

Johannes Poms, BSc

**Optischer Nachweis von Elektronenspinresonanz  
an dotierten Heliumtröpfchen: Experimente,  
Theorie und Schlussfolgerungen für die  
Untersuchung schwach gebundener Molekülkomplexe**

**Masterarbeit**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Mag. Dr.rer.nat Wolfgang Ernst

DI Dr. Markus Koch

Institut für Experimentalphysik

Graz, April 2012

Diese Masterarbeit wurde mit Hilfe von KOMA-Script und Xe<sub>l</sub>TeX gesetzt.

Alle Rechte vorbehalten  
©Poms Johannes 2011

Deutsche Fassung:  
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....  
date

.....  
(signature)



*Hubert Poms gewidmet*



---

## Kurzfassung

---

Die freie Überschall-Düsenstrahl-Expansion ermöglicht die Herstellung maßgeschneiderter superfluider Heliumnanodroplets ( $\text{He}_N$ ) bestehend aus wenigen Tausend Atomen. Die geringe Temperatur von 0,38 K erlaubt ihre besondere Verwendung in der Spektroskopie als persönliche Nanokryostaten für einzelnen Atome, Moleküle und Cluster. Die Wechselwirkung zwischen dem Heliumdroplet und der Dotierspezies beeinflusst optische Übergänge und verbreitert das optische Spektrum, wodurch einzelne Hyperfeinniveaus nicht mehr aufgelöst werden können. Die Elektronenspinresonanz (ESR) dagegen gibt direkte Auskunft über die Änderung der Wellenfunktion durch den Einfluss der Heliumumgebung.

Aufbauend auf frühere Arbeiten an  $^{85}\text{Rb}$  wird die Änderung der Hyperfeinkonstante  $A_{\text{HFS}}$  an  $^{87}\text{Rb}$  untersucht. Dazu wurde experimentell mit Hilfe der optisch detektierten Magnetresonanz (ODMR) erstmals die Verschiebung des ESR-Spektrums von  $^{87}\text{Rb}$  Monomeren auf  $\text{He}_N$  an den vier möglichen Übergängen bestimmt. Aus den Messungen wird eine dropletgrößenabhängige Hyperfeinkonstantenänderung nachgewiesen. Daneben zeigten sich Einflüsse der Laserleistung und -polarisierung auf die Effizienz des optischen Pumpens. Die Diskussion der optischen Anregung in einem magnetischen Feld zwischen Zeemann und Paschen-Back Regime mündet in einem einfachen Modell des optischen Pumpens, wodurch Voraussagen über die beste Kombination von Parametern zur optimalen Detektion getroffen werden können. Die ESR Linienform wird mit Modellen des Dotiervorgangs verglichen.

ESR inaktive Spezies im Droplet würden eine zusätzliche Hyperfeinkonstantenänderung verursachen. Zu ihrer Simulation werden Dichtefunktionalmethoden und eine Literaturrecherche zahlreicher van-der-Waals gebundener Paarpotentiale vorgestellt. Die berechneten Heliumdichteverteilungen erlauben Rückschlüsse auf die Lokalisation der Fremdspezies und die Stabilität des Systems durch evaporatives Kühlen. Weiters wird die Änderung der Hyperfeinkonstante von Rubidium durch einzelne Helium- und Xenonatome direkt bestimmt. Die Kombination der Rechnungen erlauben den Einfluss der zusätzlichen Dotierspezies im Vergleich zur Heliumumgebung vorauszusagen und Experimente im Vorfeld auf die gewünschten Eigenschaften zu optimieren.





---

## Abstract

---

The supersonic free jet expansion is a versatile tool for the production of superfluid helium nano droplets ( $\text{He}_N$ ) consisting of a few thousand atoms. Because of their low temperature of 0,38 K they are especially suited as a personal nano cryostat for the spectroscopy of atoms, molecules and clusters. The interaction between the helium droplet and doping species broadens the optical spectrum significantly, whereby individual hyperfine levels cannot be resolved. The electron spin resonance (ESR) technique, however, gives direct information about the change of the wave function, due to the influence of the helium environment.

Building on a previous work on  $^{85}\text{Rb}$ , the change of the hyperfine constant ( $A_{\text{HFS}}$ ) of  $^{87}\text{Rb}$  is examined. This was determined experimentally by means of optically detected magnetic resonance (ODMR). For the first time the shift of the ESR spectrum of  $^{87}\text{Rb}$  monomers on  $\text{He}_N$  for all four possible transitions is reported. From the measurements, a droplet size dependent hyperfine constant change is detected. In addition, the effects are sensitive to the laser power and polarization, affecting the efficiency of optical pumping. The discussion of the optical excitation in a magnetic field between Zeeman and Paschen-Back regime ends in a simple model of optical pumping, thereby predicting the best combination of parameters for an optimal signal. The ESR line shape is compared with doping models.

ESR inactive species present in the  $\text{He}_N$  would cause an additional hyperfine constant change. For their simulation density functional theory and a literature research of numerous van-der-Waals pair potentials is presented. The calculated helium density distributions predict the localization of foreign species and the stability of the system by evaporative cooling. Furthermore, the change of the hyperfine constant of rubidium by individual helium and xenon atoms is directly determined. The combination of this two calculations allows to predict the influence of additional doping species compared to the helium environment and allows to optimize experiments in advance of the desired properties.



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>II</b>	<b>Grundlagen der Clusterstrahlen</b>	<b>7</b>
II.1	Helium . . . . .	7
II.1.1	Quantenflüssigkeit . . . . .	9
II.1.2	Suprafluidität und Bose-Einstein-Kondensation . . . . .	10
II.2	Heliumtröpfchen . . . . .	13
II.3	Freie Überschall-Düsenstrahl-Expansion . . . . .	15
II.4	Entstehung der Heliumtröpfchen . . . . .	17
II.5	Rubidium . . . . .	19
II.6	Xenon . . . . .	21
<b>III</b>	<b>Atome in externen Feldern</b>	<b>25</b>
III.1	Feinstruktur . . . . .	26
III.2	Zeemaneffekt . . . . .	29
III.3	Hyperfeinstruktur und Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur . . . . .	29
III.4	Hyperfeinstruktur des $^{87}\text{Rb}$ . . . . .	33
III.5	Molekularstrahlmagnetresonanzmethode . . . . .	37
<b>IV</b>	<b>Experiment</b>	<b>41</b>
IV.1	Physikalisches Messprinzip . . . . .	41
IV.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	44
IV.3	Optischer Messaufbau . . . . .	47
IV.4	Verbesserungen des Aufbaus . . . . .	47
<b>V</b>	<b>Experimentelle Resultate</b>	<b>53</b>
V.1	Kurzfassung . . . . .	53
V.2	Einleitung . . . . .	54
V.3	Experimenteller Abschnitt . . . . .	55
V.4	Ergebnisse . . . . .	56
V.4.1	ESR Linienverschiebung verursacht durch $\text{He}_N$ . . . . .	56

V.4.2	Dropletgrößenabhängigkeit . . . . .	58
V.4.3	Einflüsse des optischen Pumpvorgangs . . . . .	60
V.4.4	Optisches Pumpen von Rb Atomen auf He <sub>N</sub> . . . . .	63
V.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	66
<b>VI</b>	<b>Optisches Pumpen an He<sub>N</sub></b>	<b>69</b>
VI.1	Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit einem Elektron . . . . .	69
<b>VII</b>	<b>Dropletcharakterisierung</b>	<b>77</b>
VII.1	Dropletterzeugung und Dotierung . . . . .	77
VII.2	Linienform . . . . .	81
VII.3	Hyperfeinkonstante und ESR inaktive Spezies . . . . .	84
<b>VIII</b>	<b>Simulation von Heliumdroplets</b>	<b>87</b>
VIII.1	Dichtefunktional . . . . .	87
VIII.2	Paarpotentiale . . . . .	89
VIII.3	Ab initio Berechnungen . . . . .	92
VIII.4	Vergleich der Paarpotentiale . . . . .	96
<b>IX</b>	<b>Ergebnis der Simulationen</b>	<b>101</b>
IX.1	Rb–He <sub>N</sub> System . . . . .	101
IX.1.1	Undotierte Droplets . . . . .	101
IX.1.2	Dotierte Droplets . . . . .	103
IX.2	Neutrale eingebettete Fremdatome . . . . .	106
IX.2.1	Xe–He <sub>N</sub> System . . . . .	106
IX.2.2	Zweifachdotierung mit Xenon und Rubidium . . . . .	110
IX.2.3	Zweifachdotierung mit Quecksilber und Rubidium . . . . .	112
<b>X</b>	<b>Hyperfeinkonstantenänderung</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Daten &amp; Baupläne</b>	<b>125</b>
A.1	Pläne des Pockelzellenhalters und Flansch . . . . .	128
A.2	<sup>87</sup> Rb Electron Spin Resonance on Helium Nanodroplets: The Influence of Optical Pumping . . . . .	137
A.3	Magnetfeldcharakterisierung . . . . .	150
A.4	Rabi Oszillationen & Ramsey Interferenzen . . . . .	153
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>165</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

---

II.1	Phasendiagramm von $^4\text{He}$ . . . . .	9
II.2	Dispersionskurve des suprafluiden $^4\text{He}$ . . . . .	12
II.3	Dimerpotentialkurven . . . . .	14
II.4	Freie Überschall-Düsenstrahl-Expansion . . . . .	16
II.5	Entstehung der Heliumtröpfchen . . . . .	18
II.6	Dampfdruckkurve des Rubidiums . . . . .	20
II.7	Magische Zahlen der Xenoncluster . . . . .	22
III.1	Elektronenorbitale Rubidiumatom . . . . .	27
III.2	Winkelverteilung der Rubidium $5^2P_{1/2}$ & $5^2P_{3/2}$ Doublets . . . . .	28
III.3	Energieniveaus $^{87}\text{Rb}$ . . . . .	31
III.4	Elektronenwellenfunktionen des $^{87}\text{Rb}$ in Kernortnähe . . . . .	32
III.5	Hyperfeinstruktur im Magnetfeld . . . . .	36
III.6	Prinzip der Magnetresonanz . . . . .	38
IV.1	Das physikalische Messprinzip . . . . .	42
IV.2	LIF und MCD Spektrum . . . . .	44
IV.3	Aufbau der Messapparatur . . . . .	45
IV.4	Optischer Aufbau . . . . .	48
IV.5	Aerosol Immission Graz - St.Peter . . . . .	49
IV.6	Strom- & Magnetfeldschwankungen . . . . .	50
V.1	ESR Spektrum von $^{87}\text{Rb}$ auf $\text{He}_N$ . . . . .	57
V.2	Dropletgrößenabhängigkeit der ESR Übergänge . . . . .	58
V.3	Dropletgrößenabhängigkeit der Hyperfeinkonstante. . . . .	59
V.4	Signalhöhen der ESR Linien bei unterschiedlich polarisiertem Pumplicht . . . . .	61
V.5	Signalhöhe der höchsten ESR Linie bei unterschiedlicher Pumpleistung. . . . .	62
VI.1	Linienstärken . . . . .	71
VII.1	Dropletgrößenverteilung . . . . .	78
VII.2	Heliophobe Spezies . . . . .	80

VII.3 ESR Spektrum . . . . .	82
VII.4 Rb-He <sub>N</sub> . . . . .	83
VII.5 Fermi Kopplung . . . . .	84
VII.6 Rb-Xe-He <sub>N</sub> System . . . . .	85
VIII.1 Heliumpaarpotential . . . . .	93
VIII.2 Chrom-Helium Paarpotential . . . . .	95
VIII.3 Vergleich der RbHe Paarpotentiale . . . . .	97
IX.1 Heliumdichte des undotierten Droplets. . . . .	102
IX.2 Chemisches Potential des undotierten Droplets . . . . .	103
IX.3 Heliumdichte des Rubidiumdotierten Droplets . . . . .	104
IX.4 Rb-He <sub>N</sub> Recycle Schema . . . . .	107
IX.5 Dichteverteilung des Xenon dotierten Heliumdroplets . . . . .	108
IX.6 Potentialkurve des Xe-He <sub>N</sub> Systems . . . . .	109
IX.7 Rb-Xe-He <sub>500</sub> System . . . . .	111
IX.8 Cs-Hg-He <sub>N</sub> System . . . . .	113
X.1 Carver Rates . . . . .	119
X.2 Paarpotentiale . . . . .	119
A.1 ESR spectrum of <sup>87</sup> Rb on He <sub>N</sub> . . . . .	140
A.2 Droplet size dependence of the lowest-field on-droplet ESR transition . . . . .	142
A.3 Droplet size dependence of the relative change of the hyperfine constant δa <sub>HFS</sub> /a <sub>HFS</sub> . . . . .	143
A.4 Measured amplitudes of the ESR lines as obtained with σ <sup>+</sup> and with σ <sup>-</sup> laser polarization . . . . .	144
A.5 Dependence of the highest-field ESR transition amplitude on the power of the pump laser beam . . . . .	145

---

## Tabellenverzeichnis

---

II.1	Physikalische Eigenschaften des Heliums . . . . .	8
II.2	Einteilung kondensierter Van-der-Waals-Gase . . . . .	11
II.3	Lennard-Jones-Potential . . . . .	14
II.4	Physikalische Eigenschaften des Rb . . . . .	20
II.5	Physikalische Eigenschaften des Xenon . . . . .	21
V.1	Erwartete relative ESR Linienstärken . . . . .	65
VIII.1	Übersicht der Paarpotentiale mit ihrer Literaturquelle . . . . .	98
A.1	Physikalische Konstanten . . . . .	125
A.2	Energieäquivalente . . . . .	126
A.3	Eigenschaften von Kryoflüssigkeiten . . . . .	127







The sky is the limit

---

*(Geflügeltes Wort)*

## Einleitung

---

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Elektronenspinresonanz rubidiumdotierter Heliumnanodroplets und gliedert sich in 10 Kapitel.

In KAPITEL II werden in einem Abriss der Geschichte der Physik die Grundlagen der Clusterstrahlen erläutert. Die besonderen Eigenschaften des Heliums in der Tieftemperaturphysik werden ebenso wie die Auswirkungen seiner suprafluiden Phase skizziert. Die Entstehung der Heliumnanodroplets in der freien Überschall Düsenstrahl Expansion nimmt einen besonderen Platz ein. Schließlich werden die beiden Dotierelemente, Rubidium und Xenon, vorgestellt.

KAPITEL III erarbeitet die atomaren Grundlagen der Fein- & Hyperfeinstruktur und leitet die für die Auswertung wichtige Breit-Rabi Formel her. Es werden die Berechnung der Energieniveaus und der korrespondierenden Zustände in verschiedenen Basen gezeigt.

Ein Blick auf das physikalische Messprinzip wird in KAPITEL IV geworfen und der experimentelle Aufbau dargestellt. Zugleich erfolgt die Bestimmung der dominierenden Fehlerquellen und ein Blick auf die durchgeführten Verbesserungen am Aufbau.

Die experimentellen Resultate werden in KAPITEL V vorgestellt. Es wurde die Verschiebung des  $^{87}\text{Rb}$  ESR-Spektrums durch die Umgebung des Heliumdroplets gemessen. Daraus ließ sich eine dropletgrößenabhängige Hyperfeinkonstantenänderung nachweisen. Die Einflüsse der Laserleistung und Polarisierung auf das optische Pumpen wurden ebenfalls bestimmt. Die Untersuchungen mündeten in einem einfachen Modell des optischen Pumpens, das mit experimentellen Daten verglichen wird.

KAPITEL VI widmet sich den Details der optischen Anregung und erklärt die zugrunde liegende Theorie des optischen Pumpens. Weiters werden die Grenzen des Modells erläutert.

Der Dropletterzeugung und Dotierung widmet sich KAPITEL VII. Es wird der statistische Charakter dieses Prozesses und das asymmetrische ESR Spektrum besprochen. Danach wird der Frage nachgegangen, welche zusätzliche Informationen sich aus dieser Asymmetrie gewinnen lassen. Das Kapitel schließt mit einer Vorstellung der Detektion ESR inaktiver Spezies ab.

KAPITEL VIII beschreibt die notwendigen Rechenschritte zur Simulation der Droplets mittels Dichtefunktionaltheorie. Außerdem wird eine Literaturrecherche zahlreicher Helium-X Paarpotentiale vorgestellt.

In KAPITEL IX werden die Erkenntnisse des vorangehenden Kapitels angewendet. Die Heliumdichteverteilung eines Rb-He<sub>N</sub> wird berechnet und der evaporative Kühlprozess näher beleuchtet. Die Simulation des Xe-He<sub>N</sub> Systems ermöglicht eine lokalisierte Angabe des Xe Atoms. Die Kombination in einer Rb-Xe-He<sub>N</sub> Simulation lässt Rückschlüsse auf die Einflüsse einzelner Faktoren für zukünftige Experimente zu.

Im letzten KAPITEL X werden die Ergebnisse neuer Rechnungen zur Hyperfeinkonstantenänderung präsentiert und im Kontext der Simulationen und Experimente diskutiert.

In den Anhang wurden die Originalpublikation und technische Baupläne aufgenommen. Auch einzelne Zwischenberichte, die Simulationens eines Cr-He<sub>N</sub> Systems und die Literaturliste sind hier zu finden.



Amicus Plato — amicus Aristoteles — magis  
amica veritas

---

*(Isaac Newton)*

### Grundlagen der Clusterstrahlen

---

#### II.1 Helium

Helium ist das erste Element, das bevor der irdische Nachweis gelang, zuerst außerhalb der Erde entdeckt wurde. Der französische Astronom *Jules Janssen* beobachtete 1868 eine unbekannte Spektrallinie in der Chromosphäre der Sonne. Dem damals metallische Eigenschaften zugesprochenem Element wurde der Name ἥλιος, dem griechischen Wort unseres Zentralgestirns gegeben. Mit einem Massenanteil von 25 % an aller baryonischer Materie ist Helium nach dem kosmologischen Standardmodell das zweithäufigste Element im Universum. Erst kurz vor der Jahrhundertwende fand der britische Chemiker *Sir William Ramsay* das Element Helium in einem Uranmineral auf der Erde. Dank seiner geringen Dichte von  $0,1785 \text{ kg/m}^3$  kann Helium sehr schnell in der Atmosphäre aufsteigen und bis an die Grenze zum Weltraum vorstoßen. Ist die Geschwindigkeit durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben, wird, bedingt durch die geringe Masse, ein Geschwindigkeitsanteil die Fluchtgeschwindigkeit übersteigen und das Gravitationspotential überwinden. So haben die inneren Planeten im Gegensatz zu den Gasriesen ihre leichten Gase in der Atmosphäre verloren, eine neue Quelle für Helium auf der Erde stellt nur die natürliche Radioaktivität dar. Das im Alphazerfall erzeugte Helium sammelte sich über Jahrmillionen in den Erdgaslagerstätten, wo es mit einem Anteil von bis zu 7 % mitgefördert wird.

Im Wettstreit mit *James Dewar* gelang es *Heike Kamerlingh Onnes* 1908 das Rennen um die Verflüssigung des Heliums für sich zu entscheiden [1, 2]. Dies ermöglichte erst die bahnbrechenden Entdeckungen der Tieftemperaturphysik, weil damit ein universelles Kühlmittel mit einem Siedepunkt von 4,2 K zur Verfügung stand. So wurde von *H.K. Onnes* 1911 die Supraleitfähigkeit von Quecksilber mit einer Sprungtemperatur von 4,15 K entdeckt [3].

Tabelle II.1: Physikalische Eigenschaften des Heliums [4–6].

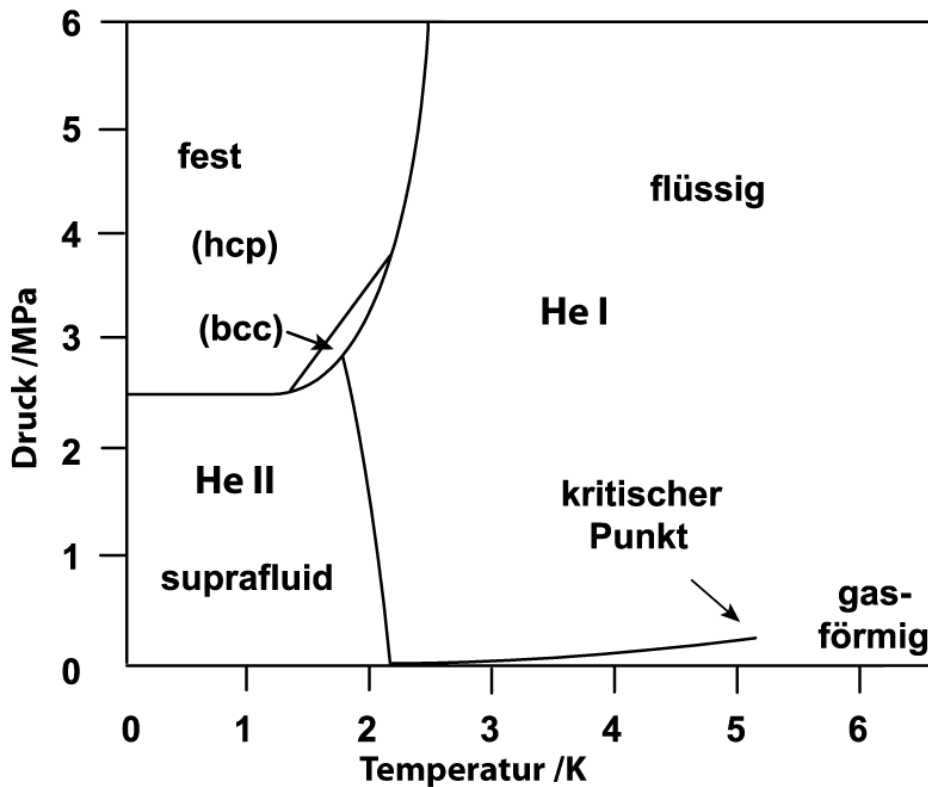
Eigenschaft	Wert
Atomare Masse	4,002 602(2) u
Elektronenkonfiguration	1 s <sup>2</sup>
Kovolumen	0,0238 L/mol
Kohäsionsdruck	3,46 kPa L <sup>2</sup> /mol
Siedepunkt	4,22 K
Sprungtemperatur	2,1768 K
Kritische Temperatur	5,19 K
Kritischer Druck	227 kPa
Enthalpie am Siedepunkt	20,7 J/g
Dichte unter Normalbedingungen	0,1786 kg/m <sup>-3</sup>
Dichte HeII	0,1451 kg/L
Molvolumen HeII	27,58 cm <sup>-3</sup> /mol
Erste Ionisierungsenergie	24,59 eV
Nuklidhäufigkeit	<sup>4</sup> He 99,999 863 % <sup>3</sup> He 0,000 137 %
Synthetische Nuklide	<sup>5</sup> He ( $\alpha$ -Strahler), <sup>6</sup> He ( $\beta$ -Strahler)

Flüssiges Helium zeigt aber auch viele Anomalien, die sich mit der damaligen klassischen Physik nicht erklären ließen. Im Wechselspiel von Theorie und Experiment erbrachte Helium als erste Quantenflüssigkeit wertvolle Impulse und Bestätigung für die sich entwickelnde Quantenmechanik, deren Erkenntnisse nicht nur mit Nobelpreisen geehrt wurden.

Die chemisch-physikalischen Elementdaten von Helium sind in Tabelle II.1 zusammengefasst, für andere Gase sind die Daten in Anhang Tabelle A.3 zu finden. Die abgeschlossene Elektronenschale mit zwei gepaarten Elektronen macht Helium zum reaktionsträgsten Edelgas, es sind keine chemische Verbindungen mit anderen Elementen bekannt. Neben dem Elektronenspin ist auch der Kernspin von <sup>4</sup>He gesättigt. Die doppelte Paarung der beiden Neutronen und Protonen unterstreicht nicht nur den bosonischen Charakter, sondern auch die Inaktivität für Magnetresonanzexperimente des Kerns und der Elektronenhülle. Betrachtet man das Phasendiagramm in Abbildung II.1 genauer, so vermisst man den Tripelpunkt, den Punkt des gemeinsamen Vorliegens des flüssigen, festen und gasförmigen Aggregatzustandes im Gleichgewicht. Eine Verfestigung gelingt nur mit einem äußeren Druck über 25 MPa, dabei besitzt das Kristallgitter eine hexagonale oder kubisch raumzentrierte Symmetrie [7]. Die beiden flüssigen Phasen, Helium I & II, die durch die sogenannte  $\lambda$ -Linie getrennt sind, unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften grundsätzlich. Helium I kann als „normale“ Flüssigkeit angesehen werden, wie sie auch bei der Kondensation



anderer (Edel)Gase auftritt. Helium II dagegen zeigt ein extremes Kriechverhalten, sodass es aus jedem nicht vollkommen geschlossenen Gefäß ausfließt, auch wenn es dazu eine Wand entgegen der Gravitation erklimmen muss. Die Viskosität verschwindet und die Temperatur an jeder Stelle der Flüssigkeit ist praktisch gleich groß. Die mit dieser Suprafluidität beschriebenen Phänomene sind makroskopische Quanteneffekte.



**Abbildung II.1:** Phasendiagramm von  ${}^4\text{He}$ . Es besitzt keinen Tripelpunkt und unterhalb der Sprungtemperatur kondensiert flüssiges Helium in eine suprafluide Phase.

### II.1.1 Quantenflüssigkeit

In der makroskopischen Welt nimmt ein Beobachter seit den Tagen Newtons oft die Positionen eines mechanisches Weltbildes ein, wie sie der Alltagserfahrungen entsprechen. Einem massebehafteten Teilchen wird zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t_0$  ein Ortsvektor  $\vec{r} = (x, y, z)$  und ein Impulsvektor  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$  zugeordnet. Eine Näherung, die sich als nicht zutreffend herausstellt. *De Broglie* verknüpfte über die Beziehung  $\vec{p} := \hbar \vec{k}$  den Impuls eines Teilchens mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$  einer Materiewelle, wodurch eine Brücke zur Beschreibung in der mikroskopischen Welt, einem quantenmechanischen Weltbild, gelegt wurde. In einem Vielteilchensystem ist die thermische De-

Broglie-Wellenlänge durch

$$\lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{Kin}}}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\text{B}}T}} \quad (\text{II.1})$$

definiert, mit  $k_{\text{B}}$  der Stefan-Boltzmann-Konstante und  $T$  der Temperatur des Ensembles. Alle Konstanten sind im Anhang Tabelle A.1 wiedergegeben. Mit Hilfe der Dichte von Helium II von  $\approx 0,145 \text{ g/cm}^3$  lässt sich der atomare Abstand zu  $d = 3,5 \text{ \AA}$  abschätzen, er liegt deutlich unterhalb von  $\lambda_{\text{th}} = 4,3 \text{ \AA}$ . Damit ist das einzelne Heliumatom nicht mehr lokalisiert, die Wellenfunktion erstreckt sich über einen Bereich, welcher die Nachbaratome einschließt.

Um eine Abschätzung für die kinetische Energie dieses Heliumatoms zu erhalten, kann das System als quantenharmonischer Oszillator in einem dreidimensionalen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden betrachtet werden. Dann ist der Grundzustand ( $n_x = n_y = n_z = 1$ ) durch

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{He}} d^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{He}} d^2} \quad (\text{II.2})$$

gegeben. Über den dimensionslosen Parameter  $\Lambda$  vergleicht man diese mit der potentiellen Energie [5]:

$$\Lambda = \frac{\langle E_{\text{Kin}} \rangle}{\langle E_{\text{Pot}} \rangle}. \quad (\text{II.3})$$

Diese Bindungsenergie beträgt pro  $^4\text{He}$ -Atom in der Volumenphase  $7,15 \text{ K}$  (vgl. mit Kapitel IX.1). Aus Tabelle II.2 ist der tiefere Grund ersichtlich, warum Helium ohne äußeren Druck als einzige Substanz vom Sättigungsdampfdruck bis hinab zum absoluten Temperaturnullpunkt in der Flüssigkeitsphase verbleibt. Es ist die hohe Nullpunktsenergie, demgegenüber die feste Phase energetisch ungünstiger ist. Der Tabelle ist auch der De-Boer-Parameter  $\Lambda^*$  zu entnehmen, der das Verhältnis zwischen der De-Broglie-Wellenlänge und dem Abstand bei dichtester Annäherung wiedergibt. Ein Wert über 1 ist ein Indiz dafür, dass eine Quantenflüssigkeit vorliegt. Wasserstoff stellt einen gewissen Grenzfall dar, gefriert er doch bei  $14,01 \text{ K}$ , wird aber bei sehr hohen Drücken flüssig. Messungen konnten unter diesen Bedingungen einen Abfall des elektrischen Widerstands zeigen [8]. Theoretische Modelle sagen unter noch höheren Drücken eine Quantenflüssigkeit mit metallischen Charakter vorher, die suprafluid und supraleitend wird [9]. Dieser Mechanismus würde auch eine Erklärung für die starken Magnetfelder des Gasplaneten Jupiter liefern, wie sie durch Raumsonden beobachtet wurden [10, 11].

### II.1.2 Suprafluidität und Bose-Einstein-Kondensation

Das Vorliegen einer Quantenflüssigkeit ist eine notwendige Bedingung für den Übergang in eine neue Phase unterhalb der sogenannten Sprungtemperatur. Da zwei Fermionen nicht

**Tabelle II.2:** Einteilung kondensierter Van-der-Waals-Gase anhand des  $\Lambda$  und De-Boer  $\Lambda^*$  Parameters. Werte über 1 deuten auf das Vorliegen einer Quantenflüssigkeit hin, eine Voraussetzung für die Ausbildung makroskopischer Quantenphänomene [5, 12].

	Xe	Kr	Ar	Ne	H <sub>2</sub>	<sup>4</sup> He	<sup>3</sup> He
$\Lambda$	0,06	0,10	0,19	0,59	1,73	2,64	3,05
$\Lambda^*$	0,06	0,11	0,20	0,62	1,92	2,87	3,31

den gleichen Quantenzustand einnehmen können, müssen die Spins gesättigt sein oder das Element in Cooper-Paaren paarweise kondensieren.

	Protonenspin	Neutronenspin	Elektronspin	
<sup>4</sup> He	↑↓	↑↓	↑↓	Boson
<sup>3</sup> He	↑↓	↑	↑↓	Fermion

Mit Hilfe der statistischen Physik wird die Sprungtemperatur eines idealen Bosegases zu

$$T_{\text{BEC}} = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left( \frac{d^3}{(2S + 1)\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \quad (\text{II.4})$$

berechnet, wobei  $\zeta(3/2) \approx 2,61$  die Riemannsche Zetafunktion und  $S$  der Spin ist [13]. Während das Bose-Einstein-Kondensat in einem äußeren Feld einer magneto-optischen Falle bei geringen Dichten hergestellt wird (wie es *Ketterle & Cornell* bei <sup>87</sup>Rb & <sup>23</sup>Na 1997 erstmals gelang [14, 15]), besitzt superfluides <sup>4</sup>He eine starke Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen und eine um Größenordnungen höhere Dichte. Ein empirisches Modell zerlegt <sup>4</sup>He unterhalb der Sprungtemperatur in einen normalflüssigen und einen supraflüssigen Anteil, in dem mit der Verringerung der Temperatur bis zum absoluten Nullpunkt alle Atome kondensieren [13]. Der suprafluide Anteil hat eine Viskosität von  $\eta = 0$  und transportiert auch keine Entropie. Die thermischen Anregungen können als normalflüssig betrachtet werden, der Wärmetransport erfolgt durch diese Anregungen um drei Größenordnungen besser als in Kupfer. Zusätzlich kommt es zu einer Singularität in der spezifischen Wärmekapazität. Da der Graph einem griechischen Lambda gleicht, wurde das Maximum dieses Phasenübergangs zweiter Ordnung als Lambdapunkt mit  $T_\lambda = 2,17$  K benannt. Weil überall in der Flüssigkeit die gleiche Temperatur herrscht, kommt es bei Erwärmung nicht zum Sieden da sich keine Dampfblasen entwickeln können.

Nur ein kleiner Anteil kondensiert in ein BEC im Impulsraum mit  $\vec{p} = 0$ . Für die andere Phase gilt die Dispersionskurve laut Abbildung II.2. Bis zu einer gewissen Grenzgeschwindigkeit

$v_{\text{Landau}}$  kann das Suprafluid reibungsfrei in jeder engsten Kapillare fließen. Erst darüber werden höhere Elementaranregungen angeregt. Im linken Teil des Graphen steigt die Dispersionskurve linear. Hier werden periodische Dichteschwankungen, die Phononen, angeregt. Die Dispersionskurve fällt danach wieder ab; für das Minimum ist eine neue Art von Quasiteilchen verantwortlich. Die Rotonen wurden von *Richard P. Feynman* postuliert, der dazu die anschauliche Analogie zu einem perfekten Rauchring lieferte [16]. Da auch der Rückfluss im Medium reibungsfrei erfolgt, entsteht eine kollektive Schwingung, sodass sich ein stationärer Wirbel ausbilden kann. Die Größe dieser Vortices liegt aber im atomaren Bereich. In einer normalen Flüssigkeit ist die Dispersionskurve ein weites Band ohne Minimum. Hier kann immer eine Anregung stattfinden, womit innere Reibung entsteht. Dagegen erfährt die Supraflüssigkeit keine Dämpfung, unterliegt aber weiterhin Trägheit, Energie- und Impulserhaltung. Wird eine suprafluide Flüssigkeit in Rotation versetzt, so entsteht ein weiterer Effekt, eine periodische Struktur aus Quantenwirbel. In diesen Vortices nimmt die Zirkulation einen gequantelten Wert ein, außerhalb beträgt sie Null.

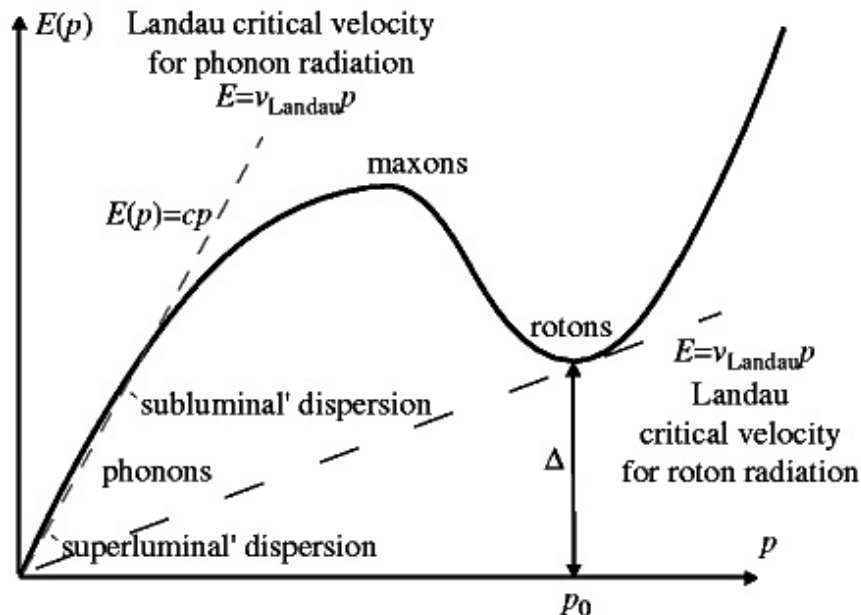


Abbildung II.2: Dispersionskurve des suprafluiden  $^4\text{He}$ . Unterhalb der Grenzggeschwindigkeit  $v_{\text{Landau}}$  können keine Schwingungen angeregt werden, das Medium fließt reibungsfrei. Quelle entnommen von [17]

*Osheroff* konnte 1978 zeigen, dass auch das Fermion  $^3\text{He}$  eine suprafluide Phase unter der Sprungtemperatur von 2 mK besitzt. Dieser tausendmal geringere Wert gegenüber  $^4\text{He}$  erklärt sich dadurch, dass über die magnetische Wechselwirkung bei geringem Abstand zwei Kerne ihren Kernspin sättigen müssen, bevor eine Kondensation in die suprafluide Phase er-

folgt. Aus dem Spektrum von para-Wasserstoff, der in einem gemischten Heliumtröpfchen aus  $^4\text{He}$  und  $^3\text{He}$  eingebettet wurde, konnten Hinweise gefunden werden, dass auch para-Wasserstoff unter diesen speziellen Bedingungen suprafluides Verhalten zeigt [18, 19].

In jüngsten Experimenten konnte der Übergang von einem Bose-Einstein-Kondensat zu einer Supraflüssigkeit durch die Erhöhung der inneratomaren Wechselwirkung gezeigt werden [12, 20]. Mit Hilfe dieser Technik können in optischen Gitterfallen noch genauer Quantengase und ihr kondensiertes Gegenstück studiert werden.

## II.2 Heliumtröpfchen

Da Edelgase abgeschlossene Elektronenschalen besitzen, fehlt die treibende Kraft für Verbindungen mit anderen Atomen: die Minimierung der inneren Energie durch Sättigung der Spins. Die Ladungsverteilung in der Elektronenhülle kann aber nach der Quantenmechanik nicht vollständig stationär sein, durch kleine Fluktuationen können elektrische (Di)Pole entstehen, die wiederum in benachbarten Atomen Ladungsverschiebungen induzieren können. Diese Van-der-Waals Wechselwirkung ist äußerst schwach und fällt mit der sechsten Potenz des Abstandes ab. Häufig überwiegen andere Bindungsmechanismen diesen Effekt um Zehnerpotenzen, das Fehlen dieser in der speziellen Elektronenkonfiguration der Edelgase macht die Bindung zweier Atome über induzierte Dipole zum dominanten Effekt. Zur Beschreibung der Wechselwirkung kann am einfachsten ein Lennard-Jones Potential verwendet werden:

$$V(R) = \varepsilon \left( \frac{R_m}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_m}{R} \right)^6. \quad (\text{II.5})$$

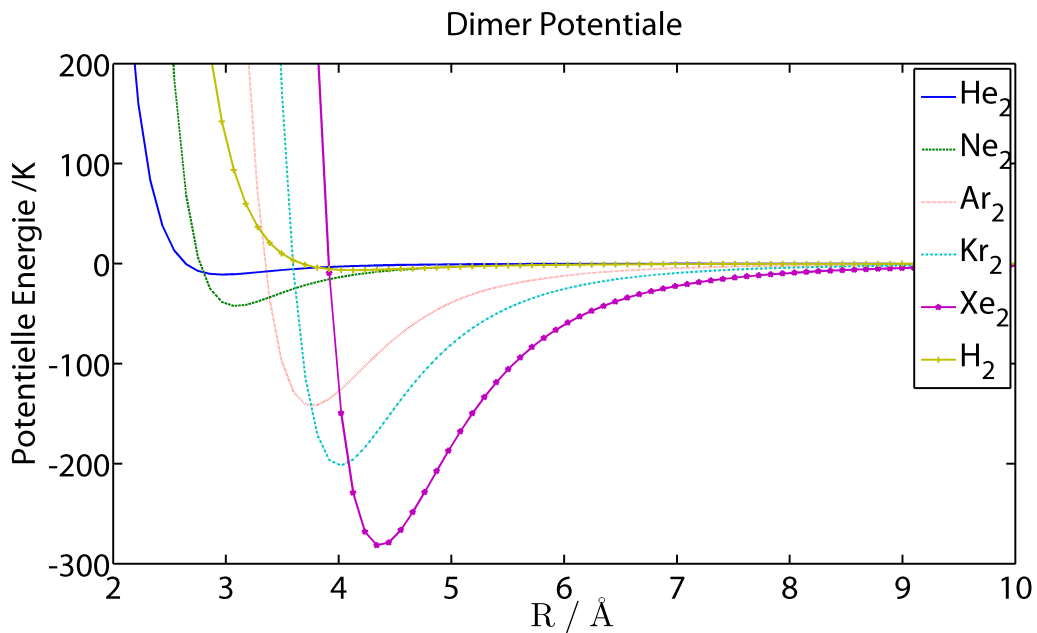
Dabei bezeichnet  $R_m$  den Abstand zweier Atome im Minimum des Potentialtopfs und  $\varepsilon$  die Tiefe desselben. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle II.3 zusammengefasst. Dazu erfolgt auch der Hinweis, dass in dieser Arbeit Energien in Kelvin angegeben werden. Um handliche Größen zu erhalten werden gemäß  $E = k_B T$  Energien durch die Boltzmann-Konstante geteilt. Dies entspricht den Gepflogenheiten der (Molekülstrahl)spektroskopie, ähnlich der durchgehenden Verwendung des Elektronenvolts in der Festkörperphysik. Diese Angabe in Kelvin ist aber nicht mit dem Temperaturbegriff, wie ihn nur die statistische Physik liefert, zu verwechseln. Zur Umrechnung verschiedenster Energieeinheiten wird auf Anhang Tabelle A.2 verwiesen.

Die Potentialkurven sind in Abb. II.3 dargestellt. Das He-He Potential ist äußerst schwach, entsprechend der geringsten Dipolpolarisierbarkeit aller Substanzen. Lange Zeit war es überhaupt offen, ob ein gebundener Molekülzustand existiert. Das Minimum der Potentialmulde bei  $2,97 \text{ \AA}$  ist nicht der Ort der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Erwartungswert  $\langle R \rangle$  liegt bei  $52 \text{ \AA}$ ! Dieser auch durch Beugungsversuche bestätigte Wert macht das Helium-

**Tabelle II.3:** Interatomare Lennard-Jones Potentiale ausgewählter Matrixmaterialien.  $\epsilon$  und  $R_m$  sind die Tiefe bzw. Position der Potentialmulde [12].

Potential	<sup>4</sup> He	<sup>3</sup> He	H <sub>2</sub>	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon$ /K	11	11	34.8	43.3	143	201	283
$R_m$ /Å	2.97	2.97	3,44	3,09	3,76	4,01	4,37

dimer zu einem äußerst fragilen Makromolekül in einem Halo Zustand mit einem totalen Wirkungsquerschnitt von  $\sigma = 8\pi \langle R^2 \rangle = 2720 \text{ nm}^2$  [21]. Das Verhältnis der Ausdehnung zur Masse ergibt einen vergleichbaren Wert zu Rydbergatomen, die in der Arbeitsgruppe von *Moritz Theisen & Florian Lackner* am Institut studiert werden. Ein Unterschied liegt hier aber in den hohen (Bahndrehimpuls) Quantenzahlen der Rydbergzustände, während das Heliumdimer vibronisch nicht angeregt werden kann. Es existiert nur im vibronischen Grundzustand, da es bei höheren Energien sofort dissoziiert. Elektronisch angeregte Heliumdimere sind ein Beispiel für Rydbergmoleküle.



**Abbildung II.3:** Potentialkurven von Edelgasdimeren und dem Wasserstoffmoleküldimer. Die Potentiale wurden nach Cvetko & Tang-Toennies berechnet [22, 23], deren Genauigkeit weit über ein Lennard-Jones Potential hinausgehen.

Das Heliumdimer spielt eine entscheidende Rolle bei der Kondensation von Helium zu kleinen Clustern im Nanometerbereich. Diese Cluster bilden die Brücke zwischen der mikro-

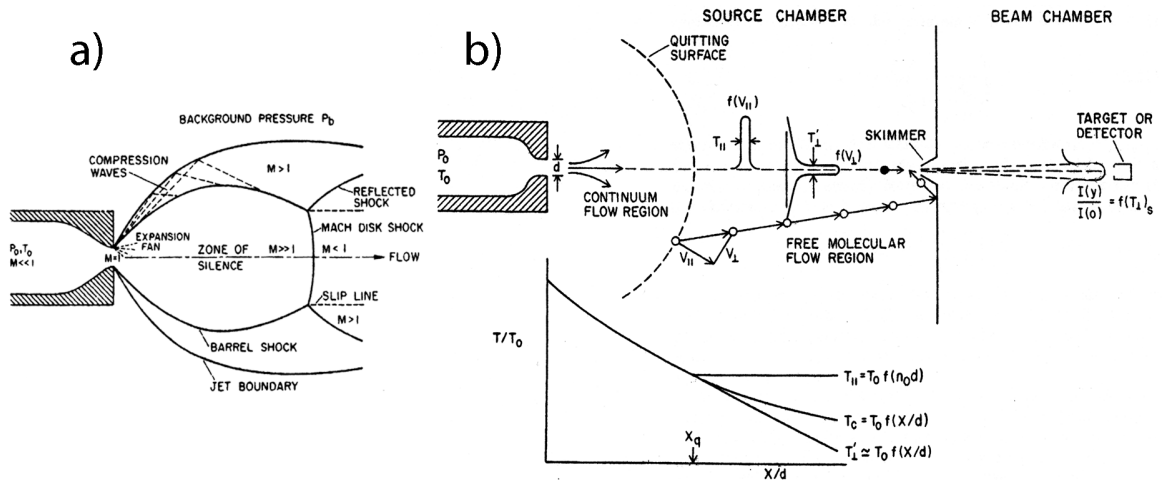
skopische Welt einzelner Atome und der makroskopischen Welt der Festkörper und sind Gegenstand der aktuellen Grundlagenforschung. Die sprichwörtliche Zwergenwelt, durch den inflationären Gebrauch der Vorsilbe „nano“ in aller Munde, erlaubt neue Werkstoffe mit bisher unbekanntem Eigenschaften zu finden. Die gezielte Charakterisierung und Manipulation von Biomolekülen ermöglichen den „Life-Sciences“ erst die Arbeit. Dafür müssen die Moleküle von störenden Einflüssen der Umgebung abgeschottet werden. Da liegt es nahe, die zu untersuchende Spezies in ein Medium, das mit dem Dopant nicht wechselwirkt, einzubetten. Für eine spektroskopische Untersuchung muss das Medium eine Vielzahl von Eigenschaften erfüllen. So sollte es transparent für die zu untersuchende Strahlung sein und die Spezies räumlich fixieren und kühlen, damit Temperatureinflüsse eine Auswertung des Spektrums nicht vereiteln. Dies motivierte die Einführung der Matrix Isolationsspektroskopie, in der Van-der-Waals Kryocluster als Matrix Verwendung finden. Durch die Entwicklung der freien Überschall-Düsenstrahl-Expansion konnten Cluster schwerer Edelgase leicht erzeugt werden. Jedoch ist die Wechselwirkung zum Dopanten noch so stark, dass Schwingungs-Rotationsspektren so verbreitert sind, dass die gewünschte Auflösung zur Strukturuntersuchung oft nicht gegeben ist. Eine suprafluide Matrix könnte hier Vorteile bieten. In der Spektroskopie zeigten sich aber erhebliche Probleme beim Versuch die Spezies gezielt in ein suprafluides Heliumbad einzubringen. Solche Fremdmoleküle können von der Flüssigkeit nicht benetzt werden und diffundieren mit erheblicher Geschwindigkeit zur Behälterwand, wo sie sich entweder abscheiden, oder an der Oberfläche der Flüssigkeit zu Klumpen zusammenballen.

Die Kombination einer freien Überschall-Düsenstrahl-Expansion zur Herstellung suprafluider Heliumdroplets führte erst zum Erfolg. Nichtsdestotrotz sollte hier der Hinweis nicht fehlen, dass durch die Heliummatrixspektroskopie in einer unter Druck hergestellter fester Matrix auch eine technische Lösung gefunden wurde eine Spezies gezielt in einer Heliumumgebung einzubauen [7].

## II.3 Freie Überschall-Düsenstrahl-Expansion

Die ersten Atomstrahlapparaturen waren beheizte Öfen mit einer seitlichen Lochöffnung ins Vakuum. Diese effusiven Strahlquellen beruhten auf dem molekularen Strömungsbereich, wobei die mittlere freie Weglänge im Ofen größer als der Durchmesser der Öffnung ist. Die Geschwindigkeitsverteilung entspricht einer breiten modifizierten Maxwellverteilung, die Winkelverteilung des Strahl folgt einer Kosinusfunktion. Damit ist dieser effusive Strahl aber für viele Aufgaben nicht geeignet, die eine schmale monoenergetische Geschwindigkeitsverteilung fordern, z.B. ist die Dopplerverbreiterung ein großes Hindernis. Darum wird das Gas stattdessen unter hohem Druck durch eine kleine Düse expandiert. Durch die große Druckdifferenz wird das Gas stark beschleunigt, es erfolgt eine adiabatische Expansion. Leis-

tungsfähige Vakuumpumpen in der Quellkammer erhalten die Stagnationsbedingungen aufrecht, ein Skimmer verhindert Turbulenzen und kollimiert den Teilchenstrahl.



**Abbildung II.4:** Freie Überschall-Düsenstrahl-Expansion. In a) werden die Strömungsverhältnisse bei der adiabatischen Expansion gezeigt, in b) wird die parallele und transversale Geschwindigkeitsverteilung des Strahls mit der optimalen Skimmerposition verdeutlicht [24].

Abbildung II.4 zeigt die Strömungsverhältnisse in einer freien Überschall-Düsenstrahl-Expansion. Wird z.B. mit einem Druck von  $p_0 = 50$  bar in der Düsenkammer gearbeitet, wobei die Düsenöffnung nur  $d_0 = 5 \mu\text{m}$  beträgt, erfolgen sehr viele Stöße in der Kammer, womit die freie Weglänge unterhalb des Düsendurchmessers liegt! Damit wird aber bei der Expansion die Geschwindigkeitsverteilung stark eingeschnürt, durch die anhaltenden Stöße in der Düse liegt praktisch eine monoenergetische Verteilung vor. Die Schallgeschwindigkeit ist von der Teilchendichte des Mediums abhängig und bestimmt die Geschwindigkeit mit der Teilchen auf deren Änderung reagieren. Die Machzahl  $M$  gibt dabei das Verhältnis der lokalen Teilchengeschwindigkeit  $u$  zu der des Schalls  $c$  an

$$M(z) = \frac{u(z)}{c(z)}. \quad (\text{II.6})$$

Am Ausgang der Düse wird die lokale Schallgeschwindigkeit überschritten und der Strahl expandiert mit Überschallgeschwindigkeit weiter ( $M \gg 1$ ). Es bilden sich zwei Zonen. Dort, wo der Strahl am äußeren Rand zum umgebenden Gas trifft, wird er zum Teil wieder zurück ins Zentrum reflektiert. Dabei stößt er mit den schnellen Teilchen des nachkommenden Strahls zusammen und es bildet sich eine Schockfront. Kompressionswellen laufen zwischen den beiden Bereichen hin und her. Im Inneren liegt die Zone der Stille mit einer hohen Teilchengeschwindigkeit. Die Schockfront schnürt sich nach einiger Distanz ein, die Zone der Stille wird jäh von einem vertikalen Bereich begrenzt in der die Teilchendichte



wieder so hoch ist, dass die lokale Schallgeschwindigkeit erreicht wird ( $M = 1$ ). Diese Machscheiben sind sozusagen stehende Schockfronten erhöhter Teilchendichte, reicht die Energie aus, kann dann danach noch einmal eine Überschallexpansion einsetzen. Diese Strömungsverhältnisse treten auch bei einem Düsen- oder Raketentriebwerk auf und verweisen auf das fundamentale Prinzip der Skaleninvarianz der Naturgesetze.

Im rechten Bereich von Abbildung II.4 wird die optimale Skimmerposition dargestellt. Es wird der Strahl bei der geringstmöglichen Verbreiterung  $T_{\parallel}, T_{\perp}$  und maximalen Strahlintensität extrahiert und in die nächste Vakuumkammer geleitet. Die Endgeschwindigkeit des Strahls ist interessanterweise nicht von der Druckdifferenz oder dem Düsendurchmesser abhängig sondern durch die Düsentemperatur  $T_0$  und den Adiabatenexponent  $\gamma$  gegeben [24]:

$$v_{\infty} = \sqrt{\frac{k_B T_0}{m_{\text{He}}} \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)} \quad (\text{II.7})$$

Für die durchgeführten Experimente ergibt sich somit eine Strahlgeschwindigkeit von  $\approx 400 \text{ m/s}$ . Als Standardwerke für die Konstruktion von Düsenstrahlapparaturen und Berechnung der optimalen Geometrie wird auf [24–27] verwiesen.

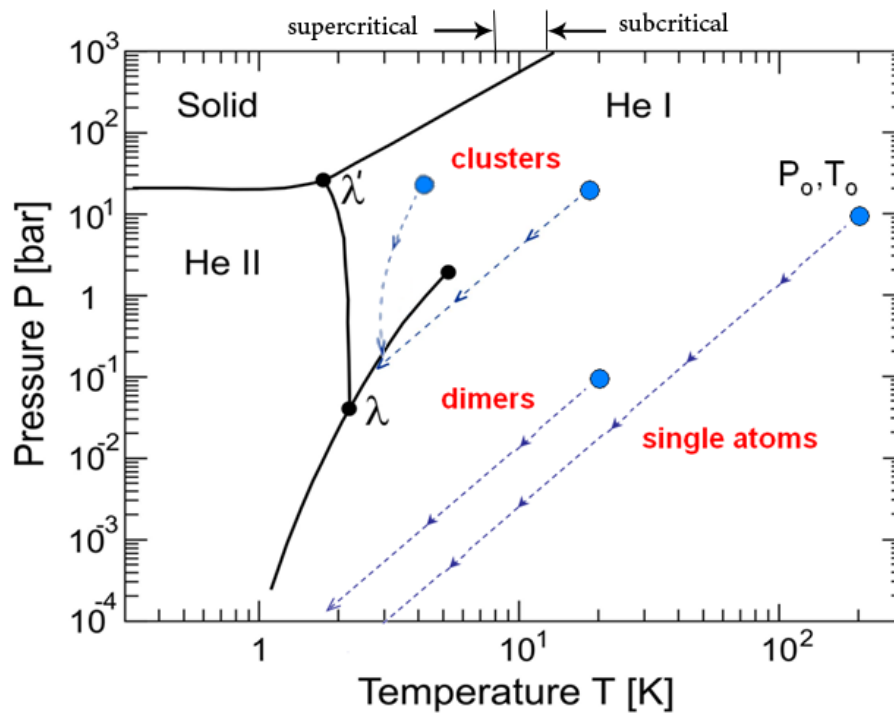
## II.4 Entstehung der Heliumtröpfchen

In der Düse finden sehr viele Stöße zwischen den Heliumatomen statt. Bei der plötzlichen Entspannung am Düsenausgang erfolgt eine adiabatische Zustandsänderung ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung. Zeitweise kommen die Heliumatome sich so nahe, dass sich vereinzelt Dimere bilden, wobei ein dritter Stoßpartner den übrigen Impuls aufnimmt. Es erfolgt durch die Expansion eine rapide Abkühlung des Gases entlang einer Isentrope, bei der  $p^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{const.}$  bleibt, siehe Abbildung II.5. Kreuzt die Isentrope bei der Abkühlung eine Phasengrenzfläche im p-T-Diagramm, so ist das Gas übersättigt. Die Dimere wirken als Kondensationskeime und es können Cluster aus Heliumatomen heranwachsen.

