He^{2+} -Signals bei

¹⁴Als *aktives Ionisationsvolumen* ist hier dasjenige Volumen definiert, in welchem sich der Tröpfchenstrahl und der Laserstrahl überschneiden und die Laserintensität hoch genug ist, um den Dotanden zu ionisieren und somit ein Nanoplasma zu zünden.

$D \approx 21$, bei Xenondotierung liegt es bei $D \approx 9$. Dies kann mit der geringeren Tröpfchenzerstörung bei Argon- als bei Xenondotierung begründet werden. Ein Heliumnanotröpfchen, welches mit neun Xenonatomen dotiert wird, wird um 2820 Heliumatome kleiner. Um etwa gleich viele Atome verkleinert sich ein Heliumnanotröpfchen bei der Dotierung mit 16 Argonatomen (siehe Abbildung 5.16 und Anhang A). Das Maximum des Heliumsignals wird hier also bei gleicher Tröpfchengröße erreicht.

Ein mit Argon dotiertes Heliumnanotröpfchen erreicht im Plasma eine mittlere Heliumladung von $\langle q_{\text{He}} \rangle = 1,6$, bei Xenondotierung nur $\langle q_{\text{He}} \rangle = 1,4$. Dies lässt sich ebenfalls damit begründen, dass Argon-dotierte Heliumnanotröpfchen größer sind als Xenon-dotierte. Ein höheres $\langle q_{\text{He}} \rangle$ kann auch an der geringeren Masse der Argonatome liegen, denn ein ionisierter Argoncluster expandiert auf Grund der leichteren Atome schneller als ein Xenoncluster. Die Plasmaresonanz des Dotandenclusters wird mit Argon früher erreicht als mit Xenon.

Betrachtet man nun die Dotandenionen, so fällt auf, dass Xenonionen insgesamt höher ionisiert werden als Argonionen. Dies gilt sowohl für die mittleren Ladungen $\langle q_{\text{Xe}} \rangle = 14,4$ und $\langle q_{\text{Ar}} \rangle = 7$ als auch für die Ionen mit der höchsten nachgewiesenen Ladung Xe^{21+} und Ar^{9+} . Die Erklärung hierfür liegt in der niedrigeren Ionisationsenergie und der größeren Elektronenanzahl von Xenon im Vergleich zu Argon. Gemessen an der Ordnungszahl der Elemente wird jedoch Argon hier höher ionisiert als Xenon, denn bei Argon werden im Mittel 39 % aller Elektronen entfernt, bei Xenon nur 27 %. Dies kann seine Ursache in der höheren Rekombinationsrate der Elektronen mit den Ionen bei Xenon im Vergleich zu Argon haben [Zia11].

Abhängigkeit von der Laserintensität

Die intensitätsabhängigen Messungen des Nanoplastas zeigen für Argon- und Xenon-dotierte Heliumnanotröpfchen einen näherungsweise linearen Anstieg in der Ionenzählrate mit der Intensität. Diese Zunahme begründet sich in der Vergrößerung des aktiven Ionisationsvolumens bei Erhöhung der Laserintensität.

Für Argon-dotierte Heliumnanotröpfchen steigt auch die mittlere Ladung $\langle q \rangle$ der Helium- und der Argonatome mit der Laserintensität an. Bei höherer Intensität wird also das Plasma stärker aufgeheizt, da bei höherer Laserintensität sowohl die optische Feldionisation als auch die Elektronenstoßionisation zunehmen. Sowohl die kinetische Energie der Elektronen als auch deren Quiveramplitude (Gleichung 5.4, Seite 95 und Tabelle 5.7) steigen.

Bei Xenondotierung hingegen steigt $\langle q \rangle$ nur bis $I = 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ und bleibt dann konstant. Dies kann am kleineren Tröpfchendurchmesser der Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchen liegen. Denn sobald die Quiveramplitude der Elektronenbewegung deutlich größer ist als der Radius eines Heliumnanotröpfchens kann die Ionisation sättigen. Zum Vergleich der Quiveramplitude und der Tröpfchengröße werden diese für den hier relevanten Bereich in Tabelle 5.7 angegeben. Der Tröpfchenradius beträgt bei $\langle N_0 \rangle = 7000$ Heliumatomen $R = 4,2 \text{ nm}$ für ein undotiertes

Heliumnanotröpfchen. Nach Dotierung mit 9 Xenonatomen beträgt der Tröpfchenradius $R = 3,4 \text{ nm}$. Die Quiveramplitude ist bei $I = 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ $q_{\text{quiv}} = 1,5 \text{ nm}$. Diese beiden Größen sind in den hier vorgestellten Experimenten also durchaus vergleichbar und eine Sättigung der Ionisation für kleine Heliumnanotröpfchen kann eintreten.

Bei hoher Laserintensität wird das Maximum der Heliumionenzählraten bei geringerer Dotierung erreicht als bei niedriger Laserintensität, denn die Ionisation der Dotanden hängt stark von der Laserintensität ab und je wahrscheinlicher die Ionisation eines Atoms ist, desto geringer kann deren Anzahl im Heliumnanotröpfchen sein. Für beide Dotanden wurden Messungen unter der jeweils notwendigen Intensität für BSI durchgeführt.¹⁵ Das Maximum der Heliumionenzählrate wird bei dieser Messung erst bei der doppelten Dotierung erreicht, siehe Abbildung 5.27 d) und h).

Abhängigkeit von der Tröpfchengröße

Sowohl für Argon- als auch für Xenondotierung nimmt die Heliumionenzählrate mit der Tröpfchengröße zu. Auch die mittlere Ladung der Heliumionen $\langle q_{\text{He}} \rangle$ nimmt mit der Tröpfchengröße zu. Ein Anstieg der mittleren Ladung mit der Tröpfchengröße wird durch eine effizientere Plasmaaufheizung bei größeren Heliumnanotröpfchen begründet, denn größere Cluster bilden für das Nanoplasma ein größeres Elektronenreservoir.

Die These der effizienteren Plasmaaufheizung bei größeren Heliumnanotröpfchen wird gestützt von vielfältigen Beobachtungen in diesem Kapitel. Die Tröpfchengröße scheint also einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung eines hochangeregten Plasmas zu haben.

Viele der in diesem Kapitel genannten Abschätzungen zur Zündung eines Nanoplasmas, wie zum Beispiel Betrachtung der BSI oder die Stoßionisation durch die Quiverbewegung einzelner Elektronen, beziehen sich auf die ersten Ionisationen im gesamten Cluster. Sobald viele freie Elektronen sowie (hoch) geladene Ionen vorhanden sind, setzen vielfältige Plasmaeffekte ein, welche mit diesen einfachen Methoden nicht zu erklären sind. Zusätzlich enthält das Messergebnis grundsätzlich eine Mitteilung über viele Tröpfchengrößen N , die Laserintensität I in den Randbereichen des Fokus und die Anzahl der Dotanden D . Erst durch eine detaillierte Simulation, welche alle Effekte der inneren und äußeren Ionisation sowie der Clusterexpansion und Rekombination berücksichtigt, kann diese Ergebnisse endgültig klären.

¹⁵Die I_{BSI} für Argon- und Xenoncluster kann etwas niedriger sein als für die jeweiligen Atome.

5.5 Nanoplasma in Calcium-dotierten Heliumnanotröpfchen

Dieses Kapitel beschreibt die Ionisation von Heliumnanotröpfchen, welche mit Calcium dotiert werden. Wie schon im vorherigen Abschnitt wird erst die Ionisation bei der Laserintensität $I \approx 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und der mittleren Tröpfchengröße $\langle N_0 \rangle \approx 7000$ untersucht. Anschließend werden die Abhängigkeit von der Laserintensität und der Tröpfchengröße genauer betrachtet. Zuletzt folgt die Interpretation der Ergebnisse. Es sei an dieser Stelle noch einmal daran erinnert, dass sich Calciumatome in einer Oberflächenschicht der Heliumnanotröpfchen befinden, während Edelgase sich im Inneren anlagern, siehe Kapitel 2.5. Gleichzeitig wird bei der Bildung von Calciumclustern mehr Energie an das Heliumnanotröpfchen übertragen, wodurch mehr Calciumatome evaporieren als bei Dotierung mit Xenon und Argon, siehe Tabelle 5.5 in Abschnitt 5.3.3.

5.5.1 Abhängigkeit von der Zahl der Calciumdotanden

Abbildung 5.30 zeigt das Massenspektrum Calcium-dotierter Heliumnanotröpfchen nach der Ionisation im starken Laserfeld. In Teilbild a) ist der Bereich des Spektrums bis $m/q = 100$ zu sehen, die Dotierung beträgt $D = 2$. Das Massenspektrum ist geprägt von Ca^+ -Ionen und CaHe_N^+ -Schneebällen sowie von Ca^{2+} -Ionen und CaHe_N^{2+} -Schneebällen. Das Calciumsignal übertrifft das Heliumsignal hier um ein Vielfaches. Um das Heliumsignal deutlicher darzustellen, zeigen die Teilbilder b)-d) nur Massenspektren bis $m/q = 15$. Dort sind die Ionen He^+ , He_2^+ und He_3^+ sowie Ca^{3+} zu sehen (rote Linie). He^{2+} ist auch auf dieser Skala kaum zu identifizieren.

Heliumionen

In Abbildung 5.31 a) wird die Heliumzählrate gegen die Dotierung aufgetragen. Dabei zeigt die Zählrate von He^+ hier eine ähnliche **Signalintensität** wie jene bei der Dotierung mit Argon. Das He_2^+ -Signal erreicht im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Xenon und Argon eine ähnliche Höhe wie He^+ , während He^{2+} bei Calciumdotierung ein geringeres Signal zeigt.

Der Signalverlauf der He^+ - und He_2^+ -Ionen in Abbildung 5.31 a) zeigt auch bei Calciumdotierung zunächst einen Anstieg mit zunehmender Dotierung und schließlich einen Abfall auf Grund der Strahlzerstörung. Allerdings unterscheidet sich die Abhängigkeit des Signals von der Dotandenzahl bei Calciumdotierung in einigen Punkten von jener bei Edelgasdotierung: Die Ionen He^+ und He_2^+ erreichen ihr Maximum nicht beim gleichen Wert. Die Zählrate von He^+ fällt ab $D = 2$, jene von He_2^+ ab $D = 4$. He^{2+} zeigt kein Maximum in der Zählrate. Denn Heliumnanotröpfchen können auch ohne Calcium-Dotierung ($D = 0$) bereits zu einem gewissen Grad io-

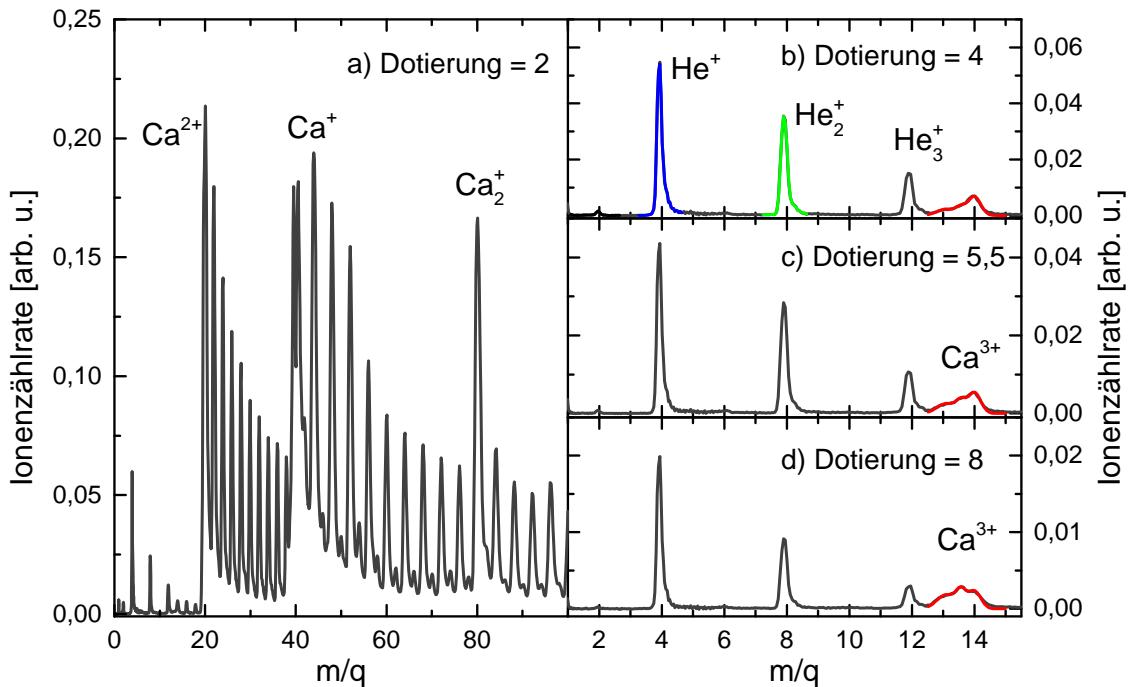


Abbildung 5.30 – Massenspektrum Calcium-dotierter Heliumnanotröpfchen a) bei $D = 2$, b) bei $D = 4$, c) bei $D = 5,5$ und d) bei $D = 8$. a) Zu sehen sind hauptsächlich die Calciumionen Ca^+ und CaHe_N^+ sowie Ca^{2+} und CaHe_N^{2+} . b) - d) Auf einer eingeschränkten Skala sind die Heliumionen He^+ und He_2^+ sowie Ca^{3+} sichtbar.

nisiert werden.¹⁶ Falls es einen kleinen Calcium-induzierten Anstieg der He^{2+} -Ionen gibt, so ist dieser nicht vom Untergrund zu unterscheiden.

Die **mittlere Ladung** der Heliumionen ist in Abbildung 5.31 d) abgebildet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen für Xenon und Argon sinkt hier die mittlere Ladung zu Beginn, steigt jedoch für hohe Dotierung wieder an. Der Grund hierfür lässt sich an Hand von Teilbild a) gut erklären: Die Zählrate von He^{2+} bildet einen großen Anteil am Gesamtsignal und am mittleren Ladungszustand $\langle q_{\text{He}} \rangle$. Die Zählrate von He^{2+} sinkt mit zunehmender Strahlzerstörung. Die Zählraten von He^+ und He_2^+ können diesen Abfall in $\langle q_{\text{He}} \rangle$ zunächst nicht kompensieren und $\langle q_{\text{He}} \rangle$ sinkt.

Für hohe Dotierung steigt $\langle q_{\text{He}} \rangle$ wieder und nähert sich dem Wert $\langle q_{\text{He}} \rangle = 1$, denn bei hoher Dotierung wird der Heliumnanotröpfchenstrahl zerstört. Messbares Signal

¹⁶Dies liegt zum einen an einer Verunreinigung der Heliumnanotröpfchen durch Hintergrundgas, zum anderen können Heliumatome auch direkt ionisiert werden, allerdings ist die Wahrscheinlichkeit hierfür sehr gering, siehe Tabelle 5.2. Das sichtbare He^+ - und He^{2+} -Signal bei Dotierung $D = 0$ ist also nicht durch Calcium induziert. Gleichermaßen gilt natürlich auch für die Dotierkurven mit Xenon und Argon, dort ist jedoch das durch Dotierung induzierte Heliumsignal bei weitem größer als das Untergrundsignal, weshalb dieser Effekt dort nicht stark sichtbar ist.

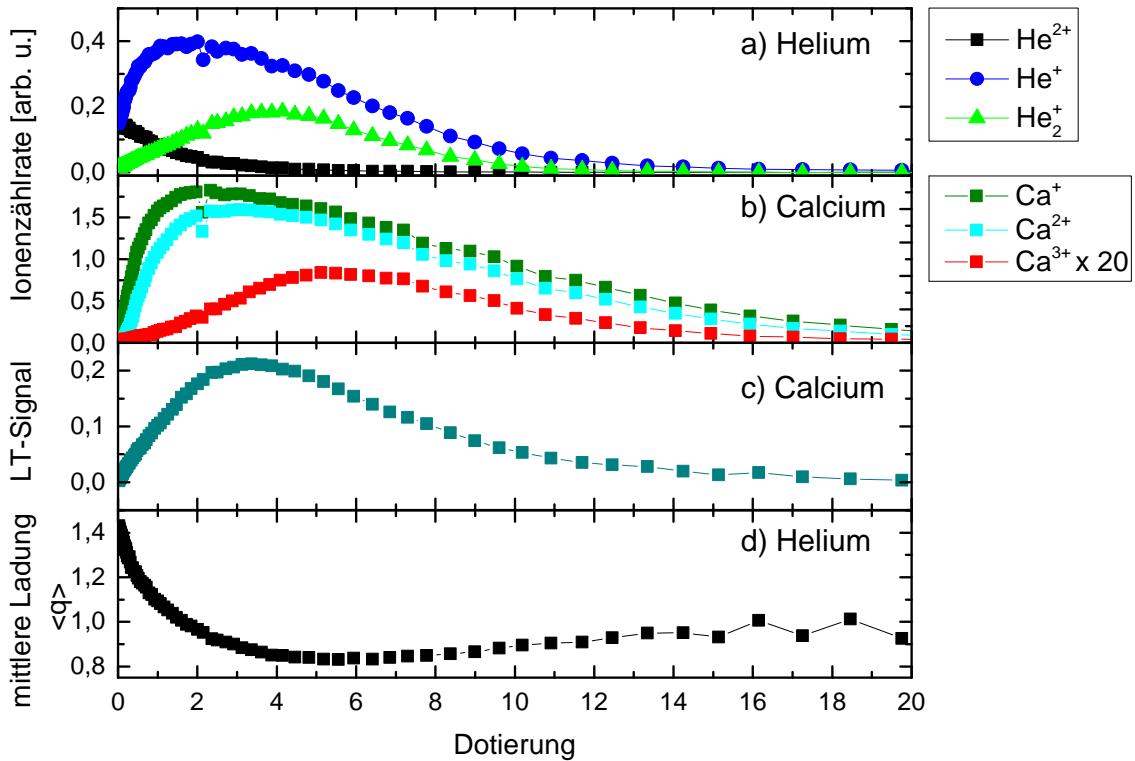


Abbildung 5.31 – Ionensignale Calcium-dotierter Heliumnanotröpfchen in Abhängigkeit von der Dotierung. a) zeigt die Signalintensität der Heliumionen, b) jene der Calciumionen. In c) wird das LT-Signal angegeben, in d) die mittleren Ladungen der Heliumionen.

kann dann nur noch durch effusives Helium entstehen, da sich in der Gasphase keine Dimere bilden können und die Laserintensität nicht ausreicht, um Helium doppelt zu ionisieren. Die mittlere Ladung pro Heliumatom erreicht ihr Minimum bei $D \approx 5$.

Calciumionen

Im Massenspektrum sind die Calciumionen Ca^+ , Ca^{2+} und Ca^{3+} zu sehen. Da Calcium bereits bei einer Laserintensität von $I = 2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ zweifach ionisiert werden kann (siehe Tabelle 5.2 auf Seite 99) sind keine Clustereffekte zu dieser Ionisation notwendig. Das Ion Ca^{3+} ist für die Auswertung interessanter. Höher geladene Calciumatome sind im Massenspektrum nicht identifizierbar.

Im Bereich $m/q \approx 13,5$ lassen sich im Massenspektrum drei Peaks unterscheiden ($m_1/q = 13,1$, $m_2/q = 13,6$, $m_3/q = 14$), deren Höhe sich mit der Dotierung verändert. Der Peak bei $m_3/q = 14$ ist auch ohne Calciumdotierung zu sehen. Er wird daher einem Untergrundsignal zugeordnet. Eine Summe aus drei Gaußfunktionen wird an die drei Peaks angepasst. Dieser Ansatz ist rein phänomenologisch und gibt

das Massenspektrum gut wieder. Das Ergebnis wird als rote Linie in Abbildung 5.30 b) - d) gezeigt. Da die beiden Peaks bei m_1 und m_2 die gleiche Abhängigkeit von der Dotierung zeigen, wird die Summe aus beiden dem Ca^{3+} -Signal zugeordnet. Die Abhängigkeit der Signalraten von Ca^+ , Ca^{2+} und Ca^{3+} von der Dotierung werden in Abbildung 5.31 b) gezeigt. Die Rate von Ca^{3+} wird mit dem Faktor 20 multipliziert um sie auf der gleichen Skala darzustellen. Die Zählrate von Ca^{3+} verläuft dabei ähnlich wie jene von He_2^+ . Wie auch schon bei Argon erreicht das Dotandenion sein Maximum bei höherer Dotierung als das He^+ -Signal. Die Ca^{3+} -Ionen entstehen also im gleichen Calcium-induzierten Ionisationsprozess wie die He_2^+ -Ionen.

Eine mittlere Ladung der Calciumionen wird hier nicht angegeben, denn die Ionen Ca^+ und Ca^{2+} entstehen auch ohne Plasmazündung, ebenso wie die Schneebälle CaHe_N^+ und CaHe_N^{2+} . Zur Vergleichbarkeit mit den Edelgasen Argon und Xenon müssen diese Werte bei der Mittelung für $\langle q_{\text{Ca}} \rangle$ also vernachlässigt werden. Die Zählrate der Ca^{3+} -Ionen ist dagegen sehr gering und höher geladene Ionen können nicht identifiziert werden.¹⁷

Abbildung 5.31 c) zeigt zusätzlich das LT-Signal der Calcium-dotierten Heliumnanotröpfchen. Dieses enthält die integrale Calciumionenzählrate, es unterscheidet nicht zwischen Calciumatomen und -molekülen bzw. -clustern. Das Maximum des LT-Signals liegt daher auch bei einer etwas höheren Dotierung als jenes der ionisierten Calciumatome. Der Verlauf des LT-Signals mit der Dotierung ist jenem des Heliumsignals sehr ähnlich. Dies bestätigt weiter die Abhängigkeit des Heliumsignals von der Dotierung und der Tröpfchenstrahlintensität.

Kinetische Energie

Die Form der Helium-Peaks verändert sich bei Calciumdotierung nicht mit der Dotierstärke. Eine Peakverbreiterung oder ein Doppelpeak auf Grund hoher kinetischer Energie der Ionen – wie dies bei der Dotierung mit Xenon und Argon zu sehen war – lässt sich hier nicht feststellen.

5.5.2 Abhängigkeit von Laserintensität und Tröpfchengröße

Die Messungen mit Calcium werden ebenfalls bei verschiedenen Laserintensitäten wiederholt. Abbildung 5.32 vergleicht die Zählraten der Heliumionen bei der höchsten (a) $I = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$) und niedrigsten Intensität (b) $I = 3,1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$), jeweils in Abhängigkeit von der Dotierung. In beiden ist ein Calcium-abhängiger Signalanstieg nur bei den Ionen He^+ und He_2^+ zu sehen. Der maximale Anstieg erhöht sich bei beiden Ionen um etwa das Zehnfache bei Dreifacher Laserintensität. Gleichzeitig verändert sich die Position des He^+ -Maximums. Während es bei einer

¹⁷Die Ionisationsenergie von Ca^{3+} beträgt $E = 50,9 \text{ eV}$, jene von Ca^{4+} $E = 67,3 \text{ eV}$, siehe Tabelle A.9 in Anhang A. Dies ist sehr hoch im Vergleich zu den ersten beiden Ionisationspotentialen, siehe Tabelle 5.2.

