

Cluster als neuartige Materialbausteine: Tiefemperaturuntersuchungen quantenmechanischer Eigenschaften

Clusters as Building Blocks of New Materials:

Low-Temperature Investigations of Quantum Mechanical Properties

Wolfgang E. Ernst, Markus Koch



Wolfgang E. Ernst leitet das
Institut für Experimentalphysik.

Seine Forschung umfasst
grundlegende Untersuchungen
zur Struktur und Dynamik von
Molekülen, Clustern und
Oberflächen, wobei Laser-,
Atom- und Molekularstrahltechni-
ken zum Einsatz kommen. Er ist
auch Dekan der Fakultät für
Technische Mathematik und
Technische Physik.

Wolfgang E. Ernst is head of the
Institute of Experimental Physics.
His research includes fundamen-
tal investigations of the structure
and dynamics of molecules,
clusters, and surfaces by using
laser as well as atomic and
molecular beam techniques. He
is also dean of the Faculty of
Mathematics, Physics and
Geodesy.

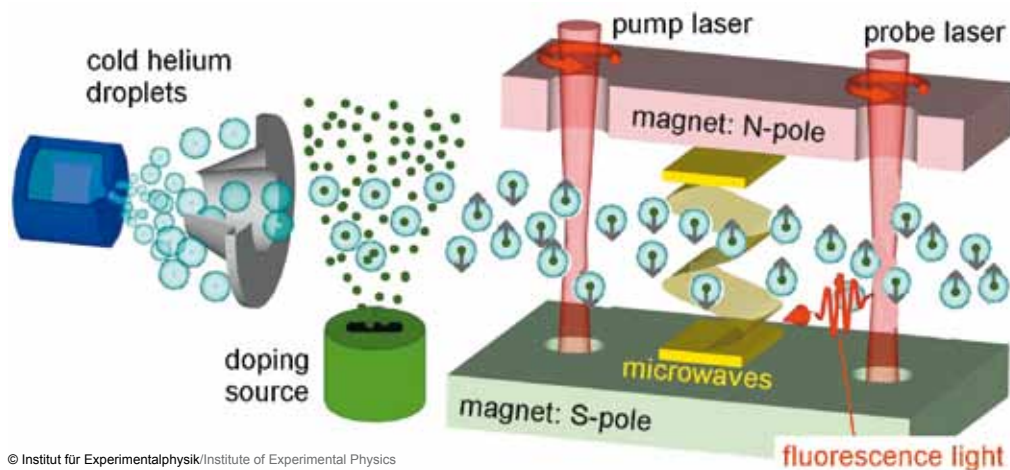
Die Bedeutung der Nanotechnologie für die zukünftige Entwicklung technischer Produkte liegt nur teilweise in der Verkleinerung von mechanischen oder elektronischen Baukomponenten in den Größenbereichen von 1 nm bis 100 nm, entsprechend einer Anordnung von 10 bis 1000 Atomen in einer Reihe. Von größerer Bedeutung als die Einsparungen beim Platzbedarf durch eine solche Schrumpfung sind die quantenphysikalischen Effekte, durch die sich die mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften eines Objekts mit seiner Größe ändern, selbst, wenn es weiterhin aus den gleichen Elementen zusammengesetzt ist.

Objekte, die aus weniger als einigen Tausend Atomen oder Molekülen bestehen, werden auch als atomare oder molekulare Cluster bezeichnet. Während die Zusammensetzung von Festkörpern normaler Alltagsdimensionen (mm, cm oder größer) hinsichtlich ihrer geometrischen Kristallstruktur, ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften und ihrer temperaturabhängigen Phasen (fest, flüssig) in der Regel gut bekannt ist, war es für Teilchen, die aus weniger als einigen Millionen Atomen bestehen, nicht selbstverständlich, ob man von fester und flüssiger Phase sprechen kann, ob ihre Elektronen delokalisiert sein können, sie also elektrisch leitfähig sind, und ob ihnen die üblichen magnetischen Eigenschaften fester Stoffe zuzuordnen sind. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und die Gesetze der Quantenmechanik regeln zum Beispiel, welche Spektralfarben ein aus bestimmten Elementen bestehender Cluster in Abhängigkeit seiner Größe absorbiert und ob er elektrischen Strom leitet oder nicht. Seitdem die Forschung an Clustern gezeigt hat, auf welche Weise in solchen Teilchen Phasenübergänge sowie elektronische und mag-