Abhängig von den Ausgangsbedingungen werden zwei Bereiche unterschieden. Wird die Phasengrenze von rechts kommend mit einer Düsentemperatur über dem kritischen Punkt überschritten spricht man vom subkritischen Bereich. Es werden kleine Cluster erzeugt, deren Größenverteilung gut über die Düsentemperatur reguliert werden kann. Wird aber die Düsentemperatur zu weit gesenkt, folgen die Isentropen nicht mehr dem idealen Gasgesetz, in diesem nichtlinearen „superkritischen“ Bereich wachsen Riesencluster aus mehr als  $10^5$  Heliumatomen heran. Dieser Bereich ist nicht mehr so leicht steuerbar, diese Riesen werden für die Einbettung von großen Biomolekülen und Clustern verwendet.

Kommt es anfangs noch zu Kollisionen zwischen den Clustern, wodurch diese verschmel-

zen, so ist dieses Wachstum nach einer Strecke von  $\approx 1000$  Düsendurchmessern abgeschlossen [12]. Danach überwiegt das evaporative Kühlen durch Verdampfung von Heliumatomen von der Oberfläche, sodass sich rasch nach  $10 \times 10^{-4}$  s eine Gleichgewichtstemperatur von  $T_C = 0,38$  K einstellt. Durch Verdampfen weiterer Heliumatome wird diese Temperatur aufrechterhalten.



**Abbildung II.5:** Die Entstehung der Heliumtröpfchen geschieht durch adiabatische Expansion des Gases entlang von Isentropen die an der Phasengrenze kondensieren. Dabei wirken Dimere als Kondensationskeime.

Der erste Heliumclusterstrahl nach diesem Prinzip wurde 1961 von *Becker et al.* hergestellt [28]. Anfangs erkannte man nicht das Potential dieser Technik. Man glaubte, dass durch die Suprafluidität der Strahl mit anderen Spezies nicht wechselwirkt und einfach hindurchfliegt. Erst durch die Arbeiten der Gruppe um *Giacinto Scoles* in Princeton wurde 1985 eine Dotierung der Cluster erreicht. Bis heute werden dazu einfache Pickupzellen verwendet, in deren Inneren durch Heizung der Dampfdruck und somit die Teilchendichte geregelt wird. Durch die Vermessung der Bandenstruktur von  $\text{SF}_6$  wurde der Nachweis der geringen Temperatur der Droplets von 0,38 K und die Suprafluidität erbracht [29]. *Frank Stienkemeier, John Higgins, Carlo Callegari und Wolfgang E. Ernst* führten danach die bahnbrechenden Arbeiten durch, auf denen diese Masterarbeit fußt – die Einführung alkalidotierter Heliumdroplets als Modellsystem, mit der diese neue Matrix charakterisiert und neue exotische Molekülzustände präpariert werden können [30–32].

Dabei reicht bei einer Kollision des Dopanten mit dem bewegten Strahl die schwache Van-der-Waals Kraft aus, um den Dopanten an den Cluster zu binden. Die Bindungsenergie zwischen den einzelnen Heliumatomen des Clusters ist demgegenüber meist geringer und so verdampfen weitere Heliumatome aus der Oberfläche um die freiwerdende Kollisionsenergie, die Solvatationsenergie und die Bindungsenergie abzubauen und den Cluster auf die Gleichgewichtstemperatur zu kühlen. Der einzigartige Vorteil der Helium Nanodroplet Isolationsspektroskopie (HENDI) liegt darin, dass jedes eingefangene Molekül sozusagen seinen persönlichen Kryostaten besitzt. In meiner vorliegenden Arbeit werden die Begriffe Heliumcluster, Droplet und Tröpfchen als Synonyme verwendet.

Zahlreiche Reviews befassen sich mit den Einsatz von HENDI und den daraus gewonnenen neuen Erkenntnissen [12, 33–37]. Zur Interpretation mussten auch neue Rechentechniken entwickelt werden, sie werden in [38] näher beleuchtet.

## II.5 Rubidium

Die durchgeführten Experimente nutzten rubidiumdotierte Heliumcluster. Erstmals wurde dieses weiche, silbrigweiß glänzende Alkalimetall durch die Chemiker *Kirchhoff & Bunsen* im Jahre 1860 beschrieben [39]. Als Element der ersten Hauptgruppe ist nur ein schwach gebundenes Valenzelektron vorhanden (Elektronenkonfiguration  $[Kr]5s^1$ ), woraus sich eine außerordentliche Reaktionsfreudigkeit ergibt. Es wird unter Inertatmosphäre gelagert, da es sich an Luft spontan entzünden kann. Im Kontakt mit Wasser erfolgt eine heftige Reaktion, wobei der explosive Charakter durch die Entzündung des dabei freigesetzten Wasserstoffs folgt [4]. Es existieren zwei natürliche Isotope, wobei  $^{85}_{37}\text{Rb}$  mit einem Anteil von 72,17 % klar überwiegt. Das im Experiment verwendete primordiale Radionuklid  $^{87}_{37}\text{Rb}$  ist ein  $\beta$ -Strahler mit einer Halbwertszeit von  $4,9 \times 10^{10}$  Jahren und einem Anteil von 27,83 % am natürlichem Isotopengemisch. Die beiden Isotope unterscheiden sich in ihrem Kernspin und dadurch auch in ihrer Hyperfeinstruktur sowie durch den Isotopeneffekt leicht verschobener Spektren. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle II.4 zusammengefasst.

Für die Dotierung muss das Rubidium in der Gasphase vorliegen, die notwendige Temperatur für den Dampfdruck ist durch die Zahlenwertgleichung

$$\log_{10}(p/\text{Pa}) = 9,863 - \frac{4215\text{K}}{T} \quad T < T_m \quad (\text{II.8})$$

$$\log_{10}(p/\text{Pa}) = 9,318 - \frac{4040\text{K}}{T} \quad T > T_m \quad (\text{II.9})$$

gegeben, wobei  $T_m$  die Schmelztemperatur ist [40]. Die Dampfdruckkurve ist in Abbildung II.6 geplottet, für die im Experiment verwendeten Heiztemperaturen des optimalen Pickup von 79 °C bis 85 °C ergeben sich Drücke von  $7 \times 10^{-3}$  Pa bis  $1 \times 10^{-2}$  Pa.

Tabelle II.4: Physikalische Eigenschaften der Rubidiumisotope [40, 41].

Eigenschaft	<sup>85</sup> Rb	<sup>87</sup> Rb
<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> atomare Masse	85,47 u	
Dichte unter Normalbedingungen	1,532 g/cm <sup>3</sup>	
Schmelzpunkt	312,46 K	
Siedepunkt	961 K	
elektronischer Grundzustand	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	
Nuklidhäufigkeit	72,168 %	27,835 %
Masseanteil Lithosphäre	260 × 10 <sup>-6</sup>	
D <sub>1</sub> Linie	12 578,948 390 cm <sup>-1</sup>	12 578,950 981 cm <sup>-1</sup>
D <sub>2</sub> Linie	12 816,546 785 cm <sup>-1</sup>	12 816,549 390 cm <sup>-1</sup>
Landé g-Faktor $g_J(5^2S_{1/2})$	2,002 331 13	
Landé g-Faktor $g_J(5^2P_{1/2})$	0.666	
Landé g-Faktor $g_J(5^2P_{3/2})$	1.334	
Kernspin $I$	5/2	3/2
Kern g-Faktor $g_I / \mu_B$	-2,936 40 × 10 <sup>-4</sup>	-9,951 41 × 10 <sup>-4</sup>
Kern g-Faktor $g_I / \mu_N$	-5,391 68 × 10 <sup>-1</sup>	-1,827 23
Isotrope Hyperfeinkonstante $A_{\text{hfs}}(5^2S_{1/2})$	1011,910 813 MHz	3417,341 31 MHz
Isotrope Hyperfeinkonstante $A_{\text{hfs}}(5^2P_{1/2})$	120,5276 MHz	407,2477 MHz
Isotrope Hyperfeinkonstante $A_{\text{hfs}}(5^2P_{3/2})$	25,0020 MHz	84,7185 MHz

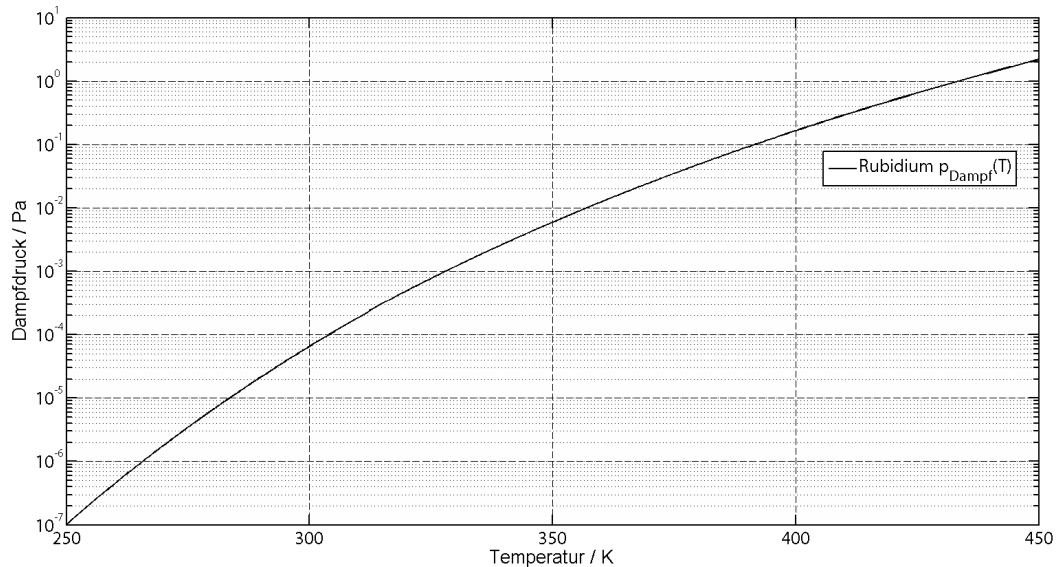


Abbildung II.6: Dampfdruckkurve des Rubidiums nach Gleichung (II.8).

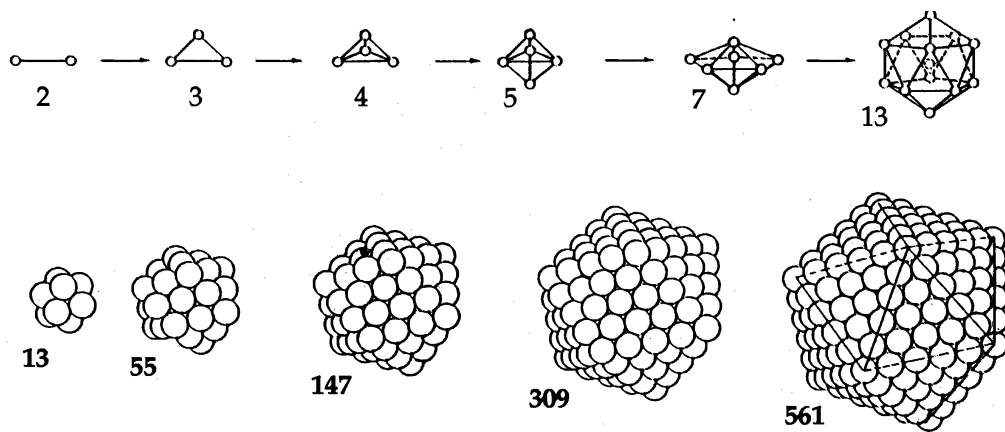
Tabelle II.5: Physikalische Eigenschaften des Xenon [4, 6].

Eigenschaft	Wert									
Schmelztemperatur	161,4 K									
Siedetemperatur	165,1 K									
Dichte	5,8971 g/cm <sup>3</sup>									
atomare Masse	131,29 u									
Elektronenkonfiguration	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>									
Isotope	124	126	128	129	130	131	132	134	136	
Nuklidhäufigkeit / %	0.1	0.09	1.91	26.40	4.10	21.20	26.90	10.40	8.90	
Kernspin	0	0	0	1/2	0	3/2	0	0	0	

## II.6 Xenon

Xenon ist ein Edelgas mit der Ordnungszahl 54. Auf der Erde ist es ein extrem seltenes Element und wird seit seiner Entdeckung 1896 von *Ramsay* durch fraktionelle Destillation der Luft gewonnen. Es existieren 9 stabile Isotope, die wichtigsten Daten sind in Tabelle II.5 zusammengefasst. Ein synthetisches Nuklid, <sup>135</sup>Xe ist insbesondere durch seinen großem Neutronenabsorptionsquerschnitt als Reaktorgift bekannt.

Kürzliche Anwendung erlangte hyperpolarisiertes Xenon in der Medizin als Kontrastmittel für sonst schlecht abzubildendes Gewebe in der Kernspinresonanz. Auch Xenon bildet wie die anderen Edelgase feste Van-der-Waals Kryocluster. Wie in Abbildung II.7 verdeutlicht wird, erfolgt dies bevorzugt nach geometrischen Anordnungen der dichtesten Packung, wodurch in der Größenverteilung gewisse Clustergeometrien erhöht vorkommen. Diese „magischen Zahlen“, die auch in anderen Clustern auftreten, sind in aufsteigender Reihenfolge 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, ... [42].

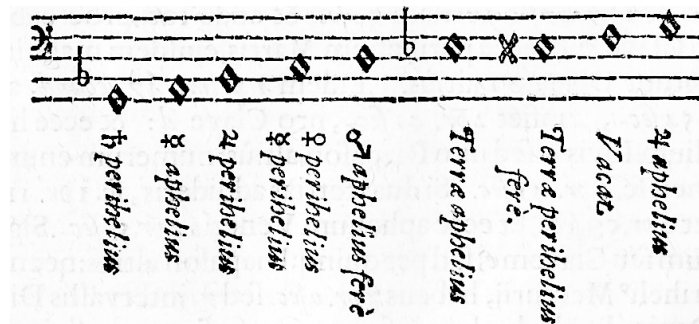


*Abbildung II.7:* Xenon-, Krypton- und Argoncluster wachsen bevorzugt als Ikosaeder heran, daraus resultieren „magische Zahlen“ in der Clustergrößenverteilung [42].



Was wir heutzutage aus der Sprache der Spektren heraus hören, ist eine wirkliche Sphärenmusik des Atoms, ein Zusammenklingen ganzzahliger Verhältnisse, eine bei aller Mannigfaltigkeit zunehmende Ordnung und Harmonie. Für alle Zeiten wird die Theorie der Spektrallinien den Namen Bohrs tragen. Aber noch ein anderer Name wird dauernd mit ihr verknüpft sein, der Name Plancks. Alle ganzzahligen Gesetze der Spektrallinien und der Atomistik fließen letzten Endes aus der Quantentheorie. Sie ist das geheimnisvolle Organon, auf dem die Natur die Spektralmusik spielt und nach dessen Rhythmus sie den Bau der Atome und der Kerne regelt.

(Arnold Sommerfeld)



Johannes Kepler, Harmonices Mundi



---

### Atome in externen Feldern

---

Die Atomhypothese ist das zentrale Fundament der Physik. Seit 450 v. Chr. der griechische Philosoph *Demokrit* das abstrakte Konzept des ἄτομος (gr. „das Unzerschneidbare“), einer durch kleinster Bausteine aufgebauten Welt aufstellte, haben Generationen von Physikern der Neuzeit dies in eine in sich konsistente, die Materie *beschreibende* physikalische Theorie verfeinert, welche auch die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung einschließt. Die Entwicklung hat aber dort nicht haltgemacht, bei der Ergründung der inneren Struktur dieser Bausteine wurden noch kleinere Bausteine gefunden. Aber das Prinzip blieb, dass eine Beschreibung der Wechselwirkung ununterscheidbarer, elementarer Bausteine nach einem Aufbauprinzip Vorhersagen über die daraus gebauten Stoffe und deren Eigenschaften liefert. Das Standardmodell ist das derzeit detaillierteste Modell um in einer Bottom-up-Strategie durch wenige intrinsische Eigenschaften von Elementarteilchen (Quarks, Leptonen und Eichbosonen) in Kombination mit drei der vier Grundkräften Vorhersagen über komplexere zusammengesetzte Bausteine zu liefern. Für ein ganzes Atom oder Molekül ist es zweckmäßig, nur einen Atomkern zu betrachten, der ein Potential vorgibt, in dem sich die Elektronen bewegen, wobei die äußersten Valenzelektronen die chemischen Eigenschaften bestimmen.

Den einfachsten Zugang liefert die nichtrelativistische Schrödingergleichung

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (\text{III.1})$$

Diese Wellengleichung der Materie beschreibt Einzelwellenfunktionen in einem äußeren Potential. Bei nur wenigen Systemen kann die Schrödingergleichung analytisch exakt gelöst werden. Eine weitreichende Einschränkung ist die Suche nach einer stationären Lösung, womit die Gesamtenergie des Systems konstant bleibt. Für ein einziges Elektron in einem Cou-

lombpotential, wie einem Wasserstoffatom mit einem einzigen Proton als Kern ergibt sich:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{III.3})$$

Eine Separation nach Radial- und Winkelanteil grenzt den Lösungsraum weiter in Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators  $\hat{L}^2$  und der Projektion  $\hat{L}_z$  ein. Dadurch ergeben sich die Wellenfunktionen

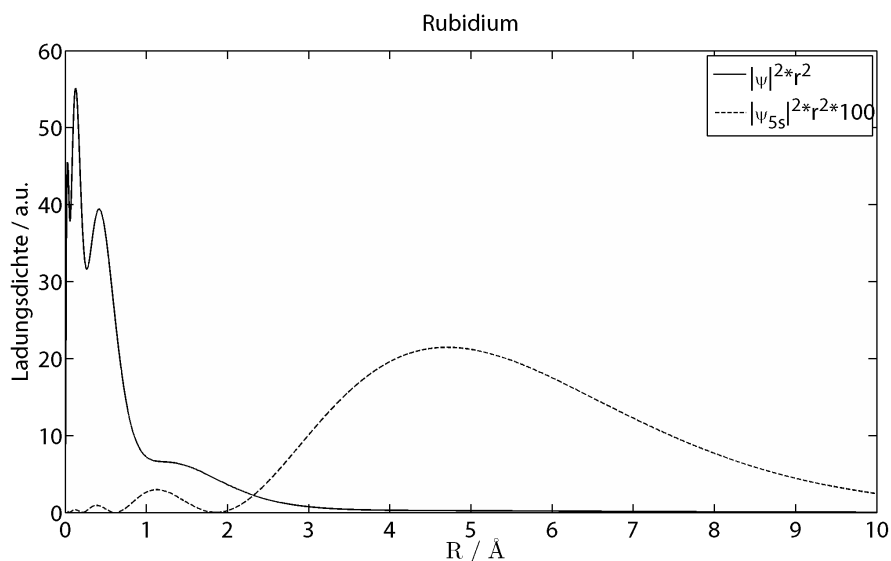
$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \phi) \quad (\text{III.4})$$

mit der Hauptquantenzahl  $n$ , der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ( $0 \leq l \leq n$ ) und der magnetischen Quantenzahl  $m$  ( $0 \leq |m| \leq l$ ) sowie der Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$ . In der Spektroskopie werden dabei die  $l$ -Werte aufsteigend von 0 als S(charf), 1=P(rinzipal), 2=D(iffus), 3=F(undamental), ... bezeichnet. Die gefundenen Lösungen der Energie  $E_{nlm}$  sind zunächst entartet (nur von  $n$  abhängig) und das Quadrat der Wellenfunktion  $|\psi_{nlm}|^2$  gibt die örtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, was auch als Orbital interpretiert werden kann. Die Lösung des Wasserstoffproblems ist die Basis des Bezeichnungsschemas in der Atomphysik. In einem Vielelektronensystem wird das Kernpotential teilweise von den Elektronen abgeschirmt und ist nicht mehr vom Coulombtyp. Die Wellenfunktionen müssen sich nach *Pauli* um mindestens eine Quantenzahl unterscheiden, was zu einer Schalenstruktur führt, die nacheinander von Elektronen aufgefüllt wird. Für die näherungsweise Lösung dieses Vielteilchensystems werden daher in einem Hartree-Fock-Ansatz Wellenfunktionen als ein Produkt antisymmetrischer Einelektronen-Spinorbitale unter Minimierung der Energie gesucht.

Abbildung III.1 zeigt die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi|^2 r^2$  der Elektronen in einem Rubidiumatom. Je zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin können ein Orbital füllen, woraus sich eine typische abgeschlossene Schalenstruktur, hier die des Edelgases Krypton, ergibt. Nur das äußerste Valenzelektron ist ungepaart und nimmt an chemischen Reaktionen teil und kann auch aus dem Grundzustand durch elektromagnetische Strahlung leicht in höhere Zustände angeregt werden.

### III.1 Feinstruktur

Das Elektron besitzt ein intrinsisches magnetisches Moment. In seinem umlaufenden Koordinatensystem betrachtet, erzeugt die bewegte Ladung des Kerns ein Magnetfeld am Ort des Elektrons, das abhängig von der Richtung des magnetischen Moments zu einer Energieabsenkung oder Erhöhung führt. Unter der Annahme, dass Spin-Spin und Orbit-Orbit Kopplungen dominieren können diese zunächst summiert werden. Aus der Summe der Einzelektronenspins  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$  und Bahndrehimpulse  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  ergibt sich das magnetische



**Abbildung III.1:** Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|\Psi|^2 r^2$  der gesamten Elektronen in einem Rubidiumatom. Es ist eine Schalenstruktur ersichtlich, zusätzlich ist nur das Valenzelektron mit einer zur besseren Darstellung 100-fach vergrößerten Dichte eingetragen. Die Koeffizienten der STOs stammen aus [43].

Moment der Spins zu

$$\vec{\mu}_S = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (\text{III.5})$$

und der Bahn

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}. \quad (\text{III.6})$$

Dabei steht  $\mu_B$  für das Bohr'sche Magneton. Der gyromagnetische g-Faktor des freien Elektrons ist von 2 leicht verschieden, der genaue Wert ist durch die Quantenelektrodynamik berechenbar  $-2,002\,319\,304\,362\,2(15)$  [44] und ist damit laut *Feynman* die präziseste durch Experimente bestätigte Vorhersage einer physikalischen Theorie [16]. Die Spin-Bahn Kopplung führt nun zu einer Aufspaltung der Niveaus, beschrieben durch den Hamiltonian [45]

$$\hat{\mathcal{H}}_{LS} = \frac{1}{2} \frac{Z^* \alpha g_s \hbar}{2 m_e^2 c_0} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle, \quad (\text{III.7})$$

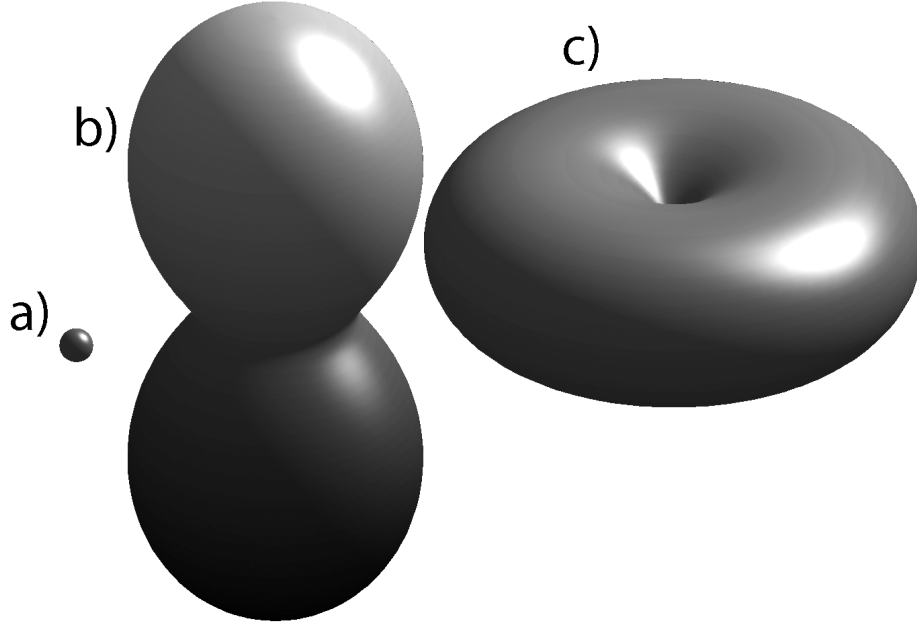
und ist eine relativistische Korrektur der Niveaus. Zusätzlich ergeben sich nach *Dirac* Verschiebungen durch den Darwin-Term und eine relativistische kinetische Energiekorrektur, die aber für die weitere Betrachtung hier nicht relevant sind. Für die Spin-Bahn-Kopplung kann eine neue Quantenzahl  $J$  angegeben werden. Sie entspricht dem Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle, welche sich ergibt aus der Summe

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{mit Länge } |\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad |L - S| \leq J \leq L + S \quad (\text{III.8})$$

$$\text{und der Projektion in zB z-Richtung } J_z = m_J \hbar \quad -J \leq m_J \leq J \quad (\text{III.9})$$

Die Kopplung ist über Vertauschungsrelationen berechenbar:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) = \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)). \quad (\text{III.10})$$



**Abbildung III.2:** Winkelverteilung der Rubidium Elektronendichte des  $5^2P_{1/2}$  &  $5^2P_{3/2}$  Dubletts. (a)  $5^2P_{1/2}$  besitzt eine sphärische Geometrie wie der Grundzustand,  $5^2P_{3/2}$  besitzt eine Hantel (b) oder apfelförmige Struktur (c).

Experimentell wurde die Dublettaufspaltung der ersten angeregten Rubidiumzustände  $5P_{1/2}$  &  $5P_{3/2}$  zu  $237,595 \text{ cm}^{-1}$  gemessen [41]. Diese werden historisch nach dem Fraunhoferspektrum auch als  $D_1$ - &  $D_2$ -Linien bezeichnet. Laut Gleichung (III.4) ist der Radialteil der Wellenfunktion von  $n$  abhängig und besitzt  $n-l-1$  Knoten. Der Winkelanteil ist von der Projektion der Nebenquantenzahlen abhängig. Im Kopplungsschema wird eine Linearkombination der Kugelflächenfunktionen  $Y_{11} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \vartheta e^{-i\phi}$  und  $Y_{10} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \vartheta$  verwendet. Nach kurzer Rechnung [46] ergeben sich damit

$$5^2P_{1/2} |_{J=1/2, m_J=1/2} : \quad |\Psi_{1/2,1/2}|^2 = \frac{1}{4\pi} (\cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta) \quad (\text{III.11})$$

$$5^2P_{3/2} |_{J=3/2, m_J=1/2} : \quad |\Psi_{3/2,1/2}|^2 = \frac{1}{2\pi} (\cos^2 \vartheta + \frac{1}{4} \sin^2 \vartheta) \quad (\text{III.12})$$

$$5^2P_{3/2} |_{J=3/2, m_J=3/2} : \quad |\Psi_{3/2,3/2}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \vartheta. \quad (\text{III.13})$$

Dies ist auch in Abbildung III.2 dargestellt.  $5^2P_{1/2}$  besitzt eine rein sphärische Geometrie wie der Grundzustand  $5^2S_{1/2}$  (a) während  $5^2P_{3/2}$  abhängig von der magnetischen Quantenzahl eine Hantelform (b) oder apfelförmige (c) Elektronenverteilung besitzt. Dies hat auch

Auswirkungen auf das Potential zu einem Heliumatom, sogenannte Exziplexe können in der Form (b) entstehen, in der Heliumatome stark um die Mitte in einem Ring gebunden werden.

## III.2 Zeemaneffekt

In einem schwachen äußeren Magnetfeld richtet sich nun das magnetische Moment des Atoms im Feld aus, die Niveaus werden durch die Wechselwirkung in Abhängigkeit der Stärke des Magnetfeldes verschoben. Die Energiedifferenz dieser Zeemanaufspaltung ergibt sich durch den Hamiltonian [45]

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZM} = \frac{\mu_B}{\hbar} (g_S \vec{S} + \vec{L}) \cdot \vec{B} = \frac{\mu_B}{\hbar} g_J \vec{J} \cdot \vec{B} \quad (\text{III.14})$$

$$\text{mit } g_J = g_L \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + g_S \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (\text{III.15})$$

Der Landéfaktor  $g_J$  berücksichtigt dabei die relative Stärke des Spin- zum Bahndrehimpuls-magnetismus ( $g_J \approx 2$  für reinen Spinmagnetismus,  $g_J = 1$  reiner Bahnmagnetismus). Der nach *Pieter Zeeman* benannte Effekt wurde um die Jahrhundertwende entdeckt und zur Magnetfeldbestimmung der Sonnenflecken anhand des Spektrums eingesetzt. Der analoge Starkeffekt tritt in einem elektrischen Feld auf.

## III.3 Hyperfeinstruktur und Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur

Die Elektronen der Atomhülle erzeugen wiederum am Kernort ein Magnetfeld  $\vec{B}_J$ , das mit den nicht abgesättigten Spins des Atomkerns reagiert. Es kann wieder der gleiche Formalismus wie bei der Feinstruktur verwendet werden, der um den Kernspin erweitert wird. Die Kopplung bewirkt, dass sich mit dem Gesamtdrehimpuls  $\vec{F}$  des Atoms, der die Summe des Hüllendrehimpulses  $\vec{J}$  und des Kernspins  $\vec{I}$  ist

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}, \quad |\vec{F}| = \hbar \sqrt{F(F+1)}, \quad |J - I| \leq F \leq J + I \quad (\text{III.16})$$

und der zugehörigen magnetischen Quantenzahl  $m_F$

$$E_z = m_F \hbar \quad -F \leq m_F \leq F \quad (\text{III.17})$$

eine zusätzliche Aufspaltung der Feinstrukturniveaus ergibt. Dies bezeichnet man als Hyperfeinstruktur, die um drei Größenordnungen geringer als die Feinstruktur ist. Aus der Beziehung [45]

$$\hat{\mathcal{H}}_{HFS} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_J = -\frac{g_I \mu_N}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{B}_J \quad (\text{III.18})$$

(unter Verwendung des Kernmagnetons  $\mu_N = \frac{e_0 \hbar}{2m_p} = \frac{m_e}{m_p} \mu_B$ ) folgt der allgemeine Hamiltonoperator der Hyperfeinstruktur in Dipolnäherung [47]

$$\hat{\mathcal{H}}_{HFS} = \frac{\mu_0 \mu_B g_I \mu_N}{2\pi \hbar^2} \left[ \frac{\vec{I} \cdot \vec{L} - \vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} + \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{L} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \delta^3(\vec{r}) \vec{I} \cdot \vec{S} \right]. \quad (\text{III.19})$$

In einem Atom, dessen Bahndrehimpuls der Elektronenhülle  $L = 0$  ist, kann man Gleichung (III.19) zu

$$\hat{\mathcal{H}}_{HFS} = \vec{S} \cdot \mathcal{A} \cdot \vec{I} \quad (\text{III.20})$$

vereinfachen, mit dem HYPERFEINKOPPLUNGSTENSOR

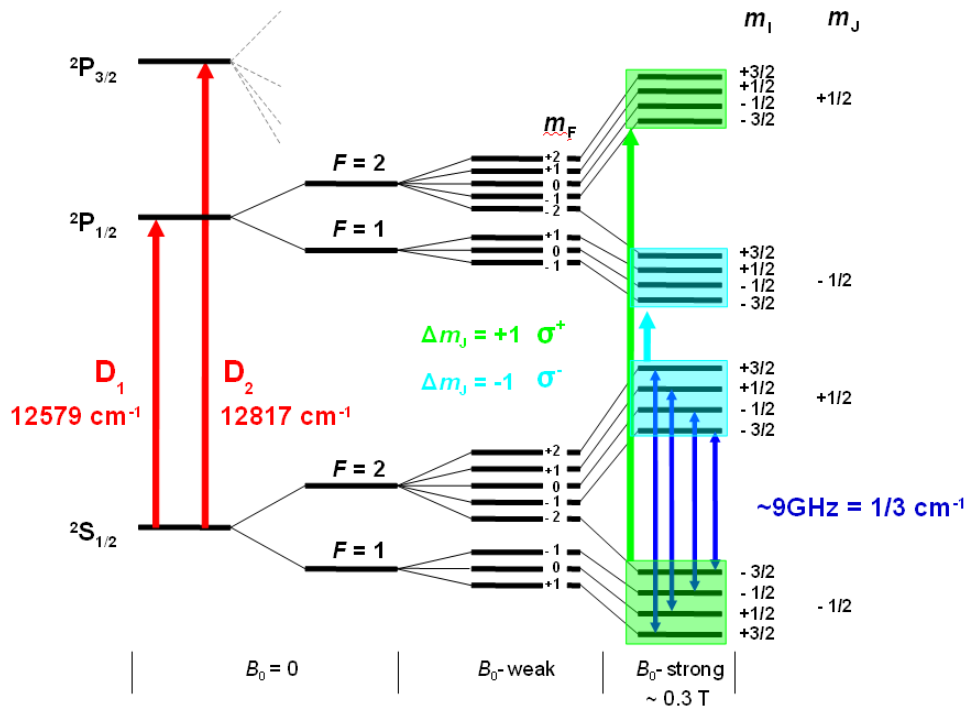
$$\mathcal{A} = \frac{\mu_0 \mu_B g_I \mu_N}{2\pi \hbar^2} \left[ -\frac{1}{r^3} + \frac{3\vec{r}\vec{r}}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \delta^3(\vec{r}) \right]. \quad (\text{III.21})$$

Dieser Hyperfeinkopplungstensor spielt in der Strukturbestimmung aller magnetischen Resonanzmethoden (EPR, NRM) eine zentrale Rolle, da er alle mit dem Ortsraum verbundene Operatoren enthält. Ist er bekannt, können daraus Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung im Atom und damit die Struktur des Atoms und insbesondere des Moleküls gezogen werden. Beim Rubidium mit seiner sphärischen Geometrie ist aber nur die isotrope Dipolkomponente relevant, es folgt die Vereinfachung aus der Spur der Hauptdiagonalelemente

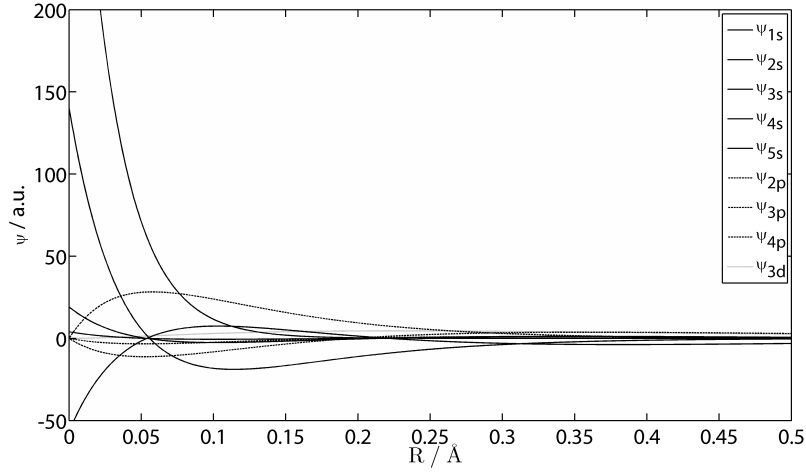
$$A_{HFS} = \frac{1}{3} \text{tr}(\mathcal{A}) = \frac{\mu_0 \mu_B g_I \mu_N}{2\pi \hbar^2} \int |\psi_{n00}(r)|^2 \delta^3(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{III.22})$$

Die isotrope Hyperfeinkonstante  $A_{HFS}$  für den  $5^2S_{1/2}$  Grundzustand wird im wesentlichen von der nichtverschwindenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi_{500}(0)|$  des Valenzelektrons am Kernort bestimmt. Abbildung III.4 zeigt die Wellenfunktion der Elektronen in Kernnähe. Nur die s-Elektronen besitzen eine Amplitude im Ursprung. Da sich durch Elektronenkorrelationseffekte die magnetischen Momente der gegenläufigen Spins nicht exakt aufheben, werden diese in einer erweiterten Betrachtung als Kernpolarisierung berücksichtigt. Laut Tabelle II.4 beträgt  $A_{HFS}$  im Grundzustand 3417,341 31 MHz. Daraus würde sich ein effektiv wirksames Feld am Kernort von  $B_J > 200$  T ergeben und  $I$  eine gute Quantenzahl sein. Gleichung (III.20) wird über Vertauschungsrelationen zu

$$\hat{\mathcal{H}}_{HFS} = \frac{A_{HFS}}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)] \quad (\text{III.23})$$



**Abbildung III.3:** Energieniveaus des Grundzustands  $^2S_{1/2}$  und des ersten angeregten Niveaus  $^2P_{1/2}$  von  $^{87}\text{Rb}$ . Dazwischen liegt die D1-Linie. Aufgrund der Hyperfeinstruktur spalten beide Niveaus in  $F = 2$  und  $F = 1$  auf. Abhängig von der Stärke des Magnetfelds unterscheidet man im schwachen Feld das Zeeman und im starken Feld das Paschen-Pack Regime. Davon abhängig ist auch das Bezeichnungsschema nach den magnetischen Quantenzahlen  $m_F$  oder  $m_I$  &  $m_J$ . Durch optisches Pumpen können gezielt Niveaus besetzt oder geleert werden, wodurch eine Elektronenspinresonanz durch Einstrahlung kohärenter Mikrowellenstrahlung ermöglicht wird.



**Abbildung III.4:** Amplituden der Wellenfunktionen des  $^{87}\text{Rb}$  in Kernortnähe. Die s-Elektronen wechselwirken mit dem magnetischen Moment des Kerns, das zur Hyperfeinstruktur von  $^{87}\text{Rb}$  führt.

und die Differenz der Hyperfeinniveaus  $F$  &  $F + 1$  entspricht der Intervall-Regel

$$\Delta E_{HFS} = E_{HFS,F+1} - E_{HFS,F} = A_{HFS}(F + 1) \quad (\text{III.24})$$

Für jedes Hyperfeinniveau gibt es  $2F + 1$  Einstellmöglichkeiten der magnetischen Quantenzahl  $m_F$ . In einem externen magnetischen Feld kommt es analog dem Zeemaneffekt der Feinstruktur zur Aufhebung der Entartung der  $m_F$ -Niveaus. Die Zeemanaufspaltung beträgt für schwache Felder  $\vec{B}$

$$\hat{\mathcal{H}}_{HFS}^{ZM} = \frac{\mu_B}{\hbar} g_F \vec{F} \vec{B} \quad (\text{III.25})$$

$$= g_F m_F \mu_B B_z \quad -F \leq m_F \leq F, \quad (\text{III.26})$$

wobei der Hyperfein-Lande-Faktor durch

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) - I(I+1) + J(J+1)}{2F(F+1)} + \underbrace{g_I \frac{\mu_K}{\mu_B}}_{\ll g_J} \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)} \quad (\text{III.27})$$

$$\cong g_J \frac{F(F+1) - I(I+1) + J(J+1)}{2F(F+1)} \quad (\text{III.28})$$

bestimmt ist. Aus den Formeln ist ersichtlich, dass der Zeemaneffekt linear vom äußeren Magnetfeld abhängt. In einem starken Feld  $|\vec{B}| \gg |\vec{B}_I|$  wird aber die Kopplung von  $\vec{J}$  und  $\vec{I}$



zu  $\vec{F}$  aufgebrochen, Gesamt- & Kernspin präzedieren nun unabhängig um die Richtung des äußeren Magnetfeldes. Die Aufspaltung beträgt in diesem Paschen-Back Regime

$$\hat{\mathcal{H}}_{HFS}^{PB} = \left( g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} - g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} \right) \cdot \vec{B} \quad . \quad (\text{III.29})$$

In diesem Bereich sind  $J$  und  $I$  gute Quantenzahlen zur Beschreibung. Zwischen diesen beiden Extremfällen, das ist der Bereich  $g_I \mu_N B \ll A \ll g_J \mu_B B$ , muss es zu einem stetigen Übergang kommen. Eine Beschreibung allein mit den bisherigen Quantenzahlen ist nicht ausreichend, vielmehr sind die Zustände Mischungen verschiedener Niveaus des Zeeman oder Paschen-Back Regimes. Zur Lösungsfindung wird der Hamiltonoperator der Hyperfeinwechselwirkung in der gewählten Basis von orthonormalen Zuständen diagonalisiert. Dies soll hier explizit am  $^{87}\text{Rb}$  durchgeführt werden. Abbildung III.3 fasst die Aufspaltung der Energieniveaus von  $^{87}\text{Rb}$  in Abhängigkeit der Stärke des Magnetfeld zusammen.

### III.4 Hyperfeinstruktur des $^{87}\text{Rb}$

Die ungekoppelte Basis  $|Jm_JIm_I\rangle$  soll den Hilbertraum des Hamiltonoperators aufspannen. Das äußere Magnetfeld, in unserem Labor durch einen Elektromagneten mit Weicheisenkern bis zu einer maximalen Feldstärke von 0,7 T erzeugbar, weist in die z-Richtung. Der allgemeine Hamiltonoperator ist

$$\hat{\mathcal{H}} = A \frac{\vec{I} \cdot \vec{J}}{\hbar^2} + \left( g_J \frac{\mu_B}{\hbar} J_z - g_I \frac{\mu_N}{\hbar} I_z \right) B_z \quad (\text{III.30})$$

In der gekoppelten Basis wird  $\vec{I} \cdot \vec{J}$  diagonal,  $J_z$  und  $I_z$  wirken als Störung mit Nebendiagonalelementen. In der hier gewählten ungekoppelten Basis ist es genau umgekehrt: Der zweite Term des Hamiltonoperators ist diagonal und die Hyperfeinstruktur wirkt als Störung. Darum kommt man nicht herum, die Basis über Clebsch-Gordon Koeffizienten in Linearkombinationen der jeweilig anderen Basis darzustellen und die Operatoren im Unterraum anzuwenden. Für das Skalarprodukt  $\vec{J} \cdot \vec{I}$  gilt die Darstellung über die Summe von Leiteroperatoren [45]

$$\vec{J} \cdot \vec{I} = -\hat{J}_+ \hat{I}_- - \hat{J}_- \hat{I}_+ + \hat{J}_z \hat{I}_z \quad \text{wobei} \quad (\text{III.31})$$

$$\langle Jm_{J+1} | \hat{J}_+ | Jm_J \rangle = -\hbar \sqrt{[J(J+1) - m_J(m_J+1)]/2} \quad (\text{III.32})$$

$$\langle Jm_{J-1} | \hat{J}_- | Jm_J \rangle = \hbar \sqrt{[J(J+1) - m_J(m_J-1)]/2} \quad (\text{III.33})$$

$$\langle Jm_J | \hat{J}_z | Jm_J \rangle = \hbar m_J \quad (\text{III.34})$$

und den entsprechenden Darstellungen für  $\hat{I}_+$ ,  $\hat{I}_-$ ,  $\hat{I}_z$  in denen man in den obengenannten Gleichungen  $J$  und  $m_J$  gegen  $I$  und  $m_I$  vertauscht. Die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators lautet damit in der ungekoppelten  $|m_Jm_I\rangle$  Basis:

$$\left\{ \left| \frac{1}{2} \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2} \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle \right\} \quad [48]$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} \frac{3A}{4} + \frac{1}{2}(a + 3b) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{A}{4} + \frac{1}{2}(a + b) & \frac{\sqrt{3}A}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}A}{2} & \frac{-3A}{4} + \frac{1}{2}(-a + 3b) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{-A}{4} + \frac{1}{2}(a - b) & \frac{A}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{A}{2} & \frac{-A}{4} + \frac{1}{2}(-a + b) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-3A}{4} + \frac{1}{2}(a - 3b) & \frac{\sqrt{3}A}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}A}{2} & \frac{A}{4} - \frac{1}{2}(a + b) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3A}{4} - \frac{1}{2}(a + 3b) \end{pmatrix} \quad (\text{III.35})$$

Als Abkürzung wurde  $a = g_J \mu_B B_Z$  und  $b = g_I \mu_N B_Z$  verwendet. Der Hamiltonian ist block-diagonal, jeder  $2 \times 2$  Block kann für sich diagonalisiert werden. Diese erstrecken sich über die Unterräume mit gleicher Summe  $m = m_J + m_I$ . Dazu löst man die Säkulargleichung  $\det(\hat{\mathcal{H}} - E) = 0$ . Nur die Zustände  $m = \pm 2$  sind keine Linearkombinationen und mischen nicht:

$$E_{\pm 2} = \frac{3}{4}A \pm \frac{1}{2}(a + 3b) \quad (\text{III.36})$$

$$|E_{\pm 2}\rangle = |\pm \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2}\rangle \quad (\text{III.37})$$

Hingegen erhält man für den ersten Block  $m = 1$  im  $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, |\frac{-1}{2} \frac{3}{2}\rangle$  Unterraum die Eigenwerte und Eigenvektoren

$$E_{+1}^{\pm} = \frac{-A}{4} + b \pm \frac{1}{2} \sqrt{(A + (a - b))^2 + 3A^2} \quad (\text{III.38})$$

$$|E_{+1}^+\rangle = \cos \frac{\alpha_1}{2} |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle + \sin \frac{\alpha_1}{2} |\frac{-1}{2} \frac{3}{2}\rangle \quad (\text{III.39})$$

$$|E_{+1}^-\rangle = -\sin \frac{\alpha_1}{2} |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle + \cos \frac{\alpha_1}{2} |\frac{-1}{2} \frac{3}{2}\rangle \quad (\text{III.40})$$

$$\tan \alpha_1 = \frac{\sqrt{3}A}{A + a - b} \quad (\text{III.41})$$

Diese Mischungen der Zustände mit gleicher Projektionsquantenzahl kann man als gegenläufige Präzession der Spins deuten, wobei  $m$  erhalten bleibt und eine gute Quantenzahl ist. Die Auswertung des zweiten Blocks  $\{|\frac{1}{2} \frac{-1}{2}\rangle, |\frac{-1}{2} \frac{1}{2}\rangle\}$  und damit  $m = 0$  ergibt

$$E_0^\pm = \frac{-A}{4} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(a-b)^2 + 4A^2} \quad (\text{III.42})$$

$$|E_0^+\rangle = \cos \frac{\alpha_0}{2} \left| \frac{1}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle + \sin \frac{\alpha_0}{2} \left| \frac{-1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (\text{III.43})$$

$$|E_0^-\rangle = -\sin \frac{\alpha_0}{2} \left| \frac{1}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle + \cos \frac{\alpha_0}{2} \left| \frac{-1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (\text{III.44})$$

$$\tan \alpha_0 = \frac{A}{a-b}. \quad (\text{III.45})$$

Der dritte Block  $\{|\frac{-1}{2} \frac{-1}{2}\rangle, |\frac{1}{2} \frac{-3}{2}\rangle\}$  mit  $m = -1$  hat die Lösung

$$E_{-1}^\pm = \frac{-A}{4} - b \pm \frac{1}{2} \sqrt{(A - (a-b))^2 + 3A^2} \quad (\text{III.46})$$

$$|E_{-1}^+\rangle = \cos \frac{\alpha_{-1}}{2} \left| \frac{-1}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle + \sin \frac{\alpha_{-1}}{2} \left| \frac{1}{2} \frac{-3}{2} \right\rangle \quad (\text{III.47})$$

$$|E_{-1}^-\rangle = -\sin \frac{\alpha_{-1}}{2} \left| \frac{-1}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle + \cos \frac{\alpha_{-1}}{2} \left| \frac{1}{2} \frac{-3}{2} \right\rangle \quad (\text{III.48})$$

$$\tan \alpha_{-1} = \frac{\sqrt{3}A}{A - (a-b)}. \quad (\text{III.49})$$

*Breit* und *Rabi* haben diese analytischen Lösungen als erste gefunden. Zusammenfassend lassen sich die Energien für jedes  $J = 1/2$  System schreiben als [49]

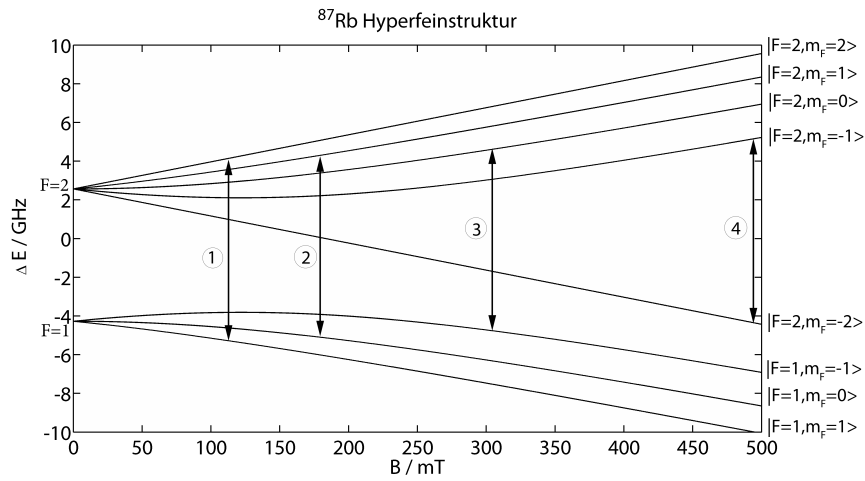
$$E = \frac{-\Delta W}{2I(2I+1)} + g_I \mu_N m B \pm \frac{\Delta W}{2} \sqrt{1 + \frac{4m x}{2I+1} + x^2} \quad (\text{III.50})$$

$$\Delta W = A(I+1/2) \quad x = \frac{(g_I \mu_B - g_I \mu_N) B}{\Delta W}. \quad (\text{III.51})$$

Dieser kompakte Ausdruck wird auch als Breit-Rabi-Formel bezeichnet.

Abbildung III.5 zeigt die berechnete Aufspaltung im Magnetfeld. An der Krümmung erkennt man, dass gerade die im Experiment verwendeten Feldstärken in diesem nichtlinearen Bereich liegen. Für ein Magnetfeld von 491,8 mT ergeben sich die Eigenenergien zu

$$E = \begin{pmatrix} 9,4442 \text{ GHz} \\ 8,2372 \text{ GHz} \\ 6,8410 \text{ GHz} \\ 5,1238 \text{ GHz} \\ -4,3182 \text{ GHz} \\ -9,9596 \text{ GHz} \\ -8,5497 \text{ GHz} \\ -6,8187 \text{ GHz} \end{pmatrix} \quad (\text{III.52})$$



**Abbildung III.5:** Energien der Hyperfeinstruktur im Magnetfeld bis 0,5 T. Zwischen den 8 Hyperfeinniveaus werden die ESR-Übergänge mit einem Mikrowellenresonator von 9,442 GHz bei ① 113,6 mT, ② 181,6 mT, ③ 307,7 mT, ④ 491,8 mT erwartet.

Die Notation der Zustände erfolgt zur Vereinfachung in der nachfolgenden Arbeit in Reihenfolge der zunehmenden korrespondierenden Eigenenergien. In der ungekoppelten Basis sind die Zustände  $|1\rangle, |2\rangle, \dots |8\rangle$  (@491,8 mT) Linearkombinationen mit den Koeffizienten (hier wieder für ein Feld mit 491,8 mT berechnet)

	$ \frac{1}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{-1}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{-1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{-1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{-1}{2} \frac{3}{2}\rangle$
$ 8\rangle$	1	0	0	0	0	0	0	0
$ 7\rangle$	0	0,986	0	0	0,165	0	0	0
$ 6\rangle$	0	0	0,98	0	0	0,201	0	0
$ 5\rangle$	0	0	0	0,967	0	0	0,256	0
$ 4\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	1
$ 1\rangle$	0	0	0	-0,256	0	0	0,967	0
$ 2\rangle$	0	0	-0,201	0	0	0,98	0	0
$ 3\rangle$	0	-0,165	0	0	0,986	0	0	0

Für die Transformation in die gekoppelte  $|(J)Fm_F\rangle$  - Basis verwendet man die Rotationsmatrix

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{1}}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{1}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{1}}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{1}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.53})$$

Nach Multiplikation ergeben sich die Koeffizienten (@491,8 mT) in der gekoppelten Basis

	$ 2, 2\rangle$	$ 2, 1\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 2, -1\rangle$	$ 2, -2\rangle$	$ 1, 1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, -1\rangle$
$ 8\rangle$	1	0	0	0	0	0	0	0
$ 7\rangle$	0	0,937	0	0	0	0,35	0	0
$ 6\rangle$	0	0	0,835	0	0	0	0,55	0
$ 5\rangle$	0	0	0	0,705	0	0	0	0,709
$ 4\rangle$	0	0	0	0	1	0	0	0
$ 3\rangle$	0	0	0	0,709	0	0	0	-0,705
$ 2\rangle$	0	0	0,55	0	0	0	-0,835	0
$ 1\rangle$	0	0,35	0	0	0	-0,937	0	0

Man erkennt, dass die Koeffizienten in der  $|Fm_F\rangle$  Basis für das im Experiment stärkste verwendete Magnetfeld Mischungen beschreiben, aber die Drehimpulse auch in der  $|Jm_Jm_I\rangle$  Basis noch nicht vollkommen entkoppelt sind.