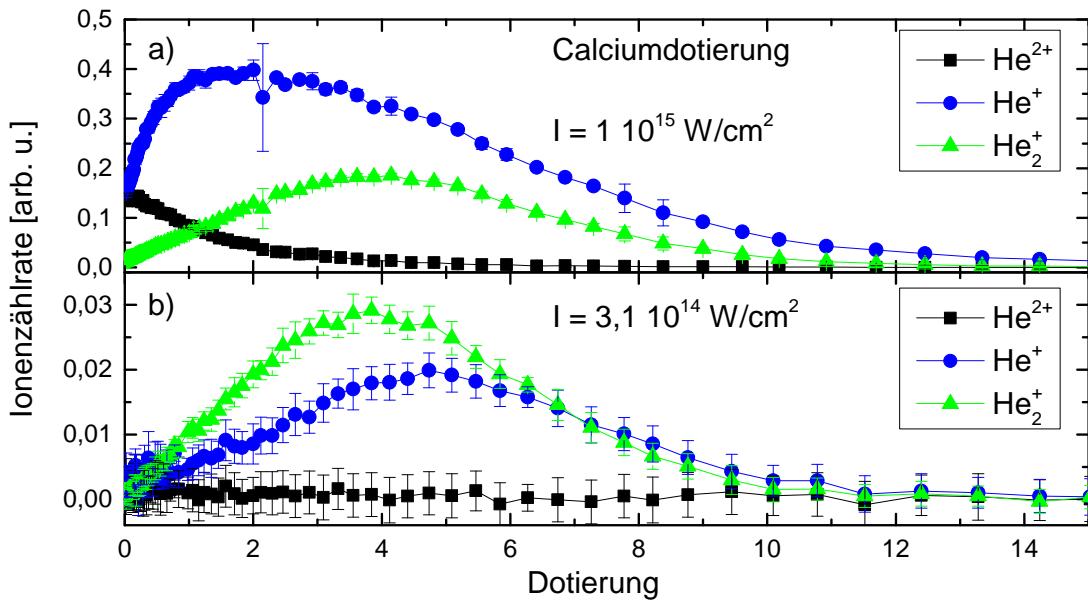


Abbildung 5.32 – Vergleich der Calcium-induzierten He^+ - und He_2^+ -Signalrate für die Laserintensitäten a) $I = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und b) $I = 3,1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Bei der höheren Intensität wird ein höheres Heliumsignal erzeugt, die Position des Maximums von He^+ verändert sich von $D \approx 5$ bei $I = 3,1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ zu $D \approx 2$ bei $I = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$.

Laserintensität von $I = 3,1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bei $D \approx 5$ liegt, ist es bei $I = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ bereits bei $D \approx 2$ zu finden. Ein He^{2+} -Untergrund ist bei der niedrigeren Intensität nicht zu sehen.

In Abbildung 5.33 a) werden die Ionenzählraten von He^+ und He_2^+ in Abhängigkeit der Laserintensität aufgetragen. Ein Anstieg in der He^{2+} -Zählrate ist bei keiner dieser Messungen zu erkennen. Die Signale von He^+ und He_2^+ nehmen näherungsweise linear mit der Laserintensität zu.

Ebenfalls untersucht wurde die Abhängigkeit der Ionisationsraten von der Tröpfchengröße. Dies wird in Abbildung 5.33 b) zusammengefasst. Abgebildet wird hier für jede Tröpfchengröße die maximale Signalrate der He^+ - und He_2^+ -Ionen. Diese wird gegen die mittlere Anzahl $\langle N_0 \rangle$ der Heliumatome im Tröpfchen vor der Dotierung aufgetragen. Auch hier ist, wie schon bei Argon- und Xenondotierung, ein Anstieg der Signalrate mit der Tröpfchengröße zu beobachten. Die Anzahl der Dotanden, bei welcher das Maximum der Ionisationsrate erreicht wird, verändert sich nicht mit der Tröpfchengröße.

5.5.3 Zusammenfassung und Interpretation

Calcium-dotierte Heliumnanotröpfchen können in starken Laserfeldern ionisiert werden. Dabei werden die Ionen He^+ und He_2^+ sowie Ca^+ , Ca^{2+} und Ca^{3+} nachgewiesen.

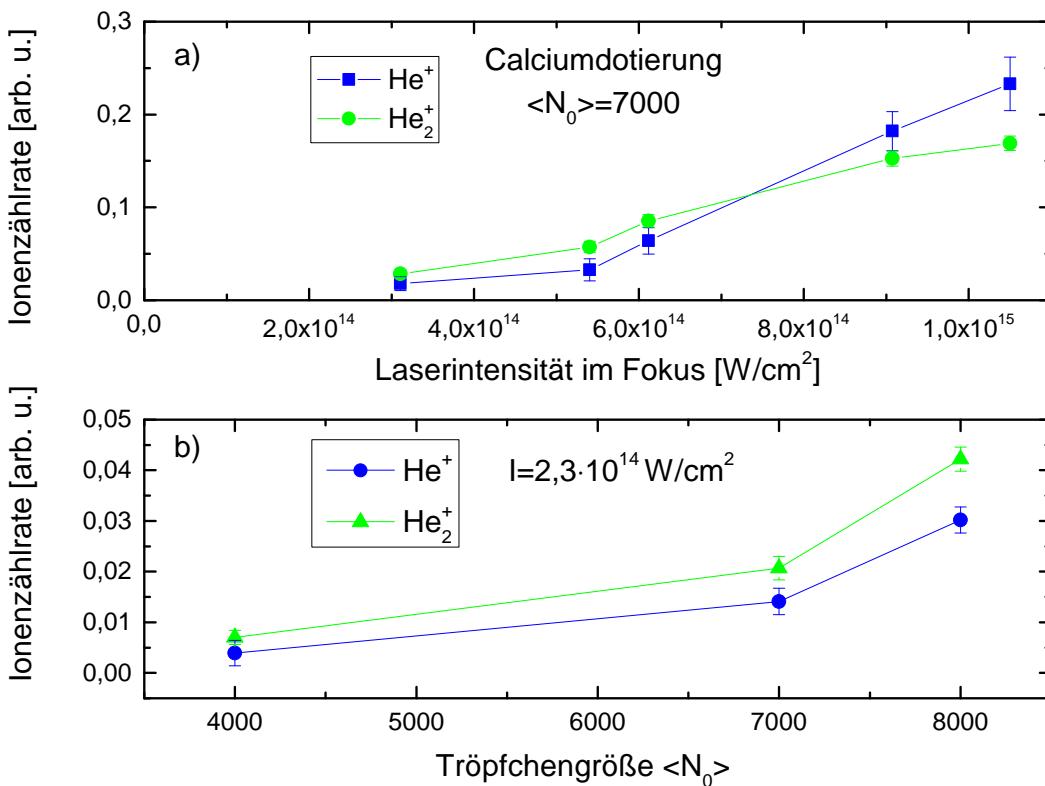


Abbildung 5.33 – a) Abhängigkeit der He^+ - und He_2^+ -Signalrate von der Laserintensität bei konstanter Tröpfchengröße. b) Abhängigkeit der He^+ - und He_2^+ -Signalrate von der Tröpfchengröße bei konstanter Laserintensität.

Ein Calcium-induzierter Anstieg des He_2^+ -Signals ist in diesen Messungen nicht nachweisbar. Die einzelnen Signale werden im Folgenden diskutiert und interpretiert.

Erzeugung eines Nanoplasmas

Bei Calciumdotierung ist sowohl der Ionisationsgrad der Dotandenatome als auch jener der Heliumatome deutlich niedriger als bei Dotierung mit Argon oder Xenon. Auch zeigen die einzelnen Peaks im Flugzeit-Massenspektrum keine Verbreiterung auf Grund hoher kinetischer Energien der einzelnen Ionen. Dennoch wird eindeutig eine von der Dotierung abhängige Erhöhung der Heliumionisationsrate nachgewiesen, die auch mit einer Erzeugung von Ca^{3+} -Ionen einher geht. Auch Calcium ist also ein guter Ionisationskeim für Heliumnanotröpfchen und auch hier kann von der Zündung eines Nanoplasmas gesprochen werden.

Signalintensität

Die Ionisationsrate des He^+ - und He_2^+ -Signals steigen mit zunehmender Calciumdotierung zunächst an und sinken mit höherer Dotierung auf Grund der Strahlzerstör-

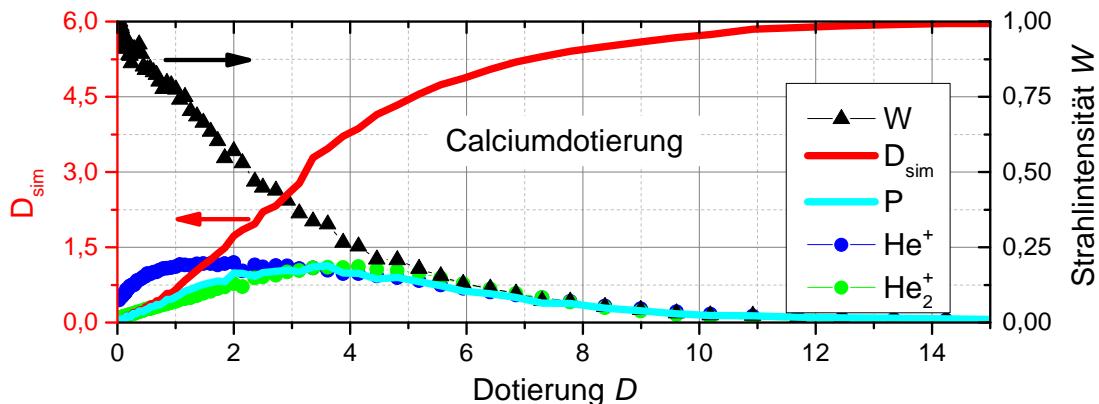


Abbildung 5.34 – Vergleich der simulierten Dotierung D_{sim} (rote Linie) und der gemessenen Strahlabschwächung W (schwarze Dreiecke) sowie des Produkts P aus beiden (hellblaue Linie) mit der He^+ - und der He_2^+ -Zählrate (blaue bzw. grüne Kreise). P stimmt sehr gut mit der He_2^+ -Zählrate überein. P und die Heliumzählraten wurden jeweils mit einer Konstante multipliziert.

rung wieder ab. Bei der höchsten Laserintensität von $I = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ liegt das Maximum der He^+ -Ionen bei der Dotierung $D \approx 2$, jenes der He_2^+ -Ionen bei $D \approx 4$. Die Ca^{3+} -Ionen erreichen ihr Maximum bei $D \approx 6$. Die Ionenzählrate im Maximum¹⁸ beträgt für He^+ 0,23 und für He_2^+ 0,17. Im Vergleich dazu liegen diese Werte bei Argondotierung bei 0,31 für He^+ und 0,03 für He_2^+ . Ein Calcium-induzierter Anstieg der He^{2+} -Ionen ist nicht zu sehen. Bei Argondotierung hingegen übertrifft die He^{2+} -Zählrate die anderen Heliumzählraten.

Abbildung 5.34 zeigt das He^+ - und He_2^+ -Signal (blau bzw. grün) zusammen mit der simulierten Dotierung D_{sim} (rot) und der Strahlintensität W (schwarz). Dazu wird ebenfalls das Produkt P aus Dotierung und Strahlintensität abgebildet (hellblau). Dieses und die Heliumsignale werden jeweils mit einer Konstante multipliziert um sie an den Anstieg der Dotierung und den Abfall der Strahlintensität anzupassen. Bei der Dotierung mit Calcium stimmt das Produkt P aus Dotierstärke und Strahlzerstörung gut mit der Signalrate von He_2^+ überein. Jene von He^+ zeigt ihr Maximum bereits bei einer schwächeren Dotierung.

Wie schon für Argon- und Xenondotierung kann das Heliumsignal, in diesem Fall das He_2^+ -Signal, hier also durch die Dotier- und Strahlabschwächungscharakteristik beschrieben werden. Da bei der Bildung von Calciumclustern im Heliumnanotröpfchen viel Energie frei wird (Abschnitt 5.3.3), verliert der Heliumnanotröpfchenstrahl hier schon bei geringerer Dotierung an Intensität. Die halbe Strahlintensität $W = 0,5$ wird hier schon bei der Dotierung $D \approx 3$ erreicht. Daher erreicht auch die He^+ - und He_2^+ -Signalrate ihr Maximum bei deutlich kleinerer Dotierung als für Xenon und Argon.

¹⁸Hier werden jeweils die Werte bestimmt, um welche das Signal über das anfängliche Untergrundsignal hinausgeht.

Die Zählrate der Ca^{3+} -Ionen erreicht ihr Maximum bei höherer Dotierung als jene der Heliumionen, in diesem Punkt stimmen die Ergebnisse von Calcium mit jenen von Argon und Xenon überein.

Die Signalraten der He^+ - und He_2^+ -Ionen steigen sowohl mit der Laserintensität als auch mit der Tröpfchengröße (Abbildung 5.33). Bei höherer Laserintensität wird das Maximum der Ca^+ -Ionen bei geringerer Dotierung erreicht. Hierin unterscheiden sich die Ergebnisse mit Calciumdotierung ebenfalls nicht von jenen mit Argon- und Xenondotierung.

Signalqualität

Die Abhängigkeit des Signalverlaufs von der Dotierung ist für Calcium also ähnlich wie für Xenon und Argon. Unterschiede gibt es bei der Signalqualität: Bei Dotierung mit den Edelgasen Xenon und Argon trägt He^{2+} mit großem Anteil zum Signal bei. Es werden mittlere Ladungen bis $\langle q_{He} \rangle = 1,6$ erreicht. Bei Calciumdotierung ist kein Calcium-induziertes He^{2+} -Signal zu erkennen. Bei der Dotierung $D = 3$ beträgt die mittlere Ladung $\langle q_{He} \rangle = 0,9$. Der Ionisationsgrad ist also wesentlich geringer. Hierfür gibt es zwei mögliche Ursachen:

Während die q_{te} Ionisationsenergie für Xenon und Argon fast linear mit q zunimmt, sind bei Calcium die ersten beiden Ionisationsenergien recht gering im Vergleich zur weiteren Ionisation, siehe Tabelle A.9 in Anhang A. Effusives Calcium wird im Laserfeld bei $I_0 \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ nur zweifach ionisiert, während Argon bereits dreifach und Xenon fünffach ionisiert werden kann.¹⁹ Für die Zündung eines Nanoplasmas stehen bei Calciumdotierung also weniger Elektronen zur Verfügung als bei Edelgasdotierung, denn es gibt weniger freie Elektronen pro Dotand und insgesamt ist das Heliumnanotröpfchen schwächer dotiert.

Eine zweite Ursache für die schwächere Ionisation des Heliumnanotröpfchens kann in der Geometrie des Clusters liegen. Während sich die Edelgasdotanden im Inneren des Heliumnanotröpfchens befinden, sind Calciumdotanden in der Oberflächenschicht gebunden,²⁰ siehe Abschnitt 2.5 ab Seite 17. Ein quasifreies Elektron, welches im Laserfeld um den ionisierten Calciumcluster schwingt, bewegt sich also nur maximal die Hälfte der Zeit durch das Heliumnanotröpfchen, ansonsten schwingt es außerhalb. Dabei ist die Schwingung symmetrisch zur Oberfläche des Heliumnanotröpfchens wenn die durch den Dotanden und die Tröpfchenmitte definierte Achse parallel zum elektrischen Feld des Lasers ausgerichtet ist. In allen anderen Fällen ist die Schwingung je nach Winkel zwischen Clusterachse und Laserfeld hauptsächlich

¹⁹Die notwendige Laserintensität für BSI hängt nicht nur von der Ionisationsenergie sondern auch von der Ladung des Ions ab, siehe Gleichung 5.6, daher kann Xenon fünffach ionisiert werden auch wenn die fünfte Ionisationsenergie von Xenon höher ist als die dritte Ionisationsenergie von Calcium.

²⁰Es ist nicht bekannt, ab welcher Größe Calciumcluster einsinken. Atome befinden sich jedoch in einer Oberflächenschicht [Her07]. Es wird davon ausgegangen, dass sich Dimere und Trimere auch dort befinden.

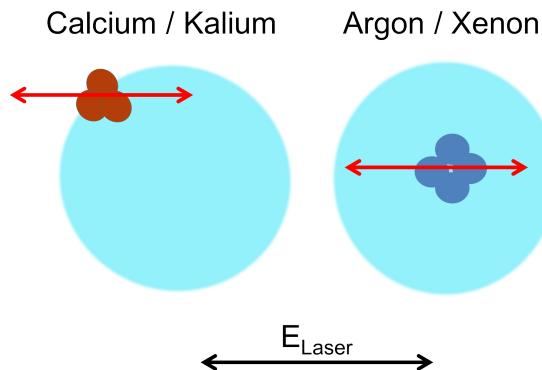


Abbildung 5.35 – Schematische Darstellung der Quiverbewegung eines Elektrons um den ionisierten Dotandencluster. Bei Oberflächen-gebundenen Dotanden (Calcium und Kalium) schwingt das Elektron maximal während der Hälfte der Zeit innerhalb des Heliumnanotröpfchens. Bei Argon- und Xenonclustern erfolgt die Quiverbewegung zentral im Heliumnanotröpfchen.

oder sogar komplett außerhalb des Heliumnanotröpfchens. Dies wird in Abbildung 5.35 veranschaulicht. Die Stoßionisation von Helium wird also stark herabgesetzt. Verstärkt wird dieser Effekt noch durch eine mögliche Repulsion der Elektronen vom Heliumnanotröpfchen [Kor11]. Ob diese Repulsion jedoch auch bei den hohen hier auftretenden Energien stattfindet, ist fraglich. Da Calcium viel schwächer an ein Heliumnanotröpfchen gebunden ist als Edelgasatome, ist auch die Heliumdichte in der Umgebung von Calcium geringer (Abschnitt 2.5). Somit findet auch weniger Feldionisation im Coulombfeld des ionisierten Calciumclusters statt.

Es kann an dieser Stelle nicht endgültig geklärt werden, welche der beiden genannten Eigenschaften von Calcium – die hohe Evaporation von Heliumatomen bei der Dotierung oder die Position auf der Oberfläche – für die schwächere Ionisation des Heliumnanotröpfchens verantwortlich ist. Auch ein Zusammenspiel beider Effekte ist denkbar. Auch muss bedacht werden, dass die Aufheizung des Nanoplasmas ein stark nichtlinearer Prozess ist. Ein geringfügig unterschiedliches Verhalten des Clusters innerhalb der ersten Femtosekunden im Laserpuls kann die Ionisationsdynamik in hohem Grade beeinflussen.

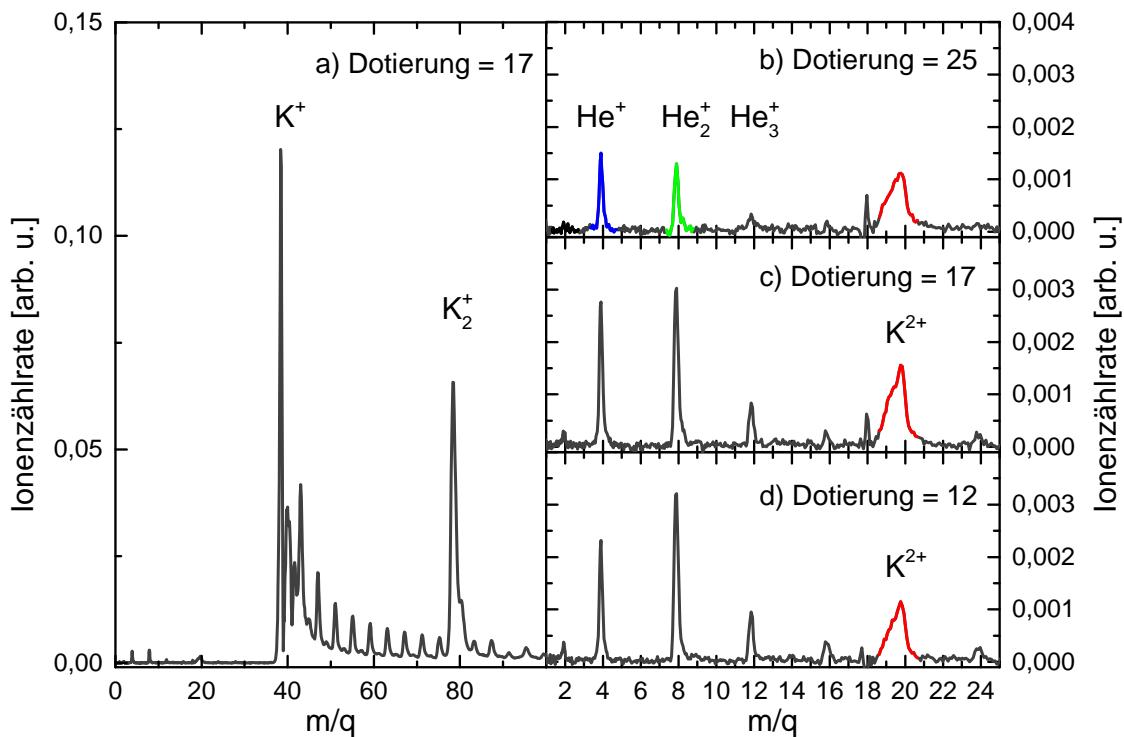


Abbildung 5.36 – Massenspektren Kalium-dotierter Heliumnanotröpfchen. a) Zu sehen sind hauptsächlich die Ionen K⁺, K₂⁺ sowie zugehörige Schneebälle. b) - d) Ausschnitte des Massenspektrums bei Dotierungen $D = 25, 17$ und 12 . Hier sind die Heliumionen He⁺ (blau), He₂⁺ (grün) und He₃⁺ sowie das Kaliumion K²⁺ (rot) sichtbar.

5.6 Nanoplasma in Kalium-dotierten Heliumnanotröpfchen

Dieses Kapitel beschreibt die Ionisation von Heliumnanotröpfchen, welche mit Kalium dotiert werden. Zunächst wird die Ionisation bei der Laserintensität $I \approx 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und der mittleren Tröpfchengröße $\langle N_0 \rangle \approx 7\,000$ untersucht, dann die Abhängigkeit von der Laserintensität und der Tröpfchengröße. Zuletzt folgt die Interpretation der Ergebnisse. Wie Calcium befindet sich auch Kalium auf der Oberfläche von Heliumnanotröpfchen. Allerdings ist der Abstand der Kaliumatome zum Heliumnanotröpfchen größer als jener von Calciumatomen. Die den Dotanden umgebende Heliumdichte ist somit geringer.