The miniaturization of mechanical and electronic components to the size range of 1 to 100 nm, corresponding to an arrangement of 10 to 1000 atoms in a row, is an obvious achievement of nanotechnology. However, an even more important aspect than the shrinking in space is given by the changes of mechanical, thermal, electric, magnetic, and optical properties with the size of such atomic arrangements that are caused by the effects of quantum physics.

Objects consisting of fewer than several thousand atoms or molecules are called atomic or molecular clusters, respectively. While the phases (solid or liquid) of condensed matter objects of macroscopic size (mm, cm, or larger) are well characterized in terms of structure and electric or magnetic properties, it was not obvious whether it is appropriate to speak about a solid or liquid cluster, about electric conductivity and magnetism of a cluster. The surface to volume ratio of a cluster and the laws of quantum mechanics govern which color of light is absorbed and whether electrons are free to move inside the cluster. So, these properties change with cluster size even though the clusters are made of the same elements. Since research on clusters has shown how phase transitions as well as electric and magnetic properties of finite size matter can be described, scientists try to tailor building blocks for new materials according to different applications.

The composition of new building blocks can be achieved by different methods that need to include the appropriate diagnostics to determine the atomic structure, the optical absorption, the magnetic dipole moment etc. Low temperatures are essential for a controlled formation process that would be disturbed by thermal motion. A successful technique makes use of the manipulation



© Institut für Experimentalphysik/Institute of Experimental Physics

Abb. 1: Schematische Darstellung der Laser-optisch nachgewiesenen magnetischen Resonanz an dotierten Heliumnanotröpfchen. Ein Pump-Laser kreiert eine Spinpolarisation in der ursprünglich gleichen Verteilung von auf- und abwärtsgerichteten Spinorientierungen. Diese wird dann kohärent beeinflusst in einem resonanten Mikrowellenfeld. Da der Probe-Laserstrahl nur Spin-up-Teilchen anregt, wird eine korrelierte Änderung des Fluoreszenzsignals beobachtet.

Fig. 1: Scheme for laser-optically detected magnetic resonance on doped helium nanodroplets: A pump-laser creates a spin polarization of the originally equal distribution of spin-up and spin-down orientations. This polarization is coherently influenced by a resonant microwave field. As the probe-laser beam excites only spin-up particles a correlated change of the fluorescence signal is detected.

netische Eigenschaften eindeutig beschrieben werden können, versuchen Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen, Bausteine für neue Materialien für verschiedene Anwendungen zu schneiden.

Das Zusammensetzen neuer Bausteine kann auf verschiedene Arten stattfinden, die gleichzeitig mit einer Diagnostik und Messtechnik einhergehen müssen, die atomare Strukturen auflösen und gleichzeitig bestimmte Eigenschaften wie die optische Absorption oder das magnetische Dipolmoment bestimmen sollen. In jedem Fall sollte das Zusammensetzen bei sehr tiefer Temperatur erfolgen, da die ungerichtete thermische Bewegung der Atome zu unterbinden ist. Eine Möglichkeit hierfür ist z. B. mit der Manipulation von einzelnen Atomen auf einer kalten Festkörperoberfläche mittels der Spitze eines Rastertunnelmikroskops gegeben. Da die auf einer zweidimensionalen Oberfläche zusammengefügte Aggregate oder Cluster u. U. Eigenschaften aufweisen, die von ihrer Unterlage mitgeprägt werden und sich daher von denen freier Cluster unterscheiden, werden unterschiedliche Verfahren der Aggregation bei tiefen Temperaturen verfolgt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Eine nahezu ohne jede Störung erfolgende Aggregation kann bei Einlagerung einzelner Atome oder Moleküle in supraflüssige Heliumtröpfchen, die eine Temperatur von 0,4 Kelvin haben, erreicht werden. In den Labors am Institut für Experimentalphysik

of single atoms or molecules on a cold surface via the tip of a scanning tunneling microscope. As clusters or aggregates that are composed on a two-dimensional substrate may exhibit different properties from those of free clusters, different ways of low-temperature aggregation are applied and the results compared. An almost unperturbed aggregation is observed when atoms or molecules are dissolved in superfluid helium droplets of 0.4 Kelvin temperature. At the Institute of Experimental Physics, we developed methods to dope helium droplets with single atoms and molecules to produce cold new aggregates whose properties are analyzed by mass and laser spectroscopy as well as electron spin resonance. The