## III.5 Molekularstrahlmagnetresonanzmethode

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung liegt im Energiebereich der Mikrowellen. Durch geeignete Einstrahlung (Frequenz, Polarisation) kann das elektromagnetische Feld Übergänge zwischen den Niveaus induzieren. *Rabi* führte dazu die ersten Experimente durch, siehe Abbildung III.6. Der effusive Atomstrahl durchfliegt dabei zwei inhomogene Magnetfelder A und B, deren Feldgradienten entgegengesetzt gerichtet sind. Man kann sie als Polarisator und Analysator auffassen. Dazwischen kann im Wechselwirkungsbereich C durch einen Resonator Mikrowellenstrahlung eingestrahlt werden. Im Ofen wird ein Metall mit halbzahligen Spin verdampft. Dann wird es aufgrund des magnetischen Moments zu einer räumlichen Separation in einen Strahl mit Spin-up und Spin-down Komponente kommen (b). Das B-Feld

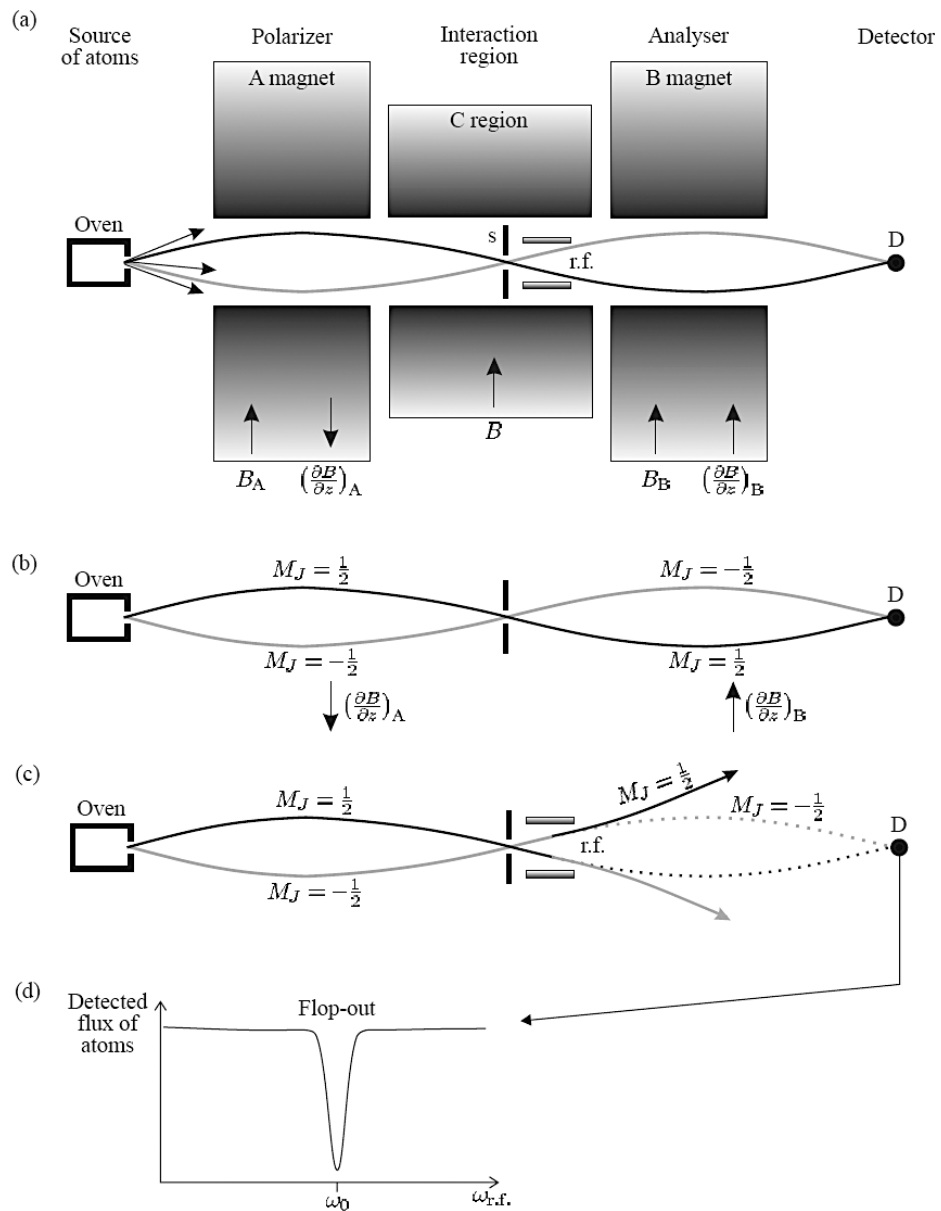


Abbildung III.6: Prinzip der Molekularstrahlmagnetresonanz nach I. Rabi, Abb. entnommen aus [50]

wird die beiden Komponenten im Detektor wieder zusammenführen und man misst die Gesamtstrahlintensität. Nun wird die Mikrowellenquelle aktiviert (c) und resonante Übergänge werden angeregt. Damit ändern sich die Trajektorien der beiden Komponenten, der Analysator spaltet den Weg noch weiter auf. Am Detektor kommt es im Resonanzfall zu einem Abfall der Strahlintensität (d). Diese grundlegende Methode wurde von der Bestimmung der Hyperfeinstruktur bis zur Nutzbarmachung in der Atomuhr verfeinert.

Mit der Erfindung des Lasers wurden die inhomogenen Magnetfelder durch Wechselwirkungszonen mit kohärenter Laserstrahlung ersetzt. Die Spin-Polarisierung erfolgt durch optisches Pumpen, wobei man die unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen elektronischen Zuständen abhängig von der Polarisation des Laserstrahls und den Zeeman-Subniveaus ausnutzt. Dadurch kann der Atomstrahl in einen Grundzustand mit definierten magnetischen Niveau präpariert werden, es erfolgt keine räumliche Separation mehr. Auch die Detektion erfolgt optisch. Durch einen zweiten Laserstrahl kann nach der Mikrowelleninteraktion eine Abfrage des präparierten Niveaus erfolgen, indem das Fluoreszenzlicht detektiert wird. Diese optisch detektierte Magnetresonanz (ODMR) ist eine empfindliche Detektionsmethode, da im Prinzip jedes Fluoreszenzphoton nachgewiesen werden könnte. In der Praxis kommt es natürlich zu Verlusten, aber die hohe Sensitivität der Methode für geringe Molekülstrahldichten prädestiniert diese Methode für die Experimente an Rubidium dotierten Heliumclustern, die nachfolgend detailliert beschrieben werden.

Wir sehen in der Natur nicht Wörter, sondern immer nur Anfangsbuchstaben von Wörtern, und wenn wir alsdann lesen wollen, so finden wir, dass die neuen so genannten Wörter wiederum bloß Anfangsbuchstaben von andern sind.

---

*(Georg Christoph Lichtenberg)*



## Experiment

---

Die Experimente wurden auf einer Heliumdropletapparatur des Institutes für Experimentalphysik der TU Graz unter der Betreuung von Markus Koch durchgeführt, welche im Zuge seiner Dissertation aufgebaut wurde. Für die vollständige Dokumentation der Maschine wird auf die Arbeit von Markus Koch [51] verwiesen, wobei zahlreiche Konstruktionsarbeit auch von Johannes Lanzersdorfer im Rahmen seiner Diplomarbeit ausgeführt wurde [52]. Ihm verdanken wir auch ein vollständiges 3D CAD Modell des Aufbaus. Martin Ratschek wiederum führte Umbauten und Anbauten wie ein Quadrupol Massenspektrometer und eine Gas Pickupzelle während seiner Diplomarbeit aus, die entsprechend in seiner Arbeit [53] dokumentiert sind.

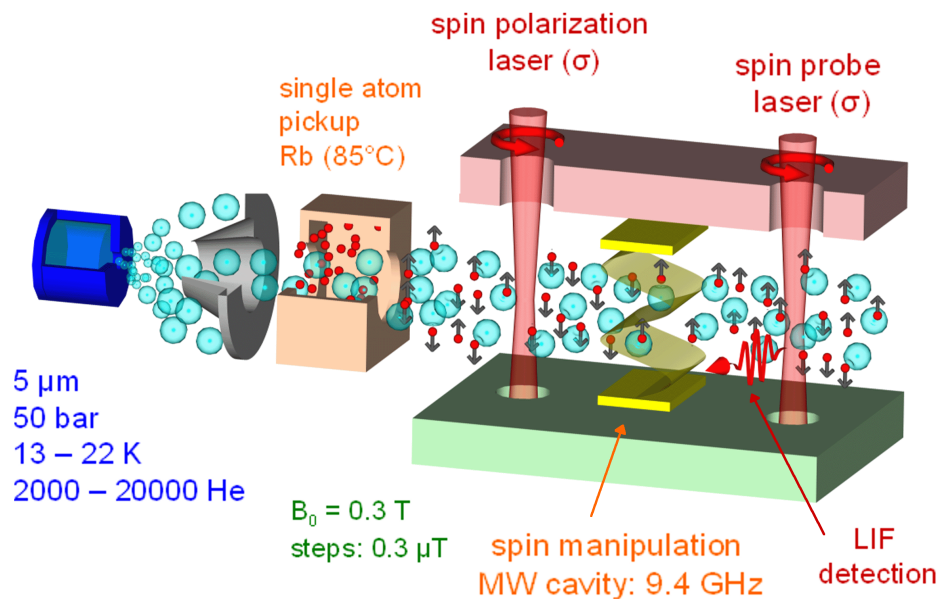
In diesem Kapitel soll nur eine Zusammenfassung des experimentellen Aufbaus und Messprinzips wiedergegeben werden. An dem Experiment waren mein Diplomarbeitkollege Alexander Volk, als Laborchef Markus Koch und ich zu gleichen Teilen beteiligt. Aus praktischen Gründen wurde entschieden die experimentellen Einzelheiten und Verbesserungen des Aufbaus in die Masterarbeit von Alexander Volk [54] aufzunehmen, um in der vorliegenden Arbeit mehr Platz für erweiterte Themenfelder zu schaffen.

### IV.1 Physikalisches Messprinzip

Im ausgeführten Experiment wurde die Änderung der Hyperfeinkopplungskonstante  $A_{\text{HFS}}$  von  $^{87}\text{Rb}$  an mit ihnen dotierten Helium Nanodroplets gemessen. Dazu wurde die optisch detektierte Magnetresonanz (ODMR) Methode verwendet. In Abbildung IV.1 ist das wesent-

liche Messprinzip vereinfacht dargestellt:

Ganz links werden die Heliumnanotröpfchen mittels einer freien Überschall Expansion durch eine kalte Düse erzeugt. Diese Droplets bestehen aus 200 - 20 000 Helium Atomen, deren Größenverteilung statistisch einer Log-Normalverteilung folgen. Nach dem Durchgang durch einen Skimmer (grau) folgt eine Pickupzelle (rot). Hier erfolgt die Dotierung mit Rubidium, wobei mit der Temperatur der Zelle der Druck und damit die Pickup-Wahrscheinlichkeit gesteuert wird und optimale Bedingungen für einen Monomer Pickup vorliegen. Das nicht aufgesammelte Rubidium verlässt als effusiver Strahl die Zelle, dieser wird in den folgenden Abschnitten als freier Atomstrahl bezeichnet. Nach der Dotierung durchqueren die Tröpfchen das Feld eines Elektromagneten (die Pole sind durch Rot und Grün angedeutet), wobei die zuvor ungeordneten Spins ( $\uparrow\downarrow$ ) sich entsprechend ausrichten. Man könnte annehmen, dass durch die tiefe Temperatur des dotierten Droplets der Spinzustand antiparallel zum äußeren Feld durch den Unterschied in der Zeeman Energie überwiegt, jedoch konnte Gerald Auböck zeigen [55], dass die „Spin-Temperatur“ eines Monomers nicht merklich durch den Tropfen beeinflusst wird. Darum kann man von gleichen Besetzungszahlen des Spin-Up ( $\uparrow$ ) und Spin-Down ( $\downarrow$ ) Zustandes im Feld ausgehen.



**Abbildung IV.1:** Das physikalische Messprinzip schematisch dargestellt. Durch optisches Pumpen kann ein Niveau geleert werden, sodass Mikrowellen induzierte magnetische Übergänge in einem Pump-Probe Experiment durch Fluoreszenz detektiert werden können.

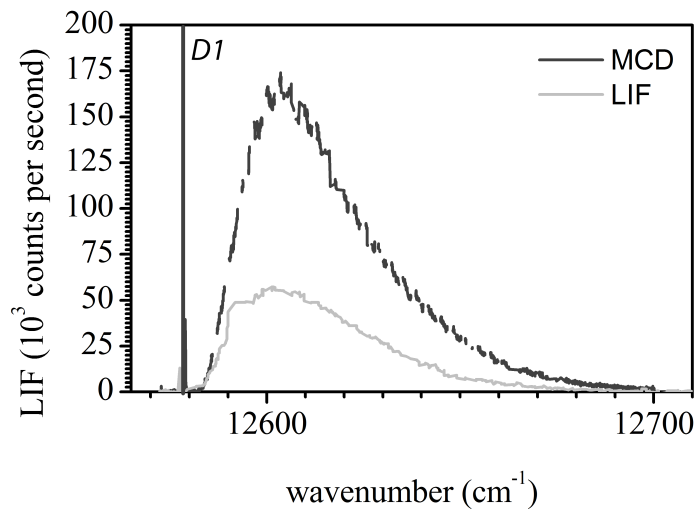
Die einzelnen Niveaus werden entsprechend der Fein- & Hyperfeinstruktur (siehe III.1, III.3) aufspalten, wodurch sich entsprechend Abbildung III.3 8 Energieniveaus in Abhängigkeit des

äußeren Magnetfeldes ergeben. Diese Niveaus sind aber einzeln optisch nicht mehr auflösbar, da durch die Bindung des Rubidiumatoms an den Heliumtropfen eine Verbreiterung von  $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$  stattfindet. Ebenfalls von Gerald Auböck [55] konnte aber gezeigt werden, dass auch unter diesen Bedingungen optisches Pumpen möglich ist. Dazu wird ein starker  $\sigma$  polarisierter Laserstrahl verwendet, der auf die D<sub>1</sub>-Linie gestimmt, den Übergang aller Subniveaus mit gleicher Spinausrichtung in das nächsthöhere optische Niveau  $5^2P_{1/2} \leftarrow 5^2S_{1/2}$  induziert, wobei unter Aussendung eines zufällig polarisierten Fluoreszenzphotons nach einer durchschnittlichen Lebensdauer  $\tau$  eine spontane Rückkehr in den Grundzustand erfolgt. Die Polarisierung des Grundniveaus, das ist die Verteilung der magnetischen Quantenzahlen, wird dadurch nach mehreren Emissions- Reemissionszyklen verändert, weil im Mittel ein Übertrag der Polarisation des Laserstrahls zum atomaren Grundzustand erfolgt.

In Abbildung IV.1 wird mit einem  $\sigma^-$  Strahl quer zur Flugrichtung der Tröpfchen gepumpt. Dadurch werden die Besetzungszahlen der  $\downarrow$ - Zustände auf Kosten der  $\uparrow$ -Zustände erhöht. Durch die hohe Leistungsdichte des Pumplaserstrahls liegt praktisch nur mehr  $\downarrow$ -Besetzung vor. Ein zweiter Laserstrahl mit der gleichen Helizität als der Pumpstrahl, aber mit verminderten Leistungsdichte kann die Besetzung detektieren. Dazu werden die Fluoreszenzphotonen gesammelt und mit einem Photomultiplier detektiert. Ist eine nahezu perfekte Polarisierung des Grundzustands erfolgt, kann der Probelaser keinen optischen Übergang anregen, da ansonsten die Auswahlregeln für die magnetischen Quantenzahlen verletzt werden würden. Es erfolgt damit eine Abfrage nach den geleerten Zuständen, das Fluoreszenzsignal ist proportional der Besetzungszahl, im vorliegenden Fall  $\uparrow$ .

Abbildung IV.2 zeigt die wellenlängenabhängige Absorption der rubidiumdotierten Droplets anhand des Spektrums der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Ein Spektrum des magnetisch zirkularen Dichroismus (MCD) über den gleichen Wellenzahlbereich gibt an, dass nahe des Maximums von  $\approx 12\,578,95 \text{ cm}^{-1}$  trotz der Blauverschiebung gegenüber den atomaren D<sub>1</sub> Übergangs die Auswahlregeln am Droplet eingehalten werden.

Zwischen den beiden Laserstrahlen in den Polschuhen ist eine Mikrowellenkavität angebracht (Abb. IV.1 gelb). Bei kontinuierlicher Änderung der Stärke des Magnetfelds und damit der Zeemanaufspaltung der Niveaus können resonante Bedingungen zu den magnetischen Übergängen hergestellt werden. Damit werden Spinflips induziert, sodass vormals geleerte Zustände wieder besetzt sind. Der Probestrahl kann diese darauffolgend durch das Fluoreszenzsignal detektieren. Sowohl der effusive Rubidiumstrahl als auch die Rb-dotierten Heliumtröpfchen passieren die elektromagnetische Wechselfelder innerhalb des gleichen Magnetfelds. Die Resonanzenergien der beiden weichen voneinander ab, dies kann nach III.3 durch eine Änderung der Hyperfeinkopplungskonstante  $A_{\text{HFS}}$  modelliert werden.



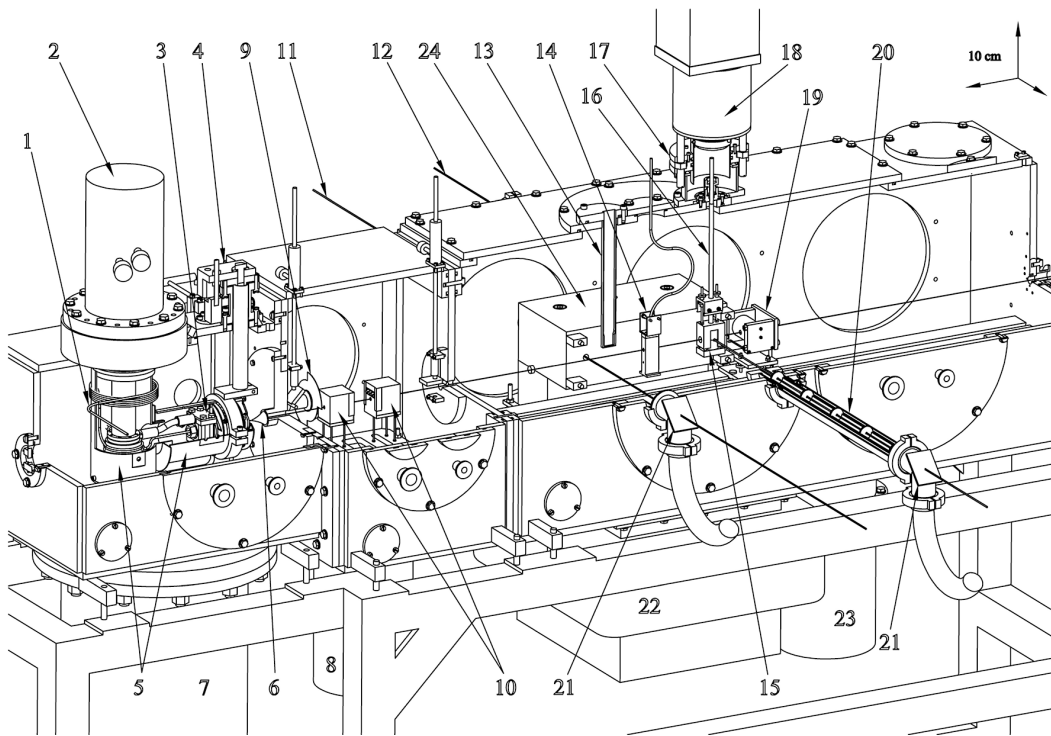
**Abbildung IV.2:** LIF und MCD Spektrum rubidiumdotierter Heliumnanodroplets. Der atomare  $5^2P_{1/2} \leftarrow 5^2S_{1/2}$   $D1$  Übergang liegt bei  $12\,578,95\text{ cm}^{-1}$ . Demgegenüber ist der Übergang am Droplet um  $\approx 25\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben und um  $\approx 100\text{ cm}^{-1}$  verbreitert.

## IV.2 Experimenteller Aufbau

Die Heliumdropletapparatur ist modular aus mehreren Kammern und den dazugehörigen Vakuumpumpen und Anbauten aufgebaut, wobei Bestandteile einer früheren Molekülstrahlapparatur von *John S. Muentner* wiederverwendet wurden. In der Abbildung IV.3 sind die zentralen Komponenten durch eine Zeichnung von *J. Lanzersdorfer* [52] im Aufriss wiedergegeben. Von links nach rechts durchlaufen die Heliumtröpfchen von der Erzeugung bis zur Detektion zahlreiche Stationen, sofern die Ventile den Weg freigeben.

### Quellkammer

In der ersten Kammer, Quellkammer genannt, erfolgt die Dropletproduktion durch freie Überschall Düsenstrahl Expansion, wie sie schon in Kapitel II.3 erwähnt wurde. Dazu ist ein Kaltkopf der Fa. Leybold ② mit in sich geschlossen arbeitendem Kreislauf montiert, der die nötige Vorkühlung des Heliums auf bis zu 9 K erlaubt. Mit einem Heizwiderstand wird durch einen PID-Regler die gewünschte Düsensstemperatur eingestellt. Die Öffnung des Düsenplättchens aus Platin ③ beträgt  $5\text{ }\mu\text{m}$ , wobei ein vorgelagerter Filter und ein dauernder Durchfluss rund um die Uhr eine Verstopfung derselben vermeidet. Die für die Überschall Expansion nötige Druckdifferenz in der Quellkammer wird durch eine Öl-Diffusionspumpe ⑦ und der dahinter liegenden Rotations- und Rootspumpe gewährleistet, ihre Pumpraten



**Abbildung IV.3:** Aufbau der Messapparatur ① Helium Gasleitung, ② Kaltkopf, ③ Düsenkörper, ④ Düsenarrertierung, ⑤ Wärmeschutzschild, ⑥ Skimmer, ⑦ Diffusionspumpe, ⑧ Turbopumpe, ⑨ Chopperscheibe, ⑩ Pickupzellen, ⑪ Pumplaserstrahl, ⑫ Probelaserstrahl, ⑬ Magnetometer, ⑭ Mikrowellenkavität, ⑮ Fluoreszenz sammelnde Spiegeloptik, ⑯ Lichtleiter, ⑰ Photomultiplieroptik, ⑱ Peltier gekühlter Photomultiplier, ⑲ Langmuier-Taylor Detektor, ⑳ reflektionsvermindernde Blenden, ㉑ Brewsterfenster, ㉒ Elektromagnet, ㉓ Turbopumpen, ㉔ Polschuh. CAD Modell von Johannes Lanzersdorfer [52].

liegen bei  $4200 \text{ l/s}$ ,  $100 \text{ m}^3/\text{h}$  bzw.  $440 \text{ m}^3/\text{h}$ . Durch diese Maßnahmen kann in der Quellschleife bei laufender Düse ein Druck von  $< 1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  aufrechterhalten werden. Der Skimmer ⑥ leitet die Droplets in die nächste Kammer.

### Pickupkammer

Ein Chopper ⑨ lässt die Tröpfchen je nach Stellung weiter zu den Pickupzellen ⑩ passieren, in denen die Dotierung stattfindet. Es sind dabei zwei Pickupzellen auf einen flexiblen Träger montiert. Zuerst ist eine Pickupzelle für die Dotierung gasförmiger Spezies vorgesehen. Diese besteht in ihrem Inneren nur aus einem Interaktionsvolumen, das über Swagelockverbindungen nach außen mit einem Dosierventil in Kontakt steht. Gase können so zielgerichtet über Gasflaschen, Air-bags, etc. eingebracht werden. Danach folgt eine Alkalizelle, deren äußerer Kupferblock über eine Heizwiderstände/patronen gesteuerte Temperaturregelung verfügt. Die Zelle wird bei einer Temperatur von  $\approx 85 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben. Eine Turbomolekularpumpe hält den Druck in dieser Kammer auf  $\approx 3 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ . Über ein weiteres Ventil gelangen die Droplets in die Hauptmesskammer.

### Hauptmesskammer

In ihrer Mitte befinden sich die Polschuhe eines Elektromagneten ⑭, die senkrecht zur Strahlrichtung durch zwei Bohrungen durchdrungen sind. Durch die erste Öffnung wird der Pump-laserstrahl ⑪ geführt, der die Apparatur nach Durchquerung durch das Brewsterfenster ⑮ wieder verlässt, analog dem Probelaserstrahl ⑫ und zweiter Öffnung wobei durch zusätzliche Blenden ⑯ versucht wird das Streulicht zu minimieren. Im Kreuzungspunkt des Helium- und Probestrahls liegt eine Spiegeloptik ⑰ um das Fluoreszenzlicht auf einen Lichtleiter ⑱ zu bündeln. Dazu ist dieser im zweiten Brennpunkt einer ellipsoiden Spiegelhälfte montiert, in der anderen Hälfte besitzt die Optik einen sphäroiden Schliff. Durch diese Anordnung können bis zu 36 % des ungerichteten Fluoreszenzlichts detektiert werden [51]. Der mit einem Peltierelement gekühlte Photodetektor ⑲ (Burle C31034A) erlaubt die Einzelphotonenmessung.

In der Mitte des Polschuhs ⑭ befindet sich ein Mikrowellenresonator ⑱. Dies ist eine selbstgebaute Kavität mit einer Resonanzfrequenz von  $\nu = 9,442 \text{ GHz}$  und einem Qualitätsfaktor von  $\approx 5000$ . Seine  $\text{TE}_{103}$  Mode erfüllt die Geometriebedingung, dass das MW Feld senkrecht zum äußeren Magnetfeld steht und die Ein/Austrittsöffnungen an der Stelle der geringsten Oberflächenströme platziert sind. Als Mikrowellensynthesizer wird ein HP83620A verwendet und die Resonanzfrequenz mit einem Kristalldetektor Narda 4925 eingestellt. Ein Schacht ⑲ ist zur Einführung eines NMR-Magnetometers vorgesehen. Dazu ist ein Drusch RMN2 mit drei Messköpfen vorhanden. Im Strahlengang ist noch ein Langmuir-Taylor Detektor ⑲ und ein abschließendes Quadrupol Massenspektrometer (nicht gezeigt) angebracht. Die Tur-

bomolekularpumpe ②③ haltet das Vakuum aufrecht. Zusätzlich installierte Flüssigstickstoff (LN) Kühlfallen in der Pickup- und Hauptkammer wirken als Kryopumpen. Damit sind nach längeren Ausheiz- & Pumpzeiten im Betrieb Drücke von  $1 \times 10^{-7}$  mbar möglich.

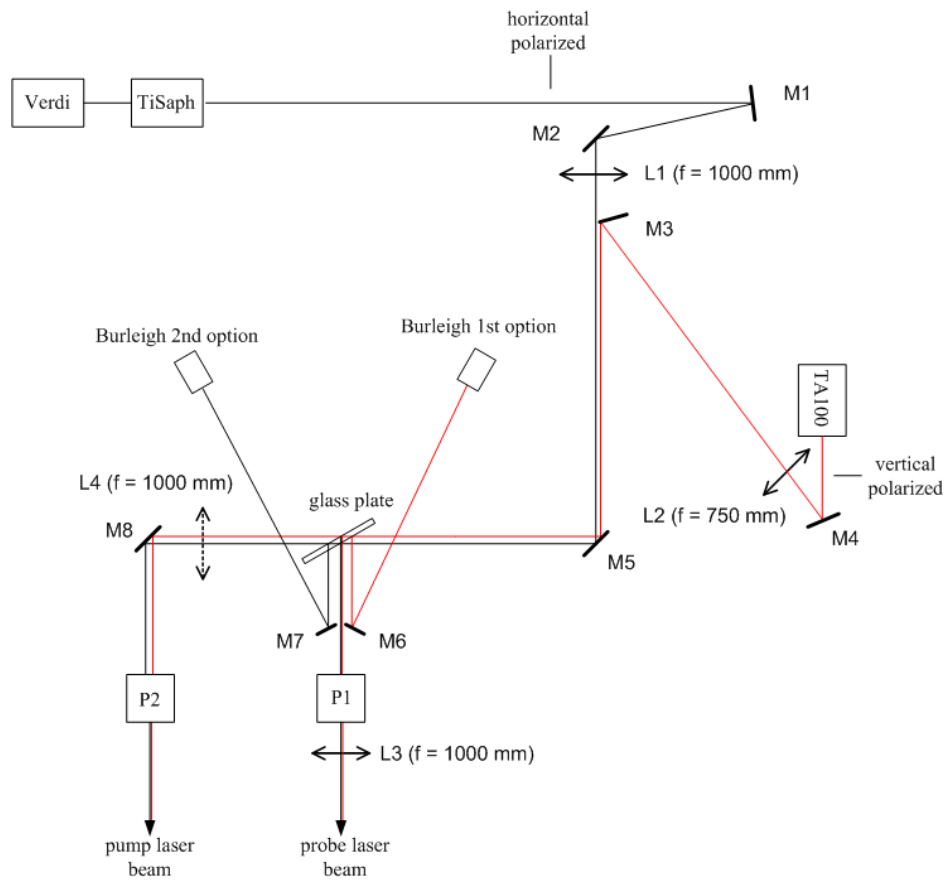
Der Elektromagnet ②② von Pacific Electric Motor Company wird über  $2 \times 324$  Spulenwicklungen mit Strom aus einem FUG NTN 700-125 Netzteil versorgt. Damit wird die Grobeinstellung des Magnetfelds erreicht. Um durch einen kleinen Bereich des Magnetfelds zu scannen, sind zusätzlich kleine Spulen angebracht. Über einen D/A- Wandler und einem kleinen Netzteil können so die Messungen über ein LabView Programm am PC gesteuert werden.

### IV.3 Optischer Messaufbau

Der optische Aufbau befindet sich auf einem schwingungsgedämpften Lasertisch, der  $\approx 1,5$  m von der Heliumstrahlapparatur entfernt ist. Es werden mehrere Laser laut Abbildung IV.4 eingesetzt. Ein Coherent 899 Titan-Saphir Ringlaser erzeugt den durchstimmbaren Laserstrahl rund um die D<sub>1</sub>-Linie (780 nm bis 800 nm je nach Spiegelsatz) mit der benötigten Leistung  $> 2$  W. Dazu wird er über einen Verdi 18, ein diodengepumpter single-mode frequenzverdoppelter Neodym-Yttrium-Orthovanadat (Nd:YVO<sub>4</sub>) Laser, bei 532 nm mit einer Leistung von 18 W gepumpt. Dessen Strahl wird über eine Glasplatte in einen Probe- und etwa 9-fach stärkeren Pumpstrahl aufgeteilt. Über Reflexe kann ein Wavemeter (Burleigh) zur Wellenzahlmessung angekoppelt werden, ohne am Aufbau Veränderungen vornehmen zu müssen. Die beiden Pockelszellen werden über eine Hochspannungsquelle versorgt. Bei einer Spannung von  $\pm 2630$  V kann so  $\sigma^{\pm}$  und dazwischen elliptisch polarisiertes Licht für das Experiment verwendet werden. Die dafür angefertigten Pläne der Pockelszellenhalter sind in Anhang A.1 aufgenommen. Für die Fluoreszenz des effusiven Rb-Strahls wird ein Toptica TA100 Litrow-Gitter stabilisiertes Diodenlasersystem (150 mW) verwendet, das über einen Spiegel eingekoppelt wird. Für ein noch besseres Signal zu Rauschverhältnis (SNR) wird meist einer der beiden Laser für ein verringertes Streulicht ausgeblendet, obwohl das Setup für den gleichzeitigen Betrieb ausgelegt wurde. Die Einzelheiten des Aufbaus sind in der Masterarbeit von Alexander Volk beschrieben [54].

### IV.4 Verbesserungen des Aufbaus

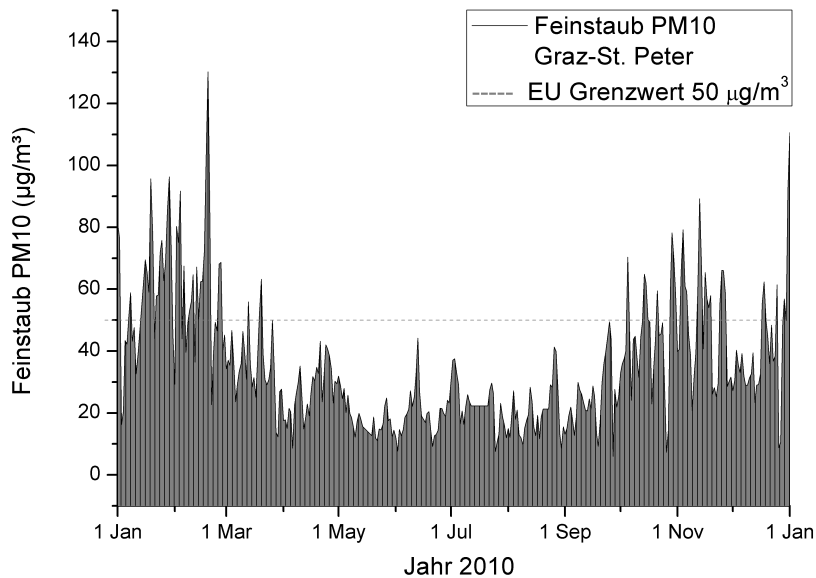
Am Aufbau des Experiments wurden zahlreiche Verbesserungen vorgenommen. Dazu gehören die Installation neuer Durchführungen und Flansche, einer LN-Kryopumpe, Wartung des Vakuumsystems und Installation eines Molekularsiebs, einer Vorrichtung zur Ausheizung der Apparatur, neue optische Fenster und Installation einer Stickstoffbelüftung und



**Abbildung IV.4:** Optischer Aufbau. Der durchstimmbare Titan-Saphir-Laser wird über einen frequenzverdoppelten Nd:YVO<sub>4</sub> Verdi Laser gepumpt. Der single-mode TA100 Diodenlaser mit gedrehter Polarisierung wird in den Strahlengang eingekoppelt, über eine Glassplatte erfolgt die Trennung in einen Pump- & Probelaserstrahl. Die Pockelszellen P1 & P2 bestimmen die zirkuläre Polarisierung der Laserstrahlen. [54].



einer Wasserkühlung etc. Eine der wichtigsten Änderungen war zweifellos die Installation einer Flow Box über dem Lasertisch. Zuvor gelang es keine stabile Laserausgangsleistung am Ti:Saphir Laser zu erhalten, die Spiegelsätze wurden unentwegt geputzt und danach der Strahlengang aufwendig wieder optimiert. Ärgerlicherweise konnte an manchen Tagen keine ausreichende Ausgangsleistung erhalten werden oder Messungen wurden deswegen vorzeitig abgebrochen, auf jeden Fall aber verzögert.



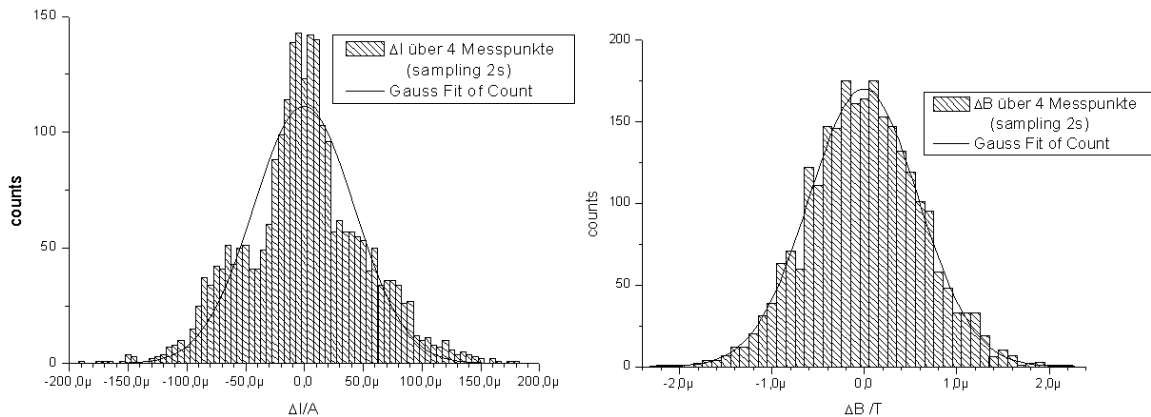
**Abbildung IV.5:** Aerosol Immission Graz - St.Peter aus Daten der FA 17 - Amt der steiermärkischen Landesregierung für das Jahr 2010. Laut EU Verordnung beträgt der einzuhaltende Tagesmittelwert für PM<sub>10</sub> (inhalierbare Partikel größer 10 µm) 50 µg/m<sup>3</sup>.

Diese Leistungsverminderung wird durch das Festbacken feinsten Partikel der Luft an den optischen Flächen nach Ionisierung durch die hohe Leistungsdichte im Resonator hervorgerufen. Abbildung IV.5 zeigt die gemessene Aerosol Immission der nächstgelegenen Messstation des Landes Steiermark. Nach der Installation der Flow Box, die einen konstanten, gefilterten laminaren Luftstrom über den optischen Aufbau leitet, wurden die höchsten bisher erzielten Laserleistungen (5 W @ 12 603 cm<sup>-1</sup>, 18,5 W Pumpleistung Verdi) gemessen und eine hervorragende Langzeitstabilität bestätigt.

Damit bleibt als kritischster Faktor des Experiments die Güte des erzeugten homogenen Magnetfeldes und dessen Kontrolle [56] (siehe Anhang A.3). Der ursprünglich von Pacific Electric gebaute Elektromagnet wurde nicht für dieses Experiment konstruiert sondern stammt aus dem „ersten Leben“ der Apparatur unter J. Muentner [25]. Die ursprüngliche Spezifikation sah eine Homogenität des Magnetfeldes besser als  $1 \times 10^{-4}$  im 1" Luftspalt vor, es wurden aber einige Modifikationen vorgenommen:

- Quer zum Luftspalt sind zwei Bohrungen vorhanden, die am Institut auf  $\varnothing 10$  mm aufgebohrt wurden.
- Es wurden zusätzliche Scanspulen angebracht, die über ein weiteres Netzteil über D/A Wandler gesteuert sind.
- Einbau von paramagnetischen Werkstoffen in den Luftspalt, wie martensitischer Edelstahl  $\mu_r \approx 50 - 150$

Darüberhinaus wurde zur Versorgung ein Gleichspannungsnetzgerät FUG Typ „NTN-7000“ aus dem Altbestand des MPI für Strömungsforschung Göttingen ersteigert. Das Drusch Magnetometer besitzt eine absolute Genauigkeit  $1 \times 10^{-5}$  und eine relative Genauigkeit  $1 \times 10^{-6}$ . Dabei werden zu einem Messwert intern 21 Einzelwerte (42 Pulse) nach einer nicht näher bekannten Methode gemittelt und mit fixen  $1/0.470$  Hz ausgegeben.



**Abbildung IV.6:** Stromstärkenschwankungen des Netzteils induzieren Magnetfeldschwankungen am Elektromagneten, die eine Verbreiterung der ESR-Übergänge nach sich ziehen.

Aus diesem Error Budget ergeben sich vielfältige Einschränkungen an der Qualität des ESR Signals. Für ESR-Übergänge werden pro Messpunkt des ESR-Peaks Messzeiten von  $\approx 2$  s benötigt, währenddessen das Magnetfeld konstant bleiben sollte. Zur Überprüfung wurden gleichzeitig die Stromstärkenschwankungen über einen Shunt bei  $I = 2,85$  A und die Ausgabe des Magnetometers aufgenommen. In Abbildung IV.6 ist das Histogramm dieser Schwankungen ersichtlich. Mit einer FWHM von  $100 \mu\text{A}$  im Konstantstrommodus regelt das Netzteil zwar innerhalb seiner Spezifikation, die gemessenen Magnetfeldflussdichteschwankungen betragen aber  $1,4 \mu\text{T}$  FWHM! Dies ist ein Grund für die exzessive statistische Datenaufbereitung der ESR Messungen. Um das benötigte Feld für die ESR-Linie bei  $491$  mT aufzubauen, wird eine zehnmal höhere Stromstärke als hier durch die Verlustleistung des Shunt begrenzte Messung benötigt. Über eine längere Zeitspanne wurde die Korrelation zwischen Stromstärken- und Magnetfeldflussdichteschwankungen bestätigt und auch Langzeitdriften

festgestellt. Da keine leistbaren kommerziellen Netzgeräte besserer Qualität gefunden wurden, habe ich einen Eigenbau auf Grundlage rauscharmer Laserdiodentreiber vorgeschlagen [57]. Eine um eine Größenordnung bessere Regelung erscheint damit realistisch.

Die Homogenität im Luftspalt wurde in einem Sommerpraktikum von *Iris Hehn* vermessen. Die Ergebnisse sind ernüchternd: Der sensibelste Bereich in der Position der Mikrowellenkavität besitzt eine Inhomogenität von  $>2 \mu\text{T}$ , in Richtung der Querbohrungen für Pump/Probelerstrahl nimmt das Feld um  $220 \mu\text{T}$  ab wobei letzteres einen Hystereseeffekt zeigt und auch in vertikaler Richtung ist das Feld im Spalt nicht konstant. Diese Inhomogenitäten verbieten jede Sensitivität steigernde Methode wie Ramsey Interferenz durch zwei getrennte phasenkohärente MW-Kavitäten und führen zu verwaschenen ESR-Peaks mit geringem Signal zu Rauschverhältnis. Die Inhomogenität des Feldes und die netzteilinduzierte Schwankung liegen in derselben Größenordnung, da die Schwankung immer mitgemessen wird ist es schwer zu bestimmen welcher Effekt überwiegt. Sie sind die bestimmende Fehlerquelle des Experiments.

Soweit als möglich wurden Metallschrauben an der Kavität durch Nylon Pendants und Halter und Schrauben in der Nähe des Magneten durch Edelstahl getauscht. Die Schrittweite der Scanspulen wurden an die Auflösung der D/A-Wandler angepasst und eine Optimierung der Verkabelung durchgeführt.

Ich habe keine besondere Begabung, sondern  
bin nur leidenschaftlich neugierig.

---

*(Albert Einstein)*

## Experimentelle Resultate

---

Das folgende Kapitel ist eine wörtliche Übersetzung der von Alexander Volk, Johannes Poms, Markus Koch und Wolfgang E. Ernst im *The Journal of Physical Chemistry A* als Teil der J. Peter Toennies Festschrift publizierten Ergebnisse mit dem Titel: „*<sup>87</sup>Rb Electron Spin Resonance on Helium Nanodroplets: The Influence of Optical Pumping*“. Das Originalmanuskript wurde in den Anhang A.2 aufgenommen. Adapted with permission from The Journal of Physical Chemistry A. Copyright 2011 American Chemical Society.

### V.1 Kurzfassung

Elektronenspinresonanzexperimente von einzelnen <sup>87</sup>Rb Atomen, isoliert auf superfluiden Helium Nanotröpfchen werden vorgestellt. In Übereinstimmung mit unserer früheren Arbeit an <sup>85</sup>Rb wurde eine relative Zunahme der Hyperfeinkonstante  $A_{\text{HFS}}$  von  $\approx 400$  ppm in Abhängigkeit von der Dropletgröße festgestellt. Um eine Optimierung der ESR Signalintensitäten vorzunehmen, wurde das optische Pumpen von Rb Atomen an Helium Nanotröpfchen und die optische Detektion der ESR Übergänge im Detail studiert. Sowohl die Laserintensität als auch deren Polarisation beeinflussen die ESR Signalstärke. Ein einfaches Modell des optischen Pumpens von Rb Atomen auf Heliumdroplets wird vorgestellt, das gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

## V.2 Einleitung

Die Verbindung der magnetischen Resonanzspektroskopie mit der Helium Nanodroplet Isolationsspektroskopie wurde kürzlich erreicht. Hyperfein aufgelöste Elektronenspinresonanz (ESR) Spektren von einzelnen Alkali Metallen ( $^{39}\text{K}$  und  $^{85}\text{Rb}$ ), isoliert auf superfluiden Helium Nanodroplets ( $\text{He}_N$ ) wurden präsentiert [58, 59]. Das ESR Spektrum besteht aus extrem scharfen Linien, und die ESR Maxima von Alkaliatomen auf der superfluiden  $\text{He}_N$  Matrix (die On-Droplet Signale) sind mit einigen Hundert Millionstel (ppm) bezogen auf die rein atomaren Alkaliatome (dem freien Atomstrahl) verschoben. Diese Verschiebung spiegelt den Einfluss der Heliumumgebung am Alkali Valenzelektron wider und folgt aus einer Erhöhung der Elektronen Spindichte am Ort des Alkaliatoms. Dies kann mit einer Erhöhung der Hyperfeinkonstante  $A_{\text{HFS}}$  modelliert werden:  $A_{\text{HFS}}: \delta A_{\text{HFS}}/A_{\text{HFS}} \sim 400$  ppm für Rb und  $\delta A_{\text{HFS}}/A_{\text{HFS}} \sim 300$  ppm für K ( $\delta A_{\text{HFS}} = A_{\text{HFS,Droplet}} - A_{\text{HFS,frei}}$ ) [58]. Der Landé Faktor  $g_J$  bleibt innerhalb der experimentellen Unsicherheiten von ein paar ppm unverändert. Es stellte sich heraus, dass  $\delta A_{\text{HFS}}$  von der Tropfengröße abhängig ist und das  $^{85}\text{Rb}$ - $\text{He}_N$  System konnte gut charakterisiert werden [60]. Bei einer mittleren Dropletgröße von  $\bar{N} \approx 1000 - 15000$  wurde eine Änderung  $\delta A_{\text{HFS}}/A_{\text{HFS}}$  von rund 10%, von  $\sim 390$  ppm zu  $\sim 430$  ppm beobachtet. Diese Ergebnisse werden durch ein einfaches Modell, das diesen Effekt semiempirisch aus berechneten Heliumdichten und der Elektronenwellenfunktion berücksichtigt, unterstützt. Weiters demonstriert die Beobachtung von ca. 50 Rabi Oszillationen, dass dieses System nur minimaler Dephasierung unterliegt [58].

Die hohe Auflösung der ESR Spektren und ihre Sensitivität bezüglich der Dropletgrößenverteilung gegenüber motivierte uns, diese oberflächenlokalisierten Alkaliatome als Spinlabel für ESR inaktive Spezies zu verwenden, die meist innerhalb des Tröpfchens lokalisiert sind. Wir erwarten als Konsequenz der direkten Van der Waals Wechselwirkung zwischen dem Alkaliatom und der Spezies mit einer hohen Polarisierbarkeit und/oder permanenten elektrischen Dipolmoment zusätzliche Verschiebungen der Linien im ESR Spektrum. Eine Linienspaltung könnte zusätzlich durch den Kernspin verursacht werden. Die Verkürzung der Spinrelaxationszeit würde sich über die Reduzierung der Rabi Oszillationen beobachten lassen. Dabei nimmt die Dropletgröße die Schlüsselrolle ein, der Abstand zwischen Rb Sonde und Komplex steuert alle genannten Eigenschaften. Der Weg zur Entwicklung dieser Methode für ESR inaktive Dopanten führt über Alkaliatome mit einer sehr hohen Hyperfeinwechselwirkung, z.B  $^{87}\text{Rb}$  mit  $A_{\text{HFS}} = 3417$  MHz oder  $^{133}\text{Cs}$  mit  $A_{\text{HFS}} = 2298$  MHz ( $^{85}\text{Rb} : A_{\text{HFS}} = 1012$  MHz) [47]. Diese Elemente unterliegen höheren absoluten Linienverschiebungen und damit höherer Empfindlichkeit gegenüber zusätzliche Einflüssen.

In dieser Arbeit werden detaillierte Messungen am  $^{87}\text{Rb}$ - $\text{He}_N$  System präsentiert. Zuerst wird ein vollständiges ESR Spektrum gezeigt. Danach wird, um die Tropfengrößenabhängigkeit zu erforschen, die Verschiebung einer einzelnen ESR Linie in Abhängigkeit von  $\bar{N}$  präsentiert,

bevor die Abhängigkeit von  $\delta A_{\text{HFS}}$ , welche aus allen ESR Spektren erhalten wurde, demonstriert wird. Am Ende wird das optische Pumpen von einzelnen  $^{87}\text{Rb}$  Atomen an  $\text{He}_N$  näher beleuchtet. Es wurden zwei Messungen für die Bestimmung des Einflusses der optischen Pumpbedingungen durchgeführt: Zuerst wurde die Stärke der ESR Übergänge mit  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  polarisierten Laserstrahlen bestimmt. Danach wurde der ESR Übergang bei der höchsten Magnetfeldstärke in Abhängigkeit der Laserleistung vermessen. Ein einfaches Pumpmodell, das zum Schluss präsentiert wird, stimmt gut mit diesen experimentellen Resultaten überein.

### V.3 Experimenteller Abschnitt

Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Methode der Elektronenspinresonanz von  $\text{He}_N$  wurde bereits publiziert [59]. Zusammenfassend werden  $\text{He}_N$  mittels adiabatischer Überschallexpansion aus der Gasphase durch eine kalte Düse erzeugt (Düsendurchmesser  $5\ \mu\text{m}$ , Düsentemperatur  $T_0 = 12,5\ \text{K}$  bis  $23\ \text{K}$ , Stagnationsdruck  $p_0 = 50\ \text{bar}$ , mittlere Dropletgröße  $\bar{N} \approx 1000\text{--}15000$  He Atome). Alle berichteten Dropletgrößen beziehen sich dabei auf Literaturwerte [61], wobei mangels Verfügbarkeit von Werten bei  $50\ \text{bar}$  die am nächsten liegenden Daten bei  $40\ \text{bar}$  verwendet wurden. Nach der Dotierung mit durchschnittlich einem einzigen Rb Atom (natürliche Häufigkeiten:  $^{85}\text{Rb} : 72,2\ \%$ ,  $^{87}\text{Rb} : 27,8\ \%$  [4]) pro Droplet, durchqueren die Tröpfchen das homogene magnetische Feld ( $B_0$ ) eines Elektromagneten. Die Spinlebensdauer, gemessen als Relaxationszeit  $T_1$  an  $\text{He}_N$  ist vergleichsweise lang ( $> 2\ \text{ms}$ [55, 62]), sodass ein Laser durch optisches Pumpen eine effektive Elektronenspinpolarisierung erreichen kann [63]. Das optische Pumpen basiert dabei auf der unterschiedlichen Anregungswahrscheinlichkeit aus einzelnen Hyperfeingrundzuständen. Gewöhnlich werden dazu Single-Mode Laser benutzt [64], aber am Droplet vereitelt eine signifikante Verbreiterung der elektronischen Übergänge [59, 65] diese Methode. Darum wird der magnetisch zirkulare Dichroismus (MCD) ausgenutzt, welcher durch Anwendung von zirkular polarisiertem Pumplicht die einzelnen magnetischen Zustände direkt anspricht. Da eine direkte Detektierung der ESR Übergänge durch die geringe optische Dichte des  $\text{He}_N$  Strahls nicht möglich ist, ermöglicht erst der Einsatz der optisch detektierten Magnetresonanz (ODMR) eine Beobachtung. Eine Mikrowellenkavität mit Ein- und Austrittsöffnungen für den Dropletstrahl ist zwischen Pump- und Probelerstrahl positioniert, welche die gleiche Helizität besitzen. Die MW-Frequenz  $\nu_0$  wird konstant gehalten und das Magnetfeld  $B_0$  kontinuierlich variiert, und das ESR-Signal indirekt als Erhöhung des laserinduzierten Fluoreszenzsignals (LIF) am Schnittpunkt des Probelasers mit dem Dropletstrahl detektiert. Beide Laserstrahlen werden vom selben  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  Laser erhalten, der auf die Wellenlänge der höchsten Spinpolarisierung und effizientesten Detektion am Droplet gestimmt ist (Blauverstimmung um  $\sim 20\ \text{cm}^{-1}$  zur freien atomaren  $D_1$ -Linie [59]).

Um das Magnetfeld  $B_0$  mit der höchstmöglichen Genauigkeit zu messen wird ein ESR Referenzsignal von Rb Atomen in der Gasphase (welche durch einen effusiven Strahl aus der Pickupzelle stammen) mit einem zweiten Laser erzeugt. Wir verwenden dazu einen gitterstabilisierten Single-Mode Diodenlaser, der auf die D1 Linie in der Gasphase gestimmt und auf die gleiche Weise wie der Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Laser geteilt und polarisiert wird. Durch die Verwendung beider Laser besteht das ESR Spektrum bei der Durchstimmung des Magnetfelds aus zwei getrennten Strukturen: dem freien Atompeak und dem On-Droplet Peak.

Alle Signale werden mit Gaußfunktionen gefittet. Durch die Verwendung der Breit-Rabi Formel [66] wird die absolute Position des freien atomaren ESR Übergangs mit Hilfe der bekannten Hyperfeinkonstante  $A_{\text{HFS}}$ , des Landé Faktors  $g_j$  und dem Kern g-Faktor  $g_I$  [47] bestimmt. Die absolute Position der On-Droplet Peaks wird durch Addition der Linienverschiebung zum atomaren Peak erhalten. Danach wird wiederum ein Fit mit der Breit-Rabi Formel vorgenommen, aber diesmal werden  $A_{\text{HFS}}$  und  $g_j$  als freie Parameter verwendet, und unterscheiden sich damit um  $\delta A_{\text{HFS}}$  und  $\delta g_j$  vom atomaren Wert.