5.6.1 Abhängigkeit von der Zahl der Kaliumdotanden

Massenspektren Kalium-dotierter Heliumnanotröpfchen sind in Abbildung 5.36 zu sehen. Teilbild a) zeigt das Spektrum bis $m/q = 100$ bei $D = 17$. Es ist geprägt von

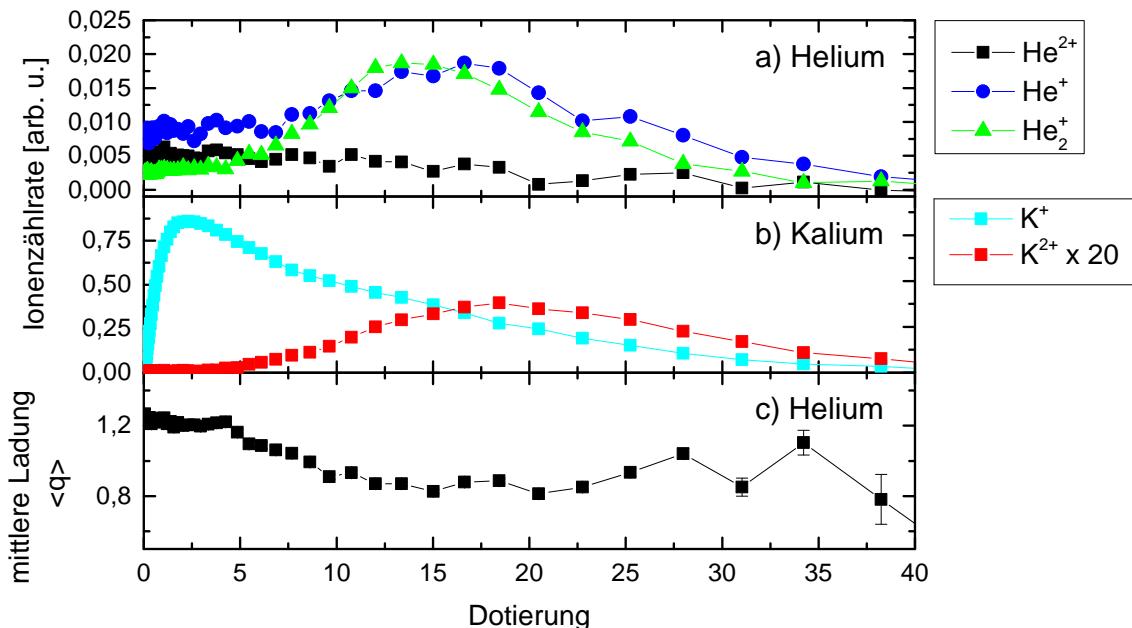


Abbildung 5.37 – Ionensignale Kalium-dotierter Heliumnanotröpfchen in Abhängigkeit von der Dotierung. a) zeigt die Signalintensität der Heliumionen, b) jene der Kaliumionen. In c) wird die mittlere Ladung der Heliumionen angegeben.

K^+ und K_2^+ sowie den dazugehörigen Schneebällen. Die Teilbilder b) - d) bilden das Spektrum bei den Dotierungen $D = 25, 17$ und 12 bis $m/q = 25$ ab. Hier sieht man die Peaks He^+ (blau), He_2^+ (grün) und K^{2+} (rot). He^{2+} -Signal ist kaum vorhanden.

Heliumionen

Abbildung 5.37 a) zeigt die Abhängigkeit der Heliumsignalraten von der Kaliumdotierung. Wie schon bei Calciumdotierung ist hier kein Kalium-induziertes He^{2+} -Signal zu erkennen. Die Zählraten von He^+ und He_2^+ verlaufen sehr ähnlich. Das Maximum befindet sich bei $D \approx 17$, daraufhin fällt das Signal wieder ab.

Die **Signalintensität** ist bei Kaliumdotierung viel niedriger als bei den anderen bisher vorgestellten Dotierungen. Im Vergleich zur Argondotierung ist die Zählrate von He^+ hier um den Faktor 25 geringer.

Auch der Signalverlauf verhält sich etwas anders als bisher beschrieben: Die Zählrate von He^+ und He_2^+ steigt nicht von Beginn an mit der Dotierung sondern erst ab einem Schwellwert von $D \approx 5$. Bei hoher Dotierung sinkt die Heliumzährlate auf Grund der Strahlzerstörung wieder ab.

Der **mittlere Ladungszustand** $\langle q_{\text{He}} \rangle$ der Heliumionen ist in Abbildung 5.37 c) dargestellt. Bei Dotierung $D = 0$ beträgt er $\langle q_{\text{He}} \rangle = 1,2$ und sinkt für hohe Dotierung auf den Wert $\langle q_{\text{He}} \rangle \approx 1$. Die hohe mittlere Ladung ($\langle q_{\text{He}} \rangle > 1$) der

Heliumatome bei fehlender Dotierung liegt daran, dass Heliumnanotröpfchen mit Atomen aus dem Hintergrunddruck dotiert sein können. Diese stellen einen Ionisationskeim im Heliumnanotröpfchen dar. Mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit können reine Heliumnanotröpfchen auch direkt ionisiert werden. Mit zunehmender Strahlerstörung nehmen diese beiden Prozesse ab, so dass letztendlich nur noch einzelne, freie Heliumatome im Laserfeld ionisiert werden können. Diese haben die Ladung $q = 1$. Da das durch Kaliumdotierung erzeugte Heliumsignal schwach ist, wirkt es sich nur wenig auf diesen generellen Verlauf der mittleren Ladung aus. $\langle q_{\text{He}} \rangle$ zeigt für Kaliumdotierung weder ein lokales Maximum noch ein Minimum.

Dotandenionen

In den Massenspektren in Abbildung 5.36 b) - d) ist das Kaliumion K^{2+} zu sehen (rote Linie). Höher geladene Kaliumionen sind nicht zu identifizieren. In Abbildung 5.37 b) ist die Zählrate der Ionen K^+ und K^{2+} gegen die Dotierung aufgetragen, wobei das Signal von K^{2+} verzweifacht wird um es auf gleicher Skala darzustellen. Beide Signale werden jeweils durch Integration über ihren Massenbereich bestimmt. Wie schon bei den Ionen der anderen Dotanden beobachtet, erreichen auch die doppelt ionisierten Kaliumatome ihr Maximum bei höherer Dotierung als die Heliumionen.

Die Abhängigkeit des K^+ -Signals von der Dotierung entspricht nicht jener der Heliumsignale, denn Kalium kann in solch starken Laserfeldern direkt ionisiert werden. Daher kann das K^+ -Signal nicht für eine Mittelwertbildung der Kaliumionisation $\langle q_K \rangle$ verwendet werden. Wie schon bei Calcium wird hier also kein mittlerer Ladungszustand der Dotandenionen angegeben.

Kinetische Energie

Eine Verbreiterung oder Aufspaltung der Flugzeit-Massenspektren der Heliumpeaks ist mit zunehmender Kaliumdotierung nicht zu beobachten.

5.6.2 Abhängigkeit von Laserintensität und Tröpfchengröße

Die Ionisation der Kalium-dotierten Heliumnanotröpfchen wird ebenfalls in Abhängigkeit der Laserintensität untersucht, siehe Abbildung 5.38 a). Wie bei den anderen Dotierungen steigt die Ionenzählrate mit der Laserintensität an. Da die Ionisation des Heliumnanotröpfchens jedoch sehr gering ist, wird auf die Messung bei weiteren Laserintensitäten verzichtet.

In Abbildung 5.38 b) ist die Abhängigkeit der He^+ - und He_2^+ -Signalraten von der Tröpfchengröße $\langle N_0 \rangle$ zu sehen. Auch hier zeigt sich ein Anstieg der Zählraten mit der Größe der Heliumnanotröpfchen. Die Signalintensität ist dennoch viel geringer als bei den anderen Dotanden.

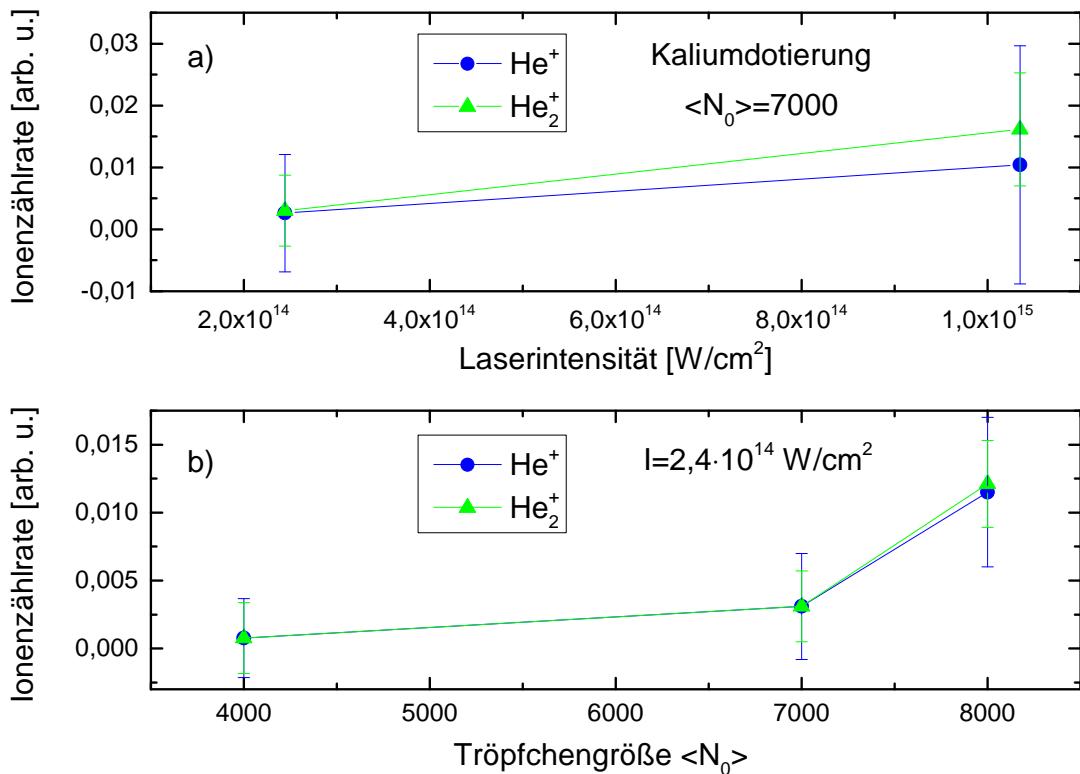


Abbildung 5.38 – a) Abhängigkeit der He⁺- und He₂⁺-Signalraten von der Laserintensität bei konstanter Tröpfchengröße. b) Abhängigkeit der He⁺- und He₂⁺-Signalraten von der Tröpfchengröße bei konstanter Laserintensität.

5.6.3 Zusammenfassung und Interpretation

Kaliumdotierte Heliumnanotröpfchen werden in starken Laserfeldern viel schwächer ionisiert als bei Dotierung mit Calcium, Argon oder Xenon. Nachgewiesen werden die Ionen He⁺ und He₂⁺ sowie K⁺ und K²⁺. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Ergebnissen mit Calcium, Xenon und Argon steigt das Heliumsignal bei Kalium mit zunehmender Dotierung nicht von Beginn an, sondern erst ab dem Wert $D \approx 5$. Das Maximum der He⁺- und He₂⁺-Ionen liegt bei der Dotierung $D \approx 16$. Die K²⁺-Ionen erreichen ihr Maximum bei $D \approx 18$.

Nanoplasma

Auch bei der Ionisation von Kalium-dotierten Heliumnanotröpfchen lässt sich eine von der Dotierung abhängige Heliumzählrate feststellen. Im gleichen Prozess werden Kaliumatome auch doppelt ionisiert. Allerdings ist die Signalstärke der Ionen deut-

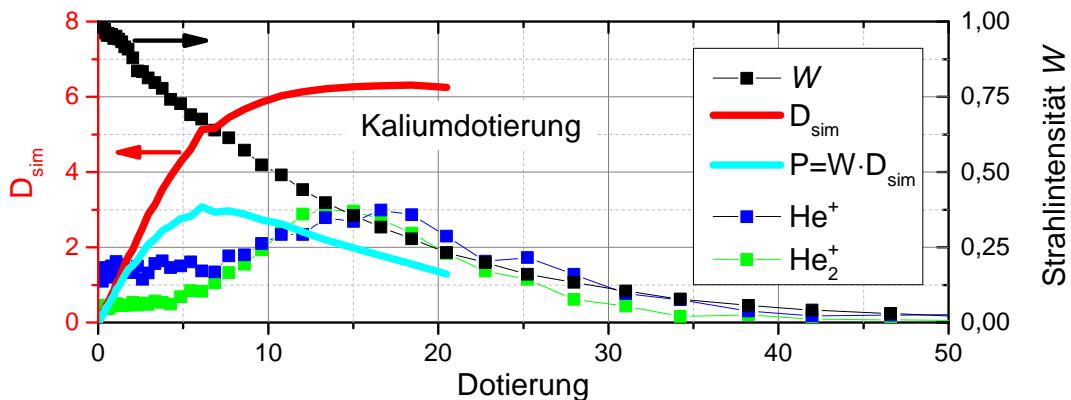


Abbildung 5.39 – Vergleich der simulierten Dotierung D_{sim} (rot, linke Achse) und der Strahlzerstörung W (schwarz, rechte Achse) mit dem He^+ - und He_2^+ -Signal (blau bzw. grün), aufgetragen gegen die Dotierung. Zusätzlich aufgetragen ist das Produkt P aus simulierter Dotierung und Strahlzerstörung (hellblau). Im Gegensatz zu den anderen Dotanden stimmen P und He_2^+ bzw. He^+ hier nicht überein.

lich niedriger als bei der Ionisation mit anderen Dotanden.²¹ Die mittlere Ladung ist vergleichbar mit jener bei Calciumdotierung. Somit wird festgestellt, dass Kalium ein schlechterer Ionisationskeim ist und hier kein Nanoplasma gezündet wird.

Diskussion

Abbildung 5.39 vergleicht die Ionenzählrate He_2^+ (grün) und He^+ (blau) mit der simulierten Dotierung D_{sim} (rot), der Strahlintensität W (schwarz) und dem Produkt P aus Dotierung und Strahlintensität (hellblau). Auch hier wurde P und die Ionenzählrate mit einer Konstante multipliziert um sie an die restlichen Signale anzupassen. Bei der Dotierung mit Kalium stimmen P und W nicht überein.

Kalium ist auch der einzige hier diskutierte Dotand, bei welchem es einen Schwellwert zur Ionisation des Heliumnanotröpfchens gibt. Das Heliumsignal steigt erst ab $D \approx 5$ an. Die Heliumzählrate hat bei Kaliumdotierung also eine andere Abhängigkeit von der Dotierung als bei den bisher vorgestellten Elementen.

Das Signal wird jedoch durch Kaliumdotierung erzeugt. Die Massenspektren zeigen außer den in Abschnitt 5.6 besprochenen Peaks kein anderes Element mit hoher Zählrate. Außerdem haben andere Elemente andere Dampfdruckkurven und können unter den experimentellen Parametern für Kaliumdotierung keinen ausreichenden Partialdruck erzeugen. Zusätzlich haben Testmessungen mit Rubidium und Natrium eine ähnlich schwache Ionisation der Heliumnanotröpfchen ergeben wie jene mit Kalium. Eine eindeutige Plasmazündung wird mit beiden nicht detektiert.

²¹Die Zählrate der Heliumionen ist bei Kaliumdotierung etwa um das 200-fache niedriger als bei Xenondotierung.

Ein weiterer Unterschied zu Calcium ist die Dotierung im Maximum des Heliumsignals, trotz ähnlichen Dotierverhaltens beider Metalle. Diese beträgt bei Kalium $D \approx 16$. Zur Interpretation der niedrigen Signalrate und der hohen notwendigen Dotierung werden wie bei der Calciumdotierung die Ionisationenergien und die Position des Dotanden als Argumente angeführt: Kalium hat eine sehr niedrige erste Ionisationsenergie, siehe Tabelle A.9 in Anhang A. Die zweite Ionisationsenergie übertrifft jene aller anderen hier betrachteten Dotanden und ist auch höher als die erste Ionisationsenergie von Helium. Die einfache Ionisation von Kalium wird bei sehr niedriger Intensität erreicht und geschieht vermutlich in den ersten Femtosekunden des Laserpulses.²² Eine zweite Ionisation ist jedoch sehr unwahrscheinlich, wie die geringen Zählraten von K^{2+} zeigen. Somit werden bei Kaliumdotierung viel weniger Elektronen der Plasmazündung zur Verfügung gestellt als bei den anderen Dotanden. Insbesondere nur halb so viele wie bei Calciumdotierung. Dies macht offensichtlich eine höhere Dotierung notwendig.

Da sich Kaliumdotanden auf der Oberfläche des Heliumnanotröpfchens befinden, verläuft auch die Quiverbewegung eines Elektrons um den ionisierten Kaliumcluster hauptsächlich außerhalb des Clusters, siehe Abbildung 5.35. Die Ionisation der Heliumatome durch Stöße mit diesen Elektronen wird also stark herabgesetzt. Zusätzlich kann die Ionisation der Kaliumatome sehr früh im Laserpuls bei sehr schwachem elektrischen Feld geschehen. Die Energie des im Feld schwingenden Elektrons ist dann nicht wesentlich höher als die Potentialbarriere des Heliumnanotröpfchens²³ [Kor11]. Es ist also denkbar, dass das Elektron vom Heliumnanotröpfchen so stark abgestoßen wird, dass sofort äußere Ionisation auftritt und die zur Stoßionisation notwendige Energie nicht erreicht wird.

Auch der räumliche Abstand zwischen den Dotandenionen und dem Heliumnanotröpfchen ist unter allen Dotanden für Kalium am höchsten, siehe Abschnitt 2.5. Die Ionisation von Helium im Coulombfeld der Dotandenionen ist hier am schwächsten.

Eine mögliche Erklärung für den Schwellwert bei der Dotierung wäre das Einsinken großer Kaliumcluster in das Innere des Heliumnanotröpfchens und die bessere Plasmazündung mit jenen Clustern. Kaliumcluster sinken ab einer Größe von ca. 78 Atomen in Heliumnanotröpfchen ein [Sta10, An 12]. Cluster in dieser Größenordnung werden hier jedoch ausgeschlossen, da diese Dotierung eine vollkommene Evaporation der Heliumnanotröpfchen mit sich bringt. Ein solcher Vorgang wäre nur möglich, falls die Bindungsenergien im Kaliumcluster deutlich geringer sind als im Anhang A angenommen, die kritische Clustergröße für das Einsinken kleiner wäre als in der Literatur angegeben, oder die Heliumnanotröpfchen viel größer.

²²Der Puls hat im Maximum eine Intensität von $I_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Die erste Ionisation ist ab $I_{BSI} = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ möglich, siehe Tabelle 5.2 auf Seite 99.

²³Das Elektron ist in Kalium mit 4,3 eV gebunden, die Potentialbarriere des Heliumnanotröpfchen ist für ein Elektron 1 eV hoch.

Tabelle 5.8 – Zusammenfassung der Ergebnisse aller vier Dotanden bei einer Laserintensität von $I_0 \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und einer Tröpfchengröße von $\langle N_0 \rangle = 7000$. Das He^+ -Signal gibt jeweils den Anstieg gegenüber dem Untergrundsignal an. Für Calcium und Kalium wird weder eine mittlere Dotandenladung $\langle q \rangle$ noch die kinetische Energie der He^{2+} -Ionen bestimmt.

		Argon	Xenon	Calcium	Kalium
He^+	Signalhöhe	0,31	2,79	0,25	0,012
D^{\max}	He^+ -Signal	21	9	2	15
$\langle q_{\text{He}} \rangle$	Heliumionen	1,57	1,36	~ 1	~ 1
$\langle q \rangle$	Dotandenionen	7	14,4	–	–
q_{\max}	Dotandenionen	9	21	3	2
q_{\max}	Ionisation freier Atome	3	5	2	1
E_{kin} [eV]	He^{2+} -Ionen	~ 1000	~ 400	–	–

5.7 Vergleich der Dotanden

Abbildung 5.40 und Tabelle 5.8 fassen die Ergebnisse der Ionisation dotierter Heliumnanotröpfchen bei der maximalen Laserintensität $I_0 \approx 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und der anfänglichen Tröpfchengröße von $\langle N_0 \rangle = 7000$ Heliumatomen für die vier Dotanden Argon, Xenon, Calcium und Kalium zusammen. Für alle vier Dotanden steigt die Ionisationsrate der Heliumatome zunächst mit der Dotierung und sinkt für höhere Dotierungen auf Grund der Zerstörung des Heliumnanotröpfchenstrahls wieder ab.

Die Ionenzählrate und der Ionisationsgrad der dotierten Heliumnanotröpfchen ändern sich jedoch grundlegend bei Variation der Dotanden. Bei Dotierung mit Edelgasatomen wird eine sehr hohe Heliumionenzählrate sowie eine fast vollständige Doppelionisation der Heliumatome und eine sehr hohe Ionisation der Dotanden detektiert. Zusätzlich wird eine sehr hohe kinetische Energie der He^{2+} -Ionen nachgewiesen. Es wird also gezeigt, dass im Feld des infraroten Femtosekundenlasers ein hochangeregtes Heliumnanoplasma in Heliumnanotröpfchen erzeugt werden kann, wenn diese mit Edelgasen dotiert werden. Auch bei Dotierung mit dem Erdalkalimetall Calcium kann das Heliumnanotröpfchen signifikant ionisiert werden. Im Gegensatz dazu ist die Ionisation der Heliumnanotröpfchen bei Dotierung mit Alkaliatomen sehr gering und es bildet sich kein Nanoplasma. Der Signalanstieg der He^+ -Zählrate ist bei Kaliumdotierung mehr als zweihundertmal geringer als bei Xenondotierung. Doppelt ionisierte Heliumatome und hoch ionisierte Kaliumatome werden hier nicht detektiert. In vorläufigen Messungen mit Rubidium und Natrium kann dieses Ergebnis auch für die Dotierung mit anderen Alkaliatomen bestätigt werden. Bei Calciumdotierung sind die Ionisationsraten höher als bei Kaliumdotierung, jedoch niedriger als bei Edelgasdotierung. Der mittlere Ladungszustand der einzelnen Ionen steigt jedoch nicht signifikant gegenüber der Dotierung mit Kalium.

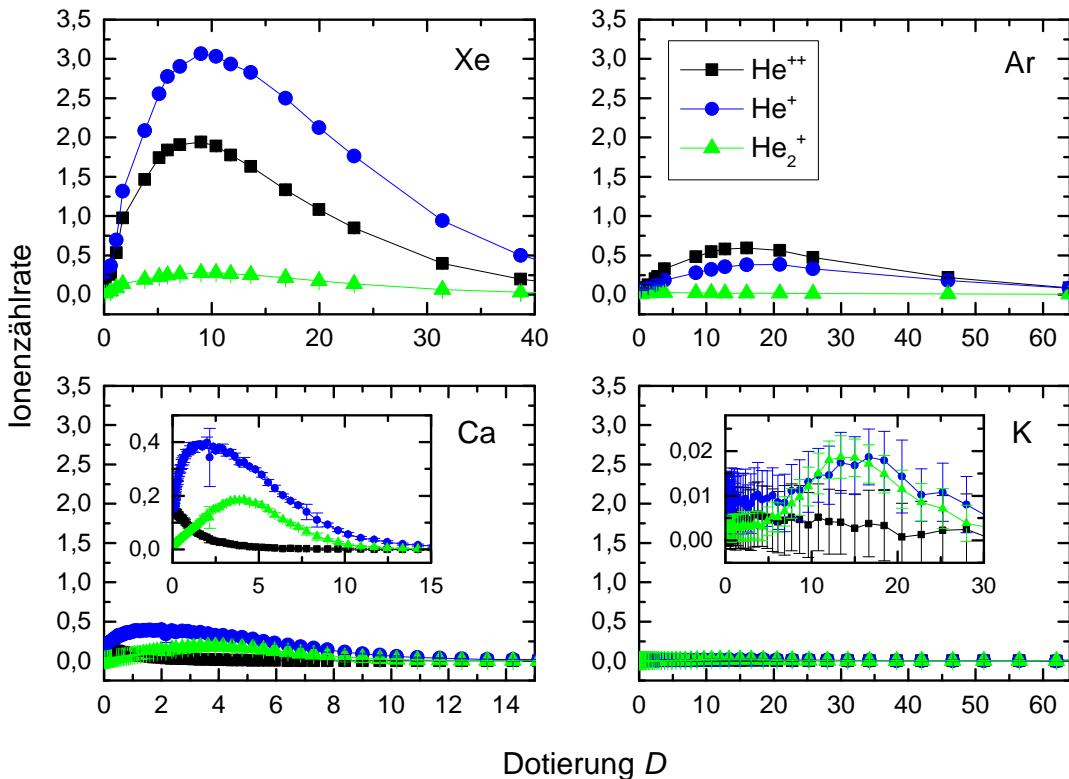


Abbildung 5.40 – Vergleich der Heliumionenzählraten der vier Dotanden. Dargestellt wird jeweils die Ionenzählrate in Abhängigkeit der Dotierung. Um einen guten Vergleich zu ermöglichen, sind alle senkrechten Achsen gleich skaliert. Für Calcium- und Kaliumdotierung wird das Signal jeweils im Inset vergrößert dargestellt.

Eine definitive Interpretation dieses Ergebnisses kann nur durch eine genaue Simulation des Ionisationsprozesses erfolgen. Mögliche Erklärungen für die Abhängigkeit von der Art der Dotieratome ergeben sich aus deren Ionisationspotential, deren Dotiereigenschaften und der Geometrie des Heliumnanotröpfchen-Dotanden-Komplexes.

- Durch Dotieren eines Heliumnanotröpfchens wird die Ionisationsenergie des gesamten Komplexes, also die Ionisationsenergie für das am schwächsten gebundene Elektron, stark herabgesetzt. Dies macht die Erzeugung von Nanoplasma in Heliumnanotröpfchen bei Edelgasdotierung möglich [Mik09, Kri11a]. Die Annahme, dass durch ein möglichst niedriges Ionisationspotential die Plasmaerzeugung maximal verstärkt wird [Jha10], wird jedoch widerlegt. Das niedrige Ionisationspotential von Kalium ermöglicht im Laserpuls eine sehr frühe Ionisation. Möglicherweise erfolgt die äußere Ionisation des Clusters, und somit der Verlust der quasifreien Elektronen, bevor eine Elektronenstoßionisation von Heliumatomen möglich wird. Eventuell ist auch die einfache Ionisation der Dotieratome zur Plasmazündung nicht ausreichend. Eine hohe Ionisation

der Alkali- und Erdalkaliatome ist jedoch auf Grund der hohen Ionisationspotentiale der tieferliegenden Elektronen in den hier erreichbaren Laserfeldern nicht möglich. Calcium stellt pro Atom bereits zwei Elektronen zur Verfügung, diese werden auch etwas später im Laserpuls erzeugt als bei Kalium. Daher kann das Heliumnanotröpfchen stärker ionisiert werden.

- Da das Heliumnanotröpfchen nach der Plasmazündung als Elektronenreservoir fungiert, kann das Nanoplasma in einem großen Heliumnanotröpfchen stärker aufgeheizt werden als in einem kleinen Heliumnanotröpfchen. Durch die Dotierung mit Atomen verringert sich die Größe der Heliumnanotröpfchen. Dieser Effekt ist bei Calciumdotierung stärker als bei Argon- und Xenondotierung und kann die niedrige Ionisation eines Calcium-dotierten Heliumnanotröpfchens im Laserfeld erklären.
- Die Ionisation der Heliumatome erfolgt hauptsächlich durch Elektronenstoß-ionisation sowie durch Feldionisation im überlagerten Feld der Dotandenionen und des Lasers. Da Calcium- und Kaliumatome auf der Oberfläche der Heliumnanotröpfchen gebunden sind, sind die beiden Ionisationsmechanismen bei diesen Dotanden schwächer, denn die Anzahl der benachbarten Heliumatome ist maximal halb so groß wie bei Edelgasdotierung. Da Kalium auf dem Heliumnanotröpfchen noch schwächer gebunden ist als Calcium, ist die Heliumdichte in der Umgebung der Kaliumatome geringer. Dies kann die geringere Ionisation von Kalium-dotierten Heliumnanotröpfchen im Vergleich zu Calcium-dotierten Heliumnanotröpfchen erklären.

5.8 Nanoplasma in doppeldotierten Heliumnanotröpfchen

In Abschnitt 5.2 wurde beschrieben, wie die Plasmazündung und Energiekopplung in infrarotem Licht durch die Mischung mehrerer Elemente erhöht werden kann. Dotiert man ein Heliumnanotröpfchen mit zwei verschiedenen Elementen, so kann sich die geometrische Anordnung der Dotanden ändern. Wird gleichzeitig mit Erdalkalis und Edelgas dotiert, so sinkt das Erdalkaliatom bzw. -molekül in das Innere des Heliumnanotröpfchens ein [Her12b, Lug00]. Dahingegen bleibt ein Alkaliatom auch bei gleichzeitiger Dotierung mit Xenon weiterhin auf der Oberfläche [Pom12], siehe Abschnitt 2.5.

Der Einfluss der Doppeldotierung mit Calcium und Xenon sowie Kalium und Xenon wird hier untersucht und diskutiert. Die gleichen Experimente wurden auch mit Argon anstelle von Xenon durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen überein, werden hier jedoch nicht dargestellt.

5.8.1 Dotierung mit Calcium und Xenon

Die Ionisation von Heliumnanotröpfchen, welche mit Calcium und Xenon dotiert werden, wird bei einer Laserintensität von $I = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ und einer Tröpfchengröße von $\langle N_0 \rangle = 7000$ untersucht. Dabei ist die Xenondotierung konstant bei $D^{Xe} = 3,5$, die Calciumdotierung D_{Ca} wird variiert. Abbildung 5.41 zeigt die Heliumsignalraten bei der Doppeldotierung eines Heliumnanotröpfchens mit Calcium und Xenon. Die Ergebnisse sind hier sowohl gegen die Calciumdotierung aufgetragen (untere Achse), als auch gegen die Gesamtdotierung $D^{Xe} + D_{Ca}$ (obere Achse).

Durch die konstante Xenondotierung ist das Heliumsignal bei $D_{Ca} = 0$ bereits deutlich von Null verschieden, mit zunehmender Calciumdotierung steigt es bis auf ein Maximum an und sinkt mit höherer Dotierung auf Grund der Strahlzerstörung wieder ab. Die Heliumzählraten an den wichtigen Punkten werden in Tabelle 5.9 zusammengefasst. In der ersten Spalte werden dabei die Maxima der einzelnen Signale bei reiner Calciumdotierung angegeben. Die zweite Spalte gibt den Wert des reinen Xenonuntergrunds an, also die Werte aus Abbildung 5.41 bei $D_{Ca} = 0$. In der dritten Spalte werden die Maxima der hier gezeigten Messung angegeben. Die vierte Spalte gibt schließlich den Signalgewinn durch Doppeldotierung wieder. Dies entspricht der Differenz zwischen der dritten Spalte und den ersten beiden Spalten.

Abbildung 5.41 zeigt erstmals einen Anstieg des He^{2+} -Signals bei Calciumdotierung. Bei allen bisherigen Ergebnissen ohne zusätzliche Xenondotierung gibt es lediglich ein He^{2+} -Untergrundsignal, welches mit zunehmender Dotierung kontinuierlich abnimmt. Noch signifikanter ist jedoch der Befund, dass die He^+ -Zählrate hier im Maximum sogar mehr als das Doppelte der Summe aus dem Maximum der gleichen Messung ohne Xenon und jener des Xenonuntergrunds erreicht. Die Ionisation

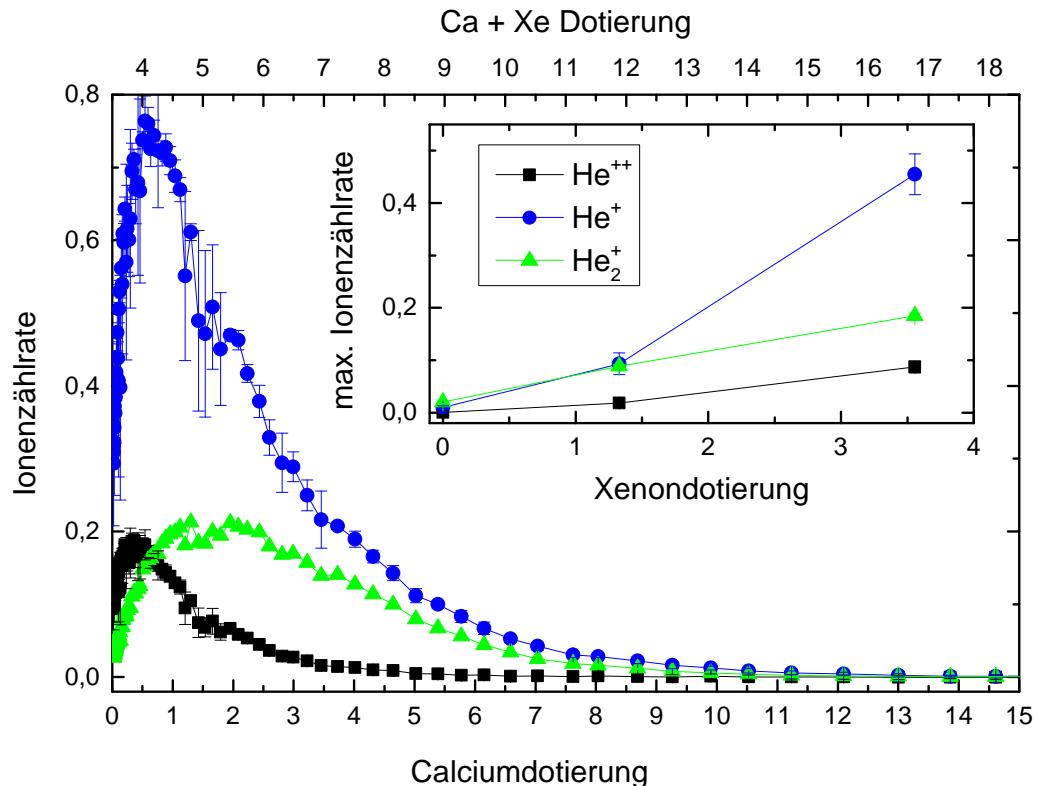


Abbildung 5.41 – Heliumzählraten bei Calcium-Xenon-Doppeldotierung mit $I = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ aufgetragen gegen die Calciumdotierung D_{Ca} (untere Achse) und die Doppeldotierung $D_{\text{Ca}}^{\text{Xe}}$ (obere Achse). Im Inset sind die vom Xenonuntergrund bereinigten Signalmaxima für verschiedene Xenondotierungen D^{Xe} gegen diese aufgetragen.

Tabelle 5.9 – Heliumsignale bei Calcium-Xenon-Doppeldotierung. Die erste Spalte zeigt das Signal bei reiner Calciumdotierung. Die zweite Spalte enthält das Signal bei reiner Xenonuntergrunddotierung und die dritte das maximale Signal bei Doppeldotierung. In der vierten Spalte ist die Differenz aus der dritten und den ersten beiden Spalten angegeben. Dabei entsprechen die Werte der ersten und dritten Spalte dem jeweiligen Maximalwert des einzelnen Heliumions bei Variation der Calciumdotierung. Die zweite Spalte enthält die Werte bei $D^{\text{Xe}} = 3,5$.

	$D^{\text{Xe}} = 0$ $D_{\text{Ca}} = D_{\text{max}}$	$D^{\text{Xe}} = 3,5$ $D_{\text{Ca}} = 0$	$D^{\text{Xe}} = 3,5$ $D_{\text{Ca}} = D_{\text{max}}$	Δ
He^{2+}		0,17	0,01	0,01
He^+	0,01	0,32	0,44	0,43
He_2^+	0,02	0,03	0,18	0,16

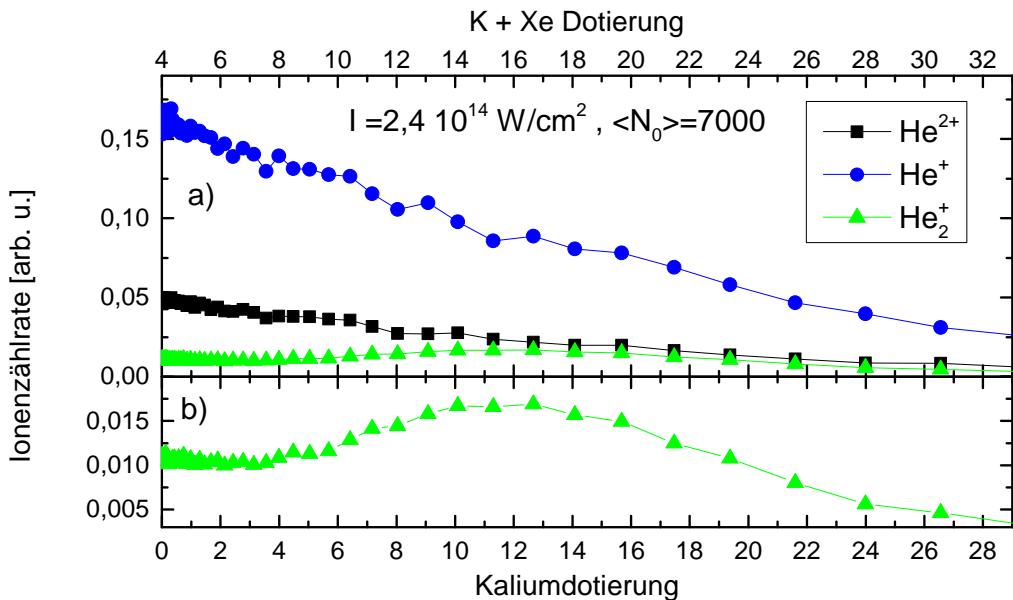


Abbildung 5.42 – a) Heliumzählraten bei Kalium-Xenon-Doppeldotierung aufgetragen gegen die Kaliumdotierung D_K (untere Achse) und die Gesamtdotierung D_K^{Xe} (obere Achse). Teilbild b) zeigt nochmal das vergrößerte He_2^+ -Signal.

des Heliumnanotröpfchens ist also deutlich stärker als bei reiner Calciumdotierung und reiner Xenondotierung mit $D^{Xe} = 3,5$.

Auf Grund der zusätzlichen Xenondotierung verschieben sich die Maxima der He^+ - und He_2^+ -Zählraten bezüglich der Calciumdotierung D_{Ca} zu etwas kleineren Werten. Verglichen mit der Summe aus beiden Dotierungen D_{Ca}^{Xe} sind die Maxima an etwa der gleichen Position wie bisher bei $D_{Ca}^{Xe} \approx 4$.

Diese Messung wird unter gleichen Bedingungen sowohl mit geringerem Xenonuntergrunddruck als auch ohne Xenon wiederholt. Die Signalintensitäten der einzelnen Heliumionen im Maximum sind im Inset von Abbildung 5.41 gegen die Xenondotierung aufgetragen. Dabei wird jeweils die Differenz aus dem tatsächlich gemessenen Signal und dem Xenonuntergrund gezeigt. Deutlich ist hier ein Calcium-induzierter Anstieg aller drei Heliumionen bei zusätzlicher Xenondotierung zu sehen.

5.8.2 Dotierung mit Kalium und Xenon

Die gleiche Messung wird auch für Kalium-Xenon-Doppeldotierung bei den Parametern $I = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ und $\langle N_0 \rangle = 7000$ durchgeführt. Die Xenondotierung beträgt konstant $D^{Xe} = 4$, die Kaliumdotierung wird variiert. Abbildung 5.42 zeigt die Heliumsignalraten dieser Messung sowohl in Abhängigkeit der Kaliumdotierung D_K (untere Achse) als auch der Gesamtdotierung D_K^{Xe} .

Bei $D_K = 0$ ist durch das Xenonuntergrundsignal eine von Null verschiedene Zählrate aller Heliumionen zu sehen. Für He^+ und He^{2+} nimmt diese mit zuneh-

Tabelle 5.10 – He_2^+ -Signal bei Kalium-Xenon-Doppeldotierung. Die erste Spalte zeigt das Signal bei reiner Kaliumdotierung, die zweite bei reiner Xenonuntergrunddotierung und die dritte bei Doppeldotierung. In der vierten Spalte ist die Differenz aus der dritten und den ersten beiden Spalten angegeben. Dabei entsprechen die Werte der ersten und dritten Spalte dem jeweiligen Maximalwert des einzelnen Heliumions bei Variation der Kaliumdotierung. Die zweite Spalte enthält die Werte bei $D^{\text{Xe}} = 4$.

	$D^{\text{Xe}} = 0$ $D_K = D_{\max}$	$D^{\text{Xe}} = 4$ $D_K = 0$	$D^{\text{Xe}} = 4$ $D_K = D_{\max}$	Δ
He_2^+	0,003	0,010	0,017	0,003

mender Kaliumdotierung kontinuierlich ab. Für He_2^+ ist ab $D_K \approx 4$ ein Signalanstieg mit einem Maximum bei $D_K \approx 12$ zu sehen. Wie schon bei Calcium-Xenon-Doppeldotierung beobachtet, verschiebt sich die Dotierung bei welcher das maximale He_2^+ -Signal erreicht wird also gerade um die Xenonuntergrunddotierung $D^{\text{Xe}} = 4$ gegenüber der reinen Kaliumdotierung. Die Signalintensität von He_2^+ an den signifikanten Punkten wird in Tabelle 5.10 zusammengefasst. Auch hier sieht man einen Xenon-induzierten Anstieg des He_2^+ -Signals. Allerdings ist der Anstieg im Verhältnis deutlich geringer als bei Calcium-Xenon-Doppeldotierung. Während das He^+ -Signal sich bei CaXe-Dotierung gegenüber den Einzelsignalen mehr als verdoppelte, ist es bei KXe-Dotierung nur um 30 % höher als die Summe bei reiner Kalium- und reiner Xenondotierung.

Ob sich das Signal der He^+ - und He^{2+} -Ionen bei Doppeldotierung gegenüber jenem bei reiner Kaliumdotierung erhöht kann hier auf Grund des hohen Signals durch die Xenonuntergrunddotierung nicht geklärt werden.

5.8.3 Diskussion und Interpretation

Calcium-Xenon

Bei der Doppeldotierung mit Calcium und Xenon steigt das Heliumsignal für die Ionen He^{2+} , He^+ und He_2^+ an. Die Zählraten der He^+ - und He_2^+ -Ionen steigen durch die zusätzliche Dotierung mit $D^{\text{Xe}} = 3,5$ Xenonatomen sogar auf mehr als das Doppelte der Summe beider Einzelwerte. Anders betrachtet ist der Calcium-induzierte Anstieg des He^+ -Signals bei zusätzlicher Dotierung mit $D^{\text{Xe}} = 3,5$ Xenonatomen 48 mal höher als ohne diese zusätzliche Dotierung!

Der Grund für diesen hohen Signalanstieg kann in der Veränderung der Geometrie des dotierten Heliumnanotröpfchen liegen. Bei Dotierung von Xenon *und* Calcium befinden sich beide Dotanden im Inneren des Heliumnanotröpfchens, siehe Abschnitt 2.5. Sowohl die Quiverbewegung der Elektronen um ihren Ionenkern als auch die Feldionisation der umliegenden Heliumatome im Coulombfeld des ionisierten Dotanden finden nun zentral im Heliumnanotröpfchen und nicht mehr auf

der Oberfläche statt. Es gibt nun keine Abhängigkeit mehr vom Winkel zwischen dem elektrischen Feld des Lasers und der Calcium-Helium-Achse. Durch die zusätzliche Dotierung mit wenigen Xenonatomen kann die Zündung von Calcium-dotierten Heliumnanotröpfchen also völlig analog zur Argon- und Xenondotierung behandelt werden.

Eine andere Interpretationsmöglichkeit bietet sich durch die Betrachtung eines Xenon-dotierten Heliumnanotröpfchens mit einigen zusätzlichen Calciumatomen, denn die Calciumatome bilden auf Grund ihrer niedrigeren Ionisationsenergie einen Ionisationskeim für die Xenonatome. Die zur Barrier Suppression Ionization notwendige Laserintensität wird durch Calciumdotierung um 50 % herabgesetzt. Xenonatome können durch Stöße mit quasifreien Elektronen der Calciumionen oder im Coulombfeld der Calciumionen ionisiert werden. Die Plasmazündung setzt also früher ein und das Plasma kann über einen längeren Zeitraum im Laserfeld aufgeheizt werden.

Welche der beiden Möglichkeiten das Ergebnis erklärt oder ob es eine Kombination beider Effekte ist, kann hier nicht entgültig geklärt werden. Möglich wäre dies durch eine Messung mit konstanter Calcium- und variabler Xenondotierung. Diese Messung steht noch aus.

Kalium-Xenon

Auch bei der Doppeldotierung mit Kalium und Xenon ist das Signal der He_2^+ -Ionen höher als die Summe der einzeln gemessenen Signale. Allerdings ist der Signalanstieg mit 30 % hier geringer als bei Calcium-Xenon-Doppeldotierung, bei der er mehr als 100 % beträgt.

Zur Erklärung des Anstiegs sind auch hier beide bei Calcium erwähnten Effekte denkbar: eine Änderung der Kaliumposition von der Oberfläche in das Tröpfchenzentrum oder eine bessere Xenonionisation durch frühe Stoß- oder Feldionisation sowie eine Kombination aus Beidem.

Doch eine Interpretation der Daten durch das Einsinken der Kaliumcluster ist hier nicht sehr tragfähig.²⁴ Denn die Anzahl der Dotandenatome im Maximum des He_2^+ -Signals verändert sich nicht bei zusätzlicher Dotierung mit Xenon, sie beträgt beidesmal $D_K = D_{\text{K}}^{\text{Xe}} = 16$. Es ist unwahrscheinlich, dass die Größe, ab welcher ein Kaliumcluster bei Anwesenheit einiger Xenonatome in ein Heliumnanotröpfchen einsinkt gerade mit der notwendigen Kaliumclustergröße zur Ionisation des Heliumnanotröpfchens übereinstimmt.

²⁴Eine Simulation von Poms et al. untersucht die Dotierung eines Heliumnanotröpfchens mit einem Rubidium- und einem Xenonatom [Pom12], siehe Abschnitt 2.5. Das Rubidiumatom bleibt dabei weiterhin auf der Oberfläche des Heliumnanotröpfchens. Dieses Ergebnis lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein Kaliumatom übertragen. Ob es auch auf kleine Kaliumcluster übertragbar ist, ist dieser Publikation nicht zu entnehmen. Eine experimentelle Bestätigung dieser Ergebnisse steht bisher aus.

Eine Erklärung für den Anstieg der Heliumzählrate wäre eine erhöhte bzw. verfrühte Xenonionisation. Durch die räumliche Trennung der Xenon- und Kaliumcluster wird die Xenonionsiation jedoch herabgesetzt. Denkbar ist eine erhöhte Xenonionisation erst bei verringertem Abstand zwischen den beiden Dotanden. Dies geschieht durch starke Evaporation des Heliumnanotröpfchens: Besteht das Heliumnanotröpfchen nur noch aus wenigen hundert Heliumatomen, so bedecken diese nur noch den Xenoncluster, zwischen dem Xenon- und dem Kaliumcluster gibt es keine Heliumschicht mehr. Dies wurde für Calcium- und Argon-dotierte Heliumnanotröpfchen von Hernando et al. gezeigt [Her12a], siehe Abbildung 2.15 in Abschnitt 2.5 und sollte von Calcium auf Kalium übertragbar sein. Sobald also das Heliumnanotröpfchen so klein wird, dass es nur noch den Xenoncluster bedeckt, ist eine erhöhte Ionisation der Xenonatome durch den Kaliumcluster wie oben diskutiert denkbar. Dies wiederum würde eine erhöhte Ionisation der Heliumatome erklären.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Wellenpaketdynamik des Rb₂-Moleküls auf Heliumnanotröpfchen

Rubidiummoleküle bilden sich auf Heliumnanotröpfchen bevorzugt in Hochspinzuständen und befinden sich auf der Oberfläche der Heliumnanotröpfchen. Die Vibrationsbewegung eines Rb₂-Moleküls im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand kann mit Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie während mehr als tausend Vibrationsoszillationen (≥ 1 ns) in Echtzeit verfolgt werden. Die Moleküldynamik unterliegt dabei einer schwachen Dekohärenz. Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war die genaue Untersuchung der Dekohärenz dieser Vibrationsdynamik.

Die langanhaltende Vibrationsdynamik der Dimere in den elektronischen Zuständen a³Σ_u⁺ und 1³Σ_g⁺ zeigt eindeutig, dass diese während der gesamten Messzeit auf dem Heliumnanotröpfchen bleiben und nicht wie bisher angenommen von diesem desorbieren. Die schwache Dämpfung der Oszillation lässt sich dabei durch Kopplung an das Heliumnanotröpfchen erklären.

Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit Hilfe der Spektrogramm-Analyse, welche aus einer Fouriertransformation der zeitabhängigen Messergebnisse innerhalb einzelner Zeitfenster besteht. Dies ermöglicht die direkte Bestimmung der Dekohärenzraten der Vibrationsschwebungen zwischen den Vibrationsniveaus $v = 0 - 5$ im elektronischen Grundzustand a³Σ_u⁺ und der Vibrationsniveaus $v = 0 - 15$ im ersten angeregten elektronischen Niveau 1³Σ_g⁺. In beiden elektronischen Zuständen zeigt sich eine höhere Dekohärenzrate für höhere Vibrationsanregung.

Die schwache Dekohärenz und die genaue Kenntnis der elektronischen Niveaus im Rb₂-Molekül erlauben eine sehr gute Simulation des Systems mit Hilfe der Lindblad-Mastergleichung. Die Simulation wurde von Martin Schlesinger in enger Zusammenarbeit durchgeführt [Grü11, Sch11]. Diese zeigt eine sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen bereits unter Berücksichtigung eines einzigen Dekohärenzmechanismus. Dieser beschreibt die Dissipation von Vibrationsenergie aus dem Molekül in das Heliumnanotröpfchen. Der einzige Parameter zur Anpassung der Simulation an die experimentellen Daten ist die Energiedissipationsrate. Durch eine bestmögliche Anpassung der Simulation an die experimentellen Messergebnisse kann diese Energiedissipationsrate bestimmt

werden. Zur Reproduktion der Daten ist somit keine Berücksichtigung der reinen Dekohärenz notwendig.

Die Anpassung der Dissipationsrate in der Simulation wird für alle experimentell zugänglichen Vibrationsniveaus durchgeführt. Im Grundzustand $a^3\Sigma_u^+$ beträgt die Dissipationsrate $\Gamma_0 = 3 \text{ ns}^{-1}$. Im angeregten elektronischen Zustand $1^3\Sigma_g^+$ zeigt sich in den ersten vierzehn Vibrationsniveaus eine Energiedissipationsrate von $\Gamma_1 = 0,5 \text{ ns}^{-1}$. Obwohl also die Dekohärenzrate vom Vibrationsniveau abhängt, kann die Dämpfung der Vibrationswellenpaketdynamik des Rb₂-Dimers durch reine Energie-dissipation mit einer vom Vibrationsniveau unabhängigen Dissipationsrate erklärt werden. Dabei ist die Dekohärenz im Grundzustand etwas stärker als im angeregten Zustand. Diese niedrige Dissipationsrate erklärt sich durch den großen Energieabstand der einzelnen Vibrationsniveaus im Vergleich zu möglichen Anregungsmoden im Heliumnanotröpfchen. Da die Vibrationsniveaus im Grundzustand dichter liegen, ist dort auch die Dissipationsrate höher. Die Zustandsdichte der Anregungsmoden eines Heliumnanotröpfchens nimmt mit der Tröpfchengröße zu. Dennoch zeigt die Vibrationswellenpaketdynamik eines Rubidiumdimers keine Abhängigkeit der Dekohärenzrate von der Tröpfchengröße.

Erst für Anregungen oberhalb des vierzehnten Vibrationsniveaus steigt die Dissipationsrate stark an. Dies kann am hohen Energieübertrag vom Molekül auf das Heliumnanotröpfchen liegen, durch den lokal die supraflüssige Phase des Heliumnanotröpfchens zerstört oder sogar der Siedepunkt des Tröpfchens erreicht werden kann. Dies resultiert in einer stärkeren Wechselwirkung des Moleküls mit dem Heliumnanotröpfchen, was eine starke Dämpfung der Wellenpaketdynamik erzeugt. Auch eine schnelle Desorption vom Heliumnanotröpfchen auf Grund des hohen Energieübertrags wäre hier möglich.

Diese Arbeit beweist also, dass sich Alkalimoleküle auf der Oberfläche von Heliumnanotröpfchen sehr gut für Studien der System-Bad-Kopplung eignen. Die Dekohärenzkonstante der Vibrationsdynamik gelang dabei aus der Anpassung einer Simulation an die experimentellen Daten. Der nächste Schritt zu einem tieferen Verständnis der Kopplung besteht in der mikroskopischen Herleitung der Energiedissipationsrate aus dem Anregungsspektrum und der Modendichte des Heliumnanotröpfchens.

Der Unterschied zwischen einem ultrakalten und einem supraflüssigen Bad für die Wellenpaketdynamik und die Kopplung an das Heliumnanotröpfchen kann durch Wiederholung der Experimente mit ³He-Tröpfchen geklärt werden. ³He-Tröpfchen sind kälter als ⁴He-Tröpfchen, jedoch nicht supraflüssig.

Durch die Untersuchung der Dynamik anderer Dotanden kann die Charakterisierung der System-Bad-Kopplung in Heliumnanotröpfchen erweitert werden. Erdalkalidimere befinden sich in der Oberflächenschicht der Heliumnanotröpfchen, sind also etwas stärker gebunden. Andere Moleküle wie zum Beispiel Natriumiodid (NaI) oder Ioddimere (I₂) befinden sich im Inneren der Heliumnanotröpfchen. Diese stär-

kere Bindung erhöht auch die Kopplung des Moleküls an das Heliumnanotröpfchen, was zu einer stärkeren Dekohärenz führen sollte. Gerade der Vergleich der beiden Moleküle NaI und I₂ kann weitere Einblicke in die Kopplung zwischen Molekül und Tröpfchen geben, denn I₂ ist ein unpolares, kovalent gebundenes Molekül, während NaI bei der Vibration zwischen kovalenter und ionischer Bindung wechselt [Ros89]. Dadurch verändert sich auch die Bindung des Moleküls an das Heliumnanotröpfchen, was zu einer Abhängigkeit der Kopplung vom intermolekularen Abstand führen kann.

Nanoplasma in Heliumnanotröpfchen

Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit war die systematische Untersuchung der Erzeugung eines Nanoplasmas in dotierten Heliumnanotröpfchen im infraroten Laserfeld. Die zentrale Frage war dabei die Abhängigkeit der Plasmaerzeugung vom Dotanden, der als Ionisationskeim für das Heliumnanotröpfchen dient. Dazu wurden die Heliumnanotröpfchen mit den Edelgasen Argon und Xenon, dem Erdalkalimetall Calcium und dem Alkalimetall Kalium dotiert und die Ionisation des gesamten Komplexes untersucht.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig und sehr klar eine starke Abhängigkeit der Plasmazündung vom Dotanden. Diese Abhängigkeit ist auf den ersten Blick überraschend und kontraintuitiv: Während Alkaliatome im infraroten Licht auf Grund der nahresonanten Übergänge und ihres niedrigen Ionisationspotentials sehr effizient ionisiert werden können, erweisen sie sich als sehr schlechter Ionisationskeim für ein Heliumnanotröpfchen im starken Laserfeld. Calcium-dotierte Heliumnanotröpfchen können ionisiert werden, der Ionisationsgrad ist jedoch nicht sehr hoch. Dahingegen können Edelgas-dotierte Heliumnanotröpfchen im starken Feld fast vollständig ionisiert werden, obwohl sie bei dieser Wellenlänge eigentlich transparent sind. Die erste Ionisation der Dotanden erfolgt dabei stets durch Feldionisation im starken Laserfeld. Die Ionisation der Heliumatome beruht auf Elektronenstoßionisation sowie auf Feldionisation im überlagerten Feld der Ionen und des Lasers. Da der Laserpuls hier lang genug ist, kann ein expandierendes Plasma im infraroten Laserfeld resonant aufgeheizt werden und erreicht so eine sehr hohe Ionisation. Dies ist in ultraviolettem Licht oder mit Freie-Elektronen-Lasern nicht möglich.

Das niedrige Ionisationspotential von Kalium ermöglicht im Laserpuls eine sehr frühe Ionisation. Möglicherweise erfolgt die äußere Ionisation des Clusters und somit der Verlust der quasifreien Elektronen hier bevor eine Elektronenstoßionisation von Heliumatomen möglich wird. Da Calcium- und Kaliumatome auf der Oberfläche der Heliumnanotröpfchen gebunden sind, ist die induzierte Ionisation der Heliumatome hier schwächer. Da die Heliumdichte in der Umgebung von Kalium niedriger ist als um Calcium, kann dies die geringere Ionisation von Kalium-dotierten Heliumnanotröpfchen im Vergleich zu Calcium-dotierten Heliumnanotröpfchen erklären.

Für Dotanden-induziertes Nanoplasma wird in dieser Arbeit erstmalig auch der Ionisationsgrad der Dotanden bestimmt. Argonionen erreichen eine mittlere Ladung bis zu $\langle q_{\text{Ar}} \rangle = 7$ und Xenonionen bis $\langle q_{\text{Xe}} \rangle = 14,4$. Für die Dotanden Xenon und Argon verhält sich dieser in Abhängigkeit der Laserintensität, der Tröpfchengröße und der Dotandenzahl gleich wie der Ionisationsgrad der Heliumionen. Dies zeigt, dass das Heliumnanotröpfchen bei der Aufheizung des Plasmas als Elektronenreservoir dient und für das Erreichen einer hohen Plasmatemperatur notwendig ist. Das Nanoplasma in einem großen Heliumnanotröpfchen kann also stärker aufgeheizt werden als in einem kleinen Heliumnanotröpfchen. Bei Dotierung mit Calcium sinkt die Größe der Heliumnanotröpfchen stärker als bei den anderen betrachteten Dotanden. Die Aufheizung des gezündeten Plasmas ist also geringer.

Durch Doppeldotierung von Heliumnanotröpfchen mit Calcium und Xenon kann eine hohe Steigerung der Heliumionenzählrate erreicht werden. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Die zusätzliche Dotierung mit Xenon bewirkt einerseits ein Einsinken der Calciumcluster in das Heliumnanotröpfchen, was die induzierte Ionisation der Heliumatome erhöht. Andererseits wird durch das Hinzufügen von Calciumatomen das Ionisationspotential für Xenon-dotierte Heliumnanotröpfchen herabgesetzt. Die Erhöhung der Ionisation kann also sowohl an einer veränderten Geometrie als auch an veränderten Ionisationseigenschaften des Dotandenclusters liegen. Die Position von Kaliumdotanden ändert sich bei Doppeldotierung nicht. Übereinstimmend ergeben die Messungen bei Doppeldotierung mit Kalium und Xenon nur eine geringfügig erhöhte Ionisation des Heliumnanotröpfchens.

Die Möglichkeiten und Grenzen der Dotanden-induzierten Plasmaerzeugung wurden in dieser Arbeit erfolgreich untersucht. Eine endgültige Interpretation dieser Ergebnisse kann nur durch eine genaue Simulation des Ionisationsprozesses erfolgen, welche die komplexen Prozesse der Plasmazündung und -aufheizung berücksichtigt. Zusätzlich muss über die Tröpfchengrößenverteilung, die Laserintensitätsverteilung in den Randbereichen des Fokus und über die Anzahl an Dotanden im Heliumnanotröpfchen gemittelt werden. Diese Simulation ist momentan in Arbeit [Hei13].

Genaueres Verständnis der Plasmazündung durch die Dotanden kann auch experimentell gewonnen werden. Zur Untersuchung der Abhängigkeit von der Position der Dotanden bieten sich einige Experimente an: Magnesium hat sehr ähnliche elektronische Eigenschaften wie Calcium, befindet sich jedoch im Inneren der Heliumnanotröpfchen [Her07]. Lithiumcluster sinken bereits ab einer Größe von 20 Atomen in das Innere des Heliumnanotröpfchens ein [Sta10], der Übergang von der Oberfläche ins Innere kann dabei untersucht werden. Ein perfektes System zur Variation der Dotandenposition unter ansonsten gleichen Bedingungen ist die Verwendung von Calcium-dotierten $^3\text{He}^4\text{He}$ -Tröpfchen. In reinen ^3He -Tröpfchen ist Calcium im Inneren gebunden, in reinen ^4He -Tröpfchen in der Oberflächenschicht, in gemischten Tröpfchen befindet es sich in der Grenzschicht [Her07, Bün09]. Durch Variation des Isotopenverhältnisses kann die Position also beliebig verändert werden.

Eine Unterscheidung des Einflusses elektronischer Eigenschaften von der Position des Dotanden auf die Plasmaerzeugung lässt sich zum Beispiel mit Silber untersuchen, denn es hat eine ähnliche elektronische Struktur wie Alkali- und Erdalkalidotanden, befindet sich jedoch stets im Inneren der Heliumnanotröpfchen [Clo98].

Bei gleichzeitiger Dotierung mit Edelgasen und mit im Inneren der Heliumnanotröpfchen gebundenen Metallen kann das erste Ionisationspotential des Dotandenkomplexes fast beliebig gewählt werden, ohne den Ort des Dotanden zu beeinflussen. Dies ermöglicht eine Untersuchung der Abhängigkeit der Plasmazündung vom Ionisationspotential der Dotanden.

Einen tieferen Einblick in den Einfluss des Heliumnanotröpfchens auf die Ionisation des gesamten Clusters erhält man durch die Erzeugung größerer Heliumnanotröpfchen. Dies könnte klären, ob die schwache Ionisation Calcium-dotierter Heliumnanotröpfchen aus den Eigenschaften des Dotanden oder dem kleinen Heliumnanotröpfchen folgt. Größere Heliumnanotröpfchen ermöglichen auch die Erzeugung von Argonkern/Xenonschalen- sowie von Xenonkern/Argonschalen-Clustern. Dies erlaubt eine weitere Untersuchung der Plasmaerzeugung in Abhängigkeit der Geometrie des Clusters [Zia11].

Durch eine Variation der Wellenlänge des Lasers lässt sich der Einfluss der Plasmonresonanz auf die Aufheizung des Dotanden-induzierten Heliumnanoplasmas untersuchen. Die Erzeugung von Nanoplasma ohne eine Plasmonresonanz ist durch Untersuchen der gleichen Systeme in einem Freie-Elektronen-Laser möglich.

A Bindungsenergien

Bei der Dotierung von Heliumnanotröpfchen mit Atomen wird die Energie E_{tot} an das Heliumnanotröpfchen abgegeben. Durch Evaporation von Heliumatomen kühlt das Heliumnanotröpfchen wieder auf seine ursprüngliche Temperatur von 0,37 K ab. Die Energie E_{tot} setzt sich zusammen aus der Kollisionsenergie $E_{\text{koll}} = \frac{3}{2}k_B T + \frac{m_D}{2}|\langle v_{\text{He}} \rangle|^2$, der Bindungsenergie des Dotanden an das Heliumnanotröpfchen $E_{\text{D-He}}$ und der Bindungsenergie bei Entstehung von Dotandenmolekülen und -clustern im Heliumnanotröpfchen $E_{\text{D-D}}$

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{koll}} + E_{\text{D-He}} + E_{\text{D-D}} . \quad (\text{A.1})$$

Durch Evaporation eines Heliumatoms wird die Energie des Heliumnanotröpfchens um 5 cm^{-1} abgesenkt. Das Tröpfchen schrumpft durch die Dotierung also um $N = E_{\text{tot}}/5$ Heliumatome. Im Folgenden werden diese Energien für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente Argon, Xenon, Calcium, Kalium und Rubidium in Tabellen aufgeführt. Einige Energien werden der Vollständigkeit halber auch für die Elemente Krypton, Lithium und Natrium angegeben.

Tabelle A.1 – Kollisionsenergie E_{koll} bei Stoß eines Atoms mit einem Heliumnanotröpfchen. Masse in amu, Temperatur in K, $\langle v_{\text{He}} \rangle = 400 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, Energie in cm^{-1} .

Element	Masse	Temperatur	Energie
Ar	39,9	293	572,2
Kr	83,8	293	865,7
Xe	131,3	293	1183,3
Ca	40,1	753	1053,1
K	39,1	433	712,8
Rb	85,5	373	960,5

Tabelle A.2 – Bindungsenergie verschiedener Atome an ein Heliumnanotröpfchen, alle Energien in cm^{-1} .

Element	Bindungsenergie	Zitat
He	5	[Chi95]
Ar	217	[Lew95]
Kr	217	[Lew95]
Xe	210	[Lew95]
Ca	20	[Her08b]
K	10	[Bün11]
Rb	10	[Bün11]
Na ₂	9,1	[Anc95b]

Tabelle A.3 – Bulk-Bindungsenergien verschiedener Atome, alle Energien in cm^{-1} pro Atom.

Element	Bindungsenergie	Zitat
He	5	[Chi95]
Ar	645,5	[Her09]
Kr	931,9	[Her09]
Xe	1319	[Her09]
Ca	14841	[Kit96]
Li	13147	[Bre95]
Na	9114	[Bre95]
K	7501	[Bre95]
Rb	6855,7	[Bre95]

Tabelle A.4 – Dimer-Bindungsenergien verschiedener Edelgase, alle Energien in cm^{-1} pro Dimer. In dieser Arbeit wird für das Molekül Ar₂ der Wert von [Tan03] verwendet.

Molekül	Bindungsenergie	Zitat
He ₂	$9 \cdot 10^{-4}$	[Tan03]
Ar ₂	100	[Tan03]
Ar ₂	450	[Kum07]
Kr ₂	140	[Tan03]
Xe ₂	196	[Tan03]

Tabelle A.5 – Dimer-Bindungsenergien von Kalium und Rubidium, jeweils im Hochspinzustand (HS) und im Zustand mit niedrigstem Spin (LS), alle Energien in cm^{-1} pro Dimer.

Molekül	Zustand	Bindungsenergie	Zitat
K_2	LS	4289	[Li90]
K_2	HS	254	[Li90]
Rb_2	LS	3875	[Fou92]
Rb_2	HS	248	[Mud09]

Tabelle A.6 – Freiwerdende Energie bei der Fragmentation eines K_N -Moleküls zu $\text{K}_{N-1} + \text{K}$, alle Energien in cm^{-1} .

Molekül	Fragmentationsenergie	Zitat
K_2	4113,1	[Spi88]
K_3	3064,9	[Spi88]
K_4	10808	[Spi88]
K_5	6936,4	[Spi88]
K_6	13711	[Spi88]

Tabelle A.7 – Bindungsenergie pro Atom im Ca_N -Molekül (E_{Ca_N}/N), alle Energien in cm^{-1} .

Molekül	Bindungsenergie/Atom	Zitat
Ca_2	375	[Kap00]
Ca_3	1400	[Kap00]
Ca_2	556,5	[DT11]
Ca_3	1992	[DT11]
Ca_4	4097	[DT11]

Tabelle A.8 – Bindungsenergie pro Atom im Ca_N -Cluster (E_{Ca_N}/N), alle Energien in cm^{-1} . In [Mir01] werden die Bindungsenergien für verschiedene Isomere berechnet bzw. aus der Literatur zusammengefasst. Hier werden davon nur jeweils die minimale und maximale Energie aufgeführt. Zusätzlich wird in [Mir01] die mittlere Bindungslänge angegeben, sie liegt bei $\approx 3,8\text{\AA}$. [Don04] führt auch die Bindungsenergie für Clustergrößen mit $N = 32 - 86$ auf, sowohl für einfach geladene als auch für neutrale Cluster. Diese steigt von 6291 cm^{-1} ($N = 32$) auf 12319 cm^{-1} ($N=86$), erreicht jedoch noch nicht den Bulkwert von 14841 cm^{-1} . Die Bindungsenergie der ionisierten Cluster unterscheidet sich dabei nur wenig von jener der neutralen. Für die Simulationen in dieser Arbeit werden die Werte von [Hea97] verwendet.

Ca_N	E_{Ca_N}/N [Hea97]	E_{Ca_N}/N [Mir01]	E_{Ca_N}/N [Don04]
Ca_2	1550	1161	
Ca_3	2990	919 – 1992	
Ca_4	4446	161 – 3589	
Ca_5	5235	266 – 3896	
Ca_6	5812	4146	2791
Ca_7	6540	4154 – 5025	4081
Ca_8	6768	5146	4307
Ca_9	7193	5307 – 5541	5057
Ca_{10}	7512	5315 – 6065	5933
Ca_{11}	7786	5912 – 6057	6098
Ca_{12}	8196	6033	5977
Ca_{13}	8666	6089	6291
Ca_{14}	8652		
Ca_{15}	8759		
Ca_{16}	8881		
Ca_{17}	8957		
Ca_{18}	9155		
Ca_{19}	9398		
Ca_{20}	9445		

Tabelle A.9 – Die ersten fünf Ionisationsenergien der Elemente Argon, Xenon, Calcium und Kalium in eV. Aus [NIS13].

q	Argon	Xenon	Calcium	Kalium
1	15,76	12,13	6,11	4,34
2	27,63	20,98	11,87	31,62
3	40,74	31,05	50,91	45,80
4	59,58	42,20	67,27	60,92
5	74,84	54,10	84,34	82,66

B Kinetische Energie der Ionen

Aus der Zeitdifferenz zwischen der Ionisation im Laserfokus und der Detektion der Ionen im Daly-Detektor lässt sich die kinetische Energie der Ionen vor der Beschleunigung im Detektor bestimmen. Hier wird dieser Zusammenhang für den eindimensionalen Fall hergeleitet. Es werden also nur Flugstrecken und Startgeschwindigkeiten auf der Symmetriearchse des Detektors berücksichtigt. Der Detektor wird in Abbildung B.1 schematisch dargestellt. Dabei wird die Flugstrecke entlang der Symmetriearchse in fünf Bereiche $A – E$ eingeteilt. A und B befinden sich zwischen den Beschleunigerplatten, hier liegt jeweils ein konstantes elektrisches Feld an. E ist im Cup des Daly-Detektors, hier ist kein elektrisches Feld. Da am Daly-Detektor hohe Spannungen anliegen, gibt es zwischen Ground-Elektrode und Daly-Detektor ein elektrisches Feld. Für große Abstände wird das elektrische Feld des Cups jedoch von jenem des Rings ausgeglichen. Der Ring hat einen Außendurchmesser von 90 mm, daher wird ein Bereich D mit der Länge $S_D = 90$ mm definiert, in welchem näherungsweise ein konstantes elektrisches Feld ist. Der Bereich C wird als feldfrei angenommen. Der Laserfokus ist von der Repellerplatte $S_A = 5,5$ mm entfernt.

Der Detektor besteht also aus drei konstanten elektrischen Feldern F_A , F_B und F_D mit

$$F = \frac{\Delta U}{d} \quad (B.1)$$

der Länge d_A , d_B und d_D sowie zwei feldfreien Flugstrecken der Länge d_C und d_E .

Innerhalb des elektrischen Feldes gilt für ein Ion mit Masse m und Ladung q

$$q \cdot F = m \cdot a \quad \Rightarrow \quad a = \frac{q \Delta U}{m d} \quad . \quad (B.2)$$

Dies wird zweimal nach der Zeit integriert

$$a \cdot \frac{t^2}{2} = s(t) + v_0 \cdot t + s_0 \quad \text{bzw.} \quad a \cdot \frac{t^2}{2} - v_0 t - \underbrace{(s_0 + s(t))}_S = 0 \quad . \quad (B.3)$$

Dabei geben s_0 und v_0 den Ort und die Geschwindigkeit des Ions zum Zeitpunkt t des Eintritts in das elektrische Feld an. Insbesondere befindet sich das Ion im Bereich A zum Ionisationszeitpunkt t_0 bereits zwischen der Repeller- und Extraktorelektrode und durchquert das Feld nur auf der Strecke S_A . Diese Gleichung wird nach t aufgelöst.

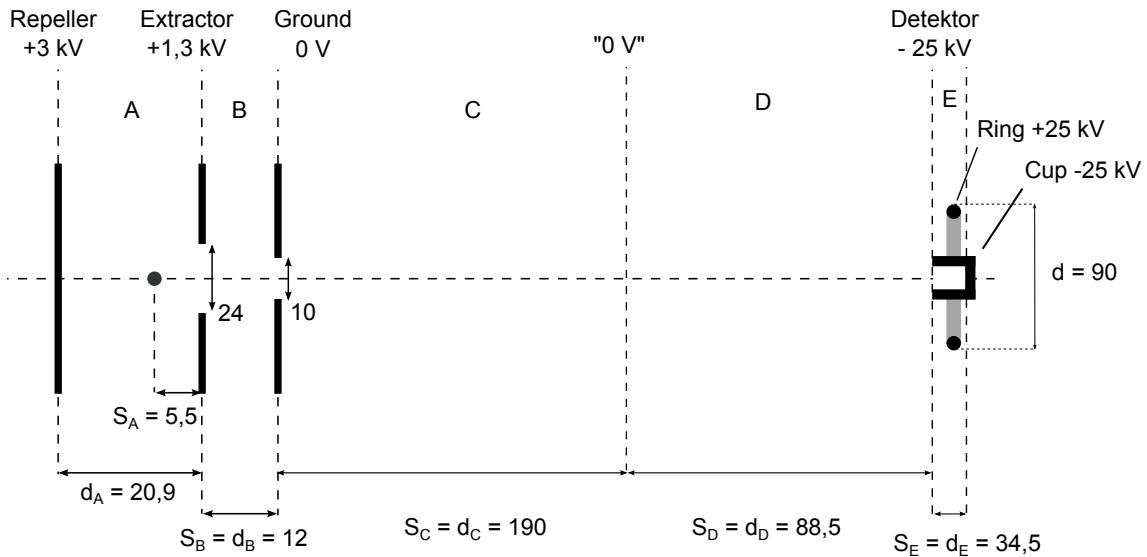


Abbildung B.1 – Schematische Darstellung des Flugzeit-Massenspektrometers. Alle relevanten Abstände und Spannungen zur Bestimmung der Flugzeiten von Ionen sind in dieser Zeichnung dargestellt. Unterschiede zu Tabelle 3.5 ergeben sich aus der Dicke der Extraktor- und Ground-Elektrode.

Für eine Strecke S benötigt ein Ion, welches vor Eintritt in das elektrische Feld die Geschwindigkeit v_0 hat die Zeit t_S und erreicht darin die Geschwindigkeit v_S

$$t_S = \frac{v_0 \pm \sqrt{v_0^2 + 2 S a}}{a} \quad \text{und} \quad v_S = \pm \sqrt{v_0^2 + 2 S a} \quad . \quad (\text{B.4})$$

Auf einer feldfreien Strecke S gilt

$$t_S = \frac{S}{v_0} \quad \text{und} \quad v_S = v_0 \quad . \quad (\text{B.5})$$

Die Flugzeit eines Ions bis zum Daly-Detektor beträgt also

$$t_{\text{TOF}} = t_A + t_B + t_C + t_D + t_E \quad . \quad (\text{B.6})$$

Daraus ergibt sich für ein Heliumion mit Masse $m = 4$ amu und Ladung $q = 2 e$ (e ist hier die Elementarladung) eine Flugzeit von $t_{\text{TOF}} = 720$ ns. Dies stimmt sehr gut mit der experimentell ermittelten Flugzeit des He^{2+} -Ions überein, siehe Abbildung B.2 c). Auch für andere Ionen ergibt sich hier eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis. Dies rechtfertigt die Näherung für die Bereiche C und D .

Wird für v_0 eine anfängliche Geschwindigkeit eingesetzt, so erhält man aus den Gleichungen B.4 bis B.6 das Flugzeitspektrum der Ionen mit dieser Geschwindigkeit. In Abbildung B.2 a) wird die anfängliche Geschwindigkeit v_0 gegen die Flugzeit t aufgetragen, wobei hier die Werte für ein He^{2+} -Ion angegeben werden. Die Flugzeit zeigt keine Symmetrie bezüglich der Geschwindigkeit $v_0 = 0$. Insbesondere gibt es

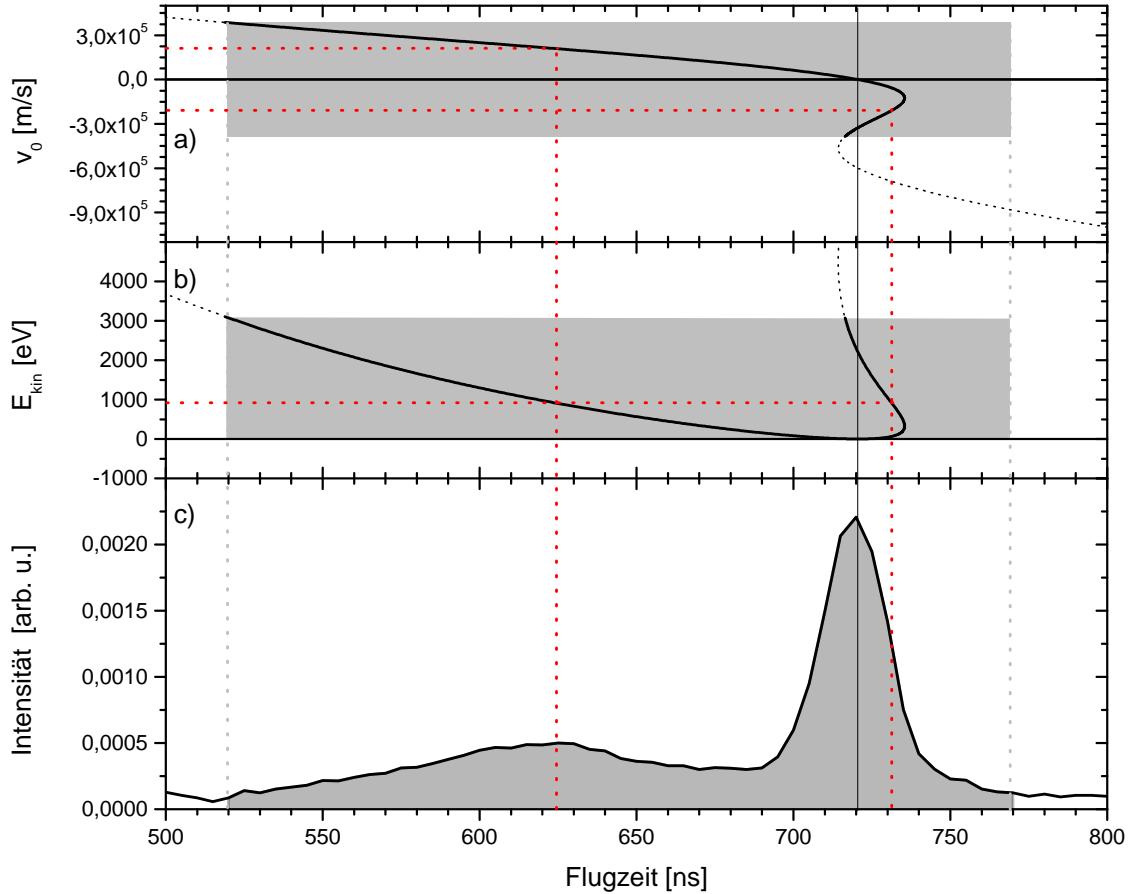


Abbildung B.2 – a) Zusammenhang zwischen der Startgeschwindigkeit v_0 und der Flugzeit. **b)** Zusammenhang zwischen kinetischer Energie E_{kin} und Flugzeit. **c)** Flugzeit-Spektrum der He^{2+} -Ionen. Dieser Zusammenhang gilt so nur für He^{2+} und muss für andere Ionen neu berechnet werden.

einen Bereich, in welchem die Ionen mit $v_0 < 0$, also Ionen welche zu Beginn vom Detektor wegfliessen, gleichzeitig oder sogar vor den Ionen mit $v_0 = 0$ den Detektor erreichen. In Abbildung B.2 b) wird die kinetische Energie $E_{\text{kin}} = 1/2 \cdot m \cdot v_0^2$ dieser Ionen gegen die Flugzeit aufgetragen, diese Werte gelten wiederum für das He^{2+} -Ion.

Abbildung B.2 c) zeigt das Flugzeit-Massenspektrum der He^{2+} -Ionen. Für die weitere Auswertung wird der grau unterlegte Bereich des Spektrums betrachtet. Dies sind Ionen, welche den Detektor nach der Flugzeit $t_{\text{TOF}} = 520 \text{ ns} - 770 \text{ ns}$ erreichen. Die beiden senkrechten grauen Linien in der Abbildung geben den Bereich der möglichen Startgeschwindigkeiten v_0 an, mit welchen diese Flugzeit t_{TOF} erreicht werden kann. Die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen ist nach der Ionisation isotrop. Daher kommen für die Startgeschwindigkeit v_0 nur Werte im grau hinterlegten Bereich in Abbildung B.2 a) in Frage. Analog wurden auch die mög-

lichen Werte der kinetischen Energie in b) grau hinterlegt. He^{2+} -Ionen, welche zu Zeiten $t_{\text{TOF}} = 520 \text{ ns} - 770 \text{ ns}$ den Detektor erreichen, haben also eine kinetische Energie im Bereich $E_{\text{kin}} = 0 \text{ eV} - 3000 \text{ eV}$. Die meisten Ionen mit $v_0 > 0$ erreichen den Detektor zum Zeitpunkt $t_{\text{TOF}} = 625 \text{ ns}$. Diese hatten eine Startgeschwindigkeit von $v_0 = 210000 \text{ m/s}$ und eine kinetische Energie von $E_{\text{kin}} = 1000 \text{ eV}$. Aus Symmetriegründen muss es ebenfalls viele Ionen mit der Startgeschwindigkeit $v_0 = -210000 \text{ m/s}$ geben. Diese erreichen den Detektor ungefähr zum gleichen Zeitpunkt wie Ionen mit $v_0 = 0$. Sie werden daher nicht als getrennter Peak nachgewiesen.

Aus Abbildung B.2 a) kann abgelesen werden, dass alle Ionen mit $v_0 < 0$ etwa zum gleichen Zeitpunkt den Detektor erreichen wie jene mit $v_0 = 0$. Für eine dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung müssen auch Ionen mit Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Detektorachse berücksichtigt werden. Alle Ionen, deren Geschwindigkeit exakt senkrecht zur Detektorachse ist, erreichen den Daly-Detektor ebenfalls zur gleichen Zeit wie jene mit $v_0 = 0$. Für eine exakte Bestimmung der kinetischen Energie müsste ebenfalls über den Bereich des Laserfokus gemittelt werden. S_A wäre dann keine Konstante mehr.

Da das Flugzeit-Massenspektrum für Ionen mit positiver Startgeschwindigkeit $v_0 > 0$ fast im kompletten Bereich injektiv ist, kann die Ionenzählrate gegen die kinetische Energie E_{kin} der Ionen aufgetragen werden. Für Flugzeiten $t_{\text{TOF}} \approx t(v_0)$ ist die Abhängigkeit nicht injektiv, in diesem Bereich ist eine Zuordnung der kinetischen Energie nicht möglich.

C Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung Definition

BSI	Ionisation durch Unterdrückung der Potentialbarriere (engl. barrier suppression ionization)
EUV/XUV	extremultraviolette Strahlung (engl. extreme ultra violet, XUV)
FCF	Frank-Condon-Faktor
FEL	Freie-Elektronen-Laser
FT	Fouriertransformation, Fourier-Transformierte
FWHM	volle Breite bei halbem Maximum (engl. full width at half-maximum)
IP	Ionisationspotential
IR	Infrarotstrahlung
LT	Langmuir-Taylor Detektor
MPI	Multiphotonenionisation
NP	Nanoplasma
OFI	optische Feldionisation
PTCDA	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid ($C_{24}H_8O_6$)
PW	Phononenflügel (engl. phonon wing)
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
TOF	Flugzeit Detektor (engl. time of flight)
UV	ultraviolette Strahlung
VUV	vakuumultraviolette Strahlung
WPD	Wellenpaketedynamik
ZPL	Nullphononenlinie (engl. zero phonon line)

D Eigene Publikationen

Die folgenden Publikationen, die den Inhalt dieser Arbeit berühren, sind während der Dauer des Promotionsverfahrens in referierten Fachzeitschriften erschienen:

B. GRÜNER, M. SCHLESINGER, P. HEISTER, W. T. STRUNZ, F. STIENKEMEIER und M. MUDRICH, *Vibrational relaxation and dephasing of Rb₂ attached to helium nanodroplets*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 6816 (2011).

L. FECHNER, B. GRÜNER, A. SIEG, C. CALLEGARI, F. ANCILOTTO, F. STIENKEMEIER und M. MUDRICH, *Photoionization and imaging spectroscopy of rubidium atoms attached to helium nanodroplets*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 3843 (2012).

C. GIESE, T. MULLINS, B. GRÜNER, M. WEIDEMULLER, F. STIENKEMEIER und M. MUDRICH, *Formation and relaxation of RbHe exciplexes on He nanodroplets studied by femtosecond pump and picosecond probe spectroscopy*, The Journal of Chemical Physics **137**, 244307 (2012).

Literatur

- [Alc84] C. ALCOCK, V. ITKIN und M. HORRIGAN, *Vapour pressure equations for the metallic elements: 298–2500 K*, Canadian Metallurgical Quarterly **23**, 309 (1984).
- [An 11] L. AN DER LAN, P. BARTL, C. LEIDLMAIR, H. SCHÖBEL, R. JOCHUM, S. DENIFL, T. D. MARK, A. M. ELLIS und P. SCHEIER, *The submersion of sodium clusters in helium nanodroplets: Identification of the surface → interior transition*, The Journal of Chemical Physics **135**, 044309 (2011).
- [An 12] L. AN DER LAN, P. BARTL, C. LEIDLMAIR, H. SCHÖBEL, S. DENIFL, T. D. MÄRK, A. M. ELLIS und P. SCHEIER, *Submersion of potassium clusters in helium nanodroplets*, Phys. Rev. B **85**, 115414 (2012).
- [Anc95a] F. ANCILOTTO, P. LERNER und M. COLE, *Physics of solvation*, Journal of low temperature physics **101**, 1123 (1995).
- [Anc95b] F. ANCILOTTO, G. DETOFFOL und F. TOIGO, *Sodium dimers on the surface of liquid ^4He* , Phys. Rev. B **52**, 16125 (1995).
- [Anc05] F. ANCILOTTO, M. BARRANCO, F. CAUPIN, R. MAYOL und M. PI, *Freezing of ^4He and its liquid-solid interface from density functional theory*, Phys. Rev. B **72**, 214522 (2005).
- [Atk59] K. R. ATKINS, *Liquid Helium* (Cambridge Monographs on Physics, 1959).
- [Aub08] G. AUBÖCK, J. NAGL, C. CALLEGARI und W. E. ERNST, *Electron Spin Pumping of Rb Atoms on He Nanodroplets via Nondestructive Optical Excitation*, Phys. Rev. Lett. **101**, 035301 (2008).
- [Aug91] S. AUGST, D. D. MEYERHOFER, D. STRICKLAND und S. L. CHINT, *Laser ionization of noble gases by Coulomb-barrier suppression*, J. Opt. Soc. Am. B **8**, 858 (1991).
- [Ave89] I. AVERBUKH und N. PERELMAN, *Fractional revivals: Universality in the long-term evolution of quantum wave packets beyond the correspondence principle dynamics*, Physics Letters A **139**, 449 (1989).

- [Aym05] M. AYMAR und O. DULIEU, *Calculation of accurate permanent dipole moments of the lowest ${}^1,{}^3\Sigma^+$ states of heteronuclear alkali dimers using extended basis sets*, The Journal of Chemical Physics **122**, 204302 (2005).
- [Bar06] M. BARRANCO, R. GUARDIOLA, S. HERNÁNDEZ, R. MAYOL, J. NAVARRO und M. PI, *Helium nanodroplets: an Overview*, Journal of Low Temperature Physics **142**, 1 (2006).
- [Bün06] O. BÜNERMANN, *Spektroskopie von Alkali- und Erdalkaliatomen-, -molekülen, Alkaliclustern und Komplexen organischer Moleküle auf Heliumnanotröpfchen.*, Dissertation, Universität Bielefeld (2006).
- [Bün07] O. BÜNERMANN, G. DROPPERMANN, A. HERNANDO, R. MAYOL und F. STIENKEMEIER, *Unraveling the Absorption Spectra of Alkali Metal Atoms Attached to Helium Nanodroplets*, The Journal of Physical Chemistry A **111**, 12684 (2007).
- [Bün09] O. BÜNERMANN, M. DVORAK, F. STIENKEMEIER, A. HERNANDO, R. MAYOL, M. PI, M. BARRANCO und F. ANCILLOTTO, *Calcium atoms attached to mixed helium droplets: A probe for the ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ interface*, Phys. Rev. B **79**, 214511 (2009).
- [Bün11] O. BÜNERMANN und F. STIENKEMEIER, *Modeling the formation of alkali clusters attached to helium nanodroplets and the abundance of high-spin states*, The European Physical Journal D **61**, 645 (2011).
- [Boy76] F. BOYLE und A. DAHM, *Extraction of charged droplets from charged surfaces of liquid dielectrics*, Journal of Low Temperature Physics **23**, 477 (1976).
- [Brü01a] F. R. BRÜHL, R. A. MIRON und W. E. ERNST, *Triplet states of rubidium dimers on helium nanodroplets*, The Journal of Chemical Physics **115**, 10275 (2001).
- [Brü01b] F. R. BRÜHL, R. A. TRASCA und W. E. ERNST, *Rb-He exciplex formation on helium nanodroplets*, The Journal of Chemical Physics **115**, 10220 (2001).
- [Bra13] N. B. BRAUER, *Photo-induced dynamics in doped helium nanodroplets*, Dissertation, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2013).
- [Bre95] C. BRECHIGNAC, *Clusters of Atoms and Molecules*, Bd. 1 (Springer-Verlag, 1995).
- [Bri90] D. BRINK und S. STRINGARI, *Density of states and evaporation rate of helium clusters*, Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters **15**, 257 (1990).

- [Buc90] H. BUCHENAU, E. KNUTH, J. NORTHBY, J. TOENNIES und C. WINKLER, *Mass spectra and time-of-flight distributions of helium cluster beams*, The Journal of Chemical Physics **92**, 6875 (1990).
- [Buc91] H. BUCHENAU, J. TOENNIES und J. NORTHBY, *Excitation and ionization of He clusters by electrons*, The Journal of chemical physics **95**, 8134 (1991).
- [Buc13] D. BUCHTA, S. R. KRISHNAN, N. B. BRAUER, M. DRABBELS, P. O'KEEFFE, M. DEVETTA, M. DI FRAIA, C. CALLEGARI, R. RICHTER, M. CORENO, K. C. PRINCE, F. STIENKEMEIER, R. MOSHAMMER und M. MUDRICH, *Charge Transfer and Penning Ionization of Dopants in or on Helium Nanodroplets Exposed to EUV Radiation*, The Journal of Physical Chemistry A **117**, 4394 (2013).
- [But12] T. BUTZ, *Fouriertransformation für Fußgänger* (Vieweg+Teubner Verlag, 2012).
- [Cal00] C. CALLEGARI, I. REINHARD, K. K. LEHMANN, G. SCOLES, K. NAUTA und R. E. MILLER, *Finite size effects and rotational relaxation in superfluid helium nanodroplets: Microwave-infrared double-resonance spectroscopy of cyanoacetylene*, The Journal of Chemical Physics **113**, 4636 (2000).
- [Cal01] C. CALLEGARI, K. K. LEHMANN, R. SCHMIED und G. SCOLES, *Helium nanodroplet isolation rovibrational spectroscopy: Methods and recent results*, The Journal of Chemical Physics **115**, 10090 (2001).
- [Chi95] S. A. CHIN und E. KROTSCHECK, *Systematics of pure and doped ^4He clusters*, Phys. Rev. B **52**, 10405 (1995).
- [Cla06a] P. CLAAS, G. DROPPELMANN, C. P. SCHULZ, M. MUDRICH und F. STIENKEMEIER, *Wave packet dynamics of K_2 attached to helium nanodroplets*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **39**, S1151 (2006).
- [Cla06b] P. CLAAS, *Femtosekundenspektroskopie an alkali-dotierten Helium-Nanotröpfchen*, Dissertation, Universität Bielefeld (2006).
- [Cla07] P. CLAAS, G. DROPPELMANN, C. P. SCHULZ, M. MUDRICH und F. STIENKEMEIER, *Wave Packet Dynamics in Triplet States of Na_2 Attached to Helium Nanodroplets*, The Journal of Physical Chemistry A **111**, 7537 (2007).
- [Clo98] J. CLOSE, F. FEDERMANN, K. HOFFMANN und N. QUAAS, *Helium Droplets: A Nanoscale Cryostat for High Resolution Spectroscopy and Studies of Quantized Vorticity*, Journal of Low Temperature Physics **111**, 661 (1998).

- [Con96] E. CONSTANT, H. STAPELFELDT und P. B. CORKUM, *Observation of Enhanced Ionization of Molecular Ions in Intense Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4140 (1996).
- [Cow71] R. COWLEY und A. WOODS, *Inelastic Scattering of Thermal Neutrons from Liquid Helium*, Can. J. Phys. **49**, 177 (1971).
- [Dal60] N. R. DALY, *Scintillation Type Mass Spectrometer Ion Detector*, Review of Scientific Instruments **31**, 264 (1960).
- [Dal94] F. DALFOVO, *Atomic and molecular impurities in ${}^4\text{He}$ clusters*, Zeitschrift für Physik D **29**, 61 (1994).
- [Dam01] M. DAMMASCH, M. DÖRR, U. EICHMANN, E. LENZ und W. SANDNER, *Relativistic laser-field-drift suppression of nonsequential multiple ionization*, Phys. Rev. A **64**, 061402 (2001).
- [Dan06] O. DANYLCHENKO, Y. S. DORONIN, S. KOVALENKO und V. SAMOVAROV, *Phase separation into pure components in mixed Ar-Xe clusters*, JETP letters **84**, 324 (2006).
- [Dem05a] W. DEMTRÖDER, *Experimentalphysik 3 Atome, Moleküle und Festkörper*, Bd. 3 (Springer DE, 2005).
- [Dem05b] W. DEMTRÖDER, *Molecular physics* (Wiley-VCH Verlag, 2005).
- [Dic01] B. DICK und A. SLENCZKA, *Inhomogeneous line shape theory of electronic transitions for molecules embedded in superfluid helium droplets*, The Journal of Chemical Physics **115**, 10206 (2001).
- [Dit97a] T. DITMIRE, R. A. SMITH, J. W. G. TISCH und M. H. R. HUTCHINSON, *High Intensity Laser Absorption by Gases of Atomic Clusters*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3121 (1997).
- [Dit97b] T. DITMIRE, J. W. G. TISCH, E. SPRINGATE, M. B. MASON, N. HAY, J. P. MARANGOS und M. H. R. HUTCHINSON, *High Energy Ion Explosion of Atomic Clusters: Transition from Molecular to Plasma Behavior*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2732 (1997).
- [Dit97c] T. DITMIRE, J. W. G. TISCH, E. SPRINGATE, M. B. MASON, N. HAY, R. SMITH, J. MARANGOS und M. HUTCHINSON, *High-energy ions produced in explosions of superheated atomic clusters*, Nature **386**, 54 (1997).
- [Don04] X. DONG, G. M. WANG und E. BLAISTEN-BAROJAS, *Tight-binding model for calcium nanoclusters: Structural, electronic, and dynamical properties*, Phys. Rev. B **70**, 205409 (2004).

- [Dou07] G. DOUBERLY und R. MILLER, *Rotational Dynamics of HCN-M ($M = Na, K, Rb, Cs$) van der Waals Complexes Formed on the Surface of Helium Nanodroplets*, The Journal of Physical Chemistry A **111**, 7292 (2007).
- [Dou10] G. E. DOUBERLY, P. L. STILES, R. E. MILLER, R. SCHMIED und K. K. LEHMANN, *(HCN)_m-M_n ($M = K, Ca, Sr$): Vibrational Excitation Induced Solvation and Desolvation of Dopants in and on Helium Nanodroplets*, The Journal of Physical Chemistry A **114**, 3391 (2010).
- [Döp00] T. DÖPPNER, S. TEUBER, M. SCHUMACHER, J. TIGGESBÄUMKER und K.-H. MEIWES-BROER, *Charging dynamics of metal clusters in intense laser fields*, Applied Physics B **71**, 357 (2000).
- [Döp03] T. DÖPPNER, S. TEUBER, T. DIEDERICH, T. FENNEL, P. RADCLIFFE, J. TIGGESBÄUMKER und K.-H. MEIWES-BROER, *Dynamics of free and embedded lead clusters in intense laser fields*, The European Physical Journal D **24**, 157 (2003).
- [Döp05a] T. DÖPPNER, T. FENNEL, T. DIEDERICH, J. TIGGESBÄUMKER und K.-H. MEIWES-BROER, *Controlling the Coulomb Explosion of Silver Clusters by Femtosecond Dual-Pulse Laser Excitation*, Phys. Rev. Lett. **94**, 013401 (2005).
- [Döp05b] T. DÖPPNER, T. FENNEL, P. RADCLIFFE, J. TIGGESBÄUMKER und K.-H. MEIWES-BROER, *Strong field dual-pulse excitation of Ag_N*, The European Physical Journal D **36**, 165 (2005).
- [Döp07a] T. DÖPPNER, T. DIEDERICH, A. PRZYSTAWIK, N. TRUONG, T. FENNEL, J. TIGGESBÄUMKER und K.-H. MEIWES-BROER, *Charging of metal clusters in helium droplets exposed to intense femtosecond laser pulses*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 4639 (2007).
- [Döp07b] T. DÖPPNER, J. MÜLLER, A. PRZYSTAWIK, J. TIGGESBÄUMKER und K.-H. MEIWES-BROER, *The effect of volumetric weighting in the interaction of intense laser fields with clusters*, The European Physical Journal D **43**, 261 (2007).
- [Döp10] T. DÖPPNER, J. P. MÜLLER, A. PRZYSTAWIK, S. GÖDE, J. TIGGESBÄUMKER, K.-H. MEIWES-BROER, C. VARIN, L. RAMUNNO, T. BRABEC und T. FENNEL, *Steplike Intensity Threshold Behavior of Extreme Ionization in Laser-Driven Xenon Clusters*, Phys. Rev. Lett. **105**, 053401 (2010).
- [Dro04] G. DROPELMANN, O. BÜNERMANN, C. P. SCHULZ und F. STIENKEMEIER, *Formation Times of RbHe Exciplexes on the Surface of Superfluid versus Normal Fluid Helium Nanodroplets*, Phys. Rev. Lett. **93**, 023402 (2004).

- [Dro09] G. DROPPELMANN, M. MUDRICH, C. SCHULZ und F. STIENKEMEIER, *Stability of two-component alkali clusters formed on helium nanodroplets*, The European Physical Journal D **52**, 67 (2009).
- [DT11] C. DÍAZ-TORREJÓN und I. G. KAPLAN, *Many-body forces and stability of the alkaline-earth tetramers*, Chemical Physics **381**, 67 (2011).
- [Dvo12] M. DVORAK, M. MÜLLER, T. KNOBLAUCH, O. BÜNERMANN, A. RYDLO, S. MINNIBERGER, W. HARBICH und F. STIENKEMEIER, *Spectroscopy of 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) attached to rare gas samples: Clusters vs. bulk matrices. I. Absorption spectroscopy*, The Journal of Chemical Physics **137**, 164301 (2012).
- [Ens00] C. ENSS und S. HUNKLINGER, *Tieftemperaturphysik* (Springer Verlag, 2000).
- [Fec10] L. FECHNER, *Konzeption und Simulation eines TOF- und eines VMI-Spektrometers für Femtosekunden Pump-Probe-Experimente an Helium-Nanotröpfchen*, Hauptpraktikumsbericht, Universität Freiburg (2010).
- [Fec12] L. FECHNER, B. GRÜNER, A. SIEG, C. CALLEGARI, F. ANCILOTTO, F. STIENKEMEIER und M. MUDRICH, *Photoionization and imaging spectroscopy of rubidium atoms attached to helium nanodroplets*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 3843 (2012).
- [Fen10] T. FENNEL, K.-H. MEIWES-BROER, J. TIGGESBÄUMKER, P.-G. REINHARD, P. M. DINH und E. SURAUD, *Laser-driven nonlinear cluster dynamics*, Rev. Mod. Phys. **82**, 1793 (2010).
- [Föld03] P. FÖLDI, M. BENEDICT, A. CZIRJÁK und B. MOLNÁR, *Wave packet motion and decoherence in an anharmonic potential*, Fortschritte der Physik **51**, 122 (2003).
- [Fou92] M. FOUCRAULT, P. MILLIE und J. P. DAUDEY, *Nonperturbative method for core-valence correlation in pseudopotential calculations: Application to the Rb₂ and Cs₂ molecules*, The Journal of Chemical Physics **96**, 1257 (1992).
- [Göd13] S. GÖDE, R. IRSIG, J. TIGGESBÄUMKER und K.-H. MEIWES-BROER, *Time-resolved studies on the collapse of magnesium atom foam in helium nanodroplets*, New Journal of Physics **15**, 015026 (2013).
- [Güh07] M. GÜHR, M. BARGHEER, M. FUSHITANI, T. KILJUNEN und N. SCHWENTNER, *Ultrafast dynamics of halogens in rare gas solids*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 779 (2007).

- [Gie11] C. GIESE, F. STIENKEMEIER, M. MUDRICH, A. W. HAUSER und W. E. ERNST, *Homo- and heteronuclear alkali metal trimers formed on helium nanodroplets. Part II. Femtosecond spectroscopy and spectra assignments*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 18769 (2011).
- [Gie12a] C. GIESE, T. MULLINS, B. GRÜNER, M. WEIDEMULLER, F. STIENKEMEIER und M. MUDRICH, *Formation and relaxation of RbHe exciplexes on He nanodroplets studied by femtosecond pump and picosecond probe spectroscopy*, The Journal of Chemical Physics **137**, 244307 (2012).
- [Gie12b] C. GIESE, *Vibrational structure and dynamics of triatomic alkali molecules and RbHe exciplexes on helium nanodroplets investigated with femtosecond and picosecond pump-probe techniques*, Dissertation, Universität Freiburg (2012).
- [Gly00] H. R. GLYDE, R. T. AZUAH und W. G. STIRLING, *Condensate, momentum distribution, and final-state effects in liquid ${}^4\text{He}$* , Phys. Rev. B **62**, 14337 (2000).
- [Gno09] C. GNODTKE, U. SAALMANN und J. M. ROST, *Ionization and charge migration through strong internal fields in clusters exposed to intense x-ray pulses*, Phys. Rev. A **79**, 041201 (2009).
- [Grü11] B. GRÜNER, M. SCHLESINGER, P. HEISTER, W. T. STRUNZ, F. STIENKEMEIER und M. MUDRICH, *Vibrational relaxation and dephasing of Rb_2 attached to helium nanodroplets*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 6816 (2011).
- [Gre98] S. GREBENEV, J. TOENNIES und A. VILESOV, *Superfluidity within a small ${}^4\text{He}$ cluster: The microscopic Andronikashvili experiment*, Science **279**, 2083 (1998).
- [Gre00] S. GREBENEV, M. HARTMANN, A. LINDINGER, N. PÖRTNER, B. SARTAKOV, J. TOENNIES und A. VILESOV, *Spectroscopy of molecules in helium droplets*, Physica B: Condensed Matter **280**, 65 (2000).
- [Gru93] M. GRUEBELE und A. H. ZEWAIL, *Femtosecond wave packet spectroscopy: Coherences, the potential, and structural determination*, The Journal of Chemical Physics **98**, 883 (1993).
- [Gui11] G. GUILLON, A. ZANCHET, M. LEINO, A. VIEL und R. E. ZILICH, *Theoretical Study of Rb_2 in He_N : Potential Energy Surface and Monte Carlo Simulations*, The Journal of Physical Chemistry A **115**, 6918 (2011).
- [Han04] B. HANSSON, O. HEMBERG, H. HERTZ, M. BERGLUND, H. CHOI, B. JACOBSSON, E. JANIN, S. MOSESSON, L. RYMELL, J. THORESEN und W. M., *Characterization of a liquid-xenon-jet laser-plasma extreme-ultraviolet source*, Review of scientific instruments **75**, 2122 (2004).

- [Har95] M. HARTMANN, R. E. MILLER, J. P. TOENNIES und A. VILESOV, *Rotationally Resolved Spectroscopy of SF₆ in Liquid Helium Clusters: A Molecular Probe of Cluster Temperature*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1566 (1995).
- [Har98] J. HARMS, J. P. TOENNIES und F. DALFOVO, *Density of superfluid helium droplets*, Phys. Rev. B **58**, 3341 (1998).
- [Har99] M. HARTMANN, N. PÖRTNER, B. SARTAKOV, J. P. TOENNIES und A. F. VILESOV, *High resolution infrared spectroscopy of single SF₆ molecules in helium droplets. I. Size effects in He droplets*, The Journal of chemical physics **110**, 5109 (1999).
- [Hea97] J. E. HEARN und R. L. JOHNSTON, *Modeling calcium and strontium clusters with many-body potentials*, The Journal of Chemical Physics **107**, 4674 (1997).
- [Hei55] W. J. HEIKKILA und A. C. H. HALLETT, *The Viscosity of Liquid Helium II*, Canadian Journal of Physics **33**, 420 (1955).
- [Hei09] P. HEISTER, *Hochauflösende Femtosekundenspektroskopie von Rubidium-Dimeren auf Helium-Nanotröpfchen*, Diplomarbeit, Universität Freiburg (2009).
- [Hei13] A. HEIDENREICH, Euskal Herriko Unibertsitatea, Spanien, persönliche Mitteilung (2013).
- [Her88] P. HERMAN, P. LAROCQUE und B. STOICHEFF, *Vacuum ultraviolet laser spectroscopy. V. Rovibronic spectra of Ar₂ and constants of the ground and excited states*, The Journal of chemical physics **89**, 4535 (1988).
- [Her07] A. HERNANDO, R. MAYOL, M. PI, M. BARRANCO, F. ANCILOTTO, O. BÜNTERMANN und F. STIENKEMEIER, *The Structure and Energetics of ³He and ⁴He Nanodroplets Doped with Alkaline Earth Atoms*, The Journal of Physical Chemistry A **111**, 7303 (2007).
- [Her08a] A. HERNANDO, M. BARRANCO, R. MAYOL, M. PI und F. ANCILOTTO, *Density functional theory of the structure of magnesium-doped helium nanodroplets*, Phys. Rev. B **78**, 184515 (2008).
- [Her08b] A. HERNANDO, M. BARRANCO, R. MAYOL, M. PI und M. KROŚNICKI, *Absorption spectrum of Ca atoms attached to ⁴He nanodroplets*, Phys. Rev. B **77**, 024513 (2008).
- [Her09] A. HERMANN und P. SCHWERDTFEGER, *Complete basis set limit second-order Møller-Plesset calculations for the fcc lattices of neon, argon, krypton, and xenon*, The Journal of Chemical Physics **131**, 244508 (2009).

- [Her12a] A. HERNANDO, A. MASSON, M. BRIANT, J. MESTDAGH, M. GAVEAU und N. HALBERSTADT, *Fluorescence emission of Ca-atom from photodissociated Ca_2 in Ar doped helium droplets. II. Theoretical*, The Journal of Chemical Physics **137**, 184311 (2012).
- [Her12b] A. HERNANDO, M. BARRANCO, M. PI, E. LOGINOV, M. LANGLET und M. DRABBELS, *Desorption of alkali atoms from ${}^4\text{He}$ nanodroplets*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 3996 (2012).
- [Hig98] J. HIGGINS, C. CALLEGARI, J. REHO, F. STIENKEMEIER, W. E. ERNST, M. GUTOWSKI und G. SCOLES, *Helium Cluster Isolation Spectroscopy of Alkali Dimers in the Triplet Manifold*, The Journal of Physical Chemistry A **102**, 4952 (1998).
- [Hoe08] M. HOENER, C. BOSTEDT, H. THOMAS, L. LANDT, E. EREMINA, H. WABNITZ, T. LAARMANN, R. TREUSCH, A. R. B. DE CASTRO und T. MÖLLER, *Charge recombination in soft x-ray laser produced nanoplasmas*, Journal of Physics B **41**, 181001 (2008).
- [Hoe10] M. HOENER, D. ROLLES, A. AGUILAR, R. C. BILODEAU, D. ESTEVES, P. O. VELASCO, Z. D. PEŠIĆ, E. RED und N. BERRAH, *Site-selective ionization and relaxation dynamics in heterogeneous nanosystems*, Phys. Rev. A **81**, 021201 (2010).
- [Hoh05] M. HOHENBERGER, D. R. SYMES, K. W. MADISON, A. SUMERUK, G. DYER, A. EDENS, W. GRIGSBY, G. HAYS, M. TEICHMANN und T. DITTMIRE, *Dynamic Acceleration Effects in Explosions of Laser-Irradiated Heteronuclear Clusters*, Phys. Rev. Lett. **95**, 195003 (2005).
- [Iss04] R. C. ISSAC, G. VIEUX, B. ERSFELD, E. BRUNETTI, S. P. JAMISON, J. GALLACHER, D. CLARK und D. A. JAROSZYNSKI, *Ultra hard x rays from krypton clusters heated by intense laser fields*, Physics of Plasmas **11**, 3491 (2004).
- [Jha05] J. JHA, D. MATHUR und M. KRISHNAMURTHY, *Enhancement of x-ray yields from heteronuclear cluster plasmas irradiated by intense laser light*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **38**, L291 (2005).
- [Jha10] J. JHA und M. KRISHNAMURTHY, *Impurities good and bad: Doped cluster nanoplasmas in intense laser fields and characterization of impurity level*, Pramana **75**, 1181 (2010).
- [Kap00] I. G. KAPLAN, S. ROSZAK und J. LESZCZYNSKI, *Nature of binding in the alkaline-earth clusters: Be_3 , Mg_3 , and Ca_3* , The Journal of Chemical Physics **113**, 6245 (2000).

- [Kar03] M. KARAVITIS, D. SEGALÉ, Z. BIHARY, M. PETTERSSON und V. A. APKARIAN, *Time-resolved CARS measurements of the vibrational decoherence of I₂ isolated in an Ar matrix*, Low Temperature Physics **29**, 814 (2003).
- [Kar04] M. KARAVITIS und V. A. APKARIAN, *Vibrational coherence of I₂ in solid Kr*, The Journal of Chemical Physics **120**, 292 (2004).
- [Kar05] M. KARAVITIS, T. KUMADA, I. GOLDSCHLEGER und V. APKARIAN, *Vibrational dissipation and dephasing of I₂ (v= 1–19) in solid Kr*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 791 (2005).
- [Kee36] W. H. KEESOM und A. P. KEESOM, *On the heat conductivity of liquid helium*, Physica **3**, 359 (1936).
- [Kim02] H. KIM, K. SEO, B. TABBERT und G. A. WILLIAMS, *Properties of superfluid fog*, Europhysics Letters **58**, 395 (2002).
- [Kit96] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons Inc., New York,, 1996).
- [Kiv05] T. KIVINIEMI, J. AUMANEN, P. MYLLYPERKIO, V. A. APKARIAN und M. PETTERSSON, *Time-resolved coherent anti-Stokes Raman-scattering measurements of I₂ in solid Kr: Vibrational dephasing on the ground electronic state at 2.6–32 K*, The Journal of Chemical Physics **123**, 064509 (2005).
- [Koc09] M. KOCH, G. AUBÖCK, C. CALLEGARI und W. E. ERNST, *Coherent Spin Manipulation and ESR on Superfluid Helium Nanodroplets*, Phys. Rev. Lett. **103**, 035302 (2009).
- [Kor11] O. KORNILOV, O. BÜNERMANN, D. J. HAXTON, S. R. LEONE, D. M. NEUMARK und O. GESSNER, *Femtosecond Photoelectron Imaging of Transient Electronic States and Rydberg Atom Emission from Electronically Excited He Droplets*, The Journal of Physical Chemistry A **115**, 7891 (2011).
- [Kür36] N. KÜRTI, B. ROLLIN und F. SIMON, *Preliminary experiments on temperature equilibria at very low temperatures*, Physica **3**, 266 (1936).
- [Kri11a] S. R. KRISHNAN, L. FECHNER, M. KREMER, V. SHARMA, B. FISCHER, N. CAMUS, J. JHA, M. KRISHNAMURTHY, T. PFEIFER, R. MOSHAMMER, J. ULLRICH, F. STIENKEMEIER, M. MUDRICH, A. MIKABERIDZE, U. SAALMANN und J.-M. ROST, *Dopant-induced ignition of helium nanodroplets in intense few-cycle laser pulses*, Phys. Rev. Lett. **107**, 173402 (2011).
- [Kri11b] S. R. KRISHNAN, *Doped Helium Nanodroplets in Intense Few-Cycle Infra-red Pulses*, Dissertation, University of Heidelberg (2011).

- [Kri12] S. KRISHNAN, C. PEITZ, L. FECHNER, V. SHARMA, M. KREMER, B. FISCHER, N. CAMUS, T. PFEIFER, J. JHA, M. KRISHNAMURTHY, C.-D. SCHRÖTER, J. ULLRICH, F. STIENKEIMEIER, R. MOSHAMMER, T. FENNEL und M. MUDRICH, *Evolution of dopant-induced helium nanoplasmoids*, New Journal of Physics **14**, 075016 (2012).
- [Kum07] S. KUMA, H. GOTO, M. N. SLIPCHENKO, A. F. VILESOV, A. KHRAMOV und T. MOMOSE, *Laser induced fluorescence of Mg-phthalocyanine in He droplets: Evidence for fluxionality of large H_2 clusters at 0.38 K*, The Journal of Chemical Physics **127**, 214301 (2007).
- [Las97] I. LAST, I. SCHEK und J. JORTNER, *Energetics and dynamics of Coulomb explosion of highly charged clusters*, The Journal of Chemical Physics **107**, 6685 (1997).
- [Las99] I. LAST und J. JORTNER, *Quasiresonance ionization of large multicharged clusters in a strong laser field*, Phys. Rev. A **60**, 2215 (1999).
- [Las01] I. LAST und J. JORTNER, *Nuclear Fusion induced by Coulomb Explosion of Heteronuclear Clusters*, Phys. Rev. Lett. **87**, 033401 (2001).
- [Leb02] M. LEBEAULT, J. VIALLON, J. CHEVALEYRE, C. ELLERT, D. NORMAND, M. SCHMIDT, O. SUBLÉMONTIER, C. GUET und B. HUBER, *Resonant coupling of small size-controlled lead clusters with an intense laser field*, The European Physical Journal D **20**, 233 (2002).
- [Leh99] K. LEHMANN, *Potential of a neutral impurity in a large 4He cluster*, Molecular Physics **97**, 645 (1999).
- [Leh09] R. LEHNIG, P. L. RASTON und W. JÄGER, *Rotational spectroscopy of single carbonyl sulfide molecules embedded in superfluid helium nanodroplets*, Faraday Discuss. **142**, 297 (2009).
- [Lei11] M. LEINO, A. VIEL und R. E. ZILLICH, *Electronically excited rubidium atom in helium clusters and films. II. Second excited state and absorption spectrum*, The Journal of Chemical Physics **134**, 024316 (2011).
- [Lew95] M. LEWERENZ, B. SCHILLING und J. TOENNIES, *Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters*, The Journal of chemical physics **102**, 8191 (1995).
- [Li90] L. LI, A. M. LYRA, W. T. LUH und W. C. STWALLEY, *Observation of the $^{39}K_2$ a $^3\Sigma_u^+$ state by perturbation facilitated optical-optical double resonance resolved fluorescence spectroscopy*, The Journal of Chemical Physics **93**, 8452 (1990).

- [Lin75] G. LINDBLAD, *Completely positive maps and entropy inequalities*, Communications in Mathematical Physics **40**, 147 (1975).
- [Liu96] Q. LIU, C. WAN und A. ZEWAIL, *Solvation ultrafast dynamics of reactions. 13. Theoretical and experimental studies of wave packet reaction coherence and its density dependence*, J. Phys. Chem. **100**, 18666 (1996).
- [Log11] E. LOGINOV, C. CALLEGARI, F. ANCILOTTO und M. DRABBELS, *Spectroscopy on Rydberg States of Sodium Atoms on the Surface of Helium Nanodroplets.*, The Journal of Physical Chemistry. A **115**, 6779 (2011).
- [Log12] E. LOGINOV und M. DRABBELS, *Spectroscopy and dynamics of barium-doped helium nanodroplets*, The Journal of Chemical Physics **136**, 154302 (2012).
- [Lon38] F. LONDON, *The phenomenon of liquid helium and the Bose-Einstein degeneracy*, Nature **141**, 643 (1938).
- [Lot67] W. LOTZ, *An empirical formula for the electron-impact ionization cross-section*, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei **206**, 205 (1967).
- [Lot68] W. LOTZ, *Electron-impact ionization cross-sections and ionization rate coefficients for atoms and ions from hydrogen to calcium*, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei **216**, 241 (1968).
- [Lug00] E. LUGOVOJ, J. TOENNIES und A. VILESOV, *Manipulating and enhancing chemical reactions in helium droplets*, The Journal of Chemical Physics **112**, 8217 (2000).
- [Lya13] V. LYAMAYEV, Y. OVCHARENKO, R. KATZY, M. DEVETTA, L. BRUDER, A. LAFORGE, M. MUDRICH, U. PERSON, F. STIENKEMEIER und ANDERE, *A modular end-station for atomic, molecular, and cluster science at the low density matter beamline of FERMIElettra*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **46**, 164007 (2013).
- [Mas12] A. MASSON, M. BRIANT, A. HERNANDO, N. HALBERSTADT, J. MESTDAGH und M. GAVEAU, *Fluorescence emission of Ca-atom from photodissociated Ca_2 in Ar-doped helium droplets. I. Experimental*, The Journal of Chemical Physics **137**, 184310 (2012).
- [Mik08] A. MIKABERIDZE, U. SAALMANN und J. M. ROST, *Energy absorption of xenon clusters in helium nanodroplets under strong laser pulses*, Phys. Rev. A **77**, 041201 (2008).
- [Mik09] A. MIKABERIDZE, U. SAALMANN und J. M. ROST, *Laser-Driven Nanoplasmas in Doped Helium Droplets: Local Ignition and Anisotropic Growth*, Phys. Rev. Lett. **102**, 128102 (2009).

- [Mik11] A. MIKABERIDZE, *Atomic and molecular clusters in intense laser pulses*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2011).
- [Mir01] J. W. MIRICK, C.-H. CHIEN und E. BLAISTEN-BAROJAS, *Electronic structure of calcium clusters*, Phys. Rev. A **63**, 023202 (2001).
- [Mül09a] S. MÜLLER, S. KRAPF, T. KOSLOWSKI, M. MUDRICH und F. STIENKEMEIER, *Cold Reactions of Alkali-Metal and Water Clusters inside Helium Nanodroplets*, Phys. Rev. Lett. **102**, 183401 (2009).
- [Mül09b] S. MÜLLER, M. MUDRICH und F. STIENKEMEIER, *Alkali-helium snowball complexes formed on helium nanodroplets*, The Journal of Chemical Physics **131**, 044319 (2009).
- [Mül10] S. MÜLLER, *Experimente an dotierten Heliumnanotröpfchen: Laserverdampfung von Erdalkalimetallen, Bildung von Alkali-Helium-Schneebällen und Alkali-Wasser-Reaktionen bei tiefen Temperaturen*, Dissertation, Universität Freiburg (2010).
- [Moo03] D. T. MOORE und R. E. MILLER, *Dynamics of hydrogen-HF complexes in helium nanodroplets*, The Journal of Chemical Physics **118**, 9629 (2003).
- [Mud09] M. MUDRICH, P. HEISTER, T. HIPPLER, C. GIESE, O. DULIEU und F. STIENKEMEIER, *Spectroscopy of triplet states of Rb₂ by femtosecond pump-probe photoionization of doped helium nanodroplets*, Phys. Rev. A **80**, 042512 (2009).
- [Mul02] K. MULTHAUPT, *Implementierung eines Rechnergestützten Systems zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld (2002).
- [Nau99] K. NAUTA und R. MILLER, *Nonequilibrium self-assembly of long chains of polar molecules in superfluid helium*, Science **283**, 1895 (1999).
- [Nau00a] K. NAUTA und R. E. MILLER, *Metastable vibrationally excited HF ($v = 1$) in helium nanodroplets*, The Journal of Chemical Physics **113**, 9466 (2000).
- [Nau00b] K. NAUTA und R. MILLER, *Formation of cyclic water hexamer in liquid helium: The smallest piece of ice*, Science **287**, 293 (2000).
- [Nau01] K. NAUTA und R. E. MILLER, *Vibrational relaxation of Ne, Ar, Kr-HF ($v = 1$) binary complexes in helium nanodroplets*, The Journal of Chemical Physics **115**, 4508 (2001).
- [NIS13] NIST, *National Institute for Science and Technology*, <http://www.nist.gov/> (2013).

- [Nit74] A. NITZAN, S. MUKAMEL und J. JORTNER, *Some features of vibrational relaxation of a diatomic molecule in a dense medium*, The Journal of Chemical Physics **60**, 3929 (1974).
- [Nit75] A. NITZAN, S. MUKAMEL und J. JORTNER, *Energy gap law for vibrational relaxation of a molecule in a dense medium*, The Journal of Chemical Physics **63**, 200 (1975).
- [Nol05] W. NOLTING, *Grundkurs Theoretische Physik 6 - Statistische Physik* (Springer Berlin Heidelberg, 2005).
- [Pen13a] D. PENTLEHNER, J. H. NIELSEN, L. CHRISTIANSEN, A. SLENCZKA und H. STAPELFELDT, *Laser-induced adiabatic alignment of molecules dissolved in helium nanodroplets*, Phys. Rev. A **87**, 063401 (2013).
- [Pen13b] D. PENTLEHNER, J. H. NIELSEN, A. SLENCZKA, K. MØLMER und H. STAPELFELDT, *Impulsive Laser Induced Alignment of Molecules Dissolved in Helium Nanodroplets*, Phys. Rev. Lett. **110**, 093002 (2013).
- [Pom12] J. POMS, A. W. HAUSER und W. E. ERNST, *Helium nanodroplets doped with xenon and rubidium atoms: a case study of van der Waals interactions between heliophilic and heliophobic dopants*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 15158 (2012).
- [Prz08] A. PRZYSTAWIK, S. GÖDE, T. DÖPPNER, J. TIGGESBÄUMKER und K. MEIWES-BROER, *Light-induced collapse of metastable magnesium complexes formed in helium nanodroplets*, Physical Review A **78**, 21202 (2008).
- [Pur94] J. PURNELL, E. SNYDER, S. WEI und A. W. C. JR., *Ultrafast laser-induced Coulomb explosion of clusters with high charge states*, Chemical Physics Letters **229**, 333 (1994).
- [Reh00] J. REHO, U. MERKER, M. R. RADCLIFF, K. K. LEHMANN und G. SCOLES, *Spectroscopy of Mg atoms solvated in helium nanodroplets*, The Journal of Chemical Physics **112**, 8409 (2000).
- [Reh01] J. H. REHO, J. HIGGINS, M. NOOIJEN, K. K. LEHMANN, G. SCOLES und M. GUTOWSKI, *Photoinduced nonadiabatic dynamics in quartet Na_3 and K_3 formed using helium nanodroplet isolation*, The Journal of Chemical Physics **115**, 10265 (2001).
- [Rom12] M. ROMETSCH, *Edelgas-dotierte Helium-Nanotröpfchen in starken Laserfeldern*, Diplomarbeit, Universität Freiburg (2012).
- [Ros89] T. S. ROSE, M. J. ROSKER und A. H. ZEWAIL, *Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides*, The Journal of Chemical Physics **91**, 7415 (1989).

- [RP97] C. ROSE-PETRUCK, K. J. SCHAFER, K. R. WILSON und C. P. J. BARTY, *Ultrafast electron dynamics and inner-shell ionization in laser driven clusters*, Phys. Rev. A **55**, 1182 (1997).
- [Saa06] U. SAALMANN, C. SIEDSCHLAG und J. M. ROST, *Mechanisms of cluster ionization in strong laser pulses*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **39**, R39 (2006).
- [San05] J. E. SANSONETTI, W. C. MARTIN und S. YOUNG, *Handbook of basic atomic spectroscopic data*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **34**, 1559 (2005).
- [Sch93] A. SCHEIDEMANN, B. SCHILLING und J. P. TOENNIES, *Anomalies in the Reactions of He^+ with SF_6 Embedded in Large Helium-4 Clusters*, The Journal of Physical Chemistry **97**, 2128 (1993).
- [Sch04] C. P. SCHULZ, P. CLAAS, D. SCHUMACHER und F. STIENKEMEIER, *Formation and Stability of High-Spin Alkali Clusters*, Phys. Rev. Lett. **92**, 013401 (2004).
- [Sch10a] M. SCHLESINGER, Technische Universität Dresden, persönliche Mitteilung (2010).
- [Sch10b] M. SCHLESINGER, M. MUDRICH, F. STIENKEMEIER und W. T. STRUNZ, *Dissipative vibrational wave packet dynamics of alkali dimers attached to helium nanodroplets*, Chemical Physics Letters **490**, 245 (2010).
- [Sch11] M. SCHLESINGER, *Quantum Dissipative Dynamics and Decoherence of Dimers on Helium Droplets*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2011).
- [Sei95] T. SEIDEMAN, M. Y. IVANOV und P. B. CORKUM, *Role of Electron Localization in Intense-Field Molecular Ionization*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2819 (1995).
- [Sie02] C. SIEDSCHLAG und J. M. ROST, *Electron Release of Rare-Gas Atomic Clusters under an Intense Laser Pulse*, Phys. Rev. Lett. **89**, 173401 (2002).
- [Sie13] I. SIEGEL, Universität Freiburg, persönliche Mitteilung (2013).
- [Ski86] J. L. SKINNER und D. HSU, *Pure dephasing of a two-level system*, The Journal of Physical Chemistry **90**, 4931 (1986).
- [Sny96] E. M. SNYDER, S. A. BUZZA und A. W. CASTLEMAN, JR., *Intense Field-Matter Interactions: Multiple Ionization of Clusters*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3347 (1996).

- [Spi88] F. SPIEGELMANN und D. PAVOLINI, *Ab initio calculations of the electronic structure of small Na_n , Na_n^+ , K_n , and K_n^+ clusters ($n \leq 6$) including core-valence interaction*, The Journal of Chemical Physics **89**, 4954 (1988).
- [Sta04] U. STAMM, *Extreme ultraviolet light sources for use in semiconductor lithography – state of the art and future development*, Journal of Physics D **37**, 3244 (2004).
- [Sta10] C. STARK und V. V. KRESIN, *Critical sizes for the submersion of alkali clusters into liquid helium*, Phys. Rev. B **81**, 085401 (2010).
- [Sti95] F. STIENKEMEIER, J. HIGGINS, W. E. ERNST und G. SCOLES, *Laser Spectroscopy of Alkali-Doped Helium Clusters*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3592 (1995).
- [Sti97] F. STIENKEMEIER, F. MEIER und H. O. LUTZ, *Alkaline earth metals (Ca, Sr) attached to liquid helium droplets: Inside or out?*, The Journal of Chemical Physics **107**, 10816 (1997).
- [Sti00] F. STIENKEMEIER, M. WEWER, F. MEIER und H. LUTZ, *Langmuir–Taylor surface ionization of alkali (Li, Na, K) and alkaline earth (Ca, Sr, Ba) atoms attached to helium droplets*, Review of Scientific Instruments **71**, 3480 (2000).
- [Sti01] F. STIENKEMEIER und A. F. VILESOV, *Electronic spectroscopy in He droplets*, The Journal of Chemical Physics **115**, 10119 (2001).
- [Sti06] F. STIENKEMEIER und K. K. LEHMANN, *Spectroscopy and dynamics in helium nanodroplets*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **39**, R127 (2006).
- [Str87] S. STRINGARI und J. TREINER, *Systematics of liquid helium clusters*, The Journal of Chemical Physics **87**, 5021 (1987).
- [Sug12] A. SUGISHIMA, H. IWAYAMA, S. YASE, H. MURAKAMI, K. NAGAYA, M. YAO, H. FUKUZAWA, X.-J. LIU, K. MOTOMURA, K. UEDA, N. SAITO, L. FOUCAR, A. RUDENKO, M. KURKA, K.-U. KÜHNEL, J. ULLRICH, A. CZASCH, R. DÖRNER, R. FEIFEL, M. NAGASONO, A. HIGASHIYA, M. YABASHI, T. ISHIKAWA, T. TOGASHI, H. KIMURA und H. OHASHI, *Charge and energy transfer in argon-core–neon-shell clusters irradiated by free-electron-laser pulses at 62 nm*, Phys. Rev. A **86**, 033203 (2012).
- [Tak11] T. TAKEKOSHI, C. STRAUSS, F. LANG, J. H. DENSCHLAG, M. LYSEBO und L. VESETH, *Hyperfine, rotational, and Zeeman structure of the lowest vibrational levels of the $^{87}\text{Rb}_2$ (1) ${}^3\Sigma_g^+$ state*, Phys. Rev. A **83**, 062504 (2011).

- [Tan03] K. T. TANG und J. P. TOENNIES, *The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn*, The Journal of Chemical Physics **118**, 4976 (2003).
- [The10] M. THEISEN, F. LACKNER und W. E. ERNST, *Forming Rb^+ snowballs in the center of He nanodroplets*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 14861 (2010).
- [The11] M. THEISEN, F. LACKNER und W. E. ERNST, *Cs atoms on helium nanodroplets and the immersion of Cs^+ into the nanodroplet*, The Journal of Chemical Physics **135**, 074306 (2011).
- [Tig07] J. TIGGESBÄUMKER und F. STIENKEMEIER, *Formation and properties of metal clusters isolated in helium droplets*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 4748 (2007).
- [Tis38] L. TISZA, *Transport phenomena in helium II*, Nature **141**, 913 (1938).
- [Toe01] J. P. TOENNIES, A. F. VILESOV und K. B. WHALEY, *Superfluid Helium Droplets: An Ultracold Nanolaboratory*, Physics Today **54**, 31 (2001).
- [Toe04] J. TOENNIES und A. VILESOV, *Superfluid helium droplets: a uniquely cold nanomatrix for molecules and molecular complexes*, Angewandte Chemie International Edition **43**, 2622 (2004).
- [Tsa98] C.-C. TSAO, J. D. LOBO, M. OKUMURA und S.-Y. LO, *Generation of charged droplets by field ionization of liquid helium*, Journal of Physics D: Applied Physics **31**, 2195 (1998).
- [Umr07] D. W. UMRATH, *Grundlagen der Vakuumtechnik*, Techn. Ber., Oerlikon Leybold Vacuum (2007).
- [Vra96] M. J. VRACKING, D. VILLENEUVE und A. STOLOW, *Observation of fractional revivals of a molecular wave packet*, Physical Review A **54**, R37 (1996).
- [Wab02] H. WABNITZ, L. BITTNER, A. DE CASTRO, R. DÖHRMANN, P. GÜRTLER, T. LAARMANN, W. LAASCH, J. SCHULZ, A. SWIDERSKI, K. VON HAEFTEN und OTHERS, *Multiple ionization of atom clusters by intense soft X-rays from a free-electron laser*, Nature **420**, 482 (2002).
- [Wei96] M. A. WEILERT, D. L. WHITAKER, H. J. MARIS und G. M. SEIDEL, *Magnetic Levitation and Noncoalescence of Liquid Helium*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4840 (1996).
- [Wil70] J. WILKS und D. S. BETTS, *An introduction to Liquid Helium* (Clarendon Press, Oxford, 1970).

- [Woo63] A. D. B. WOODS und A. C. H. HALLETT, *The Viscosity of Liquid Helium II between 0,79° K and the Lambda Point*, Canadian Journal of Physics **41**, 596 (1963).
- [Zew79] A. ZEWAIL und D. DIESTLER, *The relaxation of local modes of vibrationally-hot molecules in cold environments: anharmonicity and condensed phase effects*, Chemical Physics Letters **65**, 37 (1979).
- [Züh00] C. B. ZÜHLKE, *Defektstrukturen von Fremdionen in suprafluidem Helium*, Dissertation, Universität Heidelberg (2000).
- [Zha12] X. ZHANG und M. DRABBELS, *Communication: Barium ions and helium nanodroplets: Solvation and desolvation*, The Journal of Chemical Physics **137**, 051102 (2012).
- [Zia11] B. ZIAJA, H. N. CHAPMAN, R. SANTRA, T. LAARMANN, E. WECKERT, C. BOSTEDT und T. MÖLLER, *Heterogeneous clusters as a model system for the study of ionization dynamics within tampered samples*, Phys. Rev. A **84**, 033201 (2011).
- [Zwe99] J. ZWEIBACK, T. DITMIRE und M. D. PERRY, *Femtosecond time-resolved studies of the dynamics of noble-gas cluster explosions*, Phys. Rev. A **59**, R3166 (1999).
- [Zwe00] J. ZWEIBACK, T. E. COWAN, R. A. SMITH, J. H. HARTLEY, R. HOWELL, C. A. STEINKE, G. HAYS, K. B. WHARTON, J. K. CRANE und T. DITMIRE, *Characterization of Fusion Burn Time in Exploding Deuterium Cluster Plasmas*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3640 (2000).

Danksagung

Am Ende meiner Doktorarbeit möchte ich mich bei vielen Menschen bedanken:

Mein herzlichster Dank gilt Prof. Dr. Frank Stienkemeier für die Möglichkeit, in seiner Gruppe zu promovieren und die gute Betreuung während der Doktorarbeit: Ich danke dir für deine Unterstützung in allen Situationen, für deine Motivation, für wertvolle wissenschaftliche Diskussionen, für Tipps bei der Laborarbeit und beim Auswerten und für die angenehme Atmosphäre, die in deiner Arbeitsgruppe herrscht.

Ein sehr großer Dank geht an PD Dr. Marcel Mudrich: Danke für deine große Hilfe bei allen Fragen und Problemen, für die vielen Diskussionen, für deine ansteckende Motivation, die Tipps und Tricks im Labor und die immer offene Bürotür. Für die schöne Zeit in Novosibirsk und das geduldige Übersetzen danke ich dir herzlich!

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meinen beiden direkten Mitstreitern im Labor, bei Dr. Christian Giese und Manuel Rometsch, für die Zusammenarbeit, für viele Diskussionen, Hilfestellungen und den Spass bei der Arbeit. Meinen anderen Femto-Kollegen Lutz, Matthew, Amon, Lukas, Sabrina, Johannes, Michael, Harald und Mario danke ich für die sehr gute Stimmung im Büro und zahlreichen Hilfestellungen bei den alltäglichen Problemen.

Ich bedanke mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe im 5. Stock für die Unterstützung, die Diskussionen und den Zusammenhalt beim Arbeiten im Labor und Büro: Ich danke euch auch sehr herzlich für die angenehme Atmosphäre und den Spass auf Konferenzen, bei Kaffeerunden, Ausflügen, Grill- und Spieletabenden. Vor allem den aktuellen Mit-Doktoranden Matthias, Markus, Raphael, Johannes und Sharareh danke ich für die gegenseitige Unterstützung und Motivation: Ich wünsche euch viel Erfolg bei der weiteren Arbeit und beim Fertig werden!

Sehr herzlich bedanke ich mich bei Uli für die Gelassenheit und die Hilfe bei allen (Computer)technischen Problemen. Den Sekretärinnen Katja und Daniela und allen Mitarbeitern in der Fakultätsverwaltung danke ich für die Hilfsbereitschaft. Allen Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstatt und im Ingenieurbüro danke ich für die hochwertige Arbeit, die Geduld und jede schnelle und unkomplizierte Hilfe in allen Notfällen.

Für die gute fachliche Zusammenarbeit, die Diskussionen, die Unterstützung mit Simulationen und Hintergrundwissen zum Thema Wellenpaketdynamik bedanke ich mich bei meinen Kollaborationspartnern in Dresden, Prof. Dr. Walter Strunz und Dr. Martin Schlesinger. Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Alexey Baklanov und Alexandr

Bogomolov für die schöne, erlebnis- und erkenntnisreiche Zeit bei VMI-Messungen in Novosibirsk, Russland und Freiburg. Für Diskussionen und Simulationen zur Plasmaerzeugung bedanke ich mich bei Prof. Dr. Andreas Heidenreich aus San Sebastian, Spanien und Dr. Siva Krishnan aus Bangalore, Indien.

Für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit und die konstruktiven Rückmeldungen bedanke ich mich bei Frank, Marcel, Matthieu, Raphael, Alex, Isabelle, Maren, Nora, Friederike und Luisa.

Ich bedanke mich für die finanzielle Förderung durch ein Stipendium aus den Mitteln der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg.

Für die vier schönen Jahre in Freiburg bedanke ich mich vor allem bei meinen jetzigen Mitbewohnern Nora, Friederike und Patrick für den Zusammenhalt, das gemeinsame Kochen und Kartenspielen. Den Freiburger „Tübinger Physikern“ Saskia, Kurt, Christoph, Benni, Jens und Elmar danke ich für die Freundschaft und für den Zusammenhalt während den letzten zehn Jahren in Freiburg und Tübingen. Ich bedanke mich herzlich bei den Physikerinnen für die gemeinsame Zeit und den Zusammenhalt während der Vorbereitung der Physikerinnentagung 2012 in Freiburg und die daraus gewachsene Freundschaft. Bei allen Kolpingern und den Sängern im Deutsch-Französischen Chor bedanke ich mich für die schöne zusammen verbrachte Freizeit. Und ganz herzlich danke ich Saskia, Luisa und Raphael für die vielen gemeinsamen Stunden.

Mein allerherzlichster Dank gilt meiner Familie, vor allem meinen Eltern Lisbeth und Raimund, meiner Schwester Maria und meinem Freund Matthieu. Vielen Dank für euren Rückhalt, eure Unterstützung, eure Liebe und dass ihr einfach immer da seid!

Vielen herzlichen Dank!!

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- beziehungsweise Beratungsdiensten (Promotionsberater/-beraterinnen oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich habe mich nicht bereits an einer in- oder ausländischen Hochschule um die Promotion beworben.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung der Universität Freiburg für die Fakultät für Mathematik und Physik sind mir bekannt; insbesondere weiß ich, dass ich vor der Aushändigung der Doktorurkunde zur Führung des Doktorgrades nicht berechtigt bin.

Freiburg im Breisgau, den 30. September 2013

Barbara Grüner