© Institut für Experimentalphysik/Institute of Experimental Physics

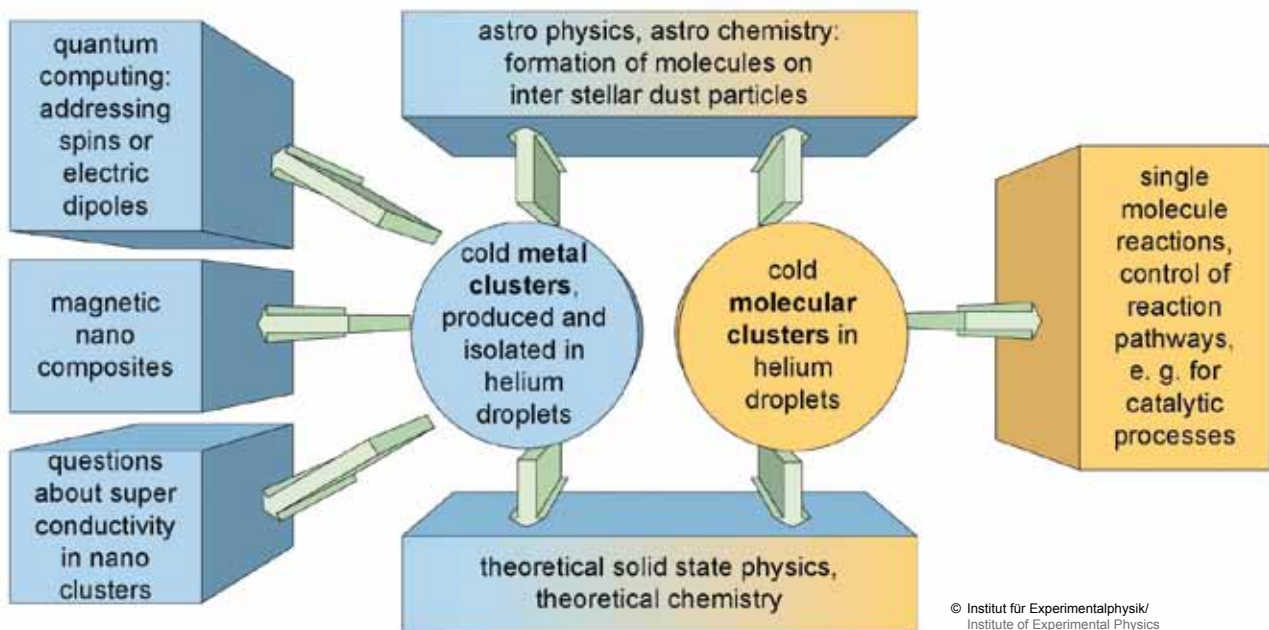
Abb. 2: Heliumtröpfchen als suprafluides Substrat zur Untersuchung von (links nach rechts): 1. Photoinduzierten Molekülreaktionen, 2. Photoionisation mit nachfolgender Helium-Schneeballbildung, 3. Aggregation von Metallatomen in Hoch- und Niedrigspinzuständen, 4. Spinresonanz zur Messung von molekularen Wechselwirkungen bei „Abstandsregulierung“ durch suprafluides Helium.

Fig. 2: Helium droplets as superfluid substrate for the investigation of (left to right): 1. Photo-induced molecular reactions, 2. Photo ionization with subsequent helium snowball formation, 3. Aggregation of metal atoms in high and low spin states, 4. Spin resonance for probing molecular interactions with other non-reacting dopants by distance control through droplet size.