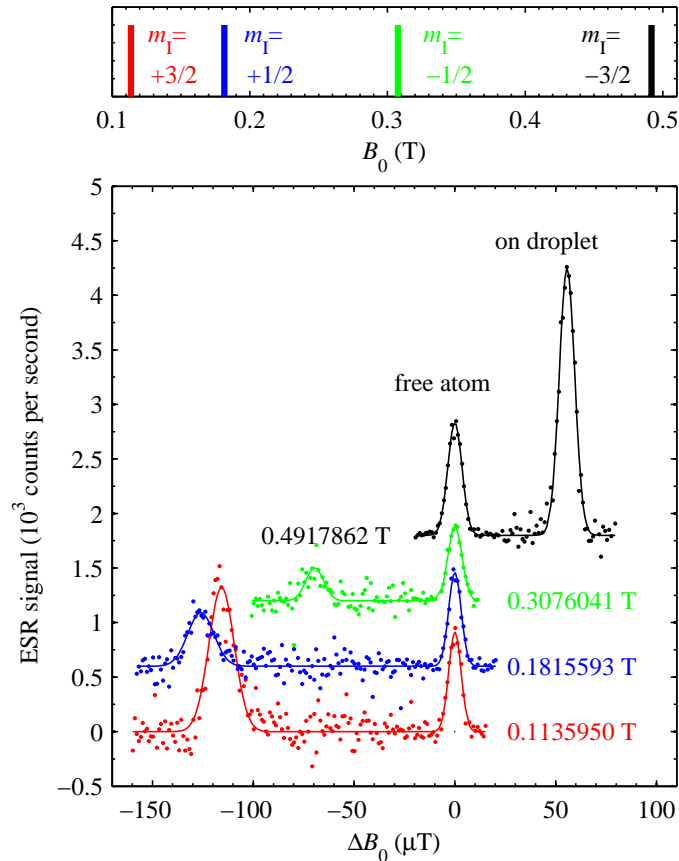
<sup>87</sup>Rb besitzt ein ungepaartes Elektron und damit die Spinquantenzahl (QN)  $S = 1/2$ . Es sind zwei Projektionen des Spins  $m_S = \pm 1/2$  entlang der Quantisierungsachse  $B_0$  möglich. In dieser Arbeit werden für elektronische Anregungen nur D1 ( $5^2P_{1/2} \leftrightarrow 5^2S_{1/2}$ ) Übergänge berücksichtigt, mit einer Gesamtdrehimpuls QN  $J = 1/2$  im angeregten und im Grundzustand. Der Kernspin von <sup>87</sup>Rb ist  $I = 3/2$  und die vier möglichen Projektionen sind  $m_I = \pm 3/2$  &  $\pm 1/2$ . Die vier ESR Übergänge erfüllen die Auswahlregeln  $\Delta m_I = 0$  &  $\Delta m_J = \pm 1$ . Der elektronische Grundzustand ( $5^2S_{1/2}$ ) und der erste angeregte Zustand ( $5^2P_{1/2}$ ) haben die gleiche Hyperfeinaufspaltung mit den Quantenzahlen  $F = 1$  und  $F = 2$ .

## V.4 Ergebnisse

### V.4.1 ESR Linienverschiebung verursacht durch He<sub>N</sub>

Abbildung V.1 zeigt ein vollständiges ESR Spektrum von <sup>87</sup>Rb an He<sub>N</sub>. Im oberen Panel sind die ESR Übergänge für das unbeeinflusste Atom angegeben, die man durch die Breit-Rabi Formel bei einer MW-Frequenz von  $\nu_0 = 9.44230$  GHz erhält. Im unteren Panel ist die durch die Heliumumgebung erzeugte Verschiebung abgebildet. Zusätzlich zu den vier ESR Übergängen des freien Atoms (per Definition mit Null Verschiebung, mit dem genauen Wert von  $B_0$  wie angegeben) treten vier weitere Peaks auf. Die Verschiebung dieser wird durch einen Fit mit einer Gaußfunktion bestimmt. Die Verschiebung in aufsteigender Reihenfolge vom niedrigstem zum stärksten Magnetfeld beträgt  $\Delta B_0 = -116(1), -126(1), -70(2)$  und  $+56(1)$   $\mu\text{T}$  (experimentelle Unsicherheit in Klammern).

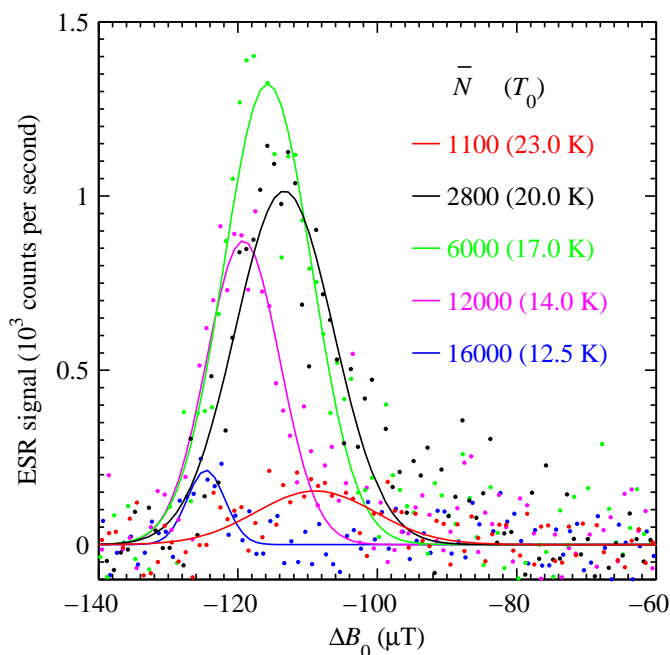




**Abbildung V.1:** ESR Spektrum von  $^{87}\text{Rb}$  an  $\text{He}_N$ . Oben: Die vier ESR Übergänge  $\Delta m_j = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$  ( $m_I = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ ) des freien  $^{87}\text{Rb}$  Atoms. Unten: Verschiebung der On-Droplet ESR Linien gegenüber den freien Atomübergängen, verursacht durch die  $\text{He}_N$  Umgebung (gleiche Farbzuordnung wie oben, die einzelnen Signale sind um 600 cps vertikal verschoben; alle Scans sind aus mindestens 2 Messungen gemittelt). Bei  $T_0 = 17\text{ K}$  beträgt die mittlere Dropletgröße  $\bar{N} \approx 6000$ . Die ungestörte Atomlinie wird mit einer Verschiebung von 0 definiert und der zugehörige  $B_0$  Wert ist für  $\nu_0 = 9.44230\text{ GHz}$  bestimmt. Jede Messung ist durch zwei Gaußfunktionen gefittet.

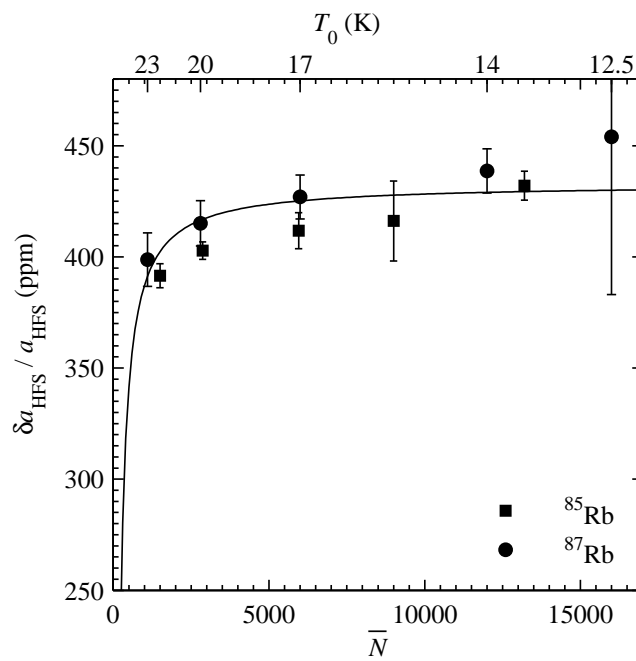
Man beachte, dass der Hyperfeinübergang bei  $m_I = +3/2$  (rot) eine kleinere Verschiebung erfährt als der Übergang mit  $m_I = +1/2$  (blau), ein anderes Ergebnis als bei  $^{85}\text{Rb}$  [58], aber in Übereinstimmung mit der im Vergleich zum Isotop  $^{85}\text{Rb}$  fast dreifach höheren Hyperfeinkonstante von  $^{87}\text{Rb}$ . Die ESR Übergänge finden im Übergangsbereich vom Zeeman zum Paschen-Back Regime statt, in dem sich der Kernspin vom Elektronenspin entkoppelt. In diesem Bereich ist weder  $|F m_F\rangle$  noch  $|m_J m_I\rangle$  eine gute Basis und die Energieniveaus sind nicht mehr linear von  $B_0$  abhängig, im Unterschied zum Zeeman oder Paschen-Back Regime. Im Unterschied zu den  $^{85}\text{Rb}$ -Messungen [58] unterschieden sich auch die Stärken der einzelnen ESR Linien am Droplet. Dies ermunterte uns den Einfluss der Pumpbedingungen auf die ESR Signalstärke zu untersuchen.

#### V.4.2 Dropletgrößenabhängigkeit



**Abbildung V.2:** Dropletgrößenabhängigkeit des ESR Übergangs mit niedrigster Feldstärke ( $I = 3/2$ ,  $m_I = +3/2$ ). In der Legende sind die Dropletgröße  $\bar{N}$  und die dazugehörige Düsentemperatur  $T_0$  (in Klammern) angegeben, wobei die Datenpunkte durch Gaußfunktionen gefittet wurden.

Um den Einfluss der Dropletgrößenverteilung auf die Änderung der Hyperfeinkonstante  $\delta A_{\text{HFS}}$  zu bestimmen, wurden ESR Spektren bei vier verschiedenen Düsentemperaturen aufgenommen. Abbildung V.2 zeigt die Dropletgrößenabhängigkeit des ESR Übergangs mit



**Abbildung V.3:** Dropletgrößenabhängigkeit der relativen Änderung der Hyperfeinkonstante  $\delta A_{\text{HFS}}/A_{\text{HFS}}$  für  $^{87}\text{Rb}$  (Kreise) und  $^{85}\text{Rb}$  Atomen (Quadrate) auf  $\text{He}_N$ . Die zugehörige Düsentemperatur ist am oberen Ende eingetragen. Ein  $1/\bar{N}$  Trend wird durch die durchgezogene Linie angedeutet.

niedrigster Feldstärke bei  $B_0 = 0.1135950$  T und  $\nu_0 = 9.44230$  GHz. Mit fünf verschiedenen Düsentemperaturen  $T_0 = 23, 20, 17, 14, \& 12.5$  K werden Tropfen aus  $\bar{N} \approx 1000$  bis  $\bar{N} \approx 15000$  Helium Atomen erzeugt. Die einzelnen Verschiebungen (angefangen von den kleinsten Droplets) betragen:  $\Delta B_0 = -109(3), -113(1), -116(1), -119(1), -125(1) \mu\text{T}$ . Diese Werte sind um den Faktor 2,6 größer als frühere Ergebnisse bei  $^{85}\text{Rb}$ .

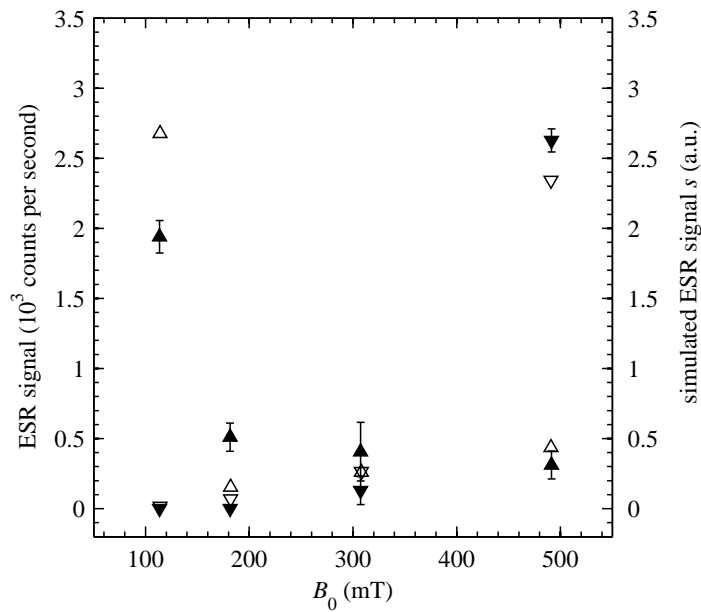
In Abbildung V.3 ist die Abhängigkeit der relativen Änderung der Hyperfeinkonstante  $\delta A_{\text{HFS}}/A_{\text{HFS}}$  sowohl für  $^{87}\text{Rb}$  (Kreise) als auch für  $^{85}\text{Rb}$  Atome (Quadrate) auf  $\text{He}_N$  von der Dropletgröße dargestellt. Die korrespondierenden Düsentemperaturen sind auf der oberen Achse angegeben. Für  $T_0 = 14, 17 \& 20$  K wurden alle vier ESR Übergänge für die Bestimmung von  $\delta A_{\text{HFS}}/A_{\text{HFS}}$  verwendet, während bei  $T_0 = 12.5 \& 23$  K aufgrund des kleinen Signals der beiden ESR Linien bei mittleren Feldstärken nur die äußersten im Fit berücksichtigt wurden, das auch die größere Unsicherheit dieser Messungen erklärt.

### V.4.3 Einflüsse des optischen Pumpvorgangs

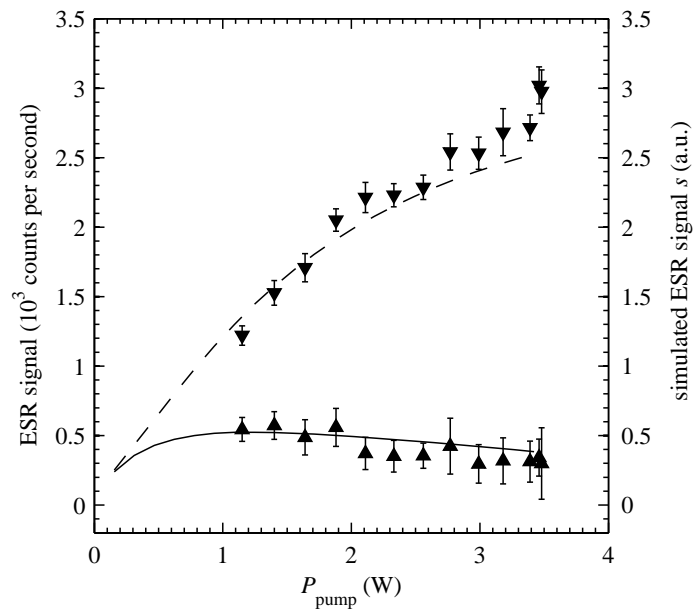
Die Helizität des Laserlichts besitzt einen Einfluss auf die Signalstärke des ESR Übergang. Abbildung V.4 zeigt die  $^{87}\text{Rb}$  On-Droplet ESR Linien bei  $\sigma^+$  (volle Dreiecke nach oben weisend) und  $\sigma^-$  (nach unten weisend) polarisiertem Pump- und Probelerstrahl. Ebenfalls sind die Ergebnisse einer Simulation mit einem einfachen Pumpmodell (siehe V.4) eingezeichnet (offene Dreiecke).

Die Abhängigkeit des ESR Übergangs für das höchste Magnetfeld von der Leistung des Lasers ist in Abbildung V.5 für  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  polarisierten Strahl abgebildet. Dazu wurden gleichzeitig Pump- und Probelerstrahl in ihrer Leistung bei weiterhin konstantem Verhältnis  $P_{\text{pump}}/P_{\text{probe}} \approx 9$  verringert. Ebenfalls sind die erhaltenen Kurven des Pumpmodells eingezeichnet.

Der Unterschied zwischen den gemessenen und simulierten ESR Signalstärken laut Abbildungen V.4 & V.5 lässt sich durch die folgenden Bedingungen erklären: (1) Die Störung durch die Heliumumgebung beeinflusst die Auswahlregeln für Dipolübergänge der Rb Atome [58]. Dies hat Auswirkungen auf die Pumpbedingungen (2) Das MW Feld wurde für die ESR-Linie bei geringstem B-Feld optimiert und für die restlichen Übergänge konstant gehalten. Die Rabi Oszillationen sind aber direkt vom magnetischen Dipolmatrixelement abhängig, welches für die vier Übergänge einen leicht unterschiedlichen Wert annehmen könnte, da die Wellenfunktion sich bei der allmählichen Entkopplung von Kernspin und Elektronen-spin ändert. Dies könnte zu einer Verminderung des ESR Signals führen.



**Abbildung V.4:** Signalhöhen der ESR Linien bei unterschiedlich polarisiertem Pumplicht (volle Dreiecke) mit  $\sigma^+$  (nach oben weisende Dreiecke) und  $\sigma^-$  (nach unten weisend) bei entsprechendem Magnetfeld  $B_0$ . Die Leistung des Pumplasers betrug  $P_{\text{pump}} = 2.8$  W und des Probelaserstrahls  $P_{\text{probe}} = 320$  mW. Die nach einem Pumpmodell nach  $N = 72$  Iterationsschritten für die Interaktion mit dem Pumplaser und  $M = 18$  Schritten für den Probelaser simulierte Werte der ESR Signalhöhen sind mit offenen Dreiecken für  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$  Polarisation eingezeichnet, siehe Tabelle A.4.



**Abbildung V.5:** Signalthöhe der höchsten ESR Linie bei unterschiedlicher Pumpleistung  $P_{\text{pump}}$  für  $\sigma^+$  (nach oben weisende Dreiecke) und für  $\sigma^-$  (nach unten weisende Dreiecke) polarisierten Laserstrahlen. Die simulierten Kurven wurden durch das Pumpmodell durch Erhöhung von  $N$  und  $M$  in Ganzzahlschritten von 0 bis  $N = 88$ ,  $M = 22$  unter Einhaltung des konstanten Verhältnisses  $N/M = 4$  erhalten (vgl. V.4).

### V.4.4 Optisches Pumpen von Rb Atomen auf He<sub>N</sub>

Die elektronischen Übergänge der Alkaliatome auf He<sub>N</sub> sind um mehrere zehn Wellenzahlen verbreitert [59, 65]. Demgegenüber ist die Energieaufspaltung der Hyperfein Grundzustände in einem starken Feld kleiner als eine Wellenzahl. Darum werden bei einem elektronischen Übergang immer alle Hyperfeinzustände angesprochen. Der Dublettzustand des <sup>87</sup>Rb ( $F = 1$  und  $F = 2$ ) zerfällt in 8 Unterzustände:  $|F m_F\rangle = |1 - 1\rangle, |1 0\rangle, |1 + 1\rangle, |2 - 2\rangle, |2 - 1\rangle, |2 0\rangle, |2 + 1\rangle, |2 + 2\rangle$ . Im folgenden Abschnitt werden die Unterzustände durch den Index 1 bis 8 nach der aufgezählten Reihung unterschieden.

$A_{ij}$  sei die Wahrscheinlichkeit, dass das Atom vom magnetischen Grundzustand  $j$  zum Unterzustand  $i$  des angeregten Zustand wechselt. Wird eine reine Dipolwechselwirkung angenommen, dann sind die Matrixelemente  $\mathbf{A}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-}$  die Quadrate der elektrischen Dipolmatrixelemente für die Anregung mit einem resonanten Lichtfeld mit  $\sigma^+, \pi, \sigma^-$  Polarisierung [67]:

$$A_{ij}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} = \left| M_{ij}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} \right|^2, \quad (\text{V.1})$$

mit

$$\begin{aligned} M_{ij}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} &= \langle F' m'_F | d_q | F m_F \rangle \\ &= (-1)^{F' - m'_F} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -m'_F & q & m_F \end{pmatrix} \langle F' || d || F \rangle, \end{aligned} \quad (\text{V.2})$$

und

$$\begin{aligned} \langle F' || d || F \rangle &= \langle J' I F' || d || J I F \rangle \\ &= (-1)^{J' + I + F + 1} \sqrt{(2F + 1)(2F' + 1)} \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{Bmatrix} \langle J' || d || J \rangle, \end{aligned} \quad (\text{V.3})$$

wobei die gestrichelten QN für den angeregten Zustand stehen. Die Polarisierung wird durch  $q = +1, 0, -1$  für  $\sigma^+, \pi, \sigma^-$  ausgedrückt, und  $d_q$  bezeichnet den zugehörigen sphärischen Anteil des Dipolmoments. Die  $2 \times 3$  Matrix in runden () und geschweiften {} Klammern steht für das Wigner 3j bzw. Wigner 6j Symbol. Das reduzierte Matrixelement  $\langle J' || d || J \rangle$  nimmt für jeden Hyperfeinübergang der D<sub>1</sub> Linie den gleichen Wert an und wird nur als konstanter Faktor berücksichtigt.

Das Ziel ist die Änderung der Besetzung der Hyperfein Grundzustände durch einen Anregungs-Reemissionszyklus zu berechnen. Die Matrix

$$\mathbf{B} = \left( \mathbf{A}^{\sigma^+} + \mathbf{A}^{\pi} + \mathbf{A}^{\sigma^-} \right)^T \times \mathbf{A}^{\sigma^+} \quad (\text{V.4})$$

repräsentiert solch einen Pumpzyklus, in der die Anregung durch  $\sigma^+$  Polarisierung und die Emission spontan über alle Polarisationsrichtungen erfolgt ( $\mathbf{A}^T$  ist die Transponierte Matrix von  $\mathbf{A}$ ). Induzierte Emission wird vermieden, da durch die Relaxation am Droplet Absorptions- und Emissionsmaxima nicht übereinstimmen. Der Laser ist gegenüber dem freien Atomübergang um  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben. In diesem Modell wird die Relaxation zwischen den Grundzuständen nicht berücksichtigt [55, 62]. Ebenso wird keine Mischung der angeregten Zustände angenommen.  $B_{ij}$  kann als Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom im Unterzustand  $j$  einen Übergang in den Unterzustand  $i$  nach einem vollen Pumpzyklus erfährt angesehen werden. Ein ähnlicher Ansatz wurde zur Simulation des optischen Pumpens in einer Natriumdampfzelle durch breitbandiges, zirkular polarisiertes Licht, vor Erfindung des Lasers verwendet [68].

In starken magnetischen Feldern ist die Änderung der Wellenfunktion zu berücksichtigen. Der Hamilton des Systems mit Hyperfeinwechselwirkung und Zeemanaufspaltung ist

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{HFS}} + \mathcal{H}_{\text{B}} \\ &= A_{\text{HFS}} \frac{\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}}}{\hbar^2} + \frac{1}{\hbar} (g_{\text{J}} \mu_{\text{B}} \hat{J}_z - g_{\text{I}} \mu_{\text{N}} \hat{I}_z) B_0, \end{aligned} \quad (\text{V.5})$$

wobei das Magnetfeld in  $z$ -Richtung weist  $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$ , mit  $A_{\text{HFS}}$  der Hyperfeinkonstanten,  $\hat{\mathbf{I}}, \hat{\mathbf{J}}$  &  $\hat{I}_z, \hat{J}_z$  sind die Spinoperatoren und ihre  $z$ -Komponenten,  $\mu_{\text{B}}$  ist das Bohrsche Magneton,  $\mu_{\text{N}}$  ist das Kernmagneton und schließlich  $\hbar$  die reduzierte Plancksche Konstante. Im Übergangsbereich vom Zeeman zum Paschen-Backregime ist  $\mathcal{H}$  weder in der  $|F m_{\text{F}}\rangle$  Basis noch in der  $|m_{\text{J}} m_{\text{I}}\rangle$  Basis diagonal. Es wird die  $|F m_{\text{F}}\rangle$  Basis gewählt und man erhält durch die Diagonalisierung von  $\mathcal{H}$  Linearkombinationen von  $|F m_{\text{F}}\rangle$  Basisvektoren zum entsprechenden Feld  $B_0$  mit dem Eigenzustandsvektor  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1$  bis  $8$ ). Die Dipolmatrixelemente müssen dementsprechend transformiert werden [69]

$$C_{ij}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} = \left| \mathbf{a}_i^T \mathbf{M}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} \mathbf{a}_j \right|^2. \quad (\text{V.6})$$

Analog zu A.4 betrachtet man wieder einen Pumpzyklus, wobei jetzt die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit vom herrschenden Magnetfeld  $B_0$  berücksichtigt ist:

$$\mathbf{D} = \left( \mathbf{C}^{\sigma^+} + \mathbf{C}^{\pi} + \mathbf{C}^{\sigma^-} \right)^T \times \mathbf{C}^{\sigma^+}. \quad (\text{V.7})$$

Es wurden wieder  $\sigma^+$  Anregung und spontane Emission angenommen.

Sei  $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_7, p_8)$  die Wahrscheinlichkeit, dass das Atom im Unterzustand 1 bis 8 ist und zum Beginn eine Gleichverteilung der Besetzungsdichte  $p_{0,i} = 1/8$  angenommen werden kann [62]. Dann wird  $\mathbf{D}$  so normalisiert, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit für das Atom im ersten Iterationsschritt einen Pumpzyklus zu erfahren bei  $1/3$  liegt. Dies folgt aus



**Table V.1:** Erwartete relative ESR Linienstärken  $s$  von  $^{87}\text{Rb}$  für  $N = 72$  Iterationen (A.9) für die Simulation des Pumplaserstrahls und  $M = 18$  Iterationen für den Probelaserstrahl (entspricht  $P_{\text{pump}} = 2.8$  W und  $P_{\text{probe}} = 320$  mW), mit  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  polarisierung. Die Angabe des Magnetfelds bezieht sich dabei auf eine MW Frequenz  $\nu_o = 9.44230$  GHz. Zur korrekten Zuordnung der ESR Übergänge sind die magnetischen Quantenzahlen des oberen angeregten und unteren Grundzustandes in der  $(|F m_F\rangle)$  und  $(|m_J m_I\rangle)$  Basis angegeben.

Magnetfeld $B_o$ (T)	ESR Übergang $ F' m'_F\rangle \leftrightarrow  F m_F\rangle$ $ m'_J m'_I\rangle \leftrightarrow  m_J m_I\rangle$	$s$ (w.E.)	
		$\sigma^+$	$\sigma^-$
0.1135950	$ 2 + 2\rangle \leftrightarrow  1 + 1\rangle$ $ +1/2 + 3/2\rangle \leftrightarrow  -1/2 + 3/2\rangle$	2.68	0.02
0.1815593	$ 2 + 1\rangle \leftrightarrow  1 0\rangle$ $ +1/2 + 1/2\rangle \leftrightarrow  -1/2 + 1/2\rangle$	0.15	0.07
0.3076041	$ 2 + 0\rangle \leftrightarrow  1 - 1\rangle$ $ +1/2 - 1/2\rangle \leftrightarrow  -1/2 - 1/2\rangle$	0.26	0.27
0.4917862	$ 2 - 1\rangle \leftrightarrow  2 - 2\rangle$ $ +1/2 - 3/2\rangle \leftrightarrow  -1/2 - 3/2\rangle$	0.44	2.34

der Tatsache, dass die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines  $\sigma^+$  Photons bei  $\sum_{ij} E_{ij} p_{o,j} = 1/3$  liegt (siehe A.9), wenn alle Hyperfeinzustände dieselbe Besetzung haben. Somit folgt

$$\mathbf{E} = \frac{8}{3} \frac{1}{\sum_{ij} D_{ij}} \mathbf{D}. \quad (\text{V.8})$$

Der Vektor  $\mathbf{p}$  ändert sich durch jeden Pumpzyklus:

$$p_{n+1,j} = p_{n,j} - \sum_i E_{ij} p_{n,j} + \sum_i E_{ji} p_{n,i}, \quad (\text{V.9})$$

wobei die erste Summe die Wahrscheinlichkeit, dass das Atom vom Unterzustand  $j$  aus angeregt wird ausdrückt, und die zweite die Reemissionswahrscheinlichkeit in  $j$  angibt.

Der Einfluss des Pumplaserstrahls auf die (ursprünglich gleichverteilte) Besetzungsverteilung des Grundzustands kann durch eine geeignete Wahl von  $N$  Iterationen in A.9 simuliert werden. Damit wird nach der Passage durch den Pumplaserstrahl eine Polarisierung des Grundzustandes, beschrieben durch  $\mathbf{p}_N$ , herrschen. Der ESR Übergang wird durch einen Austausch der beiden mit der resonanten MW gekoppelten Besetzungszahlen  $p_{N,i}$  und  $p_{N,j}$  erreicht (siehe A.4). Zum Bsp. werden für die unterste ESR Linie die Besetzungszahlen von  $p_{N,3}$  und  $p_{N,8}$  getauscht. Dies korrespondiert zu einem  $\pi$ -Puls. Das ESR Signal ist schlussendlich proportional dem Fluoreszenzsignal des Probelaserstrahls. Auch dies wird wieder mit einer gewissen Anzahl von  $M$  Iterationen (A.9) simuliert, wobei man mit den vorhergehenden Werten von  $\mathbf{p}'_N$  startet. Das erwartete ESR Signal  $s$  ist proportional zur Summe der

Absorptionswahrscheinlichkeiten dieser Iterationsschritte:

$$s = \sum_{m=1}^M \sum_{ij} E_{ij} p_{m,j}, \quad (\text{V.10})$$

mit  $p_{m=1,j} = p'_{N,j}$ .

Die Anzahl der simulierten Iterationsschritte des Pumplasers ( $N$ ) und Probelasers ( $M$ ) wurde in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Abb. V.4 & V.5 gewählt. Für eine Wiedergabe der Daten bei  $P_{\text{pump}} = 2.8 \text{ W}$  und  $P_{\text{probe}} = 320 \text{ mW}$  (V.4) sind  $N = 72$  und  $M = 18$  Schritte notwendig. Der Unterschied des Verhältnisses  $N/M = 4$  zu Laserleistung  $P_{\text{pump}}/P_{\text{probe}} \approx 9$  lässt sich durch den größeren Durchmesser des Pumplaserstrahl begründen, womit der Probelaser nicht das gesamte Volumen zur Fluoreszenz anregt.

Die relative Signalstärke  $s$  für alle vier ESR Übergänge unterschiedlicher Polarisierung ist in Tabelle A.4 gelistet. Des weiteren ist  $B_0$  bei  $\nu_0 = 9.44230 \text{ GHz}$  und die entsprechenden QN der Übergänge in  $|F m_F\rangle$  und  $|m_J m_I\rangle$  Basis wiedergegeben.

## V.5 Zusammenfassung und Ausblick

Unsere vor kurzer Zeit entwickelte ESR Spektroskopie an He Droplets stellt ein empfindliches Verfahren dar, um schwache Wechselwirkungen zwischen einem offenschaligen Dopanten und einem ESR inaktiven Atom, Molekül oder Cluster in einem Bereich nahe des absoluten Nullpunkts zu studieren. Die Empfindlichkeit kann durch geeignete Auswahl von Atomen mit hoher Hyperfeinkonstante erhöht werden. Im vorgestellten Experiment wurde aus den Erfahrungen mit dem Rb-He<sub>N</sub> System das <sup>87</sup>Rb Isotop mit zwar geringerer Häufigkeit aber weitaus größerem Fermi Kontaktterm als <sup>85</sup>Rb verwendet. Als Ergebnis fanden wir eine dropletgrößenabhängige Änderung der Hyperfeinkonstante in Übereinstimmung mit den zuvor publizierten Beobachtungen und Modellen für <sup>85</sup>Rb. Darüberhinaus waren wir in der Lage die Abhängigkeit der ESR Signalstärke von der Wahl der Laserpolarisierung für unterschiedliche Hyperfeinkomponenten im Detail zu studieren. Dies wurde zum Teil durch die gegenüber früheren Versuchen höhere verfügbare Laserleistung möglich. Eine Vielzahl unterschiedlicher Einflüsse ist für die beste Wahl der Polarisationsrichtung und Laserleistung für die Messung einer einzelnen Hyperfeinkomponente mittels Elektronenspinresonanz im externen Magnetfeld entscheidend. Rechts- und linkszirkulare Polarisierung der Pump- und Probelaserstrahlung sprechen die Hyperfeinniveaus unterschiedlich an, dies wurde auch in einer Modellrechnung berücksichtigt. Im Unterschied zu gewöhnlichen Pump/Probe Experimenten in Molekularstrahlen (z.B. [64]), existiert eine starke Verbreiterung der optischen Übergänge beim vorgestellten Experiment an dotierten He Nanodroplets. Es wurde dementsprechend eine breitbandige Laserstrahlung (Linienbreite  $\sim 15 \text{ GHz}$ ) eingesetzt.

Die Ergebnisse fließen in die geplante Erforschung der Wechselwirkung polarisierbarer Moleküle, permanenter Dipole oder Atome ausgewählten Kernspins, eingebettet im Heliumtröpfchen mit einem Alkaliatom an der Oberfläche zur ESR Detektion ein. Aus unseren Experimenten konnten dazu die besten Bedingungen als Kompromiss zwischen gutem Signal und hoher Linienverschiebung in Form des  $m_1 = +3/2$  Hyperfeinübergangs bei  $B_0 = 0.1135950$  T gefunden werden. Die Detektion sollte mit  $\sigma^+$  Polarisierung der Laser bei einer Pumpleistung von 2.5 W erfolgen. Durch die Größe des Tröpfchens lässt sich der Abstand der beiden Dopanten einstellen.

Diese Arbeit wurde durch den Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unter den Projektnummern P 22962-N20 und P 19759-N20 unterstützt.

No matter how smart your theory is or how smart you are: if it doesn't agree with experiment it's wrong.

---

*(Richard P. Feynman)*

---

## Optisches Pumpen an $\text{He}_N$

---

Eine allgemein gültige Beschreibung der Wechselwirkung der Materie mit elektromagnetischen Feldern wird durch die Quantenelektrodynamik (QED) gegeben. Hier soll nur eine heuristische, semiklassische Zusammenfassung der wichtigsten Punkte zum leichteren Verständnis der Publikation aus dem vorherigen Kapitel gegeben werden, die in einem Modell des optischen Pumpens mündet.

### VI.1 Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit einem Elektron

$\vec{A} = \vec{A}(r, t)$  sei das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes in Coulomb-Eichung  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ . Dann ist der Hamilton Operator eines Elektrons mit Elementarladung  $e_0$  und Masse  $m_e$  im Feld gegeben durch [45]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) + \frac{e_0 \vec{A} \cdot \hat{p}}{m_e} + \frac{e_0^2}{2 m_e} \vec{A}^2 \quad (\text{VI.1})$$

Aus dem Vektorpotential ergeben sich das elektrische und magnetische Feld

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) + \nabla V \quad (\text{VI.2})$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}, t). \quad (\text{VI.3})$$

Der letzte quadratische Term in Gleichung (VI.1) wird meist vernachlässigt, er ist für den Diamagnetismus aller Materie verantwortlich [45]. Die Terme des Vektorpotentials werden in dem Operator  $\hat{U}$  zusammengefasst und ein zeitabhängiger Störungstheorieansatz verwendet:

$$\hat{U}(\vec{r}, t) = \frac{e_o A_o}{m_e} \frac{1}{2} \left( \vec{e} e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} + \vec{e}^* e^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} \right) \cdot \hat{p} \quad (\text{VI.4})$$

$$= \frac{\tau_o}{2} \left( \hat{T} e^{-i\omega t} - \hat{T}^* e^{i\omega t} \right) \quad (\text{VI.5})$$

mit dem Übergangoperator

$$\hat{T} = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\omega m_e} \vec{e} \cdot \hat{p} \quad (\text{VI.6})$$

und dem Polarisationsvektor  $\vec{e}$ .

Die Exponentialfunktion im Übergangoperator kann entwickelt werden, sodass

$$\hat{T} = \frac{1 + i\vec{k}\vec{r} + \dots}{\omega m_e} \vec{e} \cdot \hat{p} \quad (\text{VI.7})$$

wird. Wird nach dem ersten Term abgebrochen, so spricht man von der Dipolnäherung oder  $E_1$ -Übergängen. Aus dem zweiten Term folgt der magnetische  $M_1$ -Übergang und Zweiphotonen Quadrupolübergänge ( $E_2$ ).

Damit ergeben sich die Übergangsmatrixelemente zwischen den Zuständen (der Wellenfunktion)  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$

$$\hat{T}_{ab}(E_1) = \iota \langle b | \vec{e} \cdot \vec{r} | a \rangle \quad (\text{VI.8})$$

$$\hat{T}_{ab}(M_1) = \frac{\iota}{\tau_o} \langle b | \vec{\mu} \cdot \vec{B}_o | a \rangle \quad (\text{VI.9})$$

$$\hat{T}_{ab}(E_2) = \frac{-e_o E_o \pi}{\lambda_{ba} \tau_o} \langle b | \frac{\vec{k}}{k} \cdot \vec{r} \vec{e} \cdot \vec{r} | a \rangle, \quad (\text{VI.10})$$

wobei  $E_1$  über  $\vec{e} \cdot \vec{r} = \vec{D} \cdot \vec{e}/e_o$  mit dem Dipolmoment  $\vec{D}$  und  $M_1$  mit dem magnetischen Moment  $\mu$  des Atoms verknüpft ist.

Die Wellenfunktion selbst wird durch ihre Quantenzahlen charakterisiert

$$|\psi\rangle = |\xi\rangle \otimes |J\rangle \otimes |m_j\rangle, \quad (\text{VI.11})$$

wobei  $\xi$  für alle hier nicht näher betrachteten Quantenzahlen steht. Für die Auswertung untersucht man die Wellenfunktionen des Übergangs nach ihren Symmetrieeigenschaften und

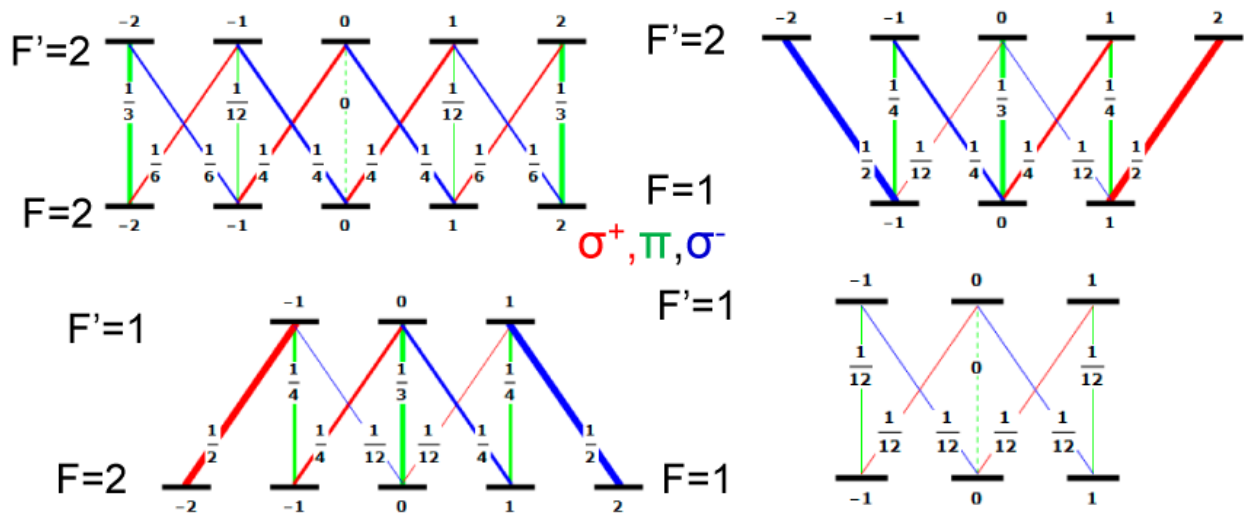
muss die Kopplung der Drehimpulse berücksichtigen. Dazu führten *Racah* und *Wigner* symbolhafte Darstellungen der Rechenvorschriften zur korrekten Kopplung ein. Es werden Wigner-3j Symbole als Verallgemeinerung der Clebsch-Gordon Koeffizienten verwendet:

$$\langle J_1 m_1 J_2 m_2 | J m \rangle = (-1)^{J_1 - J_2 + m} \sqrt{2J + 1} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}. \quad (\text{VI.12})$$

Wigner-6j Symbole dienen zur Darstellung der Kopplung dreier Drehimpulse  $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2 + \hat{J}_3$

$$\langle J_1 J_2 J_3; J m | J m \rangle = (-1)^{-J_1 - J_2 - J_3 - J} \sqrt{2J_{12} + 1} \sqrt{2J_{23} + 1} \begin{Bmatrix} J_1 & J_2 & J_{12} \\ J_3 & J & J_{23} \end{Bmatrix}, \quad (\text{VI.13})$$

mit den Zwischenvektoren  $\hat{J}_{12} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$  und  $\hat{J}_{23} = \hat{J}_2 + \hat{J}_3$ . Das 6j-Symbol kann rekursiv durch die Summation von 3j-Symbolen berechnet werden, sowie wiederum 9j-Symbole zur Kopplung von vier Drehimpulsen als Summe von 6j-Symbolen darstellbar sind. Glücklicherweise müssen die Koeffizienten nicht per Hand bestimmt werden sondern sind in diversen Computerprogrammen wie Mathematica bereits implementiert.



**Abbildung VI.1:** Relative Linienstärken der  $E_1$ -Übergänge  $5^2P_{1/2} \leftarrow 5^2S_{1/2}$  für  $\sigma^+$ ,  $\pi$  &  $\sigma^-$  polarisiertes Licht ohne Magnetfeld.

Mit diesen Hilfsmitteln der Gruppentheorie kann das Wigner-Eckart Theorem angewandt werden, das sich mit der Darstellung irreduzibler Tensor Operatoren befasst. Anschaulich besagt es, dass wir von der Wirkung des Operators immer einen Winkelanteil, der direkt durch die Kopplung der Drehimpulse bestimmt ist, abspalten können. Koppelt das Atom mit einem Photon mit Spin 1 und Polarisation  $q = \{+1, 0, -1\}$  so folgt für einen Hyper-

feinübergang  $|\xi F m_F\rangle \rightarrow |\xi' F' m'_F\rangle$  [45]

$$\langle \xi' F' m'_F | T_q | \xi F m_F \rangle = \langle \xi' F' || T || \xi F \rangle (-1)^{F-1+m'_F} \sqrt{2F+1} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ m_F & q & -m'_F \end{pmatrix}. \quad (\text{VI.14})$$

Der reduzierte Operator  $\langle \xi' F' || T || \xi F \rangle$  enthält jetzt keine Abhängigkeit von der magnetischen Quantenzahl mehr, deren Anteil am Übergang wurde „herausprojiziert“. Nun kann man die relative Stärke der Multipletts von  $F \rightarrow F'$  berücksichtigen:

$$\langle \xi' F' || T || \xi F \rangle = \langle \xi' J' || T || \xi J \rangle (-1)^{F+J'+1+I} \sqrt{(2F+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} J & J' & 1 \\ F' & F & I \end{Bmatrix}. \quad (\text{VI.15})$$

Nach diesem Schema könnte man weiter fortfahren und auch die relative Stärke der Übergänge in Abhängigkeit von  $J$  und  $J'$  berücksichtigen, indem man  $\langle \xi(L'S')'J' || T || \xi(LS)J \rangle$  in  $\langle \xi' L' || T || \xi L \rangle$  zerlegt und  $S$  über ein  $6j$ -Symbol berücksichtigt, woraus eine zweifache Intensität der  $D_2$ -Linie gegenüber der  $D_1$ -Linie folgt, im weiteren wollen wir uns aber nur mit dem optischen Pumpen am  $D_1$ -Übergang beschäftigen. Das reduzierte Matrixelement  $\langle \xi' J' || T || \xi J \rangle$  enthält die Radialanteile der Wellenfunktion und ist als Überlappintegral nicht mehr trivial berechenbar. Aus der Fluoreszenzlebensdauer der  $D_1$ -Linie von  $\tau = 27,679$  ns [41] (reziprok dem Einstein Koeffizienten  $A$ ) kann dessen Wert direkt bestimmt werden:

$$A = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega_0^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} \frac{2J'+1}{2J+1} |\langle \xi' J' || T || \xi J \rangle|^2. \quad (\text{VI.16})$$

Dem aufmerksamen Leser mag der kleine Unterschied in den Vorfaktoren von Gleichungen VI.14 & VI.15 zu der publizierten Arbeit (Kapitel V) aufgefallen sein, dies liegt in der hier verwendeten Literatur [41, 45] im Gegensatz zu den Werken [67, 69] begründet, die diese Faktoren an anderer Stelle berücksichtigen und im selben Ergebnis münden. Die relativen Linienstärken der einzelnen Übergänge für  $\sigma^+$ ,  $\pi$  &  $\sigma^-$  polarisiertes Licht der Resonanzfrequenz  $\omega_0$ , bezeichnet als  $S_{F'F}^{\sigma^+} = |\langle F' m'_F | r_{\sigma^+} | F m_F \rangle|^2$ ,  $S_{F'F}^{\pi} = |\langle F' m'_F | r_{\pi} | F m_F \rangle|^2$  &  $S_{F'F}^{\sigma^-} = |\langle F' m'_F | r_{\sigma^-} | F m_F \rangle|^2$  sind in Abbildung VI.1 ersichtlich. Der Vorteil dieses strengen Formalismus der Drehimpulsalgebra liegt darin begründet, dass ohne Zusatzannahmen sich automatisch alle Auswahlregeln ergeben, etwa für Übergänge mit linear polarisiertem Licht die Erhaltung der magnetischen Quantenzahl  $m_F = m_{F'}$  und das Verbot des Übergangs zwischen  $m_F = 0$  und  $m_{F'} = 0$ .

Abhängig von der Polarisierung des Pumpstrahl werden durch das resonante elektromagnetische Feld beim optischen Pumpen von  $^{87}\text{Rb}$  zwischen  $|S_{1/2}\rangle \leftrightarrow |P_{1/2}\rangle$  insgesamt 16 Hyperfeinniveaus miteinander gekoppelt. Die Besetzungszahlen werden i.A. durch eine Mastergleichung beschrieben, ein System gekoppelter Differentialgleichungen, dass auf stationäre Lösungen untersucht wird [41]. Durch die geringe optische Dichte der rubidiumdotierten



Droplets und der geringen Flugzeit zwischen Pump- und Probelerstrahl von  $\approx 5 \mu\text{s}$  kann sich keine statische Polarisierung ausbilden. Das einfachste Modell simuliert den Pumpvorgang in diskreten Zeitschritten unter der Voraussetzung, dass durch eine geringe Photondichte die durchschnittliche Zeit zwischen aufeinanderfolgenden Anregungen sehr viel größer als die Fluoreszenzlebensdauer ist. Damit ergeben sich die Besetzungszahlen der einzelnen Hyperfeinniveaus durch Ausführung eines simplen Algorithmus:

1. Berechnung der Stärke der Übergänge in Matrixform. Durch die Diagonalisierung des Hamiltonians Gleichung (III.19) in der  $|F, m_F\rangle$  Basis erhält man für jede verwendete Magnetfeldstärke die Eigenzustände, mit denen die Matrizen der Übergangsstärken  $5^2P_{1/2} \leftarrow 5^2S_{1/2}$  berechnet werden:

$$T_{ps}^{\sigma\pm,\pi} = \langle P_{1/2} | S | S_{1/2} \rangle, \quad T_{sp} = T_{ps}^T \quad (\text{VI.17})$$

2. Zum Zeitpunkt  $t = n$  wird eine Gleichverteilung des Grundzustands  $\vec{g}$  angenommen, da die Zeemanaufspaltung zwischen den  $F = 1$  und  $F = 2$  Niveaus klein ist und diese Niveaus beim Pickup thermisch fast gleichbesetzt werden:  $g_{1\dots 8} = \frac{1}{8}$ . Der elektronisch angeregte Zustand ist unbesetzt:  $e_{1\dots 8} = 0$ .
3. Es startet der erste Pumpzyklus. Im Schritt  $n + 1$  wird das System durch  $\sigma^+$ -Licht angeregt, wodurch sich eine statistische Bevölkerung von  $\vec{e}$  ergibt und sich die Besetzung der einzelnen Grundzustände nach Wahrscheinlichkeitsregeln entsprechend ändert, man spricht vom „depopulation pumping“

$$e_{p,n+1} = e_{p,n} + \sum_s g_{s,n} T_{ps}^{\sigma\pm} \quad (\text{VI.18})$$

$$g_{s,n+1} = g_{s,n} - \sum_p g_{s,n} T_{ps}^{\sigma\pm} \quad (\text{VI.19})$$

4. Nach der Abgabe eines statistisch zufällig polarisierten Fluoreszenzphotons gehen die angeregten Zustände wieder in den Grundzustand über. Stimulierte Emission muss nicht betrachtet werden, da durch die Relaxation des Droplets zu einer neuen Gleichgewichtsgeometrie nach der Anregung die Laserwellenlänge nicht mehr resonant ist. Im Schritt  $n + 2$  folgt für die Besetzungszahlen durch die Berücksichtigung aller drei Zerfallskanäle

$$e_{p,n+2} = g_{s,n+1} - \sum_{\sigma\pm,\pi} \sum_s e_{s,n+1} T_{sp}^{\sigma\pm,\pi} \quad (\text{VI.20})$$

$$g_{s,n+2} = g_{s,n+1} + \sum_{\sigma\pm,\pi} \sum_p e_{s,n+1} T_{sp}^{\sigma\pm,\pi} \quad (\text{VI.21})$$

Allgemein spricht man bei diesem Schritt vom „repopulation pumping“.

5. Per Konstruktion bleibt die Norm erhalten, d.h. kein Zustand kann eine Besetzungszahl über 1 (=vollständige atomare Polarisierung) erreichen und in Summe geht keine Besetzung verloren, womit „dark states“ (ungewollte Zustände die nicht mehr im optischen Pumpzyklus teilnehmen und eine praktische Realisationshürde darstellen) von der Betrachtung ausgeschlossen sind. Es wird  $|\vec{e}| = 0$  und  $|\vec{g}| = 1$  auf Rundungsfehler überprüft und Schritt (3) und (4) mehrmals ausgeführt.

Mit diesem „toy model“ wurden mit erstaunlicher Genauigkeit die Signalhöhen der vier ESR-Linien und eine pumpleistungsabhängige Polarisierung des Rubidiums vorausgesagt (s. Kap. V). Daraus lassen sich mehrere Hinweise über das System ableiten:

- Die Heliumumgebung führt nur zu einer kleinen Störung des Rubidiumatoms. Die Auswahlregeln werden gut erfüllt, eine Mischung der angeregten Zustände durch die Umgebung, „quenching“ genannt, ist kein dominanter Effekt. Das ist ein direkter Hinweis auf eine nur kleine Änderung der Hyperfeinkonstante, ein Maß für die Wechselwirkung des Kernspins mit der Umgebung. Ebenso wird eine Veränderung der Fluoreszenzlebensdauer nicht erwartet. Im Atombild wird, wie schon in Abb. III.2 gezeigt, nur zwischen Zuständen sphärischer Geometrie gepumpt.
- Die Polarisierung des Grundzustandes bleibt über die Flugzeit in der Apparatur erhalten. Die Longitudinale Spin Relaxationszeit  $T_1$  ist  $\gg 5 \mu\text{s}$ .
- Im Molekülbild des „diatomic in molecule approach“, das in den kommenden Kapiteln benutzt wird, ist Rubidium äußerst schwach zum Heliumdroplet gebunden. Eine zusätzliche Quantisierungsachse in einem Molekül könnte im Pumpmodell in den Dipolmatrixelementen berücksichtigt werden.
- Stillschweigend wurde vorausgesetzt, dass die Radialmatrixelemente für alle Übergänge gleich sind, dies entspricht vertikalen Franck-Condon Übergängen. Prinzipiell erlauben Quantenchemieprogramme die Berechnung der Radialmatrixelemente für kleine Systeme. Wie in Kapitel IX erläutert verursachen die Relaxationsprozesse kleine Abweichungen durch die Dynamik unterschiedlicher Gleichgewichtsgeometrien. Es ist unbekannt ob dies der dominante limitierende Teil des optischen Pumpens an  $\text{He}_N$  ist.

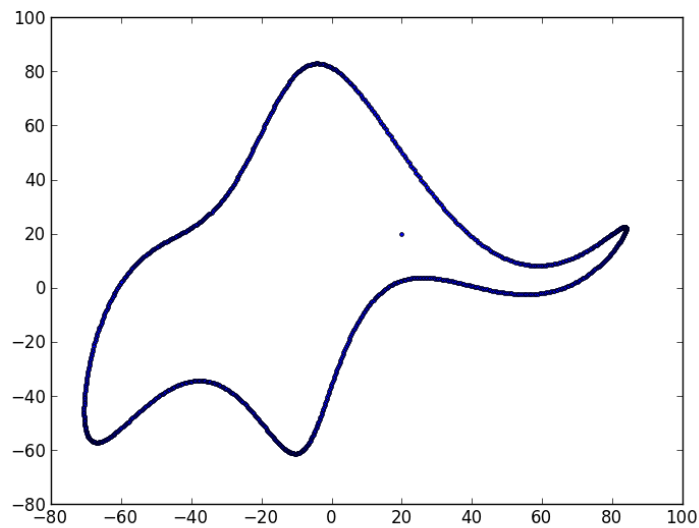
Nach Fertigstellung der Arbeit erfolgte ein Hinweis auf ein detailliertes Pumpmodell von *Lang et al* [70], das für optisches Pumpen von Cäsium in einer festen Heliummatrix entwickelt wurde. Es löst die Ratengleichungen unter Berücksichtigung vieler Faktoren, die aus dem Experiment abgeleitet werden können und ist ein guter Ausgangspunkt für eine Weiterentwicklung eines Modells zum optischen Pumpen unter Heliumumgebung.



In desperation I asked Fermi whether he was not impressed by the agreement between our calculated numbers and his measured numbers. He replied, "How many arbitrary parameters did you use for your calculations?" I thought for a moment about our cut-off procedures and said, "Four." He said, "I remember my friend Johnny von Neumann used to say, with four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk."

---

*(Freeman Dyson about Enrico Fermi)*



Fit eines Elephanten mit 4 freien (komplexen) Parametern nach einem Programm von Piotr A. Zolnierzuk

---

## Dropletcharakterisierung

---

### VII.1 Dropleterzeugung und Dotierung

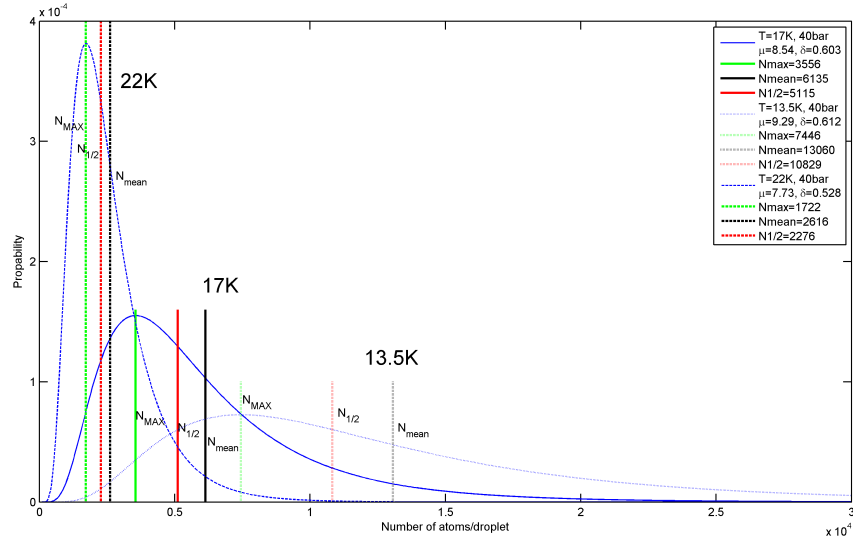
Die Entstehung der Droplets erfolgt durch Kondensation aus der Gasphase und Wachstum an kleinen Oligomeren und ist ein statistischer Prozess. Durch negative Ionisierung und anschließende Ablenkung im elektrischen Feld oder durch Kreuzen mit einem Atomstrahl aus Edelgasen und Bestimmung des Ablenkwinkels konnte die Größenverteilung der Droplets bestimmt werden [61, 71, 72]. Die Messungen ergaben eine logarithmische Normalverteilung der Größe, mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_{\text{HeN}}(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\delta}} e^{-\frac{(\ln N - \mu)^2}{2\delta^2}}. \quad (\text{VII.1})$$

Die umfangreichste Tabelle für den Mittelwert  $\mu$  und Standardabweichung  $\delta$  des Logarithmus der Dropletgröße  $N$  für verschiedene Stagnationsdrücke und Temperaturen der Düse mit  $5\ \mu\text{m}$  Öffnung wurde von *Harms et al* [61] angefertigt und dient als Goldstandard in der Heliumdropletgemeinschaft, da bisher keine einfache Bestimmung der tatsächlichen Größenverteilung in den einzelnen Apparaturen existiert. In Abb. VII.1 ist diese Verteilung für  $T = 13, 5, 17$  &  $22\ \text{K}$  ersichtlich. Das Maximum der Verteilung liegt bei  $N_{\text{max}} = e^{\mu - \delta^2}$ , der Median ist  $N_{1/2} = e^{\mu}$  und der Erwartungswert liegt bei  $\bar{N} = e^{\mu + \frac{\delta^2}{2}}$ . Diese Näherung ist nur im subkritischen Bereich gültig und geht im superkritischen Bereich tiefer Temperaturen in eine lineare Exponentialverteilung über [73]. Desweiteren werden in diesem Modell weitere Annahmen getroffen, so wird beispielsweise für die Berechnung der Wirkungsquerschnitte

auf Dichteverteilungen aus dem im nächsten Kapitel erläuterten Orsay-Trento Funktional zurückgegriffen.

Der Zusammenhang der durchschnittlichen Dropletgröße  $\bar{N}$  zur Düsentemperatur ist nicht-linear, woraus sich die Anforderungen einer guten Temperatursteuerung ergeben, die in unserem Aufbau durch einen präzisen PID-Regelkreis mit Heizwiderständen erfolgt.



**Abbildung VII.1:** Dropletgrößenverteilung für drei unterschiedliche Düsentemperaturen  $T = 13, 17$  &  $22$  K. Dazu sind die Verteilungsmaximum  $N_{max}$ , der Median  $N_{1/2}$  und der Erwartungswert  $\bar{N}$  eingetragen.

Ebenso wie die Entstehung der Droplets unterliegt die Dotierung mit einer Fremdspezies statistischen Gesetzen. Die Heliumtröpfchen durchqueren dazu eine Pickupzelle, eine Wegstrecke der Länge  $l_p$  mit der homogenen Teilchendichte  $n_d$  des zu dotierenden Materials. Dann ist mit dem Dotierwirkungsquerschnitt  $\sigma_d$  die Wahrscheinlichkeit für den  $k$ -fachen Einfang des Dopanten Poissonverteilt [73]:

$$P_p(l_p, n_d, \sigma_d) = \frac{(l_p n_d \sigma_d)^k}{k!} e^{-l_p n_d \sigma_d}. \quad (\text{VII.2})$$

Für einen optimalen Monomerpickup ( $k = 1$ ) wird die Rubidiumpickupzelle abhängig von der Dropletgröße auf bis zu  $85^\circ\text{C}$  betrieben und auf die Höhe des LIF-Signals optimiert. Zur Abschätzung kann der geometrische Wirkungsquerschnitt  $\sigma_d$  verwendet werden, der proportional mit  $\sim N^{2/3}$  skaliert. Daraus ergibt sich eine maximale Monomer Dotierwahrscheinlichkeit von einem Drittel, der größte Teil der Droplets bleibt undotiert und der Rest sind Mehrfachdotierungen mit immer kleiner werdendem Anteil. Beim Pickup kommt es

einerseits zu einem Energieübertrag durch den Impuls bei der Kollision, zum anderen wird das Rubidiumatom auf Droplettemperatur gekühlt. Dies geschieht durch Verdampfen von Heliumatomen, das Droplet verliert dadurch an Ausdehnung kann aber durch sein großes Wärmereservoir die Temperatur konstant halten. Somit steht jedem dotierten Atom sein persönlicher Kryostat mit einer Temperatur von 0,38 K zur Verfügung. Bei Oligomeren kann die unterschiedliche Kombination der Einzelspins einen beträchtlichen Einfluss auf die freigesetzte Energie haben, wodurch die Poissonverteilung für Low- und Highspin Zustände korrigiert werden muss [74].

Die Anzahl der produzierten Droplets hat einen direkten Einfluss auf die LIF- & ESR Signalhöhe. Der Massenstrom  $\dot{m}$  ist abhängig von der Düsengeometrie, insbesondere ergibt sich im subkritischen Bereich eine Proportionalität mit dem Stagnationsdruck  $p_0$  und der Düsens-temperatur  $T_0$  von  $\dot{m} \sim p_0 \sqrt{T_0}$ , da in der kalten Düse Helium weniger Volumen einnimmt [24]. Tatsächliche Messungen in unserem Experiment haben aber gezeigt, dass für hohe Temperaturen das Signal stärker abfällt und die Anzahl der detektierten kleinen Droplets geringer als erwartet ist. Es konnte nicht geklärt werden, ob dies allein durch eine Änderung des Wirkungsquerschnitts oder durch bisher unbekannte Einflüsse hervorgerufen wird. Neben den gewünschten Dotieratomen sind in der Apparatur auch Fremdgase vorhanden. Durch Ausheizen und Befüllung der Kryopumpen mit flüssigen Stickstoff wird versucht, ein Vakuum in der Hauptkammer besser als  $1 \times 10^{-7}$  mbar zu erreichen [54].

Die Dopanten können anhand ihrer Solvationsenergie in zwei Klassen eingeteilt werden. Heliophile Spezies lassen sich von Helium vollständig benetzen und werden vom Heliumtropfen gelöst. Dagegen werden heliophobe Spezies von Helium nicht benetzt und ziehen eine Position außerhalb des Droplets vor. Nur durch die schwache langreichweitige van-der-Waals Kraft erfolgt eine leichte Energieabsenkung. In einem Model des Vergleichs der Oberflächenspannung zur Bindungsenergie wird dies durch den dimensionslosen Ancilotto Parameter  $\lambda_A$  beschrieben, der eine Abschätzung der Lokalisation erlaubt [38]:

$$\lambda_A = \frac{\rho_{He} \varepsilon_{eq} r_{eq}}{2^{1/6} \sigma_{He}}, \quad (\text{VII.3})$$

mit  $\rho_{He}$  der Heliumdichte,  $r_{eq}$  dem Gleichgewichtsabstand und  $\varepsilon_{eq}$  zugehöriger Tiefe des Paar-potentials sowie  $\sigma_{He}$  der Oberflächenspannung von Helium. Bei einem Wert von  $\lambda_A < 1,9$  geht man von einer Oberflächenlokalisierung aus, bei Werten weit über dieser Grenze von vollkommener Solvatation.

Bei heliophoben Spezies besitzt der Zustand niedrigster Energie eine besondere Form der Gleichgewichtsgeometrie, die zur Ausbildung einer grubenartigen Verzerrung hoher Dichte in der Nähe des Dopanten, einem sogenannten Dimple, führt. Für die Alkaliatome und  $^4\text{He}$  ist dies in Abbildung VII.2 illustriert. Auf die Berechnung solcher Dichteplots werden wir in Kapitel IX zurückkommen. Nur Rubidium und Cäsium besitzen einen gebundenen

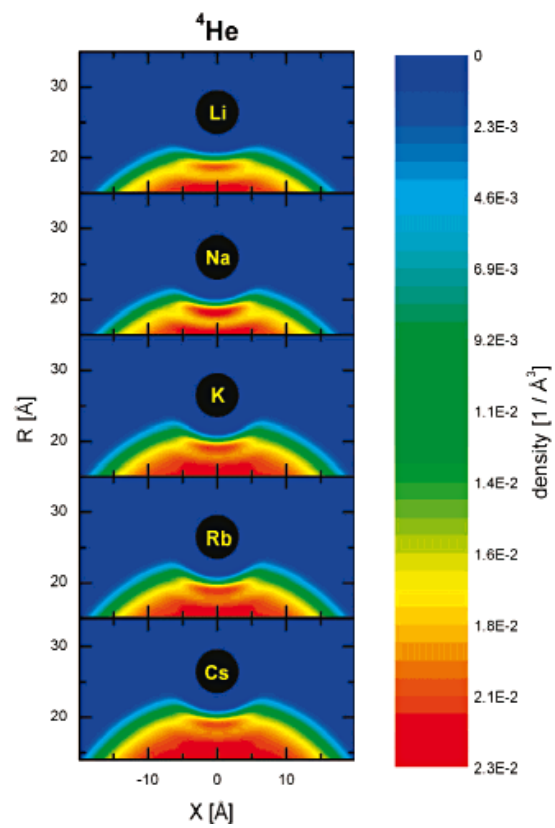


Abbildung VII.2: Dichteplots mit heliophoben Alkalimetallen dotierter Heliumdroplets im Vergleich der typischen Dimplestrukturen, entnommen aus [75]



Dimplezustand auch im ersten elektronisch angeregten Zustand, der im durchgeführten Experiment mittels Elektronenspinresonanz und optischem Pumpens untersucht wird.

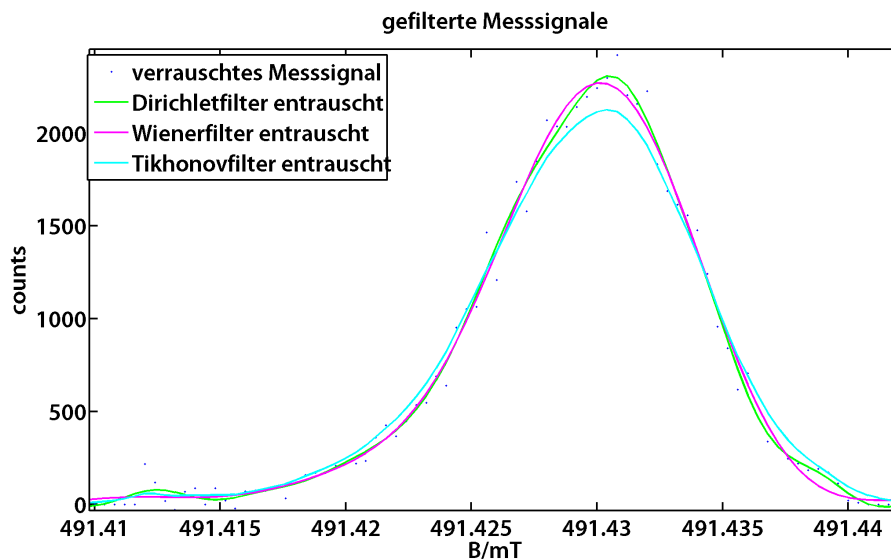
## VII.2 Linienform

In den vorgestellten Ergebnissen wurde eine dropletgrößenabhängige Veränderung der Hyperfeinkonstante nachgewiesen, wobei sich dies auf eine breite Größenverteilung mit unterschiedlichen Erwartungswerten bezog. Daraus ergibt sich die Fragestellung, welche Einflüsse sich auf die Linienform der ESR-Übergänge ergeben und welche Rückschlüsse sich umgekehrt aus den ESR-Spektren ziehen lassen. Abbildung VII.3 zeigt dazu im Detail die Auswertung der ESR-Linie bei 491 mT. Im Vergleich der natürlichen Nuklidhäufigkeit  $^{85}\text{Rb}$  zu  $^{87}\text{Rb}$  liegt der Anteil des letzteren bei nur 28%, dafür sind nur vier statt sechs ESR Übergänge vorhanden wodurch die von mir vorgeschlagene Ausnutzung der höheren Hyperfeinkonstante von  $^{87}\text{Rb}$  zur Sensitivitätssteigerung der Methode messtechnisch erst ermöglicht wird. Trotzdem ist eine statistische Signalverarbeitung der Daten unerlässlich. Es werden bis über zwanzig einzelne Messdurchläufe (Scans über die ESR-Linie) mittels Histogramm zu einem Spektrum kombiniert. Das Signal ist dabei die Differenz zweier poissonverteilter Zufallszahlen (den Impulsen des Photomultiplier), diese eigentliche Skellamverteilung kann wieder als Poissonverteilung approximiert werden. Damit nimmt die Standardabweichung proportional mit der Quadratwurzel der Anzahl der Messwerte ab und das Signal zu Rauschverhältnis (SNR) zu. Ein Nachteil ist, dass die einzelnen Durchläufe unter gleichen Bedingungen erfolgen müssen, das die Messzeit praktisch begrenzt. Zur zusätzlichen Erhöhung des SNR wird der gerade nicht benötigte Laser während des Durchlaufs immer ausgeblendet, um die Zählraten möglichst gering zu halten.

Das aufgenommene Spektrum zeigt eine starke Asymmetrie. Der Peak des Atomstrahls befindet sich links des in Abbildung VII.3 dargestellten Dropletpeaks. Graduell nimmt für die Droplets mit zunehmender Größe nach rechts die Hyperfeinkonstante zu. Könnte man einen definitiven quantitativen Zusammenhang zwischen Dropletgröße und Hyperfeinkonstante herstellen, so wäre mit einem ESR-Spektrum die Größenverteilung direkt zugänglich, was einen wesentlichen Schritt gegenüber bisherigen Schätzungen darstellen würde. Zur Klärung wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt.

### Top-down Strategie

Bei der Top-down Strategie wurde versucht direkt aus dem Spektrum Rückschlüsse zu ziehen. Das aus Mittelung erhaltene Spektrum wurde auf die Verteilungsfunktion untersucht. Obwohl optisch ähnlich einer Log-Normalverteilung besitzen die Messwerte keine solche Verteilung, am ähnlichsten sind sie noch der Summe zweier Normalverteilungen. Die Inho-



**Abbildung VII.3:** ESR Spektrum des Übergangs bei 491 mT, gemittelt aus über zwanzig Einzelscans. Die Asymmetrie ist deutlich erkennbar. Zusätzlich sind die Ergebnisse zahlreicher Filteranwendungen ersichtlich.

mogenität des Magnetfeldes verursacht eine Verbreiterung des Spektrums, einer Faltung des Nutzsignals mit einem Apparateprofil, die entfernt werden muss. Bei der Entfaltung werden hochfrequente Signalanteile stark verstärkt, weshalb das Signal einer gründlichen Rauschreduktion und einer hohen Qualität bedarf. In einem Matlab Skript (benannt nach Prokrustes, dem griechischen Riesen der alle Reisenden nach seinen Vorstellungen gleich machte) wurden dazu verschiedenste Filteralgorithmen mit Hilfe der diskreten Fouriertransformation implementiert: Dirichlet, Tikhonov, Wiener & Golay Filter kamen zur Anwendung [76]. Abbildung VII.4 zeigt das Spektrum bei 113 mT nach der Entrauschung, wo man gut die Oszillationen des Untergrunds erkennt. Letztlich ist aber das Ausgangssignal zu rauschbehaftet, bei der Entfaltung werden solche Störungen auf Größe des Nutzsignals verstärkt. Um solche Oszillationen zu vermeiden bedarf es einer starken Filterung wodurch auch Nutzinformationen weggefiltert werden. Es zeigten sich Anzeichen, dass die Verteilung aus zwei Peaks besteht, doch auch die moderne Signalverarbeitung kann Grenzen, wie das klassische Rayleigh-Kriterium nicht außer Kraft setzen. Es ist keine gesicherte Aussage möglich, ob es sich um ein Artefakt der Signalbearbeitung oder eine Anomalie durch die Dotierung mit einer zweiten Spezies, möglicherweise  $H_2O$ , handelt.

### Bottom-up Strategie

Der zweite Ansatz vergleicht synthetisch generierte Spektren mit den Messwerten. Die Breit-Rabi Formel kann in der Umgebung der ESR-Übergänge linearisiert werden, somit ist eine

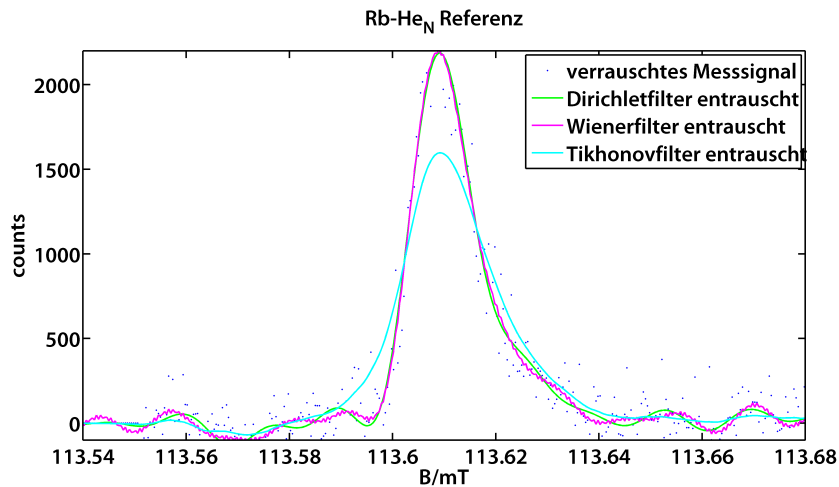


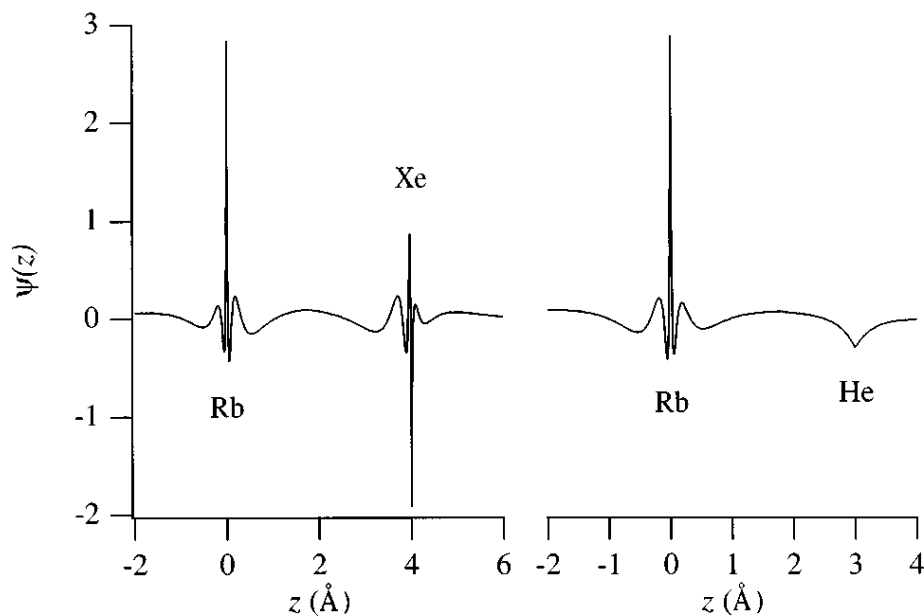
Abbildung VII.4: ESR Spektrums des Rb-He<sub>N</sub> Systems bei 113 mT, entrauscht durch Dirichlet-, Wiener- und Tikhonovfilter.

Veränderung der Hyperfeinkonstante proportional der Energie- und Magnetfeldänderung  $\delta A/A \sim \delta B/B$  [54]. Ist die Änderung der Hyperfeinkonstante für jede Dropletgröße  $N$  bekannt, entspricht das Bild dieser Funktion im Frequenzraum dem idealen Spektrum, dass mit einem Apparateprofil gefaltet mit den Messwerten verglichen werden kann.

Die konkrete Funktion  $\delta A/A = f(N)$  ist zunächst unbekannt, im Experiment wurde gerade für einzelne Ensembles  $\overline{N}^{\delta A/A}$  gemessen. In Abbildung V.3 wurde eine  $1/N$  Funktion im Hintergrund als Trendanzeige (im Einklang mit einer früheren Veröffentlichung) verwendet. Es wurden die Datenpunkte auch mit exponentiell abklingenden Funktionen,  $\delta A = A(1 - e^{-\alpha N^\beta})$ , mit  $\beta = 1/3, 2/3, 1$  oder freiem Parameter  $\beta = 0 \leq \beta \leq 1$  und als Summe von Exponentialfunktionen gefittet. Das Problem besteht darin, dass keine Datenpunkte für die kleinsten Clusterverteilungen vorhanden sind, die den Vorzug einer Funktion gegenüber der anderen rechtfertigen würden. Auch besitzen diese Funktionen außer der exponentiellen Dämpfung keine physikalischen Bezüge, sondern nur die mathematischen Ansprüche analytischer, stetig differenzierbare Funktionen. Bei der Abbildung erzeugt die Variablentransformation zusätzlich ein Produkt der ersten Ableitung dieser Funktion, wodurch eine eindeutige Zerlegung des Spektrums erschwert wird. Zusammengefasst lässt sich durch geeignete Parameterwahl immer ein ähnliches synthetisches Spektrum generieren, dass aber keinen tieferen Einblick in die atomare Struktur der Droplets erlaubt. Der lehrreichen Anekdote von Fermi, diesem Kapitel vorangestellt, ist nichts hinzuzufügen.

### VII.3 Hyperfeinkonstante und ESR inaktive Spezies

Die Spinpolarisierung lässt sich zwischen verschiedenen Atomen übertragen, da eine Kopplung über das magnetische Moment stattfindet. Das Maß dafür wird durch den Hyperfeinkopplungstensor bestimmt (vgl. mit Abschnitt III.3). Die praktische Anwendung erfährt diese Methode zur Generierung von hyperpolarisiertem Xenon in der Kernspin Magnetresonanztomographie [77]. Die Spinpolarisierung erfolgt durch Wechselwirkung in einer optisch gepumpten Rubidiumdampfzelle. Durch die Polarisierung des Xenons wird der Kontrast sonst schwer abbildbarer Gewebearten wie der Lunge signifikant erhöht. Eine noch bessere Kontraststeigerung wird durch das sehr teure  $^3\text{He}$  erreicht.



**Abbildung VII.5:** Fermi Kopplung zwischen verschiedenen Atomen durch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort des wechselwirkenden Atoms[78].

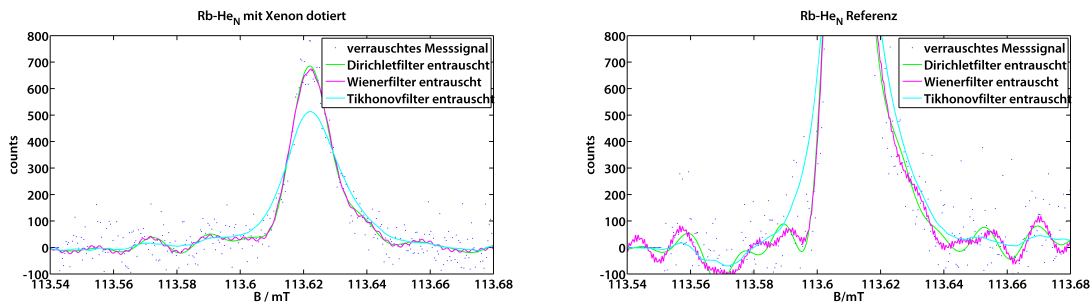
In der Elektronenspinresonanz sind solche Spezies mit abgesättigten Elektronenspin nicht detektierbar. Es stellt sich die Frage, ob ESR inaktive, im Droplet eingebettete Spezies sich durch die Kopplung des magnetischen Moments an ESR aktive Spezies verraten. Dann könnte ein rubidiumdotierter Tropfen als Sonde arbeiten und über eine zusätzliche Änderung der Hyperfeinkonstante Rückschlüsse auf die eingebettete Spezies zulassen.

Rubidium besitzt nur ein ungesättigtes s-Valenzelektron. Die Hyperfeinkonstante wird deshalb allein durch den Fermi Kontakt Term bestimmt. Dazu muss die Wellenfunktion der ESR inaktiven Spezies eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort des Rubidiums besitzen, siehe Abbildung VII.5. Wellenfunktionen fallen mit der Entfernung exponentiell ab.

Daraus folgt, dass eine Fermi Kopplung einen kleinen Abstand zwischen der Sonde und der Störung (Rb und Xe bzw. Rb und He) benötigt.

An der Apparatur wurden dazu zahlreiche Versuche mit unterschiedlichsten Zusatzdotierungen durchgeführt: *Ar*, *Kr*, *Xe*, *N<sub>2</sub>O*. Zuerst wurden Experimente mit <sup>85</sup>Rb dotierten Clustern durchgeführt, jedoch wurde schnell erkannt das die Sensitivität hier nicht ausreicht. Dies war einer der Gründe überhaupt Versuche mit <sup>87</sup>Rb Dotierung aufzunehmen. Eine der Schwierigkeiten besteht darin, dass eine zusätzliche Dotierung alleine durch Schrumpfen des Clusters eine Verschiebung des Spektrums bewirkt. Darum wurden Versuche gestartet, Helium in die Gaspickupzelle einzuleiten, um einen Vergleich zu besitzen. Die größte Verschiebung wurde bei Xenon vermutet, dass aber sehr teuer und sparsam verwendet werden musste. Ein Problem besteht darin, den Druck in der Gaspickupzelle für einen langen Zeitraum konstant aufrecht zu erhalten. Die Signalauswertung durch Mittelung der Ergebnisse kann nur unter konstanten Bedingungen akkurate Ergebnisse erzielen.

Abbildung VII.6 zeigt links den zusätzlichen Xenonpickup von rubidiumdotierten Droplets. Als Vergleich dient hier das Spektrum von nur rubidiumdotierten Droplets auf vergleichbaren Maßstab rechts. Es ist kein statistisch signifikanter, über das statistische Rauschen hinausgehender Zusatzpeak ersichtlich.



**Abbildung VII.6:** Vergleich des ESR Spektrums eines Rb-Xe-He<sub>N</sub> Systems (links) mit einer Rb-He<sub>N</sub> Referenzmessung (rechts).

What I cannot create, I do not understand.

---

*(Richard P. Feynman)*

## Simulation von Heliumdroplets

---

### VIII.1 Dichtefunktional

Eine Quantenflüssigkeit wie  ${}^4\text{He}$  besitzt zahlreiche einzigartige Eigenschaften, wie schon in Kapitel II.1.1 dargelegt wurde: verschwindend kleine Viskosität, Entropie und hohe thermische Leitfähigkeit charakterisieren die Suprafluidität ebenso wie die starke Korrelation der Heliumatome untereinander und die Anregung von Rotonen beim Fließen. Eine Theorie dazu muss somit sowohl mikroskopische als auch makroskopische Effekte berücksichtigen. Für ein System aus hunderten bis hunderttausenden Atomen würden selbst die schnellsten Computer dies nicht als *ab initio* Rechnung aus der Berücksichtigung aller Wechselwirkungen zwischen den Heliumatomen lösen können. Vielmehr bedient man sich einer Mittelung über die Heliumatome. Das Hohenberg-Kohn Theorem (Nobelpreis 1998) besagt, dass das Potential des Grundzustands jedes Vielteilchensystems ein Funktional von dessen Dichteverteilung ist. Durch das Theorem ist aber nur die Existenz des Funktionals gesichert, die Konstruktion desselben erfordert viel Trial-and-Error.

Das erste Funktional zur Beschreibung suprafluiden Heliums wurde durch die Zusammenarbeit zweier Gruppen in verschiedenen Universitätsstädten entwickelt. Das danach benannte Orsay-Paris Funktional [79] konnte durch empirische Parameter viele Eigenschaften der Quantenflüssigkeit wiedergeben. Später gelang eine Weiterentwicklung durch *Dalfovo et al*, indem auch die Rückflüsse der Strömung und der repulsive Teil der He-He Wechselwirkung berücksichtigt wird[80]. Damit ist das Orsay-Trento Funktional auch geeignet, die Umgebung in der Nähe von Fremdatomen zu beschreiben. Die generalisierte Form des OT-

Funktional ist [80]

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\rho, \vec{r}) \right\} \sqrt{\rho(\vec{r})} = \mu \sqrt{\rho(\vec{r})}, \quad (\text{VIII.1})$$

mit dem Hartree Potential

$$U(\rho, \vec{r}) \equiv \delta E_c / \delta \rho(\vec{r}). \quad (\text{VIII.2})$$

Dieses Potential agiert als ein mittleres Feld und das chemische Potential  $\mu$  sorgt für die Normalisierung auf die Anzahl der Teilchen. Damit ist die Lösung dieses Funktionals ein Eigenwertproblem, welches eine Heliumdichte  $\rho(\vec{r})$  in Abhängigkeit des Ortsvektors  $\vec{r}$  liefert. Ein Problem besteht darin die Korrelationsenergie  $E_c$  zu bestimmen, im Orsay-Trento Funktional erfolgt dies über eine Integration des Hamiltonian:

$$\begin{aligned} E_c(\rho) = & \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) V_l(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') + \frac{c_2}{2} \rho(\mathbf{r}) (\bar{\rho}_r)^2 + \frac{c_3}{3} \rho(\mathbf{r}) (\bar{\rho}_r)^3 \right. \\ & \left. - \frac{\hbar^2}{4m} \alpha_s \int d\mathbf{r}' F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left( 1 - \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_{os}} \right) \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}') \left( 1 - \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\rho_{os}} \right) \right\} \quad (\text{VIII.3}) \end{aligned}$$

Die empirischen Konstanten  $c_1$  bis  $c_3$ ,  $\alpha_s$  und  $\rho_{os}$  sind an experimentelle Daten der Supraflüssigkeit angepasst.  $F$  bedeutet dabei eine Gaußfunktion und für  $V_l$  wird ein entsprechendes Lenard Jones Heliumpaarpotential verwendet. *Dalfovo et al.* verifizierten ihr Funktional und gehen von einer passenden Beschreibung des Grundzustandes für alle Drücke und Längen bis zur Rotonwellenlänge hinab aus [80]. Von *Dalfovo* wurde dazu ein Fortran Programm geschrieben, das in der Gruppe von *Lehmann* durch *Roman Schmied* weiterentwickelt wurde. Sein Programm, das umfangreiche Rechnungen an Heliumnanodroplets erlaubt, gelangte im Quelltext in unsere Arbeitsgruppe nach Graz. Von *Gerald Auböck* wurden dazu Matlab Skripte angefertigt und *Moritz Theisen* erläuterte mir die Details der Programme, wofür ich ihm sehr dankbar bin. *Roman Schmied* überließ mir einen aktualisierten Quelltext und konnte einige Fragen zur Grenze der Methode erhellen.

Für die Simulationen wurden von mir diese Programme als Basis verwendet und weiterentwickelt. Zum einen steht dadurch eine ganze Bibliothek von externen Paarpotentialen für die Berechnung dotierter Cluster zur Verfügung (siehe nächster Abschnitt), zum anderen wurde durch den Einsatz externer parallelisierter Bibliotheken in Matlab die Berechnungszeit eines Dopanten-Droplet potentials um zwei Größenordnungen unter einer Minute reduziert. Desweiteren wurde ein großes Augenmerk auf die ansprechende Visualisierung der Ergebnisse gelegt.

Andere Implementierungen des Orsay-Trento Funktionals wurden von *Ancilotto/Callegari* und der Theoriegruppe an der Universität Barcelona (*Barranco/Mayol*) angefertigt, die noch immer weiterentwickelt werden. In der Dissertation von *Roman Schmied* [81] ist sein zweites Programm beschrieben, dass auch alle Normalschwingungen des Droplet simuliert.



## VIII.2 Paarpotentiale

Um Berechnungen nach der DFT-Methode ausführen zu können, ist es zwingend erforderlich, akkurate Wechselwirkungspotentiale zwischen Helium und dem Dopanten zur Verfügung zu haben. Für die Beschreibung induziert-induzierter Dipolwechselwirkung definiert das schon vorgestellte Van-der-Waals Potential Gleichung (II.5) als Prototyp eine ganze Klasse davon abgeleiteter Potentiale. Im allgemeinsten Fall wird das Potential aus einem repulsivem und additiven Teil gebildet,

$$V(R) = V_{\text{rep}} + V_{\text{add}} = \quad (\text{VIII.4})$$

$$\varepsilon \left[ n \left( \frac{R_0}{R} \right)^m - m \left( \frac{R_0}{R} \right)^n \right] / (m - n) \quad (\text{VIII.5})$$

wobei meist  $m = 12$  &  $n = 6$  verwendet wird. Die Verwendung dieses repulsiven Potentials hat keine physikalische Begründung, sondern zielt auf das Einsparen von Rechnerressourcen, da der additive Anteil dazu nur quadriert werden muss. Als Beispiel wird das Helium Dimerpotential, Abbildung II.3, vorgestellt. In einem Abstand  $> 5 a_0$  überwiegt für Helium die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und das Potential strebt asymptotisch gegen Null, währenddessen unterhalb von  $2 a_0$  die Abstoßung der Elektronen dominiert. Der repulsive Teil kann durch die Self-consistent-field (SCF) Methode punktweise berechnet und nach einer analytischen Funktion gefittet werden. Für die langreichweitigen Kräfte wird eine Multipolentwicklung durchgeführt:

$$V_{\text{add}}(R) = - \sum_{n=3}^{\infty} \frac{C_{2n}}{R^{2n}} = - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \dots \quad (\text{VIII.6})$$

Die Koeffizienten  $C_{2n}$  werden als Dispersionskoeffizienten bezeichnet und können über umfangreiche Oszillatorstärken und Symmetriebetrachtungen analytisch berechnet werden. *J. Mitroy, M.W. Bromley und J.-Y. Zhang* erarbeiteten dazu die Theorie und ein umfangreiches Tabellenwerk. In [82] und dem Erratum [83] werden die Dispersionskoeffizienten für Systeme aus Helium und Alkali- bzw. Erdalkaliumatom im Grundzustand berechnet. Die dreiteilige Publikation [84–86] erweitert den Formalismus auf heteronukleare Moleküle aller Edelgase mit angeregten Alkaliatomen in  $\Sigma$ ,  $\Pi$  und  $\Delta$  Symmetrie sowie homonukleare Alkali- & Erdalkalidimere. Eine nochmalige Erweiterung der Methode kann Vielelektronensysteme wie Kupfer und Silber in die Theorie einschließen [87].

In der Literatur finden sich zahlreiche Vorschläge für diese zusammengesetzten Potentiale laut Gleichung (VIII.4). Der Übergang von der langreichweitigen Van-der-Waals Anziehung

zur Pauli-Abstoßung bei geringem Abstand, die durch Überlapp der Wellenfunktion entsteht, verläuft stetig. Darum muss der additive Anteil durch Dämpfungsfunktionen abhängig vom Abstand reduziert werden. *S.H. Patil* veröffentlichte dazu ein Paar-Potential, das diese Anforderungen berücksichtigt [88, 89]:

$$V(R) = \frac{4\pi}{3}\rho_A(R) \left[ \langle r^2 \rangle_B + \frac{37}{90} \langle r^4 \rangle_B a^{-2} + \frac{28}{525} \langle r^6 \rangle_B a^{-4} + \dots \right] - \sum_{n=3}^{\infty} \frac{C_{2n} f_{2n}}{R^{2n}} \quad . \quad (\text{VIII.7})$$

Dabei steht  $A, B$  für die Komponenten des heteronuklearen Moleküls,  $\rho_A(R)$  für die asymptotischen Elektronendichte und  $\langle r^{2n} \rangle_B$  sind die Erwartungswerte der beiden s-Elektronen in der äußersten Schale des Edelgases. Der  $a$ -Parameter wird aus der Ionisierungsenergie berechnet. Die Dämpfungsfunktion wird als eine Reihenentwicklung vorgeschlagen:

$$f_{2n}(R) = 1 - e^{-\frac{R}{a}} \sum_{k=0}^{2n+3} \frac{1}{k!} (R/a)^k \quad (\text{VIII.8})$$

Es gilt hier festzuhalten, dass die Entscheidung für diese Dämpfungsfunktion aus mathematischer Sicht getätigt wurde, *Patil* gibt keine physikalischen Gründe für seine vorgeschlagene Form an.

Noch weiter zurück liegt der Vorschlag von *K.T. Tang* und *J.P. Toennies* (TT) [22, 90–92]. Sie entwickelten eine andere Form der Dämpfungsfunktion und betrachteten zunächst nur Edelgasmoleküle mit

$$V_{\text{add}}(R) = - \sum_{n=3}^N f_{2n}(bR) \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \quad (\text{VIII.9})$$

und der Dämpfungsfunktion

$$f_{2n}(bR) = 1 - e^{-bR} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \quad . \quad (\text{VIII.10})$$

Dabei ist  $b$  ein freier Parameter, der aus dem repulsivem Potential abgeleitet wird. Bei genauerer Betrachtung unterscheiden sich die Dämpfungsfunktionen zu denen *Patils* nur um die Anzahl der Terme in der Summation. Für die höheren Dispersionskoeffizienten wird die Rekursionsformel

$$C_{2n} = \left( \frac{C_{2n-2}}{C_{2n-4}} \right)^3 C_{2n-6} \quad (\text{VIII.11})$$

verwendet. Der repulsive Potentialanteil wird durch ein Born-Mayer Potential

$$V_{\text{rep}}(R) = Ae^{-bR} \quad (\text{VIII.12})$$

genähert.

*Kleinekathöfer et al* (KTTY) hat diesen Ansatz auf Alkali-Edelgas Dimere erweitert. Jedoch kam es im Aufsatz [93] zu einigen Druckfehlern, wodurch die erhaltenen Potentiale rechnerisch nicht nachvollziehbar sind. Die nachfolgende Publikation [94] fittet die in [93] erhaltenen Potentiale wieder in eine erweiterte TT-Form. Leider kam es wieder zu einem Druckfehler, durch Trial-and-Error wurde die Lösung in Übereinstimmung mit den publizierten Plots ermittelt. Im Gegensatz zur Aussage des Textes ist die Potentialgleichung

$$V(R) = Ae^{-b_1R - b_2R^2} - \sum_{n=3}^8 f_{2n}(b_1R + b_2R^2) \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \quad (\text{VIII.13})$$

mit den dort angegebenen Zahlenwerten für die freien Parametern und der Dämpfungsfunktion  $f_{2n}$  laut TT gegeben.

*Cvetko et al* verbindet in seinem Ansatz einen inneren Bereich, wo das Potential durch den Fit eines Hartree-Fock-Dispersionsmodells gegeben ist und einem äußeren Bereich getrennt durch eine willkürliche Grenze. Auch hier hat sich in [23] ein kleiner Druckfehler eingeschlichen, das korrekte Potential lautet

$$V(R) = \frac{C_6}{120} \left( \frac{b}{3} \right)^6 (ae^{-bR} - \chi e^{-(2/3)bR} - e^{-(1/3)bR}) \quad br \leq 16.6 \quad (\text{VIII.14})$$

$$V(R) = \frac{C_6}{120} \left( \frac{b}{3} \right)^6 ae^{-bR} - \frac{C_6}{R^6 - Q^2R^4} \quad br > 16.6 \quad (\text{VIII.15})$$

Das Modell verzichtet dadurch auf eine Dämpfungsfunktion und alle wesentlichen Parameter sind durch Berechnungen der Elektronendichte begründet. *Cvetko* gibt tabellierte Parameterwerte sowohl für gemischte Edelgas- als auch Alkali-Edelgaspaare an.

All diese vorgestellten Potentiale behandeln nur den Grundzustand der Diatome. Am Drop-let wird man im Experiment mittels geeigneter Laserstrahlung eine elektronische Anregung

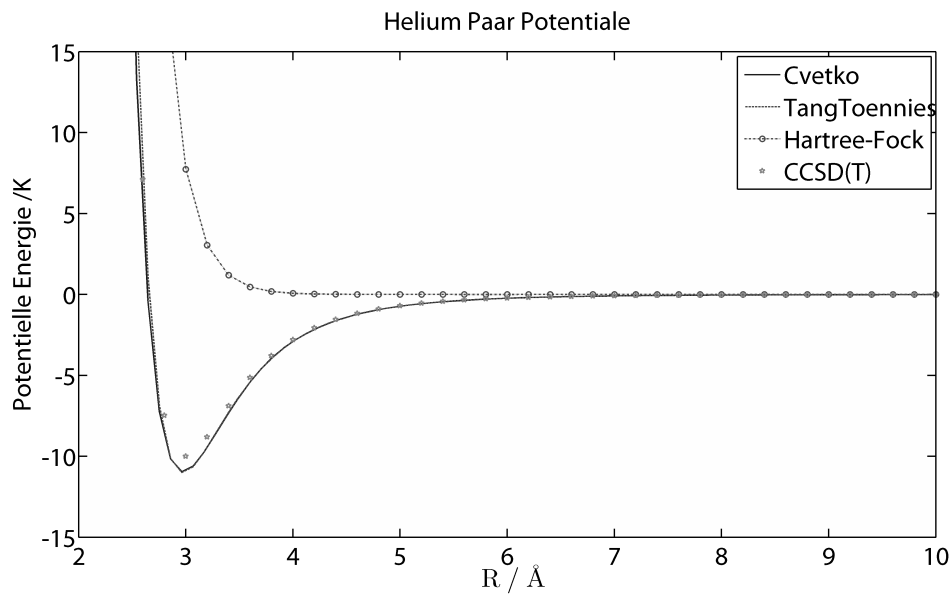
zu einem höheren Niveau des Dopanten versuchen. In der Literatur gibt es sehr wenige Arbeiten, die sich mit den angeregten Alkali-Edelgas Potentialen beschäftigen. Zum Teil mag es darin liegen, dass die empirischen Parameter nicht mehr leicht bestimmbar bzw. die Modelle nicht mehr trivial zu erweitern sind. Als weiterer Grund muss aufgeführt werden, dass die Lösung von Vielelektronensysteme auch heute noch ein ernsthaftes numerisches Problem darstellt. Quantenchemieprogramme erlauben prinzipiell die *ab initio* Lösung einfacher Moleküle bis komplexer Verbindungen. Deshalb soll hier kurz die Anwendung und Probleme dieser numerischen Methoden diskutiert werden.

### VIII.3 Ab initio Berechnungen

Die Natur der Van-der-Waals Komplexe ist sehr fragil und kann durch eine simple Hartree-Fock Rechnung nicht wiedergegeben werden. Solche „self consistent field“ (SCF) Methoden beschreiben nur eine gerichtete ionische oder kovalente Bindung vermittelt durch die Valenzelektronen. Der Ansatz berücksichtigt nur die Energien (Korrelation) zwischen den Spins gleicher Ausrichtung ( $\uparrow$  oder  $\downarrow$ ), wobei die Wellenfunktion aus der Slaterdeterminante als Produkt von Einzelektronenwellenfunktionen zusammengesetzt wird. Dadurch ist die Pauli-Abstoßung implizit enthalten. Dem gegenüber steht die Van-der-Waals-Bindung, die allein auf induzierten Dipolen beruht, die aus der Elektronenkorrelation zwischen allen Elektronen unabhängig ihrer Spinsorte entsteht - ein Effekt der erst durch die Korrekturen höherer Ordnung zur HF-Rechnung beschrieben wird [95].

Post SCF-Methoden wie Møller-Plesset-Störungstheorie (MP-2,MP-4) oder Coupled Cluster (CC) sind das Mittel zur Wahl der Berechnung realistischer chemischer Verbindungen [96]. Sie sind sehr rechenintensiv und verlangen geeignete Basissätze die speziell für diese Methoden entwickelt wurden und „correlation consistent“ sind. Für Elemente jenseits Kryptons sind diese Basissätze Mangelware, dazu müssten auch schon relativistische Effekte berücksichtigt werden.

Abbildung VIII.1 soll die Technik an einem Helium Paarpotential verdeutlichen. Das Minimum liegt bei 11 K, die Referenz von *Cvetko* und *Tang-Toennies* unterscheiden sich in diesem Maßstab kaum. Das Hartree-Fock (HF) Potential ist rein repulsiv, nach diesem Modell würde man gar keine Bindung erwarten. Hat man auf dieser Ebene der Theorie mit dem Quantenchemieprogramm ein Minimum gefunden, so ist dies eher dem Basis Set Superposition Error (BSSE) geschuldet, der korrigiert werden muss. Die Van-der-Waals Wechselwirkung kann durch die HF-Theorie nicht beschrieben werden und jedes daraus abgeleitete Potential ist falsch. Der BSSE ergibt sich daraus, dass die Wellenfunktion eines Einzelatoms mit zunehmenden Basisfunktionen genauer beschrieben werden kann. Daraus ergibt sich bei abnehmendem Abstand der beiden Heliumatome eine größere Anzahl von besetzbaren Basisfunk-

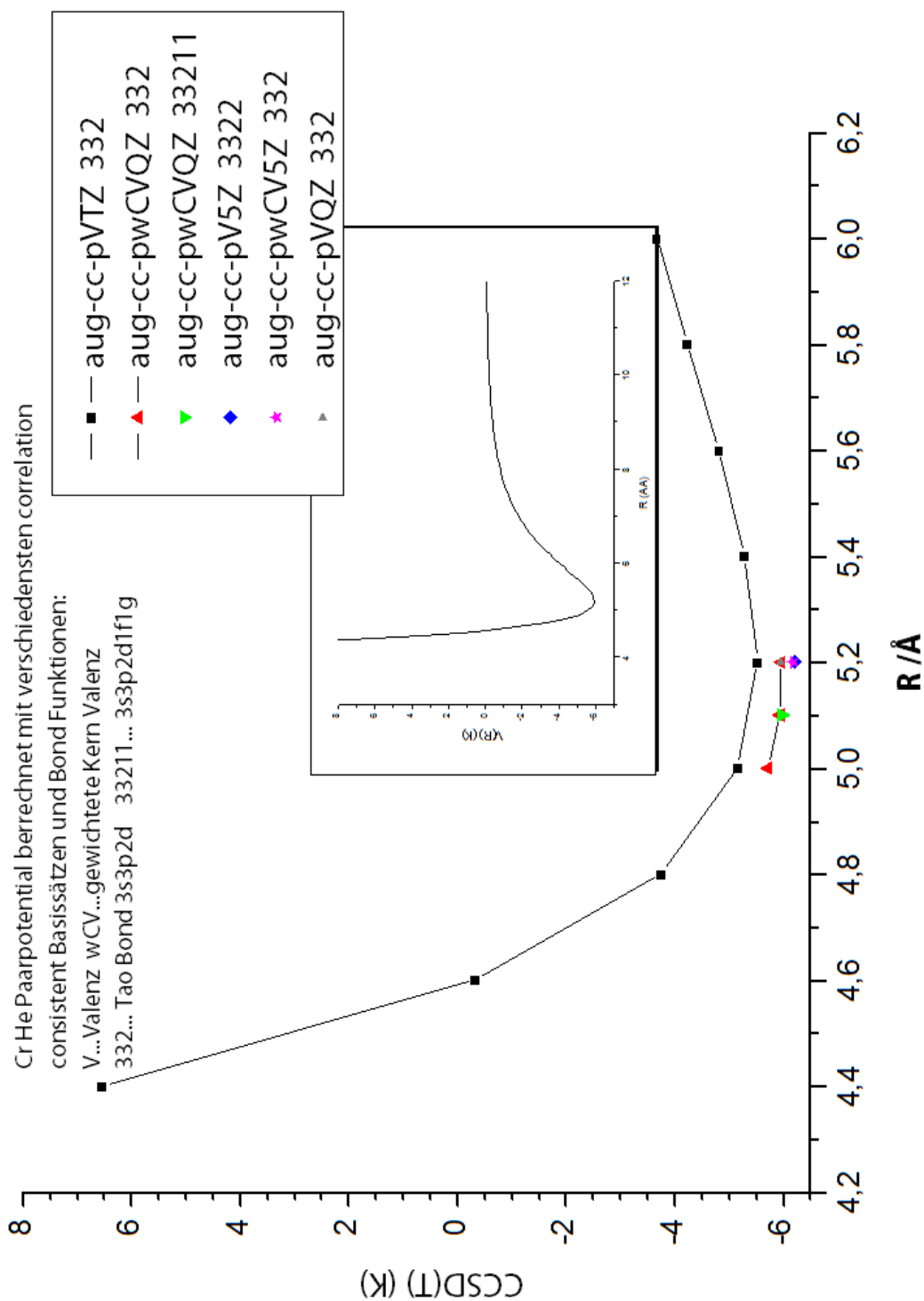


**Abbildung VIII.1:** Das Helium Paarpotential im Vergleich verschiedener Methoden. Das Potential nach *Cvetko* [23] (Gleichung (VIII.15)) und *Tang-Toennies* [92] (Gleichung (VIII.9)) sind auf dieser Größenskala fast ident. Ein selbst berechnetes *ab initio* Hartree-Fock Potential ist demgegenüber rein repulsiv. Erst eine CCSD(T) Rechnung kann die dipolinduzierte Van-der-Waals Wechselwirkung beschreiben.

tionen, was aber zu einer künstlichen Energieabsenkung führt, die aus dem Rechenergebnis wieder entfernt werden muss. Dazu werden mindestens drei Rechnungen pro Kernabstand ausgeführt. Die erste Rechnung liefert die HF-Energie des Moleküls, in der zweiten & dritten werden die einzelnen Atome in der kombinierten Basis berechnet, wozu „Geisteratome“ ohne Ladung an die Stelle des zweiten Atoms gesetzt werden. Die Bindungsenergie ist dann eine Differenz zwischen der HF-Energie des Moleküls und den beiden Atomen. Dies erfordert sehr viele signifikante Stellen der Rechnung, da dies sonst zu einer Auslöschung der signifikanten Stellen in der Subtraktion (Subtraktionskatastrophe) führt - bei Helium mindestens 8 Ziffern. Der BSSE sollte für umfangreichere Basissätze abnehmen, da die Molekülorbitale immer besser beschrieben werden können. Es werden hier aug-cc-pVXZ Basissätze verwendet, in denen Valenzelektronen durch  $X = \text{Double, Triple, Quadruple, ... Zeta}$  Koeffizienten gegeben sind, erweitert (augmented) mit Basisfunktionen hohen Bahnspins für eine Berücksichtigung der Polarisierbarkeit. Dann liefert eine Coupled-Cluster Rechnung eine gute Abschätzung der Korrelationsenergie, in diesem konkreten Fall wurde CCSD(T) verwendet (Coupled Cluster mit Singulett, Dublett und approximierter Triplettanregung mittels Gaussian [97]). Andere getestete Methoden wie MP-2 (zu hohe Korrelationsenergie), CI, BD etc. ergaben keine solchen akkuraten Ergebnisse. Der Vorzug von CCSD(T) gegenüber anderen Rechenmethoden ist auch statistisch gesichert [98].

Um auch mit kleinen Basissätzen einen Großteil der Korrelationsenergie zu erhalten werden zusätzlich Bindungsfunktionen (Bond functions  $3s3p2d$ ) nach *Tao* verwendet [99]. Dazu wird in der Mitte zwischen den Heliumatomen ein Geisteratom gelegt, das einen wohlausgewogenen (well-tempered) Satz von Basisfunktionen zur Verfügung stellt. Idealerweise wird dadurch die HF-Energie nicht geändert, aber die Konvergenz der CC-Energien beschleunigt. Damit gelingt es über 95% der Korrelationsenergie im Vergleich zum TT-Potential zu erhalten. Natürlich müssen auch CC-Energien um den BSSE korrigiert werden, im vorliegenden Fall kann der BSSE mehr als das Doppelte der CC-Energie betragen.

Für andere Atom- Helium Potentiale ist die Skalierung der Rechenzeit eine relevante Größe. HF skaliert mit  $N^4$  wobei  $N$  die Anzahl der Funktionen im Basissatz bedeutet [96]. CC Rechnungen haben ein  $N^7$  Verhalten und kosten daher viel mehr Zeit, wobei naturgemäß größere Atome größere Basissätze benötigen und man aus Gründen der Genauigkeit mindestens Triple Zeta Qualität verwenden wird. Da schwerere Atome auch eine um  $1 \times 10^3$  höhere HF-Gesamtenergie besitzen, muss bei gleicher Van-der-Waals Wechselwirkung die Anzahl der signifikanten Stellen in der Rechnung um die gleiche Größenordnung erhöht werden. Es hilft die inneren Edelgasschalen durch effektive Kernpotentiale anzunähern um die Anzahl der Elektronen im System auf ein wieder berechenbares Maß zu reduzieren, wobei aber ein Teil der Korrelationsenergie verlorengeht. Aussagen die eine Wechselwirkung zwischen inneren Elektronen und dem Kern (z.B. Hyperfeinwechselwirkung) beschreiben sind mit einem Pseudopotential methodisch dann aber nicht möglich. Die vorgestellte Methode eignet sich aber hervorragend für leichte Erdalkali (Mg) und Übergangsmetalle (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [100]. Abbildung VIII.2 zeigt nach dieser Methode berechnete Potentialpunkte



**Abbildung VIII.2:** Chrom–Helium Paarpotential. *Ab initio* Berechnung nach der CCSD(T) Methode und den angegebenen Basissätzen + Bondfunktionen von *Tao*.

des Cr-He Paarpotential in Abhängigkeit des verwendeten Basissatzes und der verschiedenen Bindungsfunktionen nach *Tao*. Mit cc-pwCVXZ Basissätzen für Pseudopotentiale der Gruppe von *Peterson* sind kürzlich auch Paarpotentiale schwerer Elemente (wie Sb, Pb, Bi) verfügbar [101]. Solche Basissätze hoher Qualität sind aber für schwere Alkali- und Erdalkaliatome (wie Rb, Cs, Sr, Ba) von *Peterson* angekündigt, aber noch nicht verfügbar.

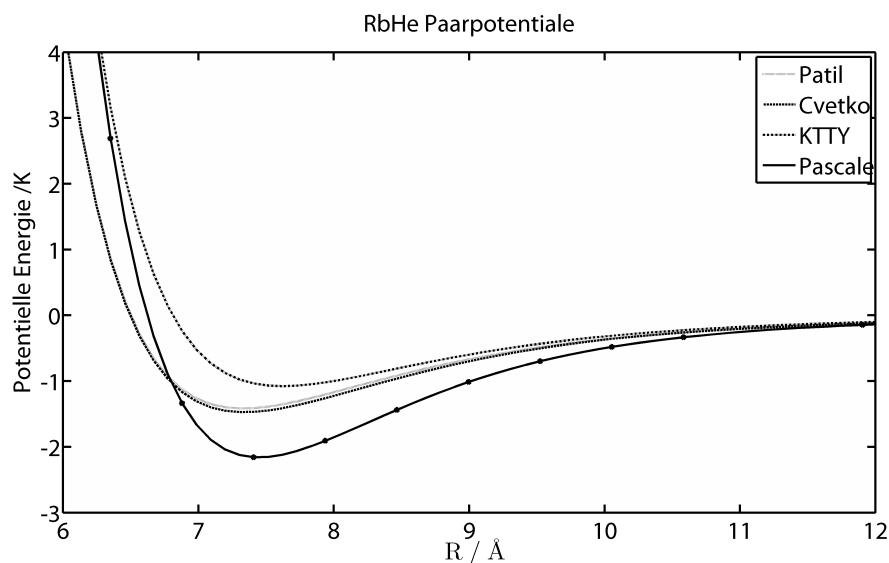
Für angeregte Zustände muss zunächst sichergestellt sein, dass eine Beschreibung über eine Determinante ausreicht oder man eine Multireferenzmethode benötigt. Dies ist z.B. Complete Active Space Multiconfiguration SCF (CASSCF) um die HF-Energie dieses Zustandes überhaupt angeben zu können. Die Equation of Motion (EOM) CCSD Methode ist eine Erweiterung des Coupled Clusteransatzes für angeregte Zustände, jedoch ist man hinsichtlich der Ausgefeiltheit der Methoden noch nicht in der selben Liga wie beim Grundzustand. Diese Methode ist State of the Art in der Quantenchemie, es konnte von mir aber leider noch keine Literatur für den konkreten Einsatz dieser Technik an nur schwach gebundenen Van-der-Waals Clustern gefunden werden.

In Anbetracht der Limitierung der *ab initio* Programmpakete ist es nicht erstaunlich, dass die Arbeit von *Pascale* seit über 25 Jahren den Standard für angeregte Alkali-Edelgas Paarpotentiale legt [102]. *Pascale* modelliert ein l-abhängiges Kernpseudopotential von Molekülorbitalen des Helium und Alkalimetallions aus Slatertyp Orbitalen (STO) und berücksichtigt auch die Ladungsverschiebung von Helium zum Valenzelektron und Kernwechselwirkung. In diesem Pseudopotential löst er numerisch die Einelektronenschrodingergleichung des Valenzelektrons und kann dadurch die Potentiale der angeregten Zustände getrennt nach  $^2\Sigma, ^2\Pi, ^2\Delta$ -Symmetrie angeben. Die einzelnen Potentialpunkte können z.B. durch eine kubische Splinefunktion verbunden werden, wobei man natürlich beim Fit berücksichtigen muss, dass die Kurve den Verlauf glatt ohne Oszillationen wiedergibt. Diese Methode ist natürlich nur für die isoelektronische Alkaliserie möglich.

## VIII.4 Vergleich der Paarpotentiale

In Abbildung VIII.3 findet sich ein Vergleich für die in dieser Arbeit wichtigen Rubidium-Helium Paarpotentiale. Zunächst fällt die starke Abweichung des KTTY Potentials auf. Es bindet nicht so stark wie die übrigen. Dies kann daran liegen, dass *Kleinekathöfer* Dispersionskoeffizienten verwendet, die stark von den von *Mitroy* berechneten [85] abweichen. Wegen der schon diskutierten Probleme wird es in Clusterberechnungen in der Literatur selten verwendet. Die Potentiale *Patils* und *Cvetkos* unterscheiden sich nicht wesentlich, beide besitzen eine Potentialtiefe von  $\approx 1,5$  K bei  $7,3$  Å. Das Potential von *Pascale* bindet am stärksten. Das Minimum bei  $7,4$  Å besitzt eine Tiefe von  $2,2$  K und hat eine größere Kernrepulsion als *Patils*. Durch das konsistente Tabellenwerk für die verschiedenen diatomischen Molekül-





**Abbildung VIII.3:** Vergleich der RbHe Paarpotentiale. Die Potentiale nach *Patil* [88] und *Cvetko* [23] unterscheiden sich kaum und besitzen ihr Minimum bei etwa 7,3 Å. Das Potential laut *Kleinekathöfer* [94] bindet nicht so stark, wohingegen *Pascales* Potential das Minimum bei 7,4 Å besitzt.

zustände ist *Pascales* Potential die meistgenutzte Grundlage der Berechnungen von Alkali dotierten Heliumclustern, obwohl im direkten Vergleich die Bindung zu stark scheint. Um die Auswahl des benötigten Potentials zu erleichtern, sind in Tabelle VIII.1 alle Literaturzitate kompakt zusammengefasst. Es erscheint erstrebenswert, *Pascales* Berechnungen noch einmal gepaart mit moderneren numerischen Methoden durchzuführen um einerseits die Genauigkeit zu erhöhen und andererseits mehr Punkte für eine analytische Fitfunktion zur leichteren Berechnung zur Verfügung zu haben.

**Tabella VIII.1:** Übersicht der verschiedensten Paarpotentiale und ihrer Literaturquelle. Die vorgestellten Potentiale des vorangehenden Kapitels sind nicht für jede Kombination von Edelgasen und Alkaliatomen verfügbar, diese Zusammenstellung soll die Auswahl erleichtern. Zusätzlich steht auch ein universelles Potential nach Xie [103] für mehr als 200 Diatome zur Verfügung, welches aber nur approximativen Charakter besitzt.

	Patil	T'T	Cvetko	Kleinkathöfer	Pascale	Fits nach Xie
Heliumdimer $He_2$						
andere Edelgasdimere zB $Xe_2$	✓ [88]	✓ [90, 92]	✓ [23]			✓ [103]
gemischte Edelgaspotentiale zB $HeXe$	✓ [88]	✓ [22]	✓ [23]	✓ [93]		✓ [103]
Alkalidimere zB $Rb_2$		✓ [22]	✓ [23]			✓ [103]
Alkali-Helium Potentiale zB $HeRb$	✓ [88]/[89]		✓ [23]	✓ [93, 94]	✓ [102, 104]	✓ [103]
angeregte Alkali-Helium Potentiale zB $A^2\Pi_{1/2}$					✓ [102, 104]	



You can know the name of a bird in all the languages of the world, but when you're finished, you'll know absolutely nothing whatever about the bird... So let's look at the bird and see what it's doing — that's what counts. I learned very early the difference between knowing the name of something and knowing something.

---

*(Richard P. Feynman)*

---

## Ergebnis der Simulationen

---

### IX.1 Rb–He<sub>N</sub> System

#### IX.1.1 Undotierte Droplets

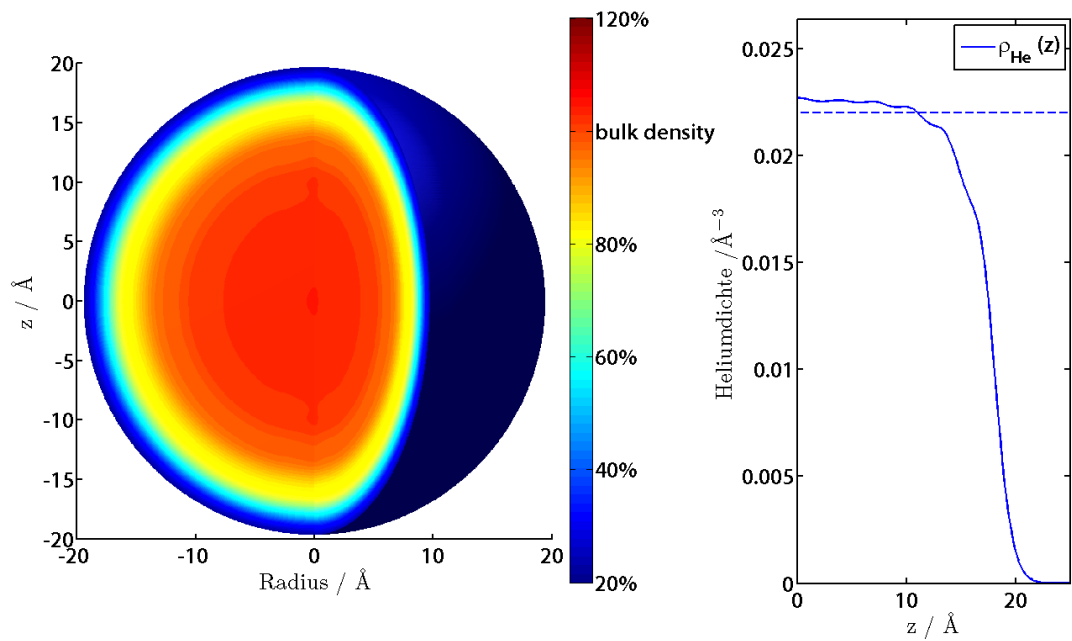
Mittels des DFT-Codes wurden mehrere Studien durchgeführt. Zunächst wurde das pure Heliumdroplet betrachtet. Abbildung IX.1 visualisiert die Heliumdichte als dreidimensionalen Plot, indem die zylindersymmetrische Dichte in einen Volumenkörper im Halbschnitt überführt wird. Die Dichte ist farbcodiert, als Referenz gilt die Dichte der Volumenphase von  $0,02185$  Atome /  $\text{\AA}^3$  [105]. Es existiert ein diffuser Übergang des Droplets zum Vakuum, man muss eine willkürliche Grenze wählen. Im dreidimensionalen Plot wurden alle Dichtewerte unterhalb von 20% der Volumenphase ausgeblendet um eine Oberfläche zu erhalten. Im Kern erreicht die Heliumdichte auch Werte über der Volumenphase und nimmt isotrop mit dem Radius ab. Auf der rechten Seite ist dazu ein zweidimensionaler Schnitt der Dichte entlang der  $z$ -Achse abgebildet. Der rasche Abfall der Teilchendichte rechtfertigt ein geometrisches Tröpfchenmodell mit einem Radius [38]

$$R_0 = 2.22\sqrt[3]{N} \text{ \AA}, \quad (\text{IX.1})$$

in deren Inneren die Dichte mehr als  $\approx 50\%$  der Volumenphase beträgt.

Aus einem Fit von Diffusions-Monte-Carlo (DMC) Rechnungen ist in der Literatur ein allgemeiner Zusammenhang der Bindungsenergie  $E_B$  pro Heliumatom zur Atomanzahl  $N$  bekannt [38]:

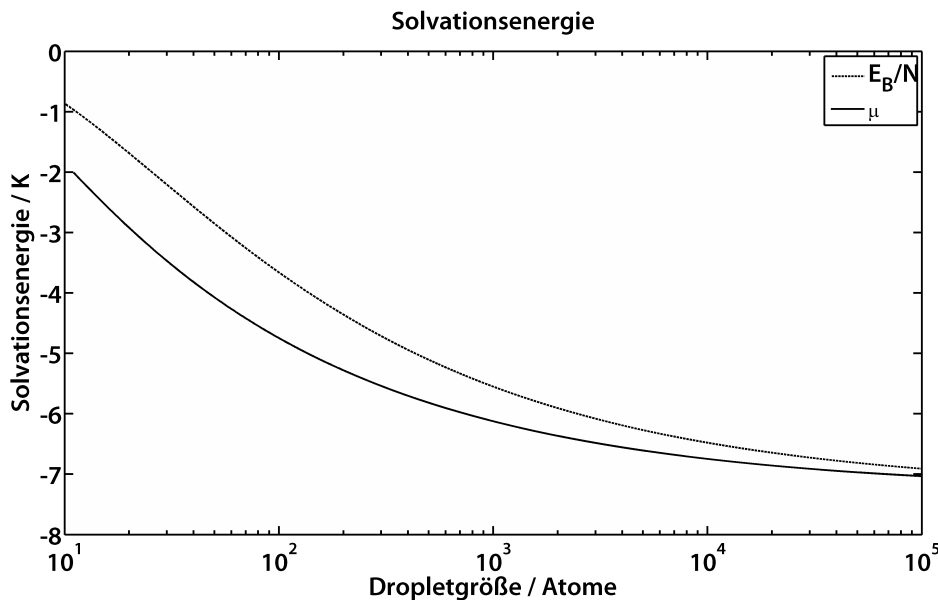
$$E_B/N = -7.277 + 16.96N^{-1/3} + 6.978N^{-2/3} - 41.75N^{-1} + 26.15N^{-4/3} \quad , \quad (\text{IX.2})$$



**Abbildung IX.1:** Heliumdichte des undotierten Droplets von  $N = 500$  Heliumatomen aus DFT-Rechnung in dreidimensionalen Halbschnitt und zweidimensionalen Schnitt entlang der  $z$ -Achse. Die strichlierte Dichte ist der Wert der Volumenphase.

wobei alle Koeffizienten in Kelvin gegeben sind. Dieser Fit ist in Abbildung IX.2 dargestellt. Gleichung (IX.2) geht für  $N \rightarrow \infty$  in den experimentell bestimmten Bulkwert  $E/N = 7,28$  K über.

Die Solvationsenergie ergibt sich aus den einzelnen Bindungsenergien der Heliumatome untereinander. Das chemische Potential  $\mu$  wird als die aufzuwendende potentielle Energie definiert, um ein Heliumatom aus diesem Verbund zu lösen und unendlich weit zu entfernen, ohne die Gesamtenergie des Systems zu verändern. Für die Volumenphase beträgt  $\mu=7,28$  K und ist mit der Bindungsenergie pro Nukleon ident. Beim Droplet trifft dies nicht mehr zu, in einem endlichen System wird  $\mu = \frac{dE_{\text{ges}}}{dN}$  über den Differenzenquotienten  $\frac{E(N)-E(N-1)}{N-(N-1)}$  berechnet. Alle Ergebnisse der simulierten Tropfen stehen dazu in hervorragender Übereinstimmung.

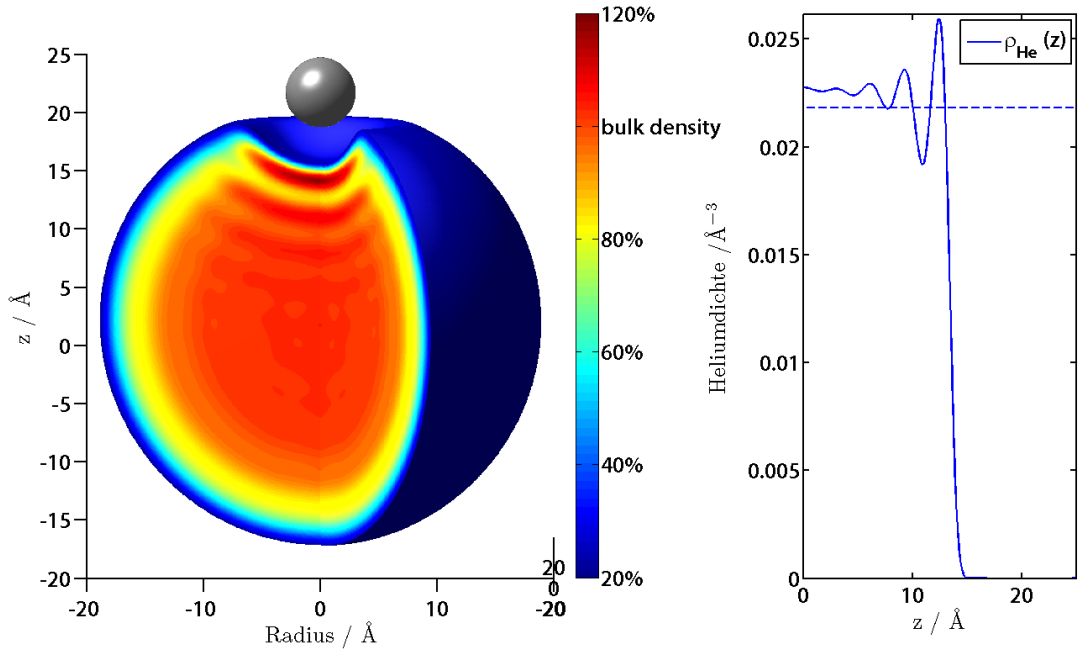


**Abbildung IX.2:** Chemisches Potential  $\mu$  und die Bindungsenergie pro Atom des undotierten Heliumnanodroplets, abgeleitet aus Gleichung (IX.2). Dies steht im Einklang mit durchgeführten DFT-Rechnungen.

### IX.1.2 Dotierte Droplets

Die nächsten Simulationen dienen der Charakterisierung des Rb-He<sub>N</sub> Systems. Dazu wird das Dichtefunktional in Gleichung (VIII.3) unter dem Einfluss eines externen Rubidium-Helium Paarpotentials gelöst. Wie in Kapitel VIII.2 ausgeführt kommt das Potential nach *Pascale* zum Einsatz. Da dieses Paarpotential geringer als das Potential zwischen den einzelnen Heliumatomen ist, wird der Dopant nach außen zum Bereich geringerer Heliumdichte gedrängt.

Das Rubidiumatom besitzt eine erheblich größere Ausdehnung als das Heliumatom, und auch im repulsiven Anteil des Pascale Potentials erkennt man die Verdrängung von Helium in der Nähe von Rubidium. Die Van-der-Waals Kraft ist aber sehr langreichweitig, womit eine schwache Bindung zum Droplet erhalten bleibt. Es kommt zu einer grubenartigen Verzerrung der ansonsten sphärischen Dropletgeometrie, einem „Dimple“.



**Abbildung IX.3:** Heliumdichte des Rubidiumdotierten Droplets mit  $N = 500$  Atomen. Das Rubidiumatom ist durch Van-der-Waals Kräfte gebunden (hier durch seinen Van-der-Waals Radius illustriert). Durch die Wechselwirkung formt sich ein „Dimple“, in dessen Bereich die Heliumdichte stark oszilliert und Werte über der Volumenphase erreicht.

Durch mehrere Simulationsläufe bei unterschiedlichem Abstand des Rubidiumdopanten  $d$  zum Massenschwerpunkt des Heliumdroplets wurde die energetisch günstigste Konfiguration mit  $d = 19,97(5) \text{ \AA}$  bei  $N = 500$  bestimmt. Auf der rechten Seite von Abbildung IX.3 ist die Heliumdichte in Richtung des Rubidiumatoms wiedergegeben. Man erkennt die starke Kompression der Heliumatome im Dimple mit einem Maximum vom 1,2-fachen der Volumenphase. Dieses Ergebnis ist ein anschaulicher Hinweis auf die im Experiment gemessene Änderung der Hyperfeinkonstante durch die Heliumumgebung.

Nun wird die optische Anregung des Rubidiums untersucht. In Anlehnung an die Born-Oppenheimer-Näherung wird die Dichteverteilung während der Anregung eingefroren, da durch die unterschiedlichen Massen Kern- & Elektronenbewegung auf unterschiedlichen



Zeitskalen erfolgen („frozen cluster approximation“). Dann ist es möglich ein pseudodiatomisches Potential zwischen Rubidium und Droplet unter Addition der Einzelpaarpotentiale zu berechnen („diatomic molecule approach“). Diese Rechentechnik, die Potentialkurven unter Annahme eines diatomischen Moleküls zu erhalten, wurde früh gleichzeitig mit der Alkalidotierung in der Gruppe von *Scoles* entwickelt [32, 106] und soll hier nicht im Detail wiedergegeben werden, sondern es wird auf die Dissertationen von Georg Droppelmann [107] und die Dissertationen der TU-Graz Arbeitsgruppe unter der Betreuung von Wolfgang E. Ernst von Gerald Auböck [108] und Moritz Theisen [109] verwiesen.

Im durch Van-der-Waalskräfte gebundenen RbHe Molekül muss die Spin-Bahn Kopplung gesondert berücksichtigt werden, da das Pascalepotential nur atomare Zustände angibt. Der Grundzustand  $5^2S_{1/2}$  korrespondiert zu  $^2\Sigma_{1/2}$  im Molekülbild, durch die Projektion des Drehimpulses auf die Molekülachse ergeben sich für die  $5^2P_{1/2}$  &  $5^2P_{3/2}$  angeregten Zustände  $^2\Pi_{1/2}$ ,  $^2\Pi_{3/2}$  &  $^2\Sigma_{1/2}$ . Erst durch die Spin-Bahn Kopplung ergibt sich ein kleiner Potentialtopf im  $A^2\Pi_{1/2}$  Zustand.  $A^2\Pi_{3/2}$  &  $A^2\Sigma_{1/2}$  sind rein repulsiver Natur und besitzen wie alle höheren Anregungen keinen gebundenen Molekülzustand mehr. Da die Spin-Bahn Kopplung als relativistischer Effekt für Atome großer Massenzahl zunimmt, können nur die schweren Alkaliatome Rubidium und Cäsium den  $A^2\Pi_{1/2}$  Zustand zu einem Potentialtopf absenken. Lithium-, Natrium- & Kaliumdopanten besitzen dagegen keinen angeregten gebundenen Zustand. Francium, das größte Atom des Periodensystems und letztes Mitglied der Alkaligruppe dürfte sich ähnlich wie Cäsium verhalten, wurde aber, durch seine Radioaktivität bedingt, verständlicherweise nie erforscht. Durch die Arbeiten von *Gerald Auböck et al* [55, 108] wurde erkannt, dass die Anregung mit selektiver Polarisierung zu optischem Pumpen wie in freien Rubidium Atomen führt.

Wie in Kapitel III.1 dargelegt besitzt der Winkelanteil von  $5^2P_{1/2}$  im Feinstrukturbild eine rein sphärische Natur, womit sich die Wellenfunktion des Rubidiums bei Anregung radial in alle Richtungen isotrop vergrößert. Dadurch muss das Rubidiumatom eine neue Gleichgewichtsposition einnehmen, womit sich auch die Dimplegeometrie verändert, siehe Abbildung IX.4. Damit stimmt die Absorptionsbande und Emissionsbande nicht überein, man erhält in der Frozen-Droplet-Approximation zwei verschiedene Potentialkurven. Das bemerkenswerte ist, dass die Besetzung der Spinzustände im Magnetfeld nicht der Droplet-Temperatur entspricht und nicht wie andere Freiheitsgrade gekühlt wird [55]. Trotz der laufenden Veränderung der Dropletgeometrie werden die magnetischen Subzustände offenbar nicht gemischt und die atomare Polarisierung bleibt erhalten. Dieses Rubidium Recycle Schema auf He<sub>N</sub> ist in Abbildung IX.4 skizziert.

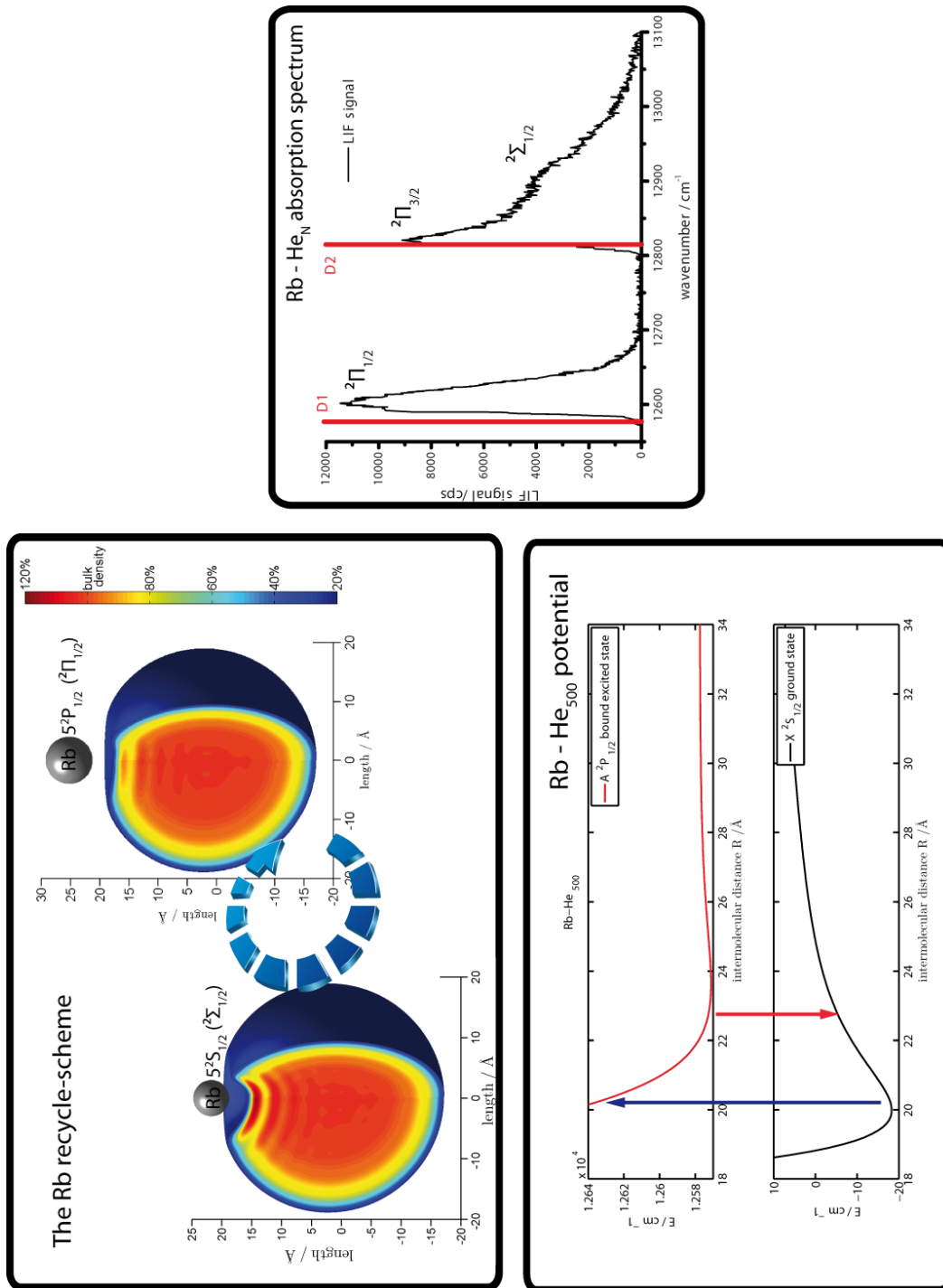
Da sowohl der  $5^2S_{1/2}(\Sigma_{1/2})$  als auch  $5^2P_{1/2}(^2\Pi_{1/2})$  gebundene Zustände sind, liegt es nahe das Absorptionsspektrum durch Franck Condon Faktoren auszudrücken. Es wurde dazu eine nach Vorschlägen von *Carlo Callegari* angepasste Windows Version des Programms „Level 8“ von *Le Roy* verwendet [110]. Dessen Ausgabe ist aber zu weit blauverschoben gegenüber den experimentell bestimmten Gipfeln der Absorption von  $12\,597\text{ cm}^{-1}$  bis  $12\,605\text{ cm}^{-1}$ .

Demgegenüber stehen die Ergebnisse des Programms „BCONT 2.2“, ebenfalls von *Le Roy* [111], das die Übergangswahrscheinlichkeit zu einem nicht gebundenen Zustand berechnet. Die Absorptionsbande der Ausgabe mit einem Maximum um  $12\,605\text{ cm}^{-1}$  stimmt besser mit dem Experiment überein. Man könnte versucht sein, Droplets unterschiedlicher Größe zu simulieren und aus den Ergebnissen das ESR-Spektrum selektiv einer bestimmten Dropletgrößenfraktion zuzuschreiben. Mit diesem Ansatz würde eine Dropletgrößenverteilung direkt durch die Wahl der Anregungswellenlänge bestimmbar! Wie mir im persönlichen Gespräch mit *Moritz Theisen* aber klar wurde, unterliegt der Übergang einem positiven Auswahl effekt: Das angeregte Rubidiumatom muss auf ein neues Gleichgewicht relaxieren. Dabei kann die Relaxationsenergie nur an die Heliummatrix abgegeben werden, dort wird Energie durch die Suprafluidität (hohe Wärmekapazität und -leitung) sofort an die Grenzflächen zum Vakuum transportiert. Falls die kinetische Energie eines Heliumatoms die Bindungsenergie zum Cluster übersteigt, erfolgt die Heliumverdampfung. Dichterechnungen nach der DFT-Methode sind rein statischer Natur und können keine Dynamik abbilden. Damit bleibt der genaue Mechanismus der Dropletrelaxation unbekannt und man kann nur annehmen, dass bei einer Anregung nahe der  $D_1$  Linie der Kühlmechanismus effizient ist, wohingegen bei weiter blauverstimmtem Laser eine Dissoziation des Rubidiumatoms vom Tropfen erfolgen kann. Das MCD Spektrum gibt einen Hinweis auf die Gültigkeit der Auswahlregeln am Droplet. Bei 24 mW wurde eine Dissoziationswahrscheinlichkeit im einstelligen Prozentbereich abgeschätzt [55]. In unserem Experiment wurden zwei Größenordnungen höhere Pumplaserleistungen verwendet, womit die Dissoziation nicht mehr als vernachlässigbarer Faktor erscheint. Der postulierte positive Auswahl effekt besagt, dass nur diejenige Dropletfraktion detektiert wird, welche ohne Zerstörung die Bedingungen aller Pumpzyklen durchläuft. Damit ist aber ein direkter Zusammenhang zur Dropletgrößenverteilung nicht mehr *a priori* gegeben.

## IX.2 Neutrale eingebettete Fremdatome

### IX.2.1 Xe–He<sub>N</sub> System

Heliophile Spezies werden in das Droplet vollkommen eingebettet. Es stellt sich die Frage, inwieweit der Dopant im Inneren Auswirkungen auf seine Heliumumgebung ausübt und lokalisiert vorliegt. Zur ersten Fragestellung wurde eine Simulation mit einem Xenonatom im Massenschwerpunkt des Heliumdroplets durchgeführt. Dazu wurde ein Paarpotential nach *Cvetko* verwendet (vgl. Kapitel VIII.2). Abbildung IX.5 zeigt die Heliumdichteverteilung, dabei wurde zur besseren Vergleichbarkeit die Farbkodierung des vorherigen Abschnittes beibehalten. Man erkennt deutlich schalenförmige Dichtefluktuationen. Im Schnitt entlang der z-Achse liegt das Maximum der ersten Schale beim 2,6-fachen der Volumenphase, eine sehr

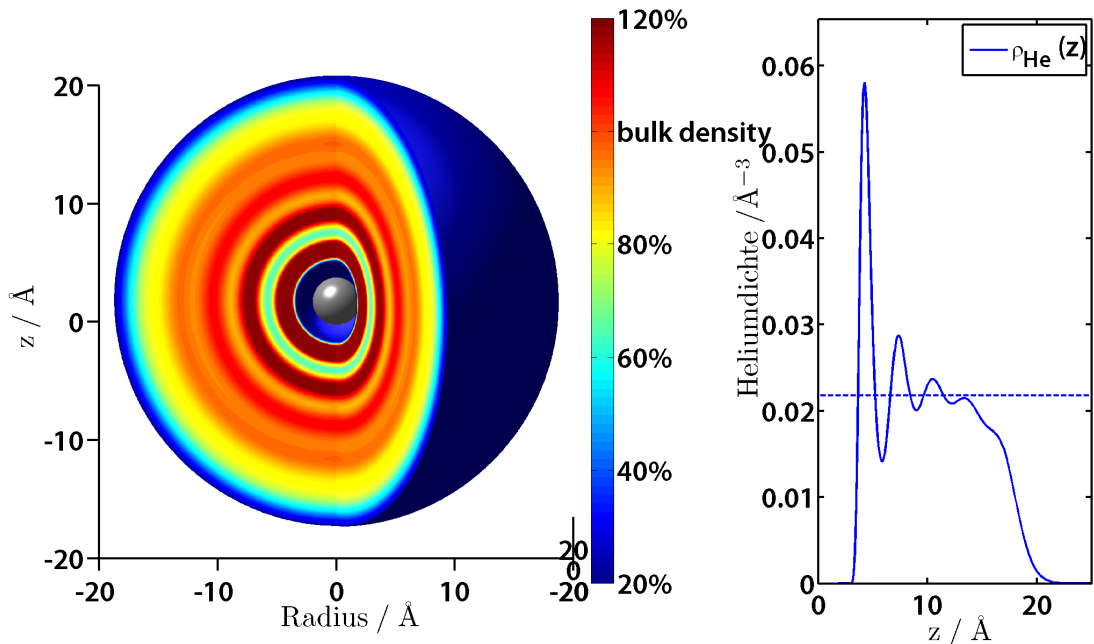


**Abbildung IX.4:** Rb-He<sub>N</sub> System Recycle Schema. Das Rb-Atom ist nur schwach zum Droplet gebunden und verursacht eine Einbuchtung, „Dimple“ genannt, die sich in der Dichteverteilung widerspiegelt. Durch die Spin-Bahn Kopplung ist der  $5^2P_{1/2}(^2\Pi_{1/2}) \leftarrow 5^2S_{1/2}(\Sigma_{1/2})$  Übergang gebunden und blauverschoben, das System relaxiert danach zu einem größeren Abstand, die Besetzung der magnetischen Subzustände bleibt dabei erhalten. Danach kehrt das System über rotverschobene Fluoreszenz  $5^2P_{1/2}(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow 5^2S_{1/2}(\Sigma_{1/2})$  wieder in den Grundzustand für den nächsten Pumpzyklus zurück. 107

starke lokalisierte Bindung. Durch Integration der Dichte kommt man in dieser Schale auf eine Anzahl von 14 bis 16 Heliumatomen. Eine relevante Größe ist die Solvationsenergie der gelösten Spezies Xe in  $\text{He}_N$  [38]

$$S(\text{Xe}) = E(\text{He}_N + \text{Xe}) - E(\text{He}), \quad (\text{IX.3})$$

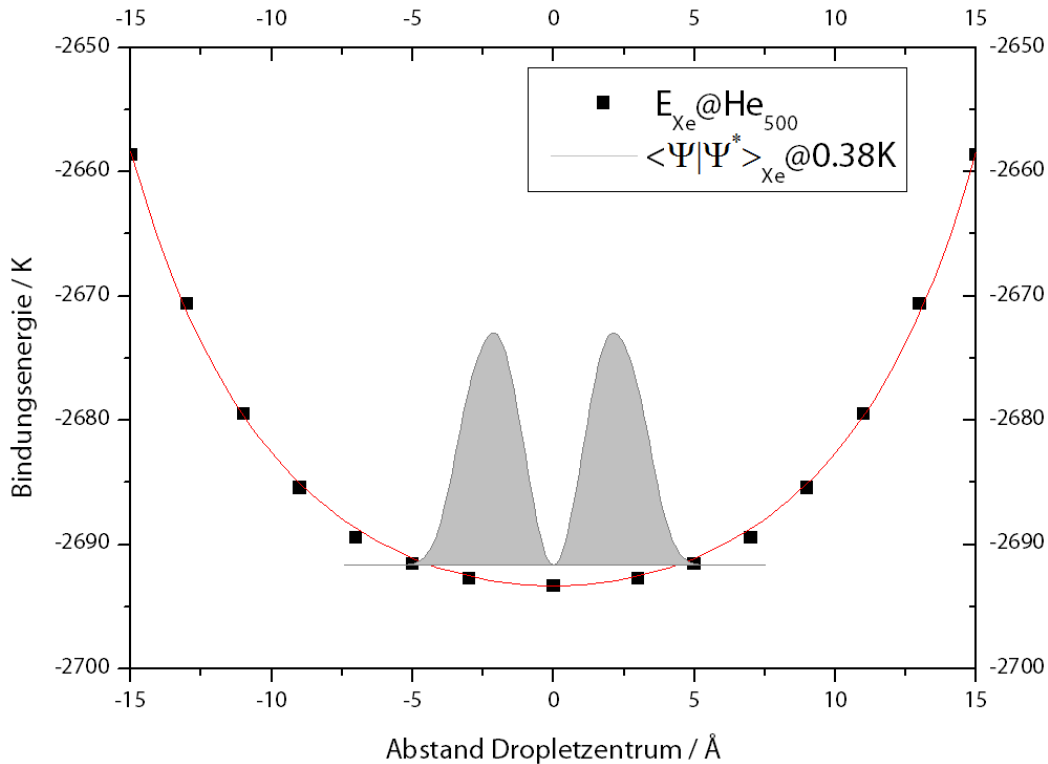
worin  $E$  die erhaltene Energie des reinen oder dotierten Droplets aus der DFT-Rechnung ist. Für den betrachteten Cluster aus 500 Atomen ergibt sich eine Solvationsenergie von  $-278,3$  K. Das bedeutet, ohne die Kühlung und den Impulsübertrag des Xenon Atoms bei der Dotierung zu berücksichtigen, verdampften zur Aufnahme der zusätzlichen Bindungsenergie alleine mindestens 52 Heliumatome.



**Abbildung IX.5:** Heliumdichteverteilung des Xenon dotierten Droplets. Deutlich ist eine lokalisierte Erhöhung der Dichte um das 2,6-fache der Volumenphase in Schalenform um das Zentrum des Dopanten zu erkennen.

Durch das Verdampfen von Heliumatomen kann effizient überschüssige Energie aus dem Dropletsystem entfernt werden. Damit ist die Bewegung des Dopanten im Droplet nicht mehr beliebig, da die benötigte Energie zur Erreichung jedes Ortes nicht zur Verfügung steht, wenn der Verdampfungskanal bevorzugt ist. (Dies erfolgt unter der Prämisse der kleineren oder vergleichbaren Zeitskala der Verdampfung zu Vibrationen des Dopanten). Die zweite Fragestellung kann daher durch eine Berechnung der Energie des Systems unter verschiedenen Xenonpositionen im Tropfen beantwortet werden. Durch das radialsymmetrische Xenonpotential ist nur die Berechnung entlang einer Koordinate nötig. Mittels DFT-Rechnung

wurde die Energie des Systems bestimmt, wobei das Xenonatom an ausgewählten Punkten der z-Achse festgehalten wurde, siehe Abbildung IX.6.



**Abbildung IX.6:** Potentialkurve des Xe–He<sub>N</sub> Systems, aus einzelnen DFT-Simulationen berechnet und nach einem Potential von *Lehmann* gefittet. Aus der Besetzung der Vibrationsmoden bei 0,38 K ergibt sich die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Xenonatoms (schattierter Bereich). Das Maximum (der wahrscheinlichste Abstand des Dopanten zum Massenschwerpunkt des Droplets) liegt bei 2,1 Å.

Es liegt ein tiefer Potentialtopf mit einem Minimum bei der Zentrumsposition des Xenons vor. Erste Arbeiten von *Toennies & Vilesov* schlugen ein „square spherical wall“ Potential mit unendlich hohen Wänden zur Approximierung vor [112], im klaren Gegensatz zu den berechneten Werten. Andererseits passt das Potential auch nicht zu einem Parabelfit eines harmonischen Oszillators, da die Krümmung zu flach ist. Kevin Lehmann fand unter der Approximierung des Dopanten-Paarpotential durch eine Van-der-Waals Wechselwirkung analytisch das Potential eines neutralen eingebetteten Fremdatoms in He<sub>N</sub> [113]:

$$\Delta E(a, R) = \int_0^\pi \int_{r(\theta)}^\infty \left[ \frac{\rho C_6}{r'^6} + \frac{\rho C_8}{r'^8} \right] 2\pi r'^2 \sin \theta dr' d\theta \quad (\text{IX.4})$$

$$\approx V_2^0 F_2(a/R) \quad \text{mit} \quad (\text{IX.5})$$

$$V_2^0 = \left( \frac{4\pi C_6}{3R^3} \right) \quad F_2 = \left( \frac{1}{1 - \left(\frac{a}{R}\right)^2} \right)^3, \quad (\text{IX.6})$$

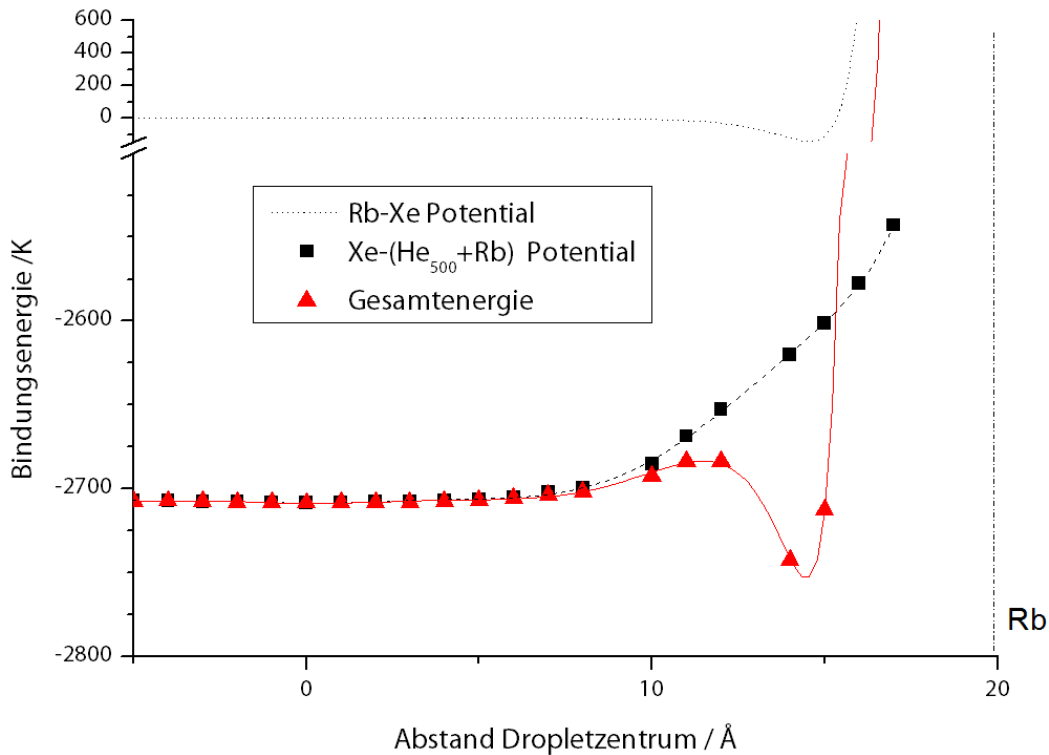
wobei  $\rho$  die Dichte,  $\theta$  der Polarwinkel gemessen vom Dopantenzentrum,  $R$  den Dropletradius und  $a$  den Abstand des Fremdatoms vom Dropletzentrum wiedergibt. Mit dieser  $(1 - a^2)^{-3}$  Abhängigkeit wurden die berechneten Punkte erfolgreich durch eine glatte Potentialkurve gefittet.

Ist die Form des Potentialtopfs bekannt, können die im System vorhandenen Schwingungszustände berechnet werden. Dazu wurde wieder Level 8 [110] verwendet, das durch Integration der Schrödingergleichung durch den Numerov-Cooley Algorithmus die Vibrationszustände findet, die durch die Boltzmanngewichte bei unterschiedlicher Temperatur verschiedene Besetzungszahlen aufweisen. Die dazugehörigen Wellenfunktionen des Programms wurden verwendet, um die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Lage des Xenatoms zu berechnen. Dies ist als schattierter Bereich in Abbildung IX.6 zu erkennen. Dazu wurden die ersten sechs Moden mit ihren Boltzmanngewichten addiert, bei der Temperatur von 0,38 K ist aber bei weitem fast nur die Grundmode  $\nu = 0$  besetzt. Obwohl die Wellenfunktion bei  $a = 0$  ihr Maximum hat, ergibt sich das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte bei  $a = 2,1 \text{ \AA}$ . Dies ergibt sich bei der Integration durch das Volumenelement, in Analogie der Elektronenladungsdichte im Wasserstoffproblem. Ich danke *Marius Lewerenz* für diesen Hinweis. Aus dem Paper von *Lehmann* [113] ergibt sich noch die Erkenntnis, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte auch aus einer klassischen Boltzmannverteilung berechnet hinreichend approximiert wird.

## IX.2.2 Zweifachdotierung mit Xenon und Rubidium

Die nächste Simulationsstufe vereint die dargelegten Ergebnisse eines mit heliophoben und heliophilen Spezies dotierten Heliumtröpfchens. Dazu wird das Rubidiumatom an seiner äußeren Position festgehalten und die Heliumdichteverteilung und Energie unter verschiedenen Abständen zum Xenatom berechnet. Der Potentialtopf des Xenons in  $\text{He}_N$  wird durch den Dimple im Vergleich zum symmetrischen Potential des vorherigen Abschnittes verzerrt. Durch den DFT-Code wird das Potential zwischen  $\text{He}_N$  und Rubidium nach *Pascale* sowie  $\text{He}_N$  und Xenon nach *Cvetko* berücksichtigt. Für die Ermittlung der Gesamtenergie des Systems aus Heliumdroplet, Rubidium- und Xenatom wird das Paarpotential zwischen

Rubidium und Xenon nach *Cvetko* addiert. Dies ist in Abbildung IX.7 dargestellt (rote Linie). Insgesamt wurde dazu eine addierte Computerrechenzeit der Potentialpunkte von über drei Wochen benötigt.



**Abbildung IX.7:** Rb–Xe–He<sub>N</sub> System. Zur Erhaltung der Gesamtenergie des Systems für die einzelnen Positionen der Dopanten wird zur Bindungsenergie des He Droplets (mit inkludierter Solvationsenergie von Rb & Xe) das Rb-Xe Paarpotential addiert. Man kann einen metastabilen Zustand und einen RbXe Molekülzustand getrennt durch eine Potentialbarriere erkennen.

Es sind zwei stabile Konfigurationen zu erkennen: Hält sich das Xenonatom in der Mitte des Tropfens auf, ist die Störung durch den Dimple am geringsten und in Näherung kann das symmetrische Potential des vorherigen Abschnitts zur Beschreibung herangezogen werden, da fast nur der Vibrations- Grundzustand besetzt ist. Nach rechts steigt das Potential an, die Barrierenhöhe beträgt 23,3 K, dies ist die Verdampfungswärme von mehr als vier Heliumatomen. Danach fällt das Potential rasch ab zu einem Minimum bei einem Xe-Rb Abstand von 5,5 Å, das auch ungefähr dem Potentialtopfminimum des Rb-Xe Paarpotentials entspricht. Hier werden 69,3 K oder die Evaporationsenergie von  $\approx 13$  Heliumatomen frei. Durch Variation der Rubidiumposition zum Droplet bei konstantem 5,5 Å Abstand zum Xenonatom wurde keine signifikante Energieabsenkung festgestellt, sondern bei geringerem Dropletabstand eine Erhöhung. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Die Position des Xenonatoms im Inneren ist metastabil, die Potentialbarriere könnte durchtunnelt werden, dies erscheint aber nicht wahrscheinlich.
- Bei einer großen Störung könnte das System kippen. Das Xenonatom ist zum Rubidium stark lokalisiert gebunden, die Überschussenergie muss durch Verdampfen schnell genug abgeführt werden können. Andernfalls würde ein RbXe Molekül den Cluster verlassen.
- Durch den großen repulsiven Anteil des Rb-He Paarpotentials wird auch ein RbXe Molekül nicht im Droplet gelöst, sondern bleibt an der Oberfläche. Dabei orientiert sich die Molekülachse der Verbindung: Rb radial nach außen weisend, Xenon entgegengesetzt zur Mitte des Droplets.

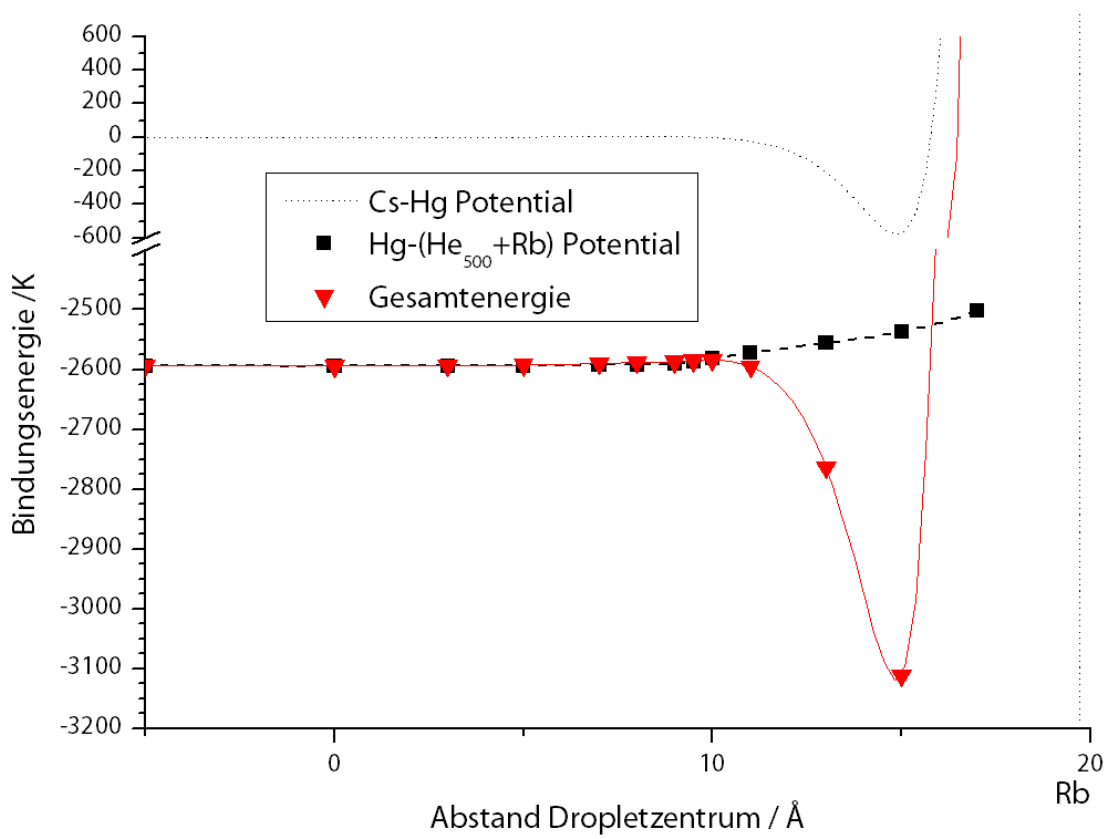
Obwohl die DFT-Rechnungen keine Dynamik des Systems abbilden, lassen sich daraus weitere Hinweise folgern. Die Präparation eines Zustandes mit Xenon im Zentrum und Rubidium an der Oberfläche erscheint nur möglich, wenn auf die richtige Reihenfolge der Dotierung geachtet wird. Ist das Droplet bereits mit Rubidium dotiert, müssen beim Aufnehmen des Xenons allein durch die Solvatationsenergie 52 Heliumatome verdampfen, wobei a) die Möglichkeit besteht, dass auch Rubidium sich vom Droplet löst, oder b) durch die hohe Mobilität am Droplet sich ein Rb-Xe Molekül bildet und das Droplet verlässt oder gekühlt wird. Wird das Szenario eines bereits mit Xenon dotierten Droplets gewählt, ist der Erfolg günstiger, dass a) Rubidium nur Oberflächenschwingungen anregt und b) auch die Verdampfung von der Oberfläche erfolgt, wodurch das Xenon nahezu unbeeinflusst ist und das Droplet nicht mehr verlässt. Im Experiment wurde durch die fixen Anschlüsse der Gaspickupzelle diese vor der Alkalipickupzelle platziert.

### IX.2.3 Zweifachdotierung mit Quecksilber und Rubidium

Es wurde nach einer Möglichkeit gesucht, den Potentialtopf der heliophilen Spezies flacher zu gestalten, um eine größere Annäherung an das Rubidiumatom im vibronischen Grundzustand zu erreichen und in weiterer Folge eine größere prognostizierte Änderung der Hyperfeinkonstanten zu erhalten. Der Dopant braucht für eine ESR Inaktivität eine abgeschlossene Elektronenschale und für eine hohe Polarisierbarkeit eine große Elektronenschale. Darum fiel die Entscheidung, das System Hg–Rb–He<sub>N</sub> zu simulieren. Es kommt wieder das gleiche Verfahren wie im vorherigen Abschnitt zum Einsatz; aus Mangel eines Rb-Hg Paarpotentials wurde dies durch ein Cs-Hg Potential [103] approximiert. Die Gesamtrechnzeit betrug rund 250 Stunden.

Die erhaltene Potentialkurve nach Abbildung IX.8 besitzt einen flachen metastabilen Bereich. Die Potentialbarriere beträgt 10 K, danach werden 534 K für den gebundenen CsHg





**Abbildung IX.8:** Bindungsenergie eines Cs-Hg-He<sub>N</sub> Systems mit einem im Vergleich zum Rb-Xe-He<sub>N</sub> System tieferen Potentialtopf.

Molekülzustand frei. Angesichts diesen Unterschieds dürfte die Lebensdauer des metastabilen Zustandes kurz und somit schwer zu präparieren sein; das CsHg dürfte mit hoher Wahrscheinlichkeit das Droplet verlassen.



If I have seen further it is only by standing on  
the shoulders of giants.

---

*(Isaac Newton)*

---

## Hyperfeinkonstantenänderung

---

*Koch et al.* stellte in [114] eine Abschätzung zur Änderung der Hyperfeinkonstante einer Spezies am Droplet vor. Dazu teilte er die Änderungen in zwei Teile:

$$\frac{\delta A_{hfs}}{A_{hfs}} = \left. \frac{\delta A_{hfs}}{A_{hfs}} \right|_{\text{Pauli}} + \left. \frac{\delta A_{hfs}}{A_{hfs}} \right|_{\text{vdW}}. \quad (\text{X.1})$$

Der erste Teil berücksichtigt die Änderung der Valenzelektronendichte am Kernort ohne Berücksichtigung korrelierter Elektroneneffekte. Zu ihrer Berechnung hat *Callegari* in der erst einem Jahr später erschienen Publikation [115] ein komplexes Modell präsentiert. Ein Kernpotential wird aus Hartree-Fock Orbitalen gebildet und auf statische Polarisierungseffekte korrigiert sowie ein pseudodiatomisches Dropletpotential addiert. Danach kann die Schrödingergleichung für das Valenzelektron numerisch gelöst werden. Die Dichte am Kernort wird durch Integration der Wellenfunktion außerhalb der Singularität und Erhaltung der Norm bestimmt. Der zweite Teil berücksichtigt dynamische Polarisierungseffekte, der van der Waals Anteil wird durch eine empirische Korrektur im Sinne von *Adrian* [116] berechnet. Die beiden Beiträge sind größenordnungsmäßig gleich groß, jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen. Die Summe gibt in Näherung die tatsächlich beobachtete Hyperfeinkonstantenänderung an. Leider wurde die Änderung nur für drei Dropletgrößen berechnet, sodass kein quantitatives Skalierungsgesetz daraus ableitbar ist. In meinen Versuchen, die Rechnung zu wiederholen, konnte ich nicht alle Schritte nachvollziehen.

*Adrian* untersuchte die Änderung der Hyperfeinkonstante in fester Matrix. Die Änderung durch die Kollision mit Gasen ist schon länger bekannt. Alkalidampffzellen, wie sie z.B für Magnetometer zur Messung kleinster Felder im Nanoteslabereich verwendet werden, werden mit einem zusätzlichen Puffergasgemisch aus Edelgasen betrieben. Nun könnte man

die Heliumdropletumgebung als extrem dichtes Puffergas auffassen. Die Zusammensetzung der Puffergase wurden nach empirischen Gesichtspunkten getroffen. Eine nach langer Suche gefundene quantitative Analyse des Puffergasproblems erregte meine Aufmerksamkeit [117].

*Camparo* entwickelte ein semiempirisches Modell, dass die Änderung der Hyperfeinkonstanten von Alkaliatomen und Edelgasen in Abhängigkeit der Kernabstände wiedergibt. Sein Modell berücksichtigt dabei sowohl den Pauli-, als auch den Dispersionsanteil. In einem selbstkonsistenten Algorithmus werden die Parameter aus experimentellen Daten, Elektrodichterechnungen und Potentialkurven gewonnen, das Modell ist

$$\frac{\delta A_{hfs}(r)}{A_{hfs}} = \begin{cases} \Lambda_P((r_o - r)/(r_o - r_P))^2 \exp[1 - ((r_o - r)/(r_o - r_P))^2], & r < r_o \\ -[\Lambda_D/(3 + 2\zeta)](r_e/r)^6 [6(1 + \zeta(r_e/r)^2) - (3 + 4\zeta)(r_e/r)^6] & r \geq r_o \end{cases} \quad (\text{X.2})$$

mit den in der Publikation tabellierten Werten.  $\Lambda_P$  modelliert dabei den Pauli-Anteil, respektive  $\Lambda_D$  den Dispersionsanteil.  $r_P$  bezeichnet den Abstand beim Maximum der Hyperfeinkonstantenänderung,  $r_o$  den Ort des Nulldurchgangs,  $r_e$  das Dispersionsminimum und  $\zeta$  ist ein dimensionsloser Parameter. Abbildung X.1 zeigt diese auch als „Carver rates“ bezeichnete Änderung der Hyperfeinkonstanten. Man erkennt die höchste Änderung für das Rb-He System und die Ausbildung einer immer stärker werdenden negativen Hyperfeinkonstantenänderung für einen gewissen Kernabstand für die immer größeren Edelgase von Neon, Argon zu Krypton! Die van der Waals Bindung lokalisiert das Valenzelektron zwischen den beiden Kernen, sodass die Fermi Kopplung geschwächt wird. Abbildung X.2 verdeutlicht dies im Vergleich zu den Paarpotentialen des Rubidiums zu den Edelgasen, die mit zunehmenden Elektronen stärker gebunden werden.

*Camparo* geht in seiner Arbeit von einem geschätzten Fehler von 30% aus. Mit den bisherigen Erfahrungen der Quantenchemieprogramme stellte sich für mich die Frage, seine Ergebnisse durch eine Rechnung zu überprüfen. Die bisher vorgestellte Coupled Cluster Methode (CCSD(T)) ist aber dafür ungeeignet. Lediglich die Energiewerte werden durch Berücksichtigung von höheren Anregungen besser berechenbar, als Referenzwellenfunktion wird aber nach wie vor ein Single Determinante Hartree-Fock Ansatz verwendet. Damit spiegeln sich Elektronenkorrelationseffekte nicht in der Wellenfunktion wider. Correlation Consistent Basissätze sind aus Gaußorbitalen (GTO) aufgebaut und können prinzipbedingt den Kernort nicht gut beschreiben.

Daneben erzielte die Dichtefunktionaltheorie in der Quantenchemie in den letzten Jahren große Fortschritte. Für größere Systeme ist die Dichtefunktionaltheorie noch immer die einzig praktikable Methode. Dispersionskorrigierte Funktionale sind ein Gegenstand jüngster

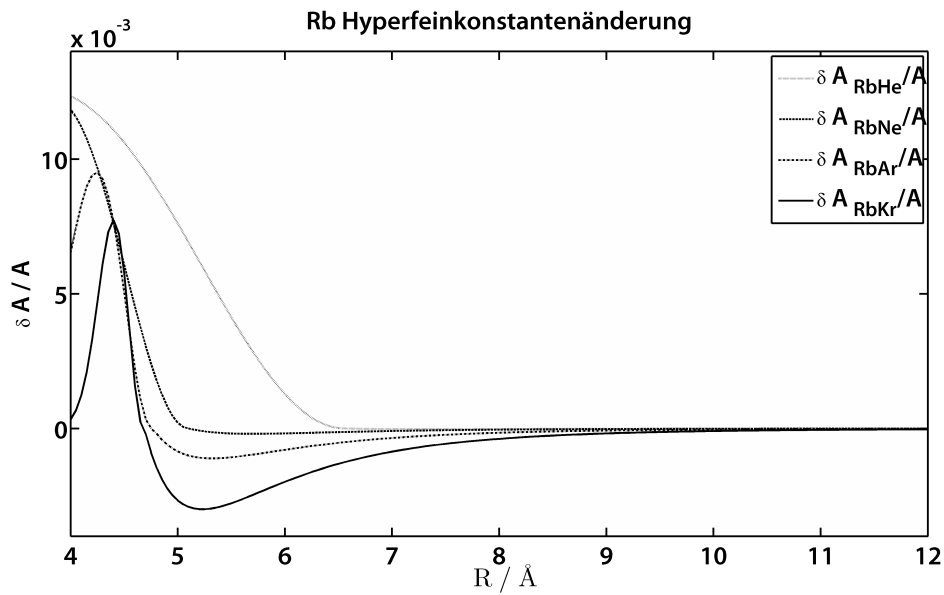


Abbildung X.1: Die Änderung der Hyperfeinkonstante von Rubidium in Abhängigkeit des Kernabstands zum Pufferedelgas He, Ar, Kr [117].

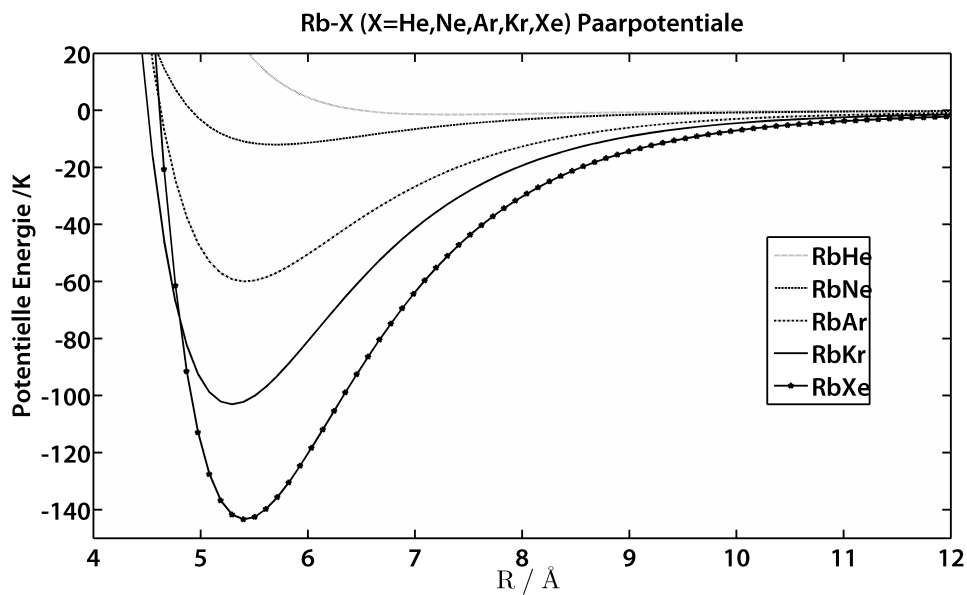


Abbildung X.2: Paarpotentiale Rb-X (X=He, Ar, Kr, Xe aus Daten von [23]).

Entwicklung, da die Genauigkeitssteigerung der bisher vernachlässigten van der Waalskraft für die Bestimmung von Molekülgeometrien erkannt wurde.

Es wurde eine DFT Rechnung mit Slater Type Orbitalen (STO), die eine korrekte Beschreibung der Wellenfunktion am Kernort erlauben, durchgeführt. Dazu wurde ein dispersionskorrigiertes, skalarrelativistisches Perdew Funktional verwendet, die Ausdehnung des Atomkerns durch ein Kernmodell berücksichtigt. Für einen Kernabstand von 5 Å ergaben sich Werte von

$$\text{RbHe} : \quad \frac{\delta A_{hfs}}{A_{hfs}} = 5,6 \times 10^{-3} \quad (\text{X.3})$$

$$\text{RbKr} : \quad \frac{\delta A_{hfs}}{A_{hfs}} = -2 \times 10^{-3} \quad (\text{X.4})$$

$$\text{RbXe} : \quad \frac{\delta A_{hfs}}{A_{hfs}} = -2 \times 10^{-3}. \quad (\text{X.5})$$

Diese Ergebnisse sind leicht kleiner als die durch *Camparo* angegebene Werte, können aber sein Modell bestätigen.

### Konsequenzen

Mit diesen Erkenntnissen können wir die aufgeworfenen Fragen der vorherigen Kapitel neu interpretieren. In den Simulationen wurden Dichteverteilungen gewonnen, die ein Maximum im Dimple erreichen. Aus den hier für einzelne Atome präsentierten Carver Rates geht hervor, dass Heliumatome nur in einem Abstand kleiner 6,6 Å zu einer Erhöhung der Hyperfeinkonstante des Rubidiums führen. Daraus lässt sich schließen, dass für die experimentell beobachtete Verschiebung des ESR-Spektrums der Anteil des Dimple am Droplet den dominanten Effekt darstellt. In erster Näherung darf man deshalb eine Proportionalität mit dem Anteil des Dimple am Droplet mit  $\sim N^{2/3}$  erwarten.

Eine zusätzlich eingebrachte Fremdspezies wie Xenon hat in einem großen Abstand zum Rubidium, wie es schon in einem kleinen Droplet von 500 Heliumatomen der Fall ist, keine nennenswerte Fermikopplung. Der größere Beitrag erfolgt durch die Lokalisation des Heliums in der Solvatationsschale des Xenons. Die Geometrie des Dimple wird durch ein sehr fein austariertes Gleichgewicht der Pauli Abstoßung und van der Waals Anziehung gebildet. Da die Steigung der Kurve für das RbHe System sehr hoch ist, könnte die Anwesenheit des Xenons sich nur durch einen indirekten Effekt bemerkbar machen: Eine kleine Änderung der Gleichgewichtsposition des Rubidiums würde den Dimple näher heranrücken. Dies würde eine positive Hyperfeinkonstantenänderung induzieren.

In einem kleinen Abstand von  $\approx 5$  Å erreicht die Hyperfeinkonstantenänderung für schwere Edelgase ein Minimum. Aus experimentellen Daten stehen keine Scans mit einer solch



---

großen negativen Verschiebung zur Verfügung. Würde ein RbXe Molekül gebildet werden, müsste man es durch seine hohe Verschiebung detektieren können, vorausgesetzt der optische Pumpprozess ist effizient genug.

Zusammenfassend wird hier ein Mechanismus aufgezeigt, wie durch eine Fremdspezies induzierte negative Hyperfeinkonstantenänderung eine sekundäre, experimentell bestimmbare insgesamt positive Änderung erfolgt. Laut Abbildung X.1 ist es insbesondere möglich die Änderung für gebundene Moleküle abzuschätzen. Das stellt insofern eine Verbesserung dar, da bei bisherigen Experimenten nur eine Suche einer kleinen positiven Verschiebung zum ESR Spektrum des freien Atomstrahls erfolgte. Dementsprechend wurden keine Daten bei negativer Verschiebung aufgenommen. Für zukünftige Experimente stellt dieses Modell einen wesentlichen Schritt zur Vorausplanung und der Erzeugung von Droplets mit maßgeschneiderten Eigenschaften dar.

Only the Good die young  
They're only flyin' too close to the sun

---

*(Jim Morrison  
Jimi Hendrix  
Janis Joplin  
Kurt Cobain  
Amy Winehouse)*

---

## Danksagung

---

Zuerst gebührt dem österreichischen Steuerzahler mein Dank: Finanzierten Sie nicht nur durch ein Stipendium mein Studium, erkannten Sie auch Grundlagenforschung als Saat der Innovation, welche den Wohlstand sichert. Bildung bringt, gemessen an den anderen Anlageformen, nicht nur in den jetzigen Krisenjahren noch immer die beste Rendite.

Meinem Betreuer, Univ.-Prof. Dipl.-Phys. Dr. rer. nat Wolfgang E. Ernst möchte ich für die Gelegenheit danken meine Masterarbeit an seinem Institut zu schreiben. Er ist stets bemüht seine Mitarbeiter bestens zu unterstützen und gewährte auch den notwendigen Freiraum. Meinem Co-Betreuer und Laborchef Markus Koch gebührt ebenso Dank als meinem Laborkollegen Alexander Volk für die gute Zusammenarbeit, auch während manch langer Arbeitsnächte im Labor. Im Laufe der Arbeit konnte ich viele Kollegen am Institut kennenlernen, so möchte ich aus meiner Gruppe Martin Ratschek, Iris Hehn, Matthias Hasewend und die Kollegen der zweiten Heliumstrahlapparatur Florian Lackner, Moritz Theisen & Günter Krois danken. In fachlichen Fragen konnten Univ.-Prof. Heinrich Sormann und Laurentius Windholz immer weiterhelfen.

Die Kaffeemaschine war ein immer gern genutzter Diskussionsort und so möchte ich den Institutsmitgliedern Michael Mayrhofer-Reinhartsgruber, Patrick Kraus, Toni Tamtögl, Michaela Ellmeier und unseren Theoretikern Thomas Gruber & Andreas Hauser danken. Die benötigten Teile wurden durch das bewährte Werkstättenteam Rupert Maierhofer, Werner Luttenberger und Uwe Seidl angefertigt.

Durch die gute Vernetzung des Instituts konnte ich auch wertvolle externe Kontakte knüpfen, ich danke Victor Lebedev, Roman Schmied & Marius Lewerenz für Input. Der Grundstein vieler in dieser Arbeit ausgeführter Ideen ist dem früheren Institutsmitglied Gerald Auböck zu verdanken. Obwohl ich Gerald nur während eines Praktikums persönlich begegnete war seine angefertigte Dissertation immer wieder eine Inspiration. So hoffe ich, dass diese Arbeit auch für einen zukünftigen Forscher eine gute Quelle liefert. Ansonsten sei er durch die Aphorismen entschädigt.

For those who want some proof that physicists are human, the proof is in the idiocy of all the different units which they use for measuring energy.

---

*(Richard P. Feynman)*

---

## Daten & Baupläne

---

*Tabelle A.1:* Physikalische Fundamentalkonstanten und davon abgeleitete Größen [44].

Name	Symbol	Wert
Vakuumlichtgeschwindigkeit	$c_0$	$2,997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m/s}$
Feinstrukturkonstante	$\alpha$	$1/137,0359895$
Gravitationskonstante	$G$	$6,672\,59 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{kg s}^2$
Planck Konstante	$h$	$6,626\,075\,5 \times 10^{-34} \text{ J s}$
reduzierte Planck Konstante	$\hbar$	$1,054\,572\,66 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Boltzmann Konstante	$k_B$	$1,380\,658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
Elementarladung	$e$	$1,602\,177\,33 \times 10^{-19} \text{ C}$
Avogadro Konstante	$N_A$	$6,022\,136\,7 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$
Vakuumpermeabilität	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7} \text{ T}^2 \text{ m}^3/\text{J}$
Vakuumpermittivität	$\epsilon_0$	$1/\mu_0 c_0^2$
Elektronruhemasse	$m_e$	$9,109\,389\,7 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Bohr Magneton	$\mu_B$	$9,274\,015\,4 \times 10^{-24} \text{ J/T}$
Kernmagneton	$\mu_N$	$5,050\,786\,6 \times 10^{-27} \text{ J/T}$
g-Faktor des freien Elektrons	$g$	$2,002\,319\,304\,386$
atomare Masseneinheit	amu	$1,660\,54 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Bohr Radius	$a_0$	$5,291\,77 \times 10^{-11} \text{ m}$
Rydbergkonstante	$R_\infty$	$1,097\,373\,16 \times 10^7 \text{ 1/m}$

**Tabelle A.2:** Vorfaktoren zur Konvertierung verschiedenster Energieäquivalente [4, 44].

Die Bestimmungsgleichungen lauten:

$$\begin{array}{ll}
 E_{\text{eV}} = QU & E_{\text{h}} = \alpha^2 m_e c^2 \\
 E_{\nu} = h\nu & E_{\bar{\nu}} = hc/\lambda \\
 E_{\text{T}} = k_{\text{B}}T &
 \end{array}$$

Energy	/J	/eV	/ $E_{\text{h}}$	/Hz	/ $\text{cm}^{-1}$	/K
1 J $\hat{=}$	1	$6,24 \times 10^{18}$	$2,29 \times 10^{17}$	$1,51 \times 10^{33}$	$5,03 \times 10^{22}$	$7,24 \times 10^{22}$
1 eV $\hat{=}$	$1,60 \times 10^{-19}$	1	$3,68 \times 10^{-2}$	$2,42 \times 10^{14}$	8066	$1,16 \times 10^4$
1 $E_{\text{h}}$ $\hat{=}$	$4,36 \times 10^{-18}$	27,2	1	$6,58 \times 10^{15}$	$2,19 \times 10^5$	$3,16 \times 10^5$
1 Hz $\hat{=}$	$6,63 \times 10^{-34}$	$4,14 \times 10^{-15}$	$1,52 \times 10^{-16}$	1	$3,34 \times 10^{-11}$	$4,80 \times 10^{-11}$
1 $\text{cm}^{-1}$ $\hat{=}$	$1,99 \times 10^{-23}$	$1,24 \times 10^{-4}$	$4,57 \times 10^{-6}$	$3,00 \times 10^{10}$	1	1,44
1 K $\hat{=}$	$1,38 \times 10^{-23}$	$8,62 \times 10^{-5}$	$3,17 \times 10^{-6}$	$2,08 \times 10^{10}$	0,695	1

*Tabelle A.3:* Eigenschaften von Kryoflüssigkeiten [5]

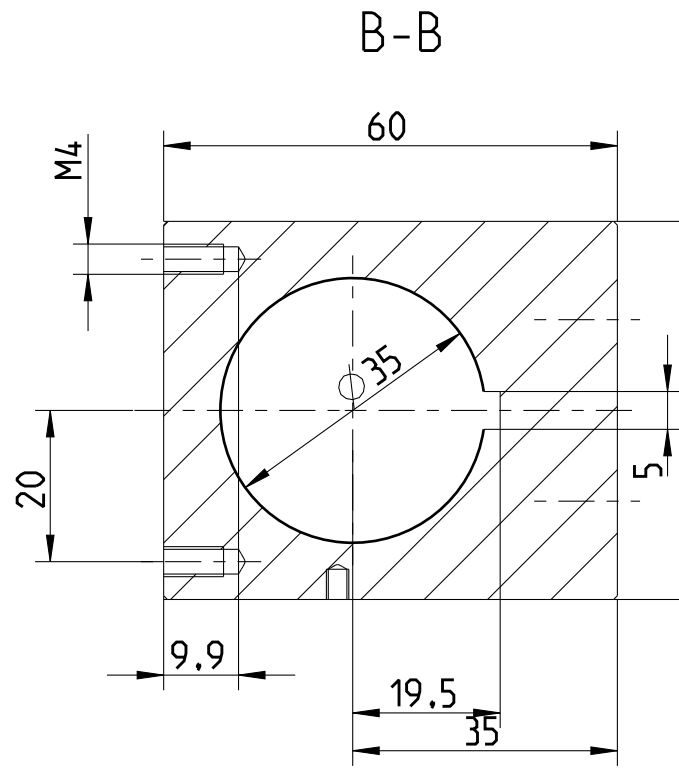
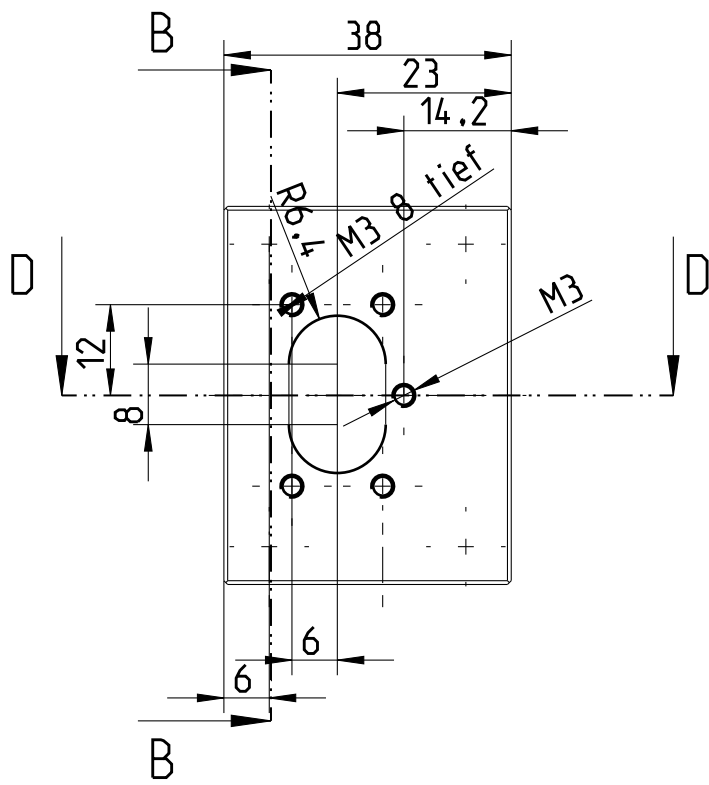
$T_b$  ..... Siedetemperatur bei  $P = 1$  bar  
 $T_m$  ..... Schmelztemperatur bei  $P = 1$  bar  
 $T_{tr}$  ..... Tripelpunkttemperatur  
 $P_{tr}$  ..... Tripelpunktdruck  
 $T_c$  ..... kritische Temperatur  
 $P_c$  ..... kritischer Druck  
 $L$  ..... latente Verdampfungswärme

Substanz	$T_b$ /K	$T_m$ /K	$T_{tr}$ /K	$P_{tr}$ /bar	$T_c$ /K	$P_c$ /bar	$L$ /kJ L <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O	373,15	273,15	273,16	0,06	647,3	2020	2252
Xe	165,1	161,3	161,4	0,82	289,8	58,9	303
Kr	119,9	115,8	114,9	0,73	209,4	54,9	279
O <sub>2</sub>	90,1	54,4	54,36	0,015	154,6	50,4	243
Ar	87,2	83,8	83,81	0,69	150,7	48,6	224
N <sub>2</sub>	77,2	63,3	63,15	0,13	126,2	34	161
Ne	27,1	24,5	24,56	0,43	44,5	26,8	103
<i>n</i> -D <sub>2</sub>	23,7	18,7	18,69	0,17	38,3	16,6	50
<i>n</i> -H <sub>2</sub>	20,3	14	13,95	0,07	33,2	13,2	31,8
<sup>4</sup> He	4,21	–	–	–	5,2	2,28	2,56
<sup>3</sup> He	3,19	–	–	–	3,32	1,15	0,48

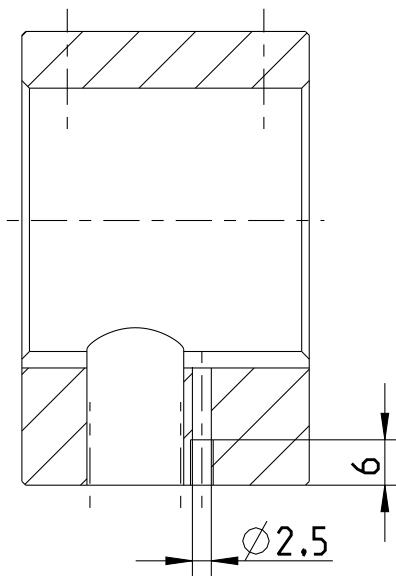
## **A.1 Pläne des Pockelzellenhalters und Flansch**



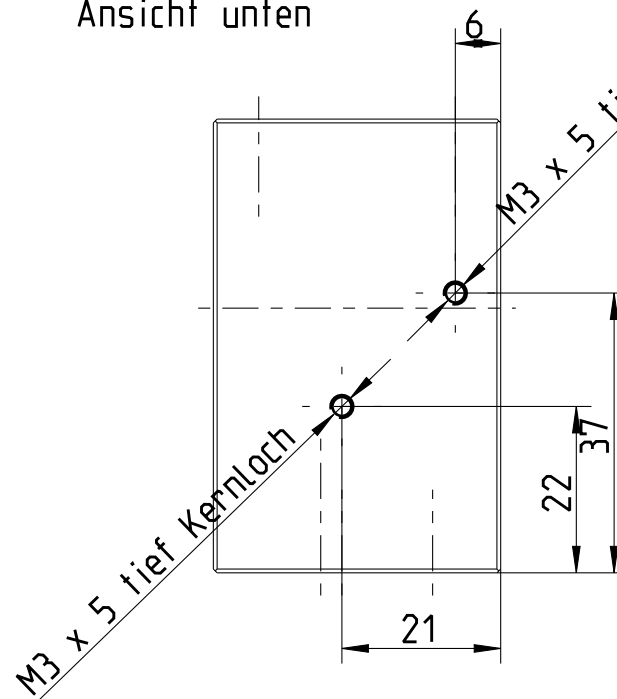


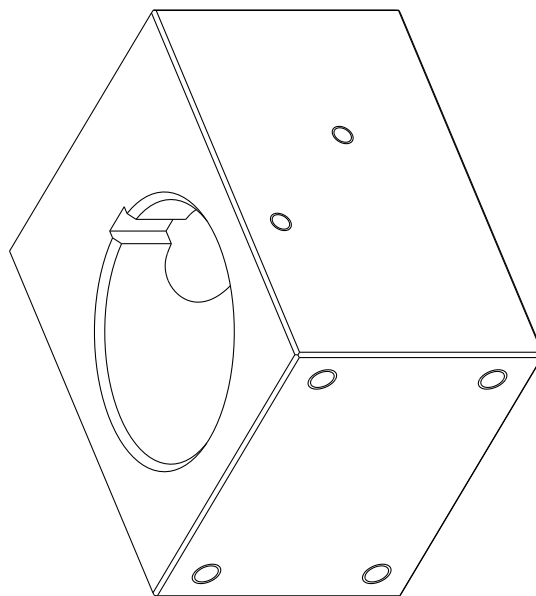
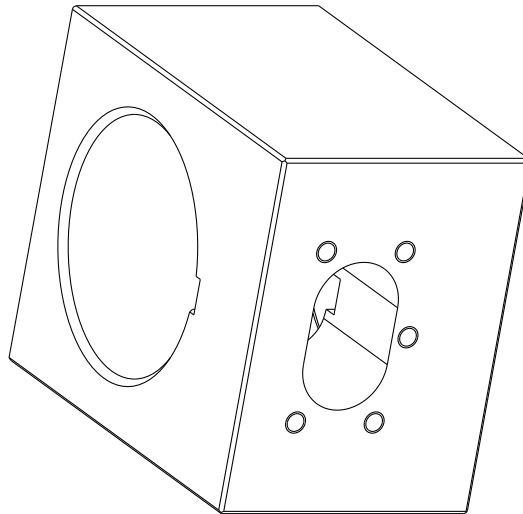
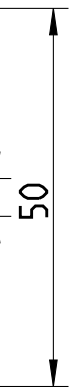


D-D



Ansicht unten

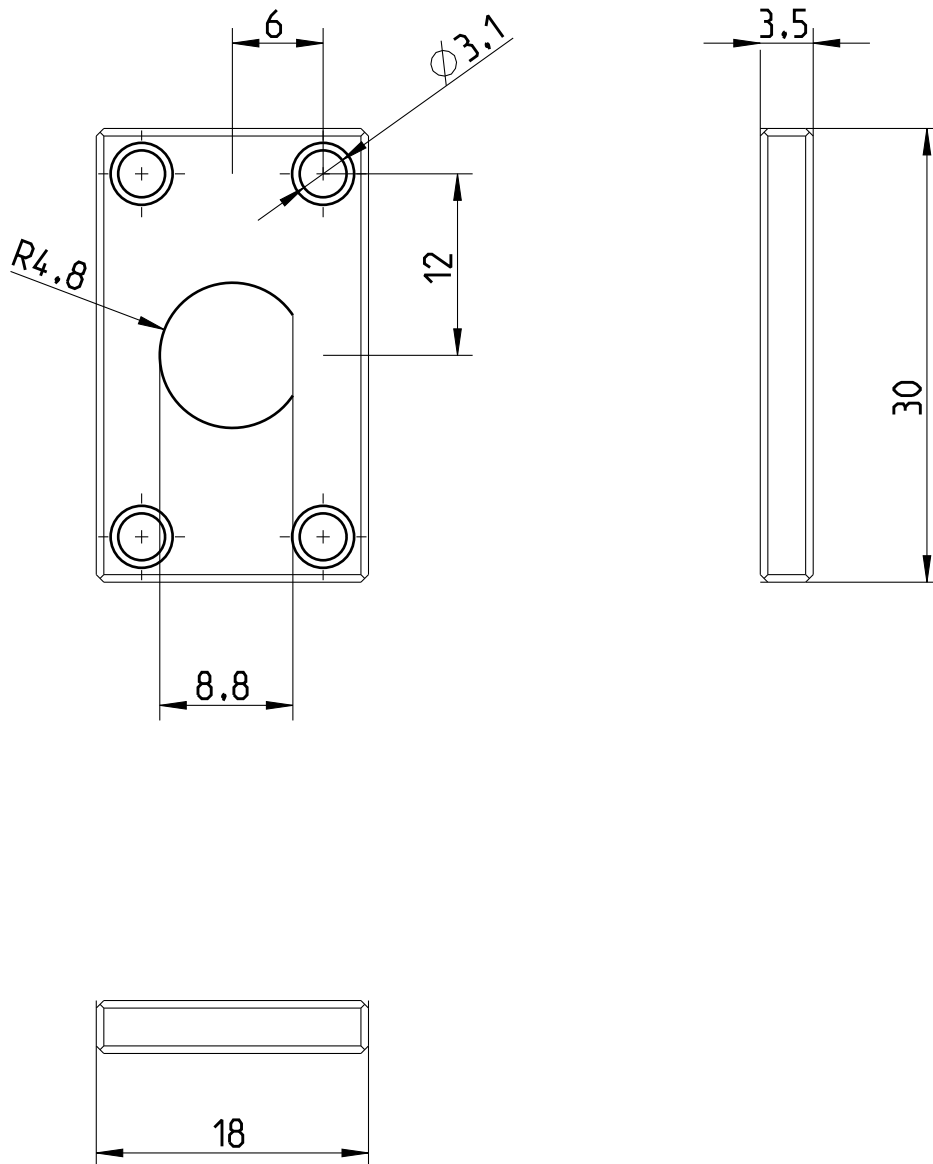




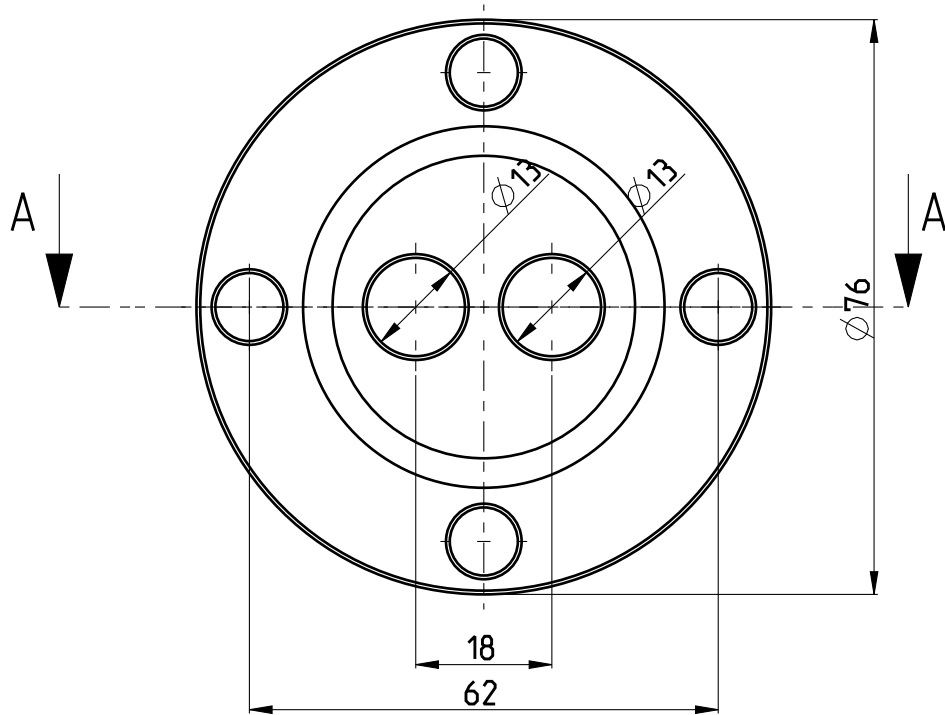
Tief Kernloch



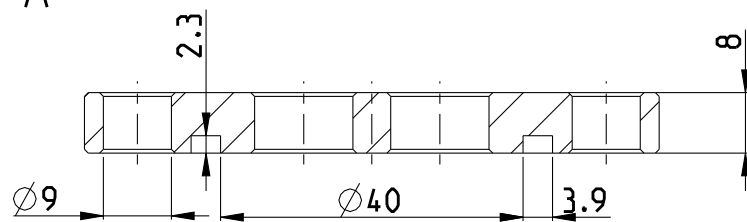
alle Kanten Bemerkung : 0,5 x 45° gebrochen				Name	Datum	Werkstoff:	Aluminium
				Gez.	Poms J	19-04-2010	Rohmass:
				Gepr.	-	-	Gewicht:
				Benennung			
				<b>TUG</b>			
				<b>Pockelszellenhalter</b>			
				Dateiname :			Masstab: 1:1
Zust.	Aenderung	Datum	Name	<b>BLOCKHALTER</b>			Blatt: 1 von 2



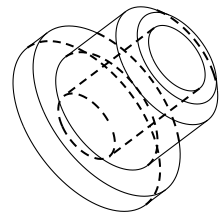
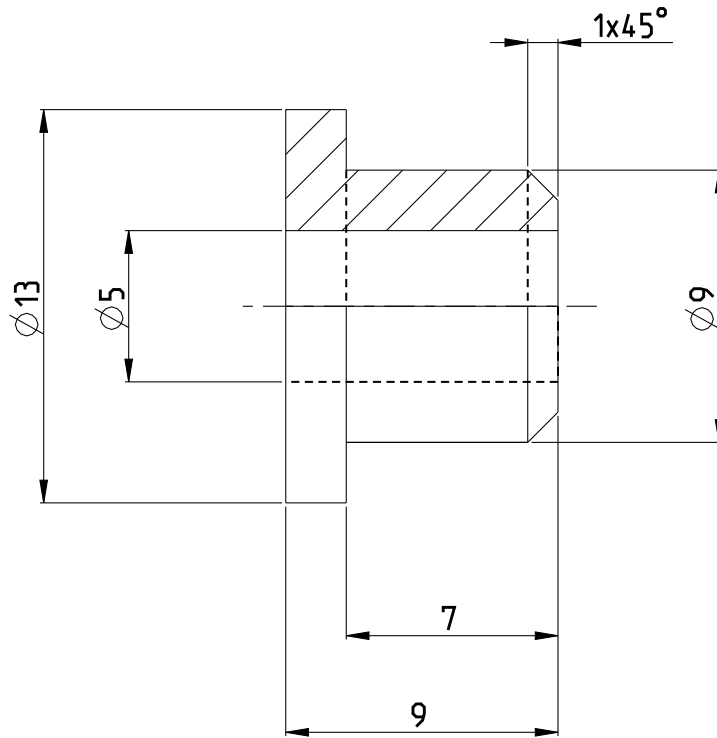
Stk.	Benennung	Pos.	Dateiname	Werkstoff	Rohmass	Bemerkung	
	alle Kanten Bemerkung : 0,5x45° gebrochen		Name Datum	Werkstoff:			
		Gez.	Poms J 19-04-2010	Rohmass:			
		Gepr.	- -	Gewicht: Kg			
		<h1>TUG</h1>		Benennung			
	132			Pockelszellenhalter			
				Dateiname :		Masstab: 2:1	
Zust.	Aenderung			Datum	Name	HALTER	
				Blatt: 1 von 1			



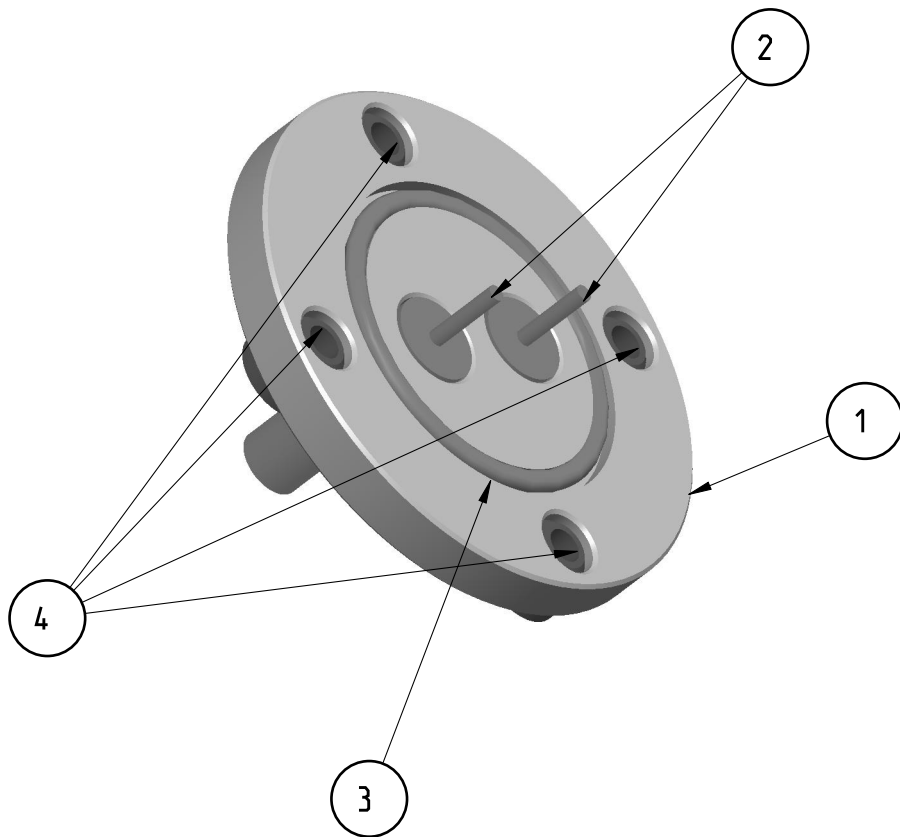
SCHNITT A-A



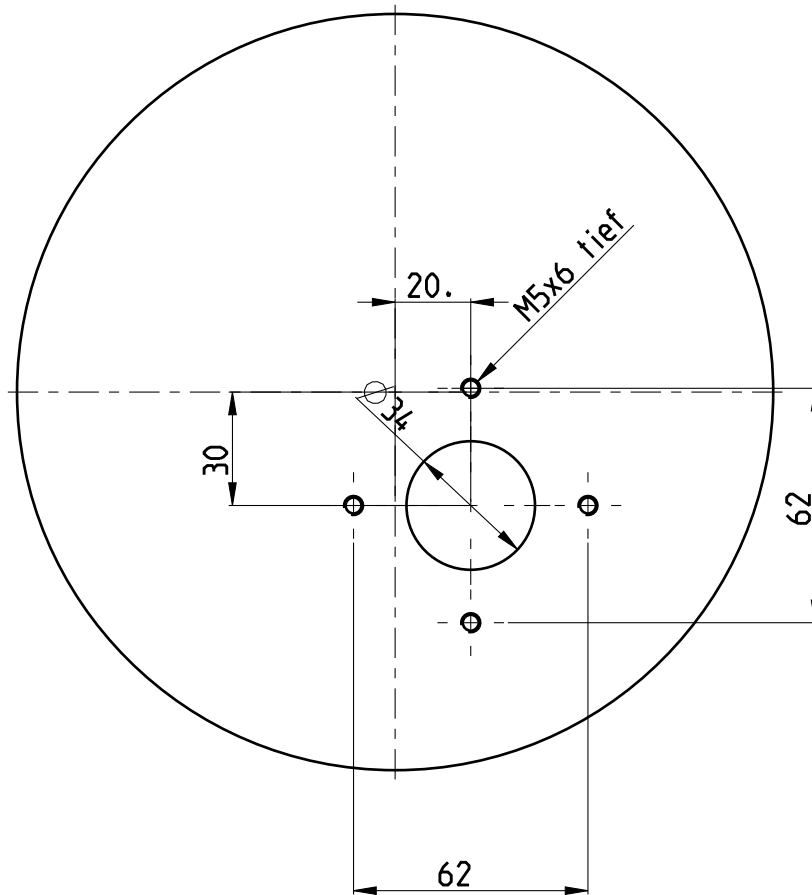
Stk.	Benennung	Pos.	Dateiname	Werkstoff	Rohmass	Bemerkung
	alle Kanten gebrochen		Name	Datum	Werkstoff: Edelstahl	
		Gez.	Poms J	16-09-2010	Rohmass:	
		Gepr.	-	-	Gewicht: Kg	
			<b>TUG</b>		Benennung	
					<b>BNC Flansch<sup>133</sup></b>	
			Dateiname :			Maßstab: 1:1
Zust.	Aenderung	Datum	Name	BNC_FLANSCH		Blatt: 1 von 1



Stk.	Benennung	Pos.	Dateiname	Werkstoff	Rohmass	Bemerkung	
			Name	Datum	Werkstoff: Teflon/PTFE		
		Gez.	Poms J	16-09-2010	Rohmass:		
		Gepr.	-	-	Gewicht: Kg		
		<b>TUG</b>		Benennung			
	134			<b>Isolierbuchse</b>			
				Dateiname :		Masstab: 4:1	
Zust.	Aenderung			Datum	Name	SCHRAUBENBUCHSE	
				Blatt: 1 von 1			



4		4	SCHRAUBENBUCHSE			
1		3	ORING40			
2		2	BNC_STECKER			
1		1	BNC_FLANSCH			
Stk.	Benennung	Pos.	Dateiname	Werkstoff	Rohmass	Bemerkung
Bemerkung :			Name	Datum	Werkstoff: Edelstahl/Teflon	
			Gez.	Poms J	16-09-2010	Rohmass:
			Gepr.	-	-	Gewicht: Kg
				Benennung		
				<b>BNC Flansch<sup>135</sup></b>		
				Dateiname :		Masstab: 1:1
				BNC_ZUS		Blatt: 1 von 1
Zust.	Aenderung	Datum	Name			



MASSTAB 1:2

Stk.	Benennung	Pos.	Dateiname	Werkstoff	Rohmass	Bemerkung	
Bemerkung :		Name	Datum	Werkstoff: Edelstahl			
		Gez.	Poms J	16-09-2010	Rohmass:		
		Gepr.	-	-	Gewicht: Kg		
	136			Benennung <b>LT-Flansch</b>			
Zust. Aenderung		Datum	Name				Dateiname :
				LT-FLANSCH		Blatt: 1 von 1	

**TUG**



## A.2 <sup>87</sup>Rb Electron Spin Resonance on Helium Nanodroplets: The Influence of Optical Pumping

The following text is from a publication by Alexander Volk, Johannes Poms, Markus Koch, and Wolfgang E. Ernst, that was accepted as part of the "J. Peter Toennies Festschrift" in *The Journal of Physical Chemistry A*, volume 115 pp 7065–7070

Reprinted with permission from *The Journal of Physical Chemistry A*. Copyright 2011 American Chemical Society.

### Abstract

Hyperfine resolved electron spin resonance (ESR) measurements of single rubidium (<sup>87</sup>Rb) atoms isolated on superfluid helium nanodroplets are presented. In accordance with our previous work on <sup>85</sup>Rb, we find a relative increase of the hyperfine constant  $a_{\text{HFS}}$  by about 400 ppm, depending on the size of the droplets. In order to optimize the ESR signal intensities, the processes of optical pumping of Rb atoms on helium droplets and of optical detection of the ESR transitions are investigated in detail. Both the laser intensity and polarization influences the ESR signal intensities. A simple model for optical pumping of Rb atoms on helium droplets is presented, which agrees well with the experimental results.

### Introduction

The marriage of magnetic resonance spectroscopy and helium nanodroplet isolation spectroscopy has recently been achieved. Hyperfine resolved electron spin resonance (ESR) spectra of single alkali-metal atoms (<sup>39</sup>K and <sup>85</sup>Rb) located on the surface of superfluid helium nanodroplets ( $\text{He}_N$ ) have been presented [58, 59]. The ESR spectra consist of extremely sharp lines, and the ESR peaks of alkali-metal atoms located on  $\text{He}_N$  (the on-droplet peaks) are shifted by a few hundred parts per million (ppm) with respect to those of the bare atoms (the free-atom peaks). These shifts exhibit the influence of the He environment on the alkali-metal valence electron, result from an increase of the electron spin density at the alkali-metal nucleus, and can be modeled as a raise of the hyperfine constant  $a_{\text{HFS}}$ :  $\delta a_{\text{HFS}}/a_{\text{HFS}} \sim 400$  ppm for Rb and  $\delta a_{\text{HFS}}/a_{\text{HFS}} \sim 300$  ppm for K ( $\delta a_{\text{HFS}} = a_{\text{HFS, droplet}} - a_{\text{HFS, free}}$ ) [58]. The Landé factor  $g_j$  remains unchanged within the experimental uncertainties of a few ppm.  $\delta a_{\text{HFS}}$  turned out to depend on the droplet size and the system <sup>85</sup>Rb– $\text{He}_N$  could be well characterized [60]. For the mean number of droplet sizes in the range of  $\bar{N} \approx 1000$  to  $\approx 15000$ , a change of  $\delta a_{\text{HFS}}/a_{\text{HFS}}$  of about 10% from  $\sim 390$  ppm to  $\sim 430$  ppm could be observed. The results are supported by

a simple model, where the effect is semiempirically estimated based on computed He densities and electron wave functions. Furthermore, the observation of about 50 Rabi oscillations demonstrates that the alkali-metal- $\text{He}_N$  system exhibits minimal dephasing [58].

The high-resolution of the ESR spectra and their sensitivity to the droplet size motivated us to use surface-located alkali-metal atoms as spin labels for ESR silent species, which are located inside the  $\text{He}_N$ . We expect additional line shifts to occur as a consequence of the direct van der Waals interaction between the alkali-metal atom and species with a high polarizability and/or a permanent electric dipole moment. Line splittings may be observed if species with nuclear spins are present. Shorter dephasing times will be directly observable as a reduced number of Rabi oscillations. The value of all mentioned influences can be tuned via the droplet size, which is a convenient handle to control the distance between the probe and the complex. For this generalization of the method toward ESR silent species it is very important to use alkali-metal atoms with strong hyperfine interaction, e.g.  $^{87}\text{Rb}$  with  $a_{\text{HFS}} = 3417$  MHz or  $^{133}\text{Cs}$  with  $a_{\text{HFS}} = 2298$  MHz ( $^{85}\text{Rb}$ :  $a_{\text{HFS}} = 1012$  MHz) [47]. These elements exhibit higher absolute line shifts and should provide better sensitivity for additional influences.

In this work we present detailed measurements on the  $^{87}\text{Rb}$ - $\text{He}_N$  system. First, a complete ESR spectrum is presented. Then, to investigate the droplet size dependence, the shift of one particular ESR line is shown for different  $\bar{N}$ , before the dependence of  $\delta a_{\text{HFS}}$  (obtained from full ESR scans, also at different  $\bar{N}$ ) is depicted. Finally, optical pumping of single  $^{87}\text{Rb}$  atoms on  $\text{He}_N$  is investigated. To determine the influence of the pumping conditions, two measurements were carried out: first, the amplitudes of all ESR transitions were recorded with the laser beams in  $\sigma^+$  and in  $\sigma^-$  polarization. Second, the dependence of the highest-field ESR transition amplitude on the laser power was monitored for  $\sigma^+$  and for  $\sigma^-$  polarization. A simple model for pumping of Rb atoms on  $\text{He}_N$ , which is presented at the end, is found to agree well with the experimental results.

## Experimental Section

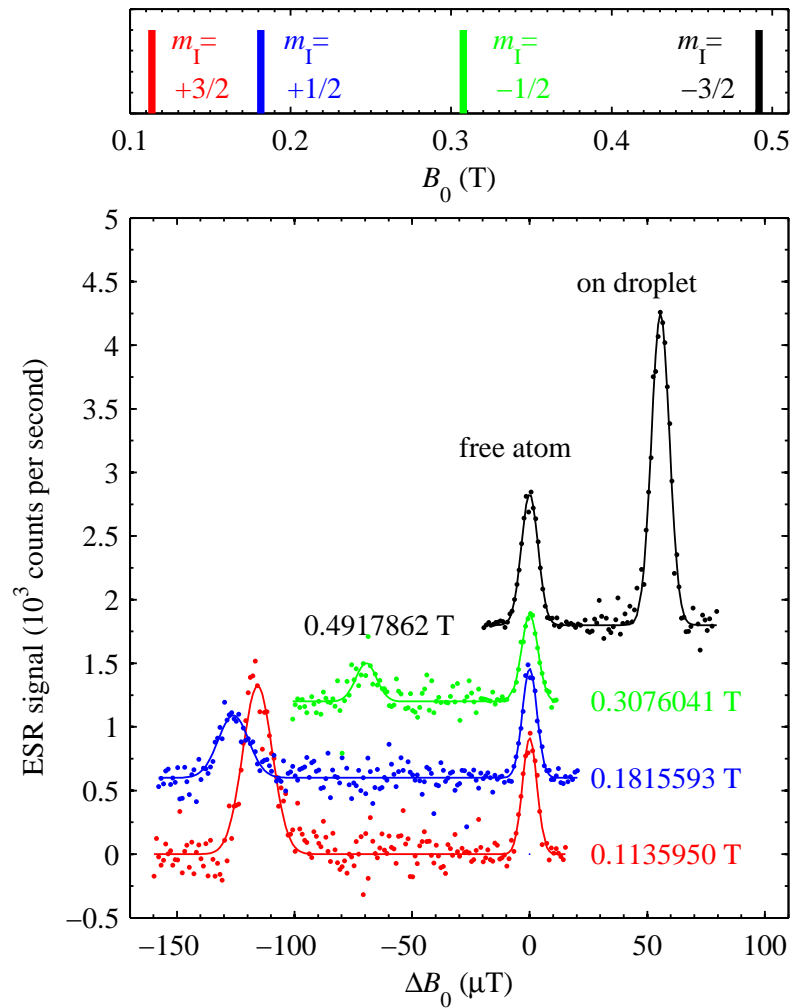
A detailed description of the experimental setup and the scheme of ESR on  $\text{He}_N$  has been published elsewhere [59]. In brief,  $\text{He}_N$  are produced via supersonic expansion of He gas through a cold nozzle into vacuum (nozzle diameter  $5\ \mu\text{m}$ , nozzle temperature  $T_0 = 12.5\text{--}23$  K, stagnation pressure  $P_0 = 50$  bar, mean number droplet size  $\bar{N} \approx 1000\text{--}15000$  He atoms). All droplet sizes  $\bar{N}$  stated here are assigned using data from the literature [61] (Since no droplet sizes are reported for the nozzle pressure we used (50 bar), the closest available data were taken (40 bar)). After doping with, on average, one Rb atom (natural abundances:  $^{85}\text{Rb}$ : 72.2%,  $^{87}\text{Rb}$ : 27.8% [4]) per droplet, the doped droplets enter the homogeneous magnetic field region ( $B_0$ ) of an electromagnet. The spin-population relaxation time  $T_1$  on  $\text{He}_N$  is long ( $> 2$  ms [55, 62]), so that a pump laser beam is used to create a net electron spin polarization by means of optical pumping [63]. Optical pumping is based on different excitation probabilities of individual hyperfine ground-states. Usually single frequency lasers are

used [64], but on He<sub>N</sub> a significant broadening of electronic transitions due to a perturbation by the droplet [59, 65] prevents this mechanism. Therefore, a magnetic circular dichroism (MCD) scheme is used, which applies a circularly polarized pump laser beam to selectively address magnetic substates. The low optical density of the He<sub>N</sub> beam prevents direct detection of ESR transitions and optically detected magnetic resonance (ODMR) is the key that makes the detection of ESR on He<sub>N</sub> possible. A microwave (MW) cavity, with entrance and exit holes for the droplet beam, is located between the pump and the probe laser beam (both laser beams have the same helicity). The MW frequency ( $\nu_0$ ) is kept fixed while  $B_0$  is scanned and ESR transitions are detected indirectly as an increase of the laser-induced fluorescence (LIF) signal, which is collected at the intersection of the probe laser beam with the droplet beam. Both laser beams are obtained from the same Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser, which is tuned to the wavelength with the most efficient spin polarization and spin probe action on the droplet (detuned by  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  to the blue from the free atom  $D_1$  transition) [59].

To determine the value of  $B_0$  with highest possible accuracy, a reference ESR signal from gas phase Rb atoms (which are effusing from the pickup cell) is generated with a second laser. We use a grating stabilized single-mode diode laser, which is tuned to the gas phase  $D_1$  line of Rb atoms and split and polarized in the same way as the Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser. Because of the use of both lasers, a magnetic field scan results in two separated ESR peaks, the free-atom peak and the on-droplet peak.

All peaks are fitted with Gaussian functions. The actual free-atom ESR positions are calculated for the MW frequency in use with the Breit–Rabi formula [66], taking the known values of the hyperfine constant  $a_{\text{HFS}}$ , the Landé factor  $g_j$ , and the nuclear factor  $g_I$  [47]. The on-droplet line positions are obtained by adding the measured line shifts to the free-atom positions. All on-droplet positions are then fitted with the Breit–Rabi formula again, but this time  $a_{\text{HFS}}$  and  $g_j$  are allowed to differ by  $\delta a_{\text{HFS}}$  and  $\delta g_j$  from the free-atom values.

With one unpaired electron, <sup>87</sup>Rb has an electron spin quantum number (QN) of  $S = 1/2$  and two possible projections  $m_S = \pm 1/2$  along the quantization axis given by  $B_0$ . For electronic excitations only  $D_1$  ( $5^2P_{1/2} \leftrightarrow 5^2S_{1/2}$ ) transitions are considered for this work, with a total angular momentum QN  $J = 1/2$  in both the ground and the excited state. <sup>87</sup>Rb has a nuclear spin QN of  $I = 3/2$  and the four possible projections are  $m_I = \pm 3/2$ , and  $\pm 1/2$ . The four ESR transitions are given by the selection rules  $\Delta m_I = 0$  and  $\Delta m_I = \pm 1$ . The electronic ground state ( $5^2S_{1/2}$ ) and the first electronically excited state ( $5^2P_{1/2}$ ) are both split by the hyperfine interaction with a total angular momentum QN including the nuclear spin of  $F = 1$  and  $F = 2$ .



**Abbildung A.1:** ESR spectrum of  $^{87}\text{Rb}$  on  $\text{He}_N$ . Top: Stick spectrum of the four ESR transitions  $\Delta m_J = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$  ( $m_I = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ , from left to right) in free  $^{87}\text{Rb}$  atoms. Bottom: Shift of the on-droplet ESR lines with respect to the free-atom lines, induced by the  $\text{He}_N$  (same colors as top panel, the traces are vertically offset by 600 counts per second each; all scans are averages of at least two separate measurements). The mean droplet size of  $\bar{N} \approx 6000$  is obtained with  $T_o = 17$  K. The free-atom lines appear by definition at zero shift and the corresponding value of  $B_0$  is indicated beside for  $\nu_o = 9.44230$  GHz. Each trace is fitted (solid lines) with two Gaussian functions.

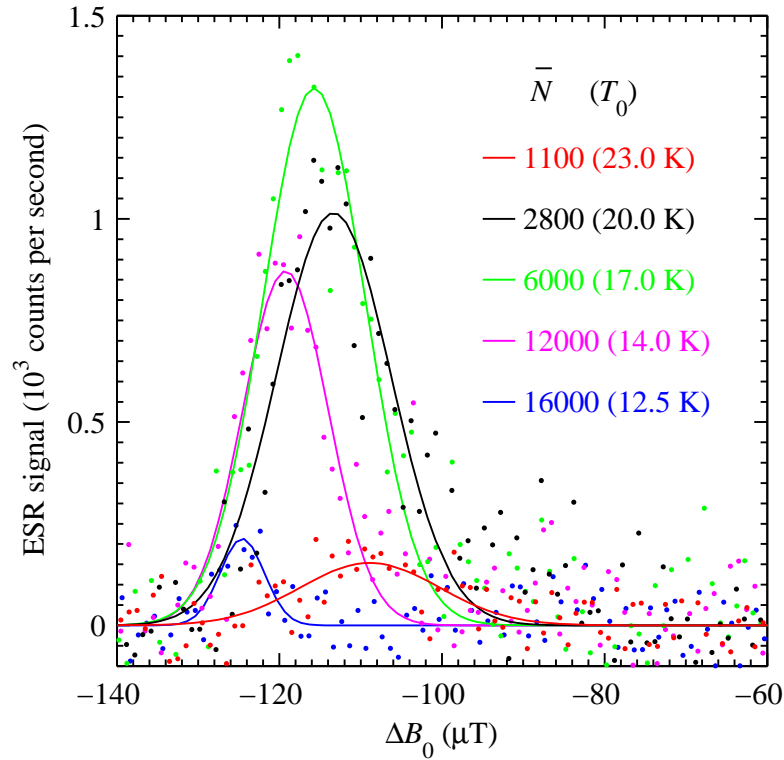
## Results

### ESR line shifts induced by the He<sub>N</sub>

Figure A.1 shows a complete ESR spectrum of <sup>87</sup>Rb atoms on He<sub>N</sub>. In the top panel the line positions of bare atoms are indicated, as obtained with the Breit–Rabi formula for a MW frequency of  $\nu_0 = 9.44230$  GHz. The lower panel shows the line shifts induced by the He<sub>N</sub>. Detailed  $B_0$  scans across the four ESR lines consist each of the free-atom and the on-droplet peak; the free-atom peaks are located per definition at zero shift. The exact positions of the free-atom transition is given next to each scan. Values for the line shifts of each individual ESR transition are obtained from the separation of two Gaussian fits. These shifts are (from the lowest-field to the highest-field transition)  $\Delta B_0 = -116(1), -126(1), -70(2), +56(1)$   $\mu\text{T}$  (experimental error given in parentheses). Note that the  $m_1 = +3/2$  hyperfine line (red) exhibits a smaller shift than the one with  $m_1 = +1/2$  (blue). This is in contrast to <sup>85</sup>Rb[58], and can be explained with the larger hyperfine constant  $a_{\text{HFS}}$  of <sup>87</sup>Rb ( $a_{\text{HFS},87} \approx 3 \cdot a_{\text{HFS},85}$ ). For the same MW frequency <sup>87</sup>Rb hyperfine lines lie in the transition region from the Zeeman regime to the Paschen–Back regime, where a decoupling of the nuclear spin and the electron spin takes place. In this region neither  $|F m_F\rangle$  nor  $|m_J m_1\rangle$  is a rigorously good basis set and the energy levels are curved (whereas they increase linearly with  $B_0$  in the Zeeman and in the Paschen–Back regime). Also, the intensity of the individual on-droplet ESR peaks differs much more than was the case for <sup>85</sup>Rb[58]. This prompted us to investigate the influence of the pumping conditions on the ESR signal strength (see further down).

### Droplet size dependence

In order to determine the droplet size dependence of the change of the hyperfine constant  $\delta a_{\text{HFS}}$ , ESR spectra at different nozzle temperatures were recorded. Figure A.2 shows the lowest-field on-droplet ESR transition for different droplet sizes. The free-atom peak occurs at  $B_0 = 0.1135950$  T ( $\nu_0 = 9.44230$  GHz). Five different droplet sizes, ranging from  $\bar{N} \approx 1000$  to  $\bar{N} \approx 15000$  He atoms per droplet, are obtained with  $T_0 = 23, 20, 17, 14,$  and  $12.5$  K. The individual line shifts are (from smaller to larger droplets):  $\Delta B_0 = -109(3), -113(1), -116(1), -119(1), -125(1)$   $\mu\text{T}$ . The observed shifts of the lowest-field ESR transition of <sup>87</sup>Rb are larger by a factor of 2.6 than those of <sup>85</sup>Rb [60]. Figure A.3 shows the droplet size dependence of  $a_{\text{HFS}}$  for <sup>87</sup>Rb (circles), together with values for <sup>85</sup>Rb (squares) from Ref. [60]. Droplet sizes were obtained with corresponding nozzle temperatures  $T_0$ , given at the top axis. For  $T_0 = 14, 17,$  and  $20$  K full ESR spectra were used to determine  $\delta a_{\text{HFS}}/a_{\text{HFS}}$ , while for  $T_0 = 12.5,$  and  $23$  K only the lowest-field and the highest-field ESR transitions could be included, since the two middle transitions were too weak to be fitted (at the corresponding source conditions ESR signals appear to be very weak, cf. A.1 and A.2). The weak ESR signal



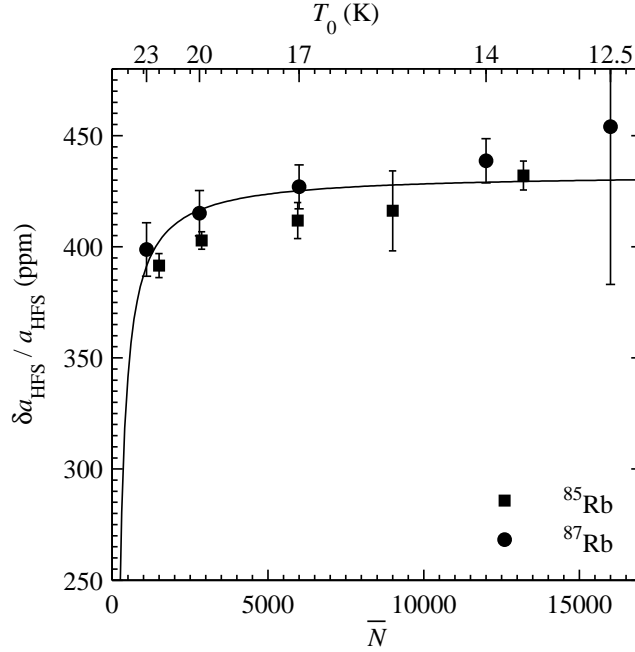
**Abbildung A.2:** Droplet size dependence of the lowest-field on-droplet ESR transition ( $I = 3/2$ ,  $m_I = +3/2$ ). Droplet sizes  $\bar{N}$  and the corresponding nozzle temperatures  $T_0$  (in brackets) are given in the legend. The data points are fitted with Gaussian functions.

is also the reason for the large uncertainty of the data point at  $T_0 = 12.5$  K.

### Influence of pumping conditions

Figure A.4 shows the measured  $^{87}\text{Rb}$  on-droplet ESR peak amplitudes (full triangles) of all four ESR transitions (cf. Figure A.1) with different helicity of the laser beams. Both the pump and and probe laser beam were used in  $\sigma^+$  (upward-pointing triangles) and in  $\sigma^-$  (downward-pointing) polarization. In order to simulate this behavior, a simple pump model (open triangles, see next section) was used, also for  $\sigma^+$  (upward-pointing) and for  $\sigma^-$  (downward-pointing) polarization.

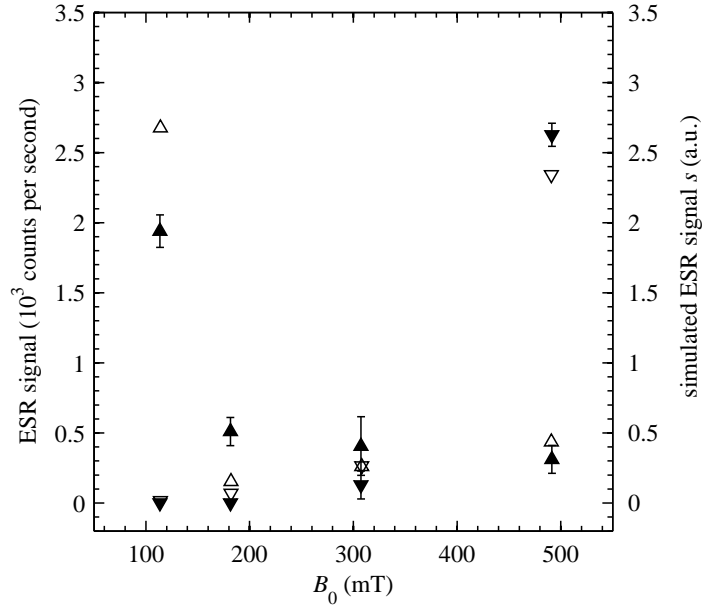
In Figure A.5 the dependence of the highest-field ESR transition amplitude on the laser power is depicted for  $\sigma^+$  (upward-pointing triangles) and for  $\sigma^-$  (downward-pointing triangles) polarization of the laser beams. Both the pump and the probe laser beam have be-



**Abbildung A.3:** Droplet size dependence of the relative change of the hyperfine constant  $\delta a_{\text{HFS}}/a_{\text{HFS}}$  for  $^{87}\text{Rb}$  atoms on  $\text{He}_N$  (circles). Results for  $^{85}\text{Rb}$ - $\text{He}_N$  (squares) are also shown [60]. The corresponding nozzle temperatures are reported on the top axis. The solid line represents a  $1/N$  trend which serves as a guide to the eye.

en simultaneously reduced in power, while the ratio of the two powers was kept constant:  $P_{\text{pump}}/P_{\text{probe}} \approx 9$ . Results of the simulation are shown for  $\sigma^+$  (continuous line) and for  $\sigma^-$  (dashed line) polarization (see next section).

The discrepancies between the measured and simulated ESR peak amplitudes in Figure A.4 and Figure A.5 may be due to the following facts: (1) The perturbation by the  $\text{He}_N$  affects the selection rules for electronic dipole transitions of the Rb atoms [59]. This influences the pumping and probing mechanism. (2) The MW power was adjusted at the lowest-field ESR transition in order to obtain a maximum signal amplitude, and then kept constant for the other ESR transitions. The Rabi-oscillation pattern, however, depends on the magnetic dipole transition matrix element, which in turn might be slightly different for the four ESR transitions because of an alteration of the wavefunction due to the decoupling of the electron spin and the nuclear spin. Such a change of the Rabi-oscillation pattern results in a decrease of the measured ESR peak amplitude.



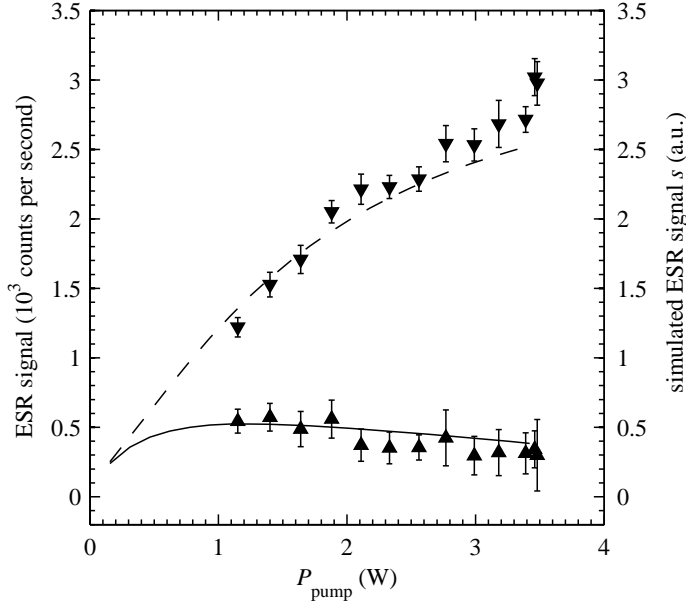
**Abbildung A.4:** Measured amplitudes of the ESR lines (full triangles) as obtained with  $\sigma^+$  (upward-pointing) and with  $\sigma^-$  (downward-pointing) laser polarization, plotted at the magnetic field  $B_0$  where they appear for  $\nu_0 = 9.442$  GHz. The power of the pump laser beam was  $P_{\text{pump}} = 2.8$  W, and that of the probe laser beam was  $P_{\text{probe}} = 320$  mW. The simulated values  $s$  of the ESR signal (open triangles) for  $\sigma^+$  (upward-pointing) and for  $\sigma^-$  (downward-pointing) polarization are obtained with  $N = 72$  iteration steps simulating the interaction with the pump laser beam and  $M = 18$  iteration steps simulating the interaction with the probe laser beam.

## Optical pumping of Rb atoms on He<sub>N</sub>

Electronic transitions of alkali-metal atoms on He<sub>N</sub> are broadened by several tens of wavenumbers [59, 65]. The energetic splitting of ground state hyperfine levels in strong magnetic fields, in contrast, is less than one wavenumber. Thus, all substates of the ground state are simultaneously addressed by the electronic excitation. The hyperfine doublet ( $F = 1$  and  $F = 2$ ) of the  $^{87}\text{Rb}$  ground state has a total of eight sublevels:  $|F m_F\rangle = |1 - 1\rangle, |1 0\rangle, |1 + 1\rangle, |2 - 2\rangle, |2 - 1\rangle, |2 0\rangle, |2 + 1\rangle, |2 + 2\rangle$ . In the following the sublevels are distinguished by using subscripts 1 to 8, in the order stated.

Let  $A_{ij}$  be the probability that an atom undergoes a transition from the substate  $j$  of the ground state to the substate  $i$  of the excited state. Assuming pure electric dipole interaction, the elements of the matrix  $A^{\sigma^+, \pi, \sigma^-}$  are the squares of the well known electric dipole matrix ele-





**Abbildung A.5:** Dependence of the highest-field ESR transition amplitude on the power of the pump laser beam  $P_{\text{pump}}$  for  $\sigma^+$  (upward-pointing triangles) and for  $\sigma^-$  (downward-pointing triangles) polarization of the laser beams. The simulated curves for  $\sigma^+$  (continuous line) and for  $\sigma^-$  (dashed line) polarization are obtained by increasing  $N$  and  $M$  (see next section) in integer steps from zero to  $N = 88$  and  $M = 22$ , and keeping their ratio constant at  $N/M = 4$ . For  $P_{\text{pump}} = 2.8$  W, we used  $N = 72$  and  $M = 18$  (cf. Figure A.4).

ments for excitation with a resonant light field of  $\sigma^+$ ,  $\pi$ ,  $\sigma^-$  polarization, respectively [67]:

$$A_{ij}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} = \left| M_{ij}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} \right|^2, \quad (\text{A.1})$$

with

$$M_{ij}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} = \langle F' m'_F | d_q | F m_F \rangle = (-1)^{F'-m'_F} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -m'_F & q & m_F \end{pmatrix} \langle F' || d || F \rangle, \quad (\text{A.2})$$

and

$$\langle F' || d || F \rangle = \langle J' I F' || d || J I F \rangle = (-1)^{J'+I+F+1} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{Bmatrix} \langle J' || d || J \rangle, \quad (\text{A.3})$$

where the quantum numbers with a prime correspond to excited states.  $q = +1, 0, -1$  for  $\sigma^+$ ,  $\pi$ ,  $\sigma^-$  polarization, respectively, and  $d_q$  is the corresponding spherical component of

the dipole moment. The  $2 \times 3$  matrix in round brackets and in curly brackets is a Wigner  $3j$  symbol and a Wigner  $6j$  symbol, respectively. The reduced matrix element  $\langle J' || d || J \rangle$  is the same for all possible hyperfine transitions of the  $D_1$  line and can thus be treated as a constant factor.

We are interested in the change of the population of the ground state hyperfine levels achieved by one excitation–re-emission cycle. The matrix

$$\mathbf{B} = \left( \mathbf{A}^{\sigma^+} + \mathbf{A}^{\pi} + \mathbf{A}^{\sigma^-} \right)^{\text{T}} \times \mathbf{A}^{\sigma^+} \quad (\text{A.4})$$

represents one such pumping cycle, where the excitation is accomplished with  $\sigma^+$  polarization and the emission is spontaneous ( $\mathbf{A}^{\text{T}}$  is the transpose of  $\mathbf{A}$ ). No induced emission can take place because the laser for  $D_1$  excitation of a Rb atom on a  $\text{He}_N$  is detuned by  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  to the blue with respect to the  $D_1$  wavelength of bare atoms. Furthermore, the relaxation between different ground-state sublevels is neglected [55, 62]. When the atom is in the excited state no transitions between substates are assumed.  $B_{ij}$  can be viewed as the probability that an atom in the substate  $j$  of the ground state undergoes a transition to the substate  $i$  of the ground state within one pumping cycle. This matrix was used, for example, to simulate optical pumping in sodium vapor contained in a glass cell by employing broadband, circularly polarized  $D_1$  light [68].

In strong magnetic fields alterations of the wave function have to be considered. The Hamiltonian accounting for the hyperfine interaction and the energy splitting due to the magnetic field is [45]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{HFS}} + \mathcal{H}_{\text{B}} = a_{\text{HFS}} \frac{\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}}}{\hbar^2} + \frac{1}{\hbar} (g_{\text{J}} \mu_{\text{B}} \hat{J}_z - g_{\text{I}} \mu_{\text{N}} \hat{I}_z) B_0, \quad (\text{A.5})$$

where  $B_0$  is the applied magnetic field,  $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$  is assumed,  $a_{\text{HFS}}$  is the hyperfine constant,  $\hat{\mathbf{I}}$ ,  $\hat{\mathbf{J}}$  and  $\hat{I}_z$ ,  $\hat{J}_z$  are the vector operators for the corresponding angular momenta and their  $z$ -components, respectively,  $\mu_{\text{B}}$  is the Bohr magneton,  $\mu_{\text{N}}$  is the nuclear magneton, and  $\hbar$  is the Planck constant divided by  $2\pi$ . In the transition region from the Zeeman to the Paschen–Back regime  $\mathcal{H}$  is neither diagonal in the  $|F m_{\text{F}}\rangle$  basis nor in the  $|m_{\text{J}} m_{\text{I}}\rangle$  basis. However, evaluating  $\mathcal{H}$  in the  $|F m_{\text{F}}\rangle$  basis at the  $B_0$  values of interest and subsequent diagonalization gives the eigenstates at  $B_0$  as linear combinations of  $|F m_{\text{F}}\rangle$  basis states.  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1$  to 8) are the corresponding coefficient vectors. The dipole matrix elements at  $B_0$  are then [69]

$$C_{ij}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} = \left| \mathbf{a}_i^{\text{T}} \mathbf{M}^{\sigma^+, \pi, \sigma^-} \mathbf{a}_j \right|^2. \quad (\text{A.6})$$

In analogy to A.4, the probability at  $B_0$  that one pumping cycle transfers an atom from the ground-substate  $j$  into the ground-substate  $i$  is given by the matrix elements of

$$\mathbf{D} = \left( \mathbf{C}^{\sigma^+} + \mathbf{C}^{\pi} + \mathbf{C}^{\sigma^-} \right)^{\text{T}} \times \mathbf{C}^{\sigma^+}, \quad (\text{A.7})$$

assuming again  $\sigma^+$  excitation and spontaneous emission.

Let  $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_7, p_8)$  be the probability of the atom being in one of its substates and let us initially assume equal population:  $p_{0,i} = 1/8$  [62].  $\mathbf{D}$  is normalized such that the overall probability of the atom undergoing a pumping cycle during the first iteration step is  $1/3$  (Because the atom is excited with  $\sigma^+$  light, the probability that it absorbs a photon is  $\sum_{ij} E_{ij} p_{0,j} = 1/3$  (cf. A.9), if all hyperfine substates are equally populated.):

$$\mathbf{E} = \frac{8}{3} \frac{\mathbf{1}}{\sum_{ij} D_{ij}} \mathbf{D}. \quad (\text{A.8})$$

The probability vector  $\mathbf{p}$  changes with each pumping cycle:

$$p_{n+1,j} = p_{n,j} - \sum_i E_{ij} p_{n,j} + \sum_i E_{ji} p_{n,i}, \quad (\text{A.9})$$

where the first sum is the probability of the atom being excited from the substate  $j$  and the second sum is the probability of being re-emitted into the substate  $j$ .

The effect of the pump laser beam on the (initially equal) ground state population distribution can be simulated by a certain number  $N$  of iterations given by A.9. Thus, after passing the pump laser beam a certain probability distribution  $\mathbf{p}_N$  has been established. The ESR transition is then accounted for by interchanging the probabilities  $p_{N,i}$  and  $p_{N,j}$  of the two substates that are coupled by the resonant microwave radiation (see A.4). E. g., for the lowest-field ESR transition  $p_{N,3}$  and  $p_{N,8}$  are interchanged. This corresponds to a  $\pi$ -pulse and gives the probability distribution  $\mathbf{p}'_N$  after the ESR transition. Finally, the measured intensity of an ESR transition corresponds to the LIF signal generated by the probe laser beam. This can be simulated again with a certain number  $M$  of iterations (A.9), but this time starting with  $\mathbf{p}'_N$ . The expected ESR signal  $s$  is proportional to the sum of the absorption probabilities of these iteration cycles:

$$s = \sum_{m=1}^M \sum_{ij} E_{ij} p_{m,j}, \quad (\text{A.10})$$

with  $p_{m=1,j} = p'_{N,j}$ .

The number of iterations simulating the pumping process by the pump laser beam ( $N$ ) and the generation of LIF signal by the probe laser beam ( $M$ ) were determined such that the simulated data approximately match the experimental data points in A.4 and A.5. For laser powers  $P_{\text{pump}} = 2.8$  W and  $P_{\text{probe}} = 320$  mW (A.4)  $N = 72$  and  $M = 18$  was chosen. The ratio of  $N/M = 4$  is smaller than the ratio of the two laser beam powers  $P_{\text{pump}}/P_{\text{probe}} \approx 9$  because the probe laser beam has a smaller diameter, than the pump laser beam, i.e. the intensity ratio differs from the power ratio.

The relative values of  $s$  for all four ESR transitions of  $^{87}\text{Rb}$ , as obtained with  $\sigma^+$  and with  $\sigma^-$  laser polarization, are listed in A.4. For  $\nu_0 = 9.44230$  GHz the corresponding values of  $B_0$  and the upper and lower hyperfine state in the  $|F m_F\rangle$  and the  $|m_J m_I\rangle$  basis are also listed.

**Tabelle A.4:** Expected relative ESR line strengths  $s$  of  $^{87}\text{Rb}$  for  $N = 72$  iterations (A.9) simulating the interaction with the pump laser beam and  $M = 18$  iterations simulating the interaction with the probe laser beam (corresponding to  $P_{\text{pump}} = 2.8$  W and  $P_{\text{probe}} = 320$  mW), both for  $\sigma^+$  and  $\sigma^-$  polarization. The magnetic field values for the ESR transitions correspond to a MW frequency  $\nu_0 = 9.44230$  GHz. To make the assignment of the ESR transitions easier, the quantum numbers of the upper and lower hyperfine states are given for the low-field Zeeman regime ( $|F m_F\rangle$ ) and for the high-field Paschen-Back regime ( $|m_J m_I\rangle$ ).

mag. field $B_0$ (T)	ESR transition		$s$ (a.u.)	
	$ F' m'_F\rangle \leftrightarrow  F m_F\rangle$	$ m'_J m'_I\rangle \leftrightarrow  m_J m_I\rangle$	$\sigma^+$	$\sigma^-$
0.1135950	$ 2 + 2\rangle \leftrightarrow  1 + 1\rangle$	$ +1/2 + 3/2\rangle \leftrightarrow  -1/2 + 3/2\rangle$	2.68	0.02
0.1815593	$ 2 + 1\rangle \leftrightarrow  1 0\rangle$	$ +1/2 + 1/2\rangle \leftrightarrow  -1/2 + 1/2\rangle$	0.15	0.07
0.3076041	$ 2 + 0\rangle \leftrightarrow  1 - 1\rangle$	$ +1/2 - 1/2\rangle \leftrightarrow  -1/2 - 1/2\rangle$	0.26	0.27
0.4917862	$ 2 - 1\rangle \leftrightarrow  2 - 2\rangle$	$ +1/2 - 3/2\rangle \leftrightarrow  -1/2 - 3/2\rangle$	0.44	2.34

In order to simulate the dependence of the ESR transition amplitude on the laser power, as depicted in A.5, the values of  $N$  and  $M$  are increased from zero in integer steps, while their ratio of  $N/M = 4$  is kept constant.

## Summary and conclusion

Our recently developed ESR spectroscopy on helium nanodroplets provides a sensitive tool to probe weak interactions between an open-shell species and an ESR silent atom, molecule, or cluster in a subkelvin environment. A sensitivity enhancement is expected if the open-shell species exhibits large hyperfine coupling parameters. In the reported investigation, we built on our experience with the Rb-He<sub>N</sub> system and chose the  $^{87}\text{Rb}$  isotope with comparatively lower abundance but much larger Fermi contact interaction than  $^{85}\text{Rb}$ . As a result, we found droplet size dependent shifts of the hyperfine transitions in agreement with our previously published observations and model for  $^{85}\text{Rb}$ . Moreover, we were able to study the signal dependence on the choice of laser polarization in detail for the different hyperfine components. The influences were more prominent here because we used higher laser powers as compared to former experiments. A number of different factors play a significant role for the best choice of laser polarization and power when detecting a particular hyperfine component of an electron spin transition in an external magnetic field. For a fixed MW frequency and varying magnetic field, the coupling of magnetic moments to the field may vary for the hyperfine

components from the Zeeman to the Paschen–Back regime. Right- and left-handed circular polarization of the pumping and probing laser radiation address the sublevels in different ways, which we took into account in a model calculation. In comparison to other pump and probe experiments in molecular beams (e.g. Ref. [64]), we deal with strong broadening of the optical transitions in the case of doped helium nanodroplets [59, 65]. Correspondingly, broad band laser radiation (linewidth  $\sim 15$  GHz) was applied. Certain features of our model treatment are therefore similar to the methods using polarized broadband light [68].

Consequences for the planned investigation of the interaction of polarizable species, dipolar molecules, or nuclear spin species inside the droplet with an alkali-metal atom on the surface follow from the results of this work. As compromise between largest shifts and strongest signals, the  $m_1 = +3/2$  hyperfine component ( $B_0 = 0.1135950$  T) should be chosen with detection via  $\sigma^+$  polarized pump and probe laser radiation with about 2.5 W pump power. The distance between the two dopants should be tunable via the nanodroplet size.

## **Acknowledgement**

This research was supported by the Austrian Science Fund (FWF) under Grant No. P 22962-N20 and P 19759-N20.

# Zwischenbericht 1 - Magnetfeldcharakterisierung und Kontrolle

Johannes Poms

20. Juli 2010

*Zusammenfassung: Erfolgreiche Elektronenspinresonanzexperimente benötigen die präzise Kontrolle aller experimenteller Parameter. Dabei nimmt die Aufspaltung der Zustände im Magnetfeld eine zentrale Rolle ein. Der erste Zwischenbericht widmet sich damit der Charakterisierung und Steuerung des benötigten Feldes mittels einer Konstantstromquelle.*

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Magnetfeldcharakterisierung</b>	<b>2</b>
1.1	Benötigte Feldstärken	2
1.2	Error Budget	2
1.3	Strom - Magnetfeld Kennlinie	3
1.4	Magnetfeldkonstanz & Homogenität	3
<b>2</b>	<b>Konstantstromquelle</b>	<b>3</b>
2.1	Designkonzepte	4
2.2	Designvorschläge	5

## 1 Magnetfeldcharakterisierung

### 1.1 Benötigte Feldstärken

Für einfache Spinlabel Experimente werden Alkaliomete am Heliumdroplet verwendet. Bisherige Arbeiten nutzen  $^{85}\text{Rb}$ , dessen wichtigsten Daten in Tab. 1 aufgeführt sind. Zukünftige Experimente werden  $^{87}\text{Rb}$  und  $^{133}\text{Cs}$  verwenden. Mit Hilfe der Breit-Rabi Formel

$$E_{|m\rangle, |m\rangle} = \frac{-\Delta E_{\text{HFS}} + g\mu_B(m_J + m_I)B + \text{sqr}t(m_I) \frac{\Delta E_{\text{HFS}}}{2} \sqrt{1 + \frac{4(m_J + m_I)}{2I + 1} x + x^2}}{2} \quad (1)$$

und den Definitionen

$$x = \frac{(g_I - g_J)\mu_B B}{\Delta E_{\text{HFS}}} \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{HFS}} = A_{\text{HFS}}(I + 1/2) \quad (3)$$

lassen sich für alle  $J = 1/2$  Zustände ( $^2S_{1/2}, P_{1/2}$  die Hyperfeinaufspaltung analytisch berechnen. Unter der Annahme, dass der im homogenen Magnetfeld angebrachte Mikrowellenresonator eine Frequenz von  $\nu = 9.442\text{ GHz}$  besitzt, ergeben sich für die ESR Übergänge die in Tab. 2 benötigten Magnetfeldflussdichten.

Tabelle 1: Alkalinuklide

Nuklid	I	$D_1/\text{cm}^{-1}$	$D_2/\text{cm}^{-1}$	$A_{3/2}/h \cdot \text{GHz}$
$^{85}\text{Rb}$	5/2	12.578.948	12.816.546	1.012
$^{87}\text{Rb}$	3/2	12.578.951	12.816.549	3.417
$^{133}\text{Cs}$	7/2	11.178.268	11.732.307	2.298

Zur Spinlabelung sind die mit einer angenommenen Hyperfeinkonstantenänderung von  $\Delta A/A = +400 \times 10^{-6}$  zu erwartenden Verschiebungen des ESR-Übergänge in Tab. 3 zusammengefasst.

Vorsicht ist bei der Interpretation dieser Abschätzungen angebracht, da man sich bei geringer Magnetfeldstärke nicht mehr im Paschen-Back Regime befindet und daher die Übergangswahrscheinlichkeiten dieser ESR Übergänge gesondert berechnet werden müssen. Weiters könnte

sich die natürliche Halbwertsbreite hier ändern (SNR!).

Pacific Electric baute den Elektromagneten nach den Spezifikationen von John Muenters. Es sind die Originalkonstruktionspläne noch verfügbar, bis heute wurden aber einige Modifikationen vorgenommen:

- Es wurden zusätzliche Scanspulen angebracht, die nicht dokumentiert sind
- Quer zum Luftspalt sind zwei Bohrungen vorhanden die am Institut auf  $\varnothing 10\text{ mm}$  aufgebohrt wurden
- Einbau von paramagnetischen Werkstoffen in den Luftspalt, martensitischer Edelstahl  $\mu_r \approx 50 - 150$

Darüberhinaus wurde zur Versorgung ein Gleichspannungsnetzgerät aus dem Altbestand des MPI für Strömungsforschung Göttingen erstigert.

### 1.2 Error Budget

Die ursprünglichen Spezifikationen sahen Magnetfeldflussdichten von 1 T im Luftspalt von  $1''$  vor. Die Homogenität sollte besser als  $1 \times 10^{-4}$  sein, dies wird durch passgenaue Distanzhülsen erreicht. Inwiefern dies nach diversen Auf- und Umbauten noch gegeben ist ist nicht bekannt.

Spezifikationen des FUG Netzzeils „NTN-7000“ sind außer einem sehr allgemeinen Produktserienblatt ebensowenig wie ein technisches Handbuch nicht verfügbar. Allgemein wird im Produktblatt nur auf eine Regulierung „ $< 1 \times 10^{-4}''$ “ verwiesen.

Das Drusch Magnetometer gibt in der sehr kurzen Beschreibung zwei Werte an

1. absolute Genauigkeit  $1 \times 10^{-5}$
2. relative Genauigkeit  $1 \times 10^{-6}$

Dabei werden zu einem Messwert intern 21 Einzelwerte (42 Pulse) nach einer unbekanntem Methode gemittelt. Die Ausgabefrequenz beträgt am

Tabelle 2: Benötigte Magnetfeldstärken der jeweiligen ESR Übergänge

Nuklid	B / mT					
	$\rightarrow   +7/2, +1/2 \rangle \leftarrow   +7/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   +5/2, +1/2 \rangle \leftarrow   +5/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   +3/2, +1/2 \rangle \leftarrow   +3/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   +1/2, +1/2 \rangle \leftarrow   +1/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   -5/2, +1/2 \rangle \leftarrow   -5/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   -7/2, +1/2 \rangle \leftarrow   -7/2, -1/2 \rangle$
$^{85}\text{Rb}$	241.533	269.752	301.892	338.104	378.386	422.59
$^{87}\text{Rb}$	-	113.60	181.619	307.709	491.812	-
$^{133}\text{Cs}$	10.130	13.962	22.098	46.367	129.642	430.141
						592.733

Tabelle 3: Erwartete Verschiebung der ESR Übergänge am Droplet

Nuklid	$\Delta B / \mu\text{T}$					
	$\rightarrow   +7/2, +1/2 \rangle \leftarrow   +7/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   +5/2, +1/2 \rangle \leftarrow   +5/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   +3/2, +1/2 \rangle \leftarrow   +3/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   +1/2, +1/2 \rangle \leftarrow   +1/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   -5/2, +1/2 \rangle \leftarrow   -5/2, -1/2 \rangle$	$\rightarrow   -7/2, +1/2 \rangle \leftarrow   -7/2, -1/2 \rangle$
$^{85}\text{Rb}$	-	-40.3	-32.3	-21.2	-6.7	11.4
$^{87}\text{Rb}$	-	-	-109.1	-117.5	-63.6	52.5
$^{133}\text{Cs}$	-148.8	-202.0	-305.1	-506.7	-472.1	-202.0
						30.5
						91.2

GPB Bus fixe  $1/0.470\text{Hz}$ . Es sind abgestufte Sensoren für  $<100, 300$  &  $600\text{ mT}$  verfügbar, wobei sie abhängig von der Höhe des Resonanzsignals unterschiedliche Messfehler besitzen und unbedingt mit dem Oszilloskop nachjustiert werden müssen.

### 1.3 Strom - Magnetfeld Kennlinie

siehe Abbildung 1

### 1.4 Magnetfeldkonstanz & Homogenität

Mit dem Drusch Magnetometer wurden bei  $\approx 88\text{ mT}$  die absoluten Magnetfeldstärken für 20 min gemessen und gleichzeitig mit dem Keithley Amperemeter die Stromstärken geloggt. Für ESR-Übergänge werden pro Messpunkt Messzeitraum über die absoluten Änderungen über 4 Magnetfeldmessungen die ebenfalls  $\approx 2\text{ s}$  betragen angefertigt. Abbildung 2 ist das Histogramm der Magnetfeldflussdichtenänderung und Abbildung 3 gibt die Änderung der Stromstärke an. Es konnte ein Zusammenhang zwischen Stromstärken- und Magnetfeldänderung hergestellt werden, diese Änderung ist der dominante

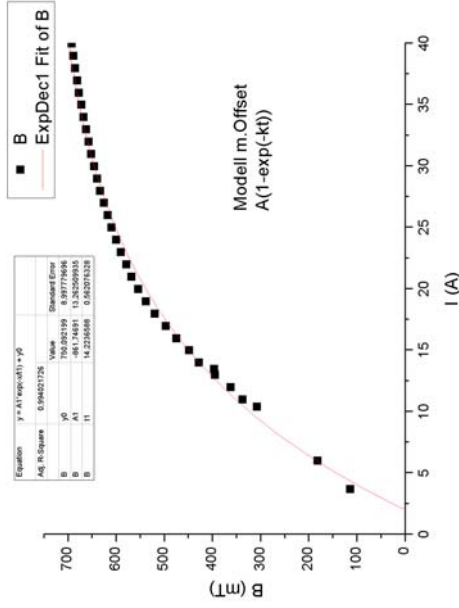


Abbildung 1: Kennlinie wird noch mit Sensor  $<300\text{mT}$  ergänzt

- Langzeitstabilität im Bereich der Kurzzeitstabilität um für Rabi Oszillationsmessungen nicht die Spanspulen dauernd nachregeln zu müssen

$$P_V = I^2 \cdot R = 3.75\text{ W} \quad (4)$$

abgeführt werden. Der Temperaturkoeffizient sollte  $< 20 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$  sein, auch für die restlichen Bauteile ist geringste Drift einzuhalten. Es lässt sich aber auch die Empfindlichkeit des notwendigen Regelkreises abschätzen: Ein  $\Delta I$  von  $1 \times 10^{-5}\text{ A}$  führt zu einer Spannungsänderung von nur  $60\text{ nV}$ . Daraus ergeben sich höchste Anforderungen an den „current sense“ Präzisionsoperationsverstärker, er muss eine geringe Offsetspannung im Nanovoltbereich und eine hohe konstante Verstärkung besitzen mit geringem Eigenrauschen! Der Stromsollwert wird am Besten durch eine hochgenaue einstellbare Konstantstromspannungsquelle eingestellt.

Zusammenfassend stellt dieser Bereich der zu erstellenden Schaltung die höchsten Ansprüche dar. Weniger kritisch erscheinen die Ansteuerung über einen Mikrocontroller über GPIB oder alternativ Ethernet (RS232-Schnittstellen sind am La-

### 2.1 Designkonzepte

Rauscharme Konstantstromquellen mit hohen Stömen werden für Widerstandsmessungen im Supraleiterbereich und für Diodenlaser verwendet. Für Diodenlaser sind auch fertige integrierte Bausteine verfügbar, negativ ist aber ihre Auslegung für Spannungen von  $< 5\text{ V}$ .

Zur Regulierung werden grundsätzlich Linear- & Schaltregler im constant current mode verwendet. Als Nachteil sind bei Schaltregler das Rauschen und bei Linearregler die abgeführte Verlustleistung zu nennen. Aktuelle Linearreglerbausteine mit Strömen über  $5\text{ A}$  sind schwer zu bekommen bzw. abgekündigt.

Der Strom wird i.A. über den Spannungsabfall am Shuntwiderstand gemessen. Bei hohen Strömen

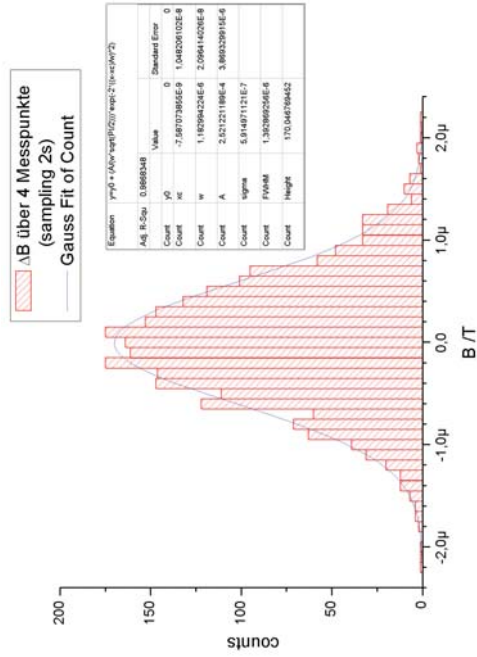


Abbildung 2: Magnetfeldflussschwankungen hervorgehoben durch Stromänderungen

borfC schon Mangelware), die gepufferte Auslesung/Messung des Stroms (LCD Anzeige), die Auswahl des MOSFET Treibers und dessen Kühlung.

## 2.2 Designvorschläge

siehe<sup>[1]</sup>

(^~^)

## Literatur

[1] Erickson, C., Zijl, M. V., Doermann, G. & Durfee, D. An ultrahigh stability, low-noise laser current driver with digital control. *Review of Scientific Instruments* 79, 073107 (2008).

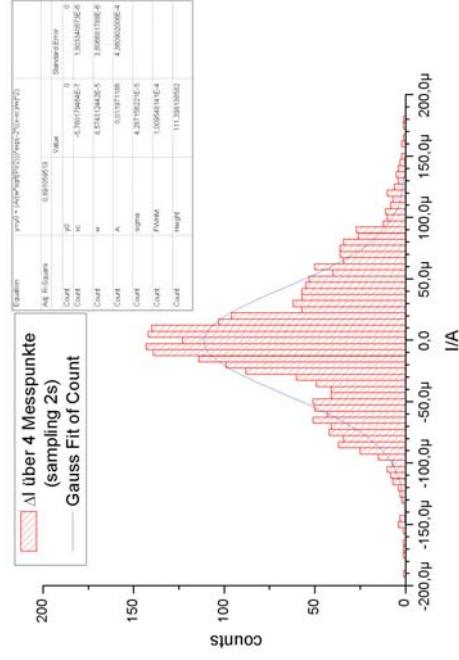


Abbildung 3: Stromstärkenänderung am FUG Netzteil im „constant-current-mode“



# APPENDIX

## Grundlagen der Rabi-Oszillationen und Ramsey-Interferenzen in Molekülstrahlen

Johannes Poms  
7. Mai 2012

Spinbehaftete Teilchen zeigen interessante Phänomene in externen Feldern, die in diesem Anhang mit den Mitteln der Quantenmechanik näher beleuchtet werden

### A. Spin im stationären Feld

Wir beginnen unsere grundsätzliche Betrachtung an einem Spin  $1/2$  Fermion in einem homogenen, in  $z$ -Richtung weisenden Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$ . Der Spin wird mit dem Magnetfeld wechselwirken, wir können den Hamiltonoperator damit angeben

$$\hat{H}_0 = -\hat{\mu} \mathbf{B}_0 = -\gamma \hat{S}_z \mathbf{B}_0 = -\omega_0 \hat{S}_z \quad (1)$$

In der  $\{ | +z \rangle, | -z \rangle \}$  Basis können wir den Hamiltonoperator diagonalisieren

$$\hat{H}_0 = \frac{-\omega_0 \hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Die zugehörigen Eigenzustände möchten wir als  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  bezeichnen mit den Eigenenergieeigenwerten  $E_1 = -\hbar\omega_0/2$  und  $E_2 = \hbar\omega_0/2$ . Ein beliebiger Zustand zum Zeitpunkt  $t = 0$  sei eine Linearkombination

$$|\Phi_{t=0}\rangle = \alpha |1\rangle + \beta |2\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (3)$$

Für die Zeitentwicklung lösen wir die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi_t\rangle = \hat{H}_0 |\Phi_t\rangle \quad \text{zu} \quad (4)$$

$$|\Phi_t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Phi_{t=0}\rangle. \quad (5)$$

Das bedeutet für einen beliebig orientierten Spinzustand zur Zeit  $t = 0$  (Abb. 1)

$$|\Phi_{t=0}\rangle = \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) e^{-\frac{i\varphi}{2}} |1\rangle + \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) e^{\frac{i\varphi}{2}} |2\rangle \quad (6)$$

$$\alpha = \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) e^{-\frac{i\varphi}{2}}, \quad \beta = \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) e^{\frac{i\varphi}{2}} \quad (7)$$

die Zeitentwicklung

$$|\Phi_t\rangle = \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) e^{-\frac{i(\varphi+\omega_0 t)}{2}} |1\rangle + \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) e^{\frac{i(\varphi+\omega_0 t)}{2}} |2\rangle \quad (8)$$

Das heißt, dass sich der Azimutwinkel  $\varphi$  proportional zur Zeit mit  $\omega_0 t$  ändert, wohingegen der Polarwinkel  $\Theta$  konstant bleibt. Die Spinerwartungswerte in den Achsen senkrecht zum angelegten Magnetfeld  $<S_x>$ ,  $<S_y>$  ändern sich periodisch mit der Zeit, es kommt zur Präzession um die  $z$ -Achse mit der Larmorfrequenz  $\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0$ .

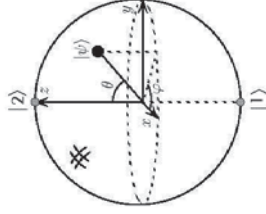


Abbildung 1: Bloch Sphäre des Zweiniveausystems

### B. Superposition eines stationären und rotierenden Feldes

Zusätzlich zum stationären Feld  $\mathbf{B}_0$  legen wir ein in der  $x, y$ -Ebene in Richtung der Larmor Präzession rotierendes Feld mit der Kreisfrequenz  $\omega$  an

$$\mathbf{B}_1(t) = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega t) \\ B_1 \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

Der Gesamthamiltonoperator wird damit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = -\frac{\hbar}{2}(\omega_0\sigma_z + \omega_1\sigma_x \cos(\omega t) - \omega_1\sigma_y \sin(\omega t)) \quad (10)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{i\omega t} \\ \omega_1 e^{-i\omega t} & \omega_0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

154

und ist nicht mehr zeitunabhängig.  $\omega_1 = \gamma|\mathbf{B}_0|$  gibt dabei die Rabi Frequenz an. Die Elemente der Nebendiagonale beschreiben die Wechselwirkung, die Übergänge zwischen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  erlauben. Für einen beliebigen, zeitlich veränderlichen Zustand

$$|\Psi(t)\rangle = a_1(t)|1\rangle + a_2(t)|2\rangle \quad (12)$$

müssen wir die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{i\omega t} \\ \omega_1 e^{-i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (13)$$

lösen. Dazu gehen wir in ein sich mit dem externen Feld um die  $z$ -Achse rotierendes Koordinatensystem über

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\frac{\omega_0 z}{2}t} |\Psi(t)\rangle = a_1(t)e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}}|1\rangle + a_2(t)e^{i\frac{\omega_0 t}{2}}|2\rangle \quad (14)$$

$$= b_1(t)|1\rangle + b_2(t)|2\rangle \quad (15)$$

Damit wird der Hamiltonoperator zeitunabhängig

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \omega_1 \\ \omega_1 & -(\omega_0 - \omega) \end{pmatrix} \quad (16)$$

Die Definition  $\Omega^2 := (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2$  vereinfacht die Differentialgleichung der Zeitentwicklungskoeffizienten zu  $b_{1,2} + (i/2)\Omega b_{1,2} = 0$  mit der Lösung bei einem Anfangs reinen Zustand  $|1\rangle$

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\Omega t}{2}) + e^{i\frac{\omega - \omega_0}{\Omega}t} \sin(\frac{\Omega t}{2}) \\ -e^{i\frac{\omega - \omega_0}{\Omega}t} \sin(\frac{\Omega t}{2}) \end{pmatrix} \quad (17)$$

Dies ergibt die Wahrscheinlichkeit, nach einer Zeit  $t$  den Zustand  $|2\rangle$  zu messen

$$|\langle 2|\Psi(t)\rangle|^2 = |a_2|^2 = |b_2|^2 = \left(\frac{\omega_1}{2\Omega}\right)^2 \sin^2 \Omega t \quad (18)$$

Im Resonanzfall  $\omega_0 = \omega$  erhalten wir die höchsten Amplituden der Oszillation. Selbst bei schwachem  $\mathbf{B}_1$  Feld wird die Wahrscheinlichkeit eines Spinflips zu allen Zeitpunkten  $t_n = \frac{(2n+1)\pi/\omega_1}{\Omega}$  nahezu 1. Dementsprechend führt ein  $\pi/2$ -Puls zu einer Linearkombination der Zustände  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  mit gleichen Gewichten.

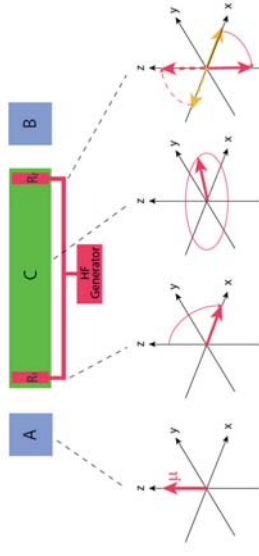


Abbildung 2: Ramsey Apparat mit statischen  $B_z$  in C und den kohärenten Resonatoren  $R_1$  und  $R_2$

### C. Spin in phasenkohärenten Feldern

Wir betrachten nun ein System mit einem statischen Feld in  $z$ -Richtung und zwei phasenkohärent oszillierende Feldern in  $x, y$ -Ebene die durch einen Abstand  $L$  länger als die Resonatorzonen  $R_1, R_2$  getrennt sind. Die Verstimmung zur Resonanzfrequenz ist sehr klein  $\delta = \omega - \omega_0 \ll \omega$  und damit in erster Näherung  $\Omega \approx \omega_1$ .

Für die Zeitentwicklung müssen wir jetzt die Flugzeit des Teilchens und die kumulierte Phase berücksichtigen. Gehen wir am Beginn des Resonators  $R_1$  von einem reinen Zustand  $|1\rangle$  aus, so würden die Amplituden nach Gl. (17) wie folgt entwickeln

$$\begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\omega_1 t}{2}) \\ -ie^{i\phi} \sin(\frac{\omega_1 t}{2}) \end{pmatrix} \quad (19)$$

Wählen wir die Geometrie des Resonators so, dass die Flugzeit darin  $\omega_1 t_{R1}/2 = \pi/4$  beträgt, wird der Erwartungswert des Spins  $\langle S_z \rangle = 0$ . Der  $\pi/2$  Impuls führt damit zu einer kohärenten Überlagerung beider Zustände

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - ie^{i\phi}|2\rangle) \quad \text{bzw. für einen anfangs reinen Zustand } |2\rangle \quad (20)$$

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-ie^{i\phi}|1\rangle + |2\rangle) \quad (21)$$

Nach dem Verlassen des Resonators präzediert der Spin im konstanten Magnetfeld während der Flugzeit  $T$  zwischen den Resonatoren,

$$|\phi'_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - ie^{-i\omega_0 T}|2\rangle) \quad (22)$$

bevor in  $R_2$  ein weiterer  $\pi/2$ -Puls wirkt. Auch die Phase des oszillierenden Feldes hat sich in der Zwischenzeit um  $\Phi' = \omega T$  verändert, insgesamt erhält man

$$|\tilde{\phi}_1\rangle = \frac{1}{2}[(1 - e^{i\delta T})|1\rangle - ie