Markus Koch ist Universitätsassistent am Institut für Experimentalphysik. Als Leiter eines FWF-Projekts untersucht er mit seinen Mitarbeitern magnetische und spindynamische Eigenschaften einzelner Atome, Moleküle und Cluster in Heliumnanotröpfchen.

Markus Koch is scientific assistant at the Institute of Experimental Physics. He is PI of an FWF project with the focus on magnetic and spin dynamic investigations of single atoms, molecules, and clusters isolated in superfluid helium nanodroplets.



© Institut für Experimentalphysik/
Institute of Experimental Physics

Abb. 3: In dem Diagramm sind die Bezüge der beschriebenen Forschung dargestellt, die von der materialbezogenen Nanophysik bis in die chemische Physik oder physikalische Chemie reichen.

Fig. 3: The diagram shows connections of the described research with areas ranging from materials related nanophysics to chemical physics and physical chemistry.

wurden in den letzten Jahren Methoden entwickelt, einzelne Atome und Moleküle in kalten supraflüssigen Heliumtröpfchen zu isolieren, aus solchen einzelnen Atomen und Molekülen neue kalte Aggregate zu erzeugen und diese mit massen- und laserspektroskopischen Verfahren sowie Spinresonanzmethoden zu analysieren. Der Stand dieser Technik ist in einem ausführlichen Buchkapitel beschrieben.¹

In Abb. 1 werden kleinste Heliumtröpfchen (Durchmesser etwa 10 nm) in einer Vakuumapparatur erzeugt, mit Fremdatomen oder -molekülen dotiert und während ihres Durchflugs durch ein Magnetfeld untersucht. Im Fall der Abbildung können Absorptionen von Laserlicht unterschiedlicher Polarisation im Feld gemessen werden, mittels Pump- und Probe-Lasern kann die zeitliche Relaxation von magnetischen Unterzuständen festgestellt werden. Als empfindlichste Methode wird die im Institut hierfür entwickelte Cluster-Spinresonanzmethode angewandt.

Zurzeit wird am Institut für Experimentalphysik an Aggregaten, die in Heliumtröpfchen bei der Temperatur von 0,4 Kelvin gebildet werden, eine Reihe unterschiedlicher Untersuchungen durchgeführt, die in dem Sketch der Abb. 2 angedeutet sind (siehe Bildunterschrift). Die Verknüpfungen dieser sehr grundlagenorientierten Forschung mit anderen Gebieten sind in dem Diagramm der Abb. 3 wiedergegeben. Ein von uns organisierter und von der WE-Heraeus-Stiftung finanzierter internationaler Workshop wird im Mai 2011 diese Zusammenhänge behandeln:

► <http://heraeus482.tugraz.at/>

state of the art of these techniques is described in detail in a recent book chapter ("Helium Droplets as Nanocryostats for Molecular Spectroscopy – from the Vacuum Ultraviolet to the Microwave Regime" by C. Callegari and W. E. Ernst in Handbook of High Resolution Spectroscopies, Eds. F. Merkt and M. Quack (Wiley 2010)).

Figure 1 shows the production of helium nanodroplets in a vacuum chamber, the doping process and subsequent passage through a magnetic field. In this experiment, the absorption of laser light of variable polarization is measured. Using a pump laser and a probe laser further downstream, the relaxation of magnetic sublevels is determined and as most sensitive technique, our optically detected magnetic resonance spectroscopy is applied.

Currently we conduct various investigations of aggregates formed in and on helium droplets at 0.4 Kelvin. Figure 2 shows schematically a number of such studies ranging from photo induced single molecule reactions to the coherent control of spin states (see figure caption). The connection of this basic research to other areas of science is depicted in the diagram of Fig. 3. In May 2011, we organize an international workshop on this topic with the support of the WE Heraeus Foundation:

► <http://heraeus482.tugraz.at/>

¹ Vgl. „Helium Droplets as Nanocryostats for Molecular Spectroscopy – from the Vacuum Ultraviolet to the Microwave Regime“ by C. Callegari and W. E. Ernst in Handbook of High Resolution Spectroscopies, Eds. F. Merkt and M. Quack (Wiley 2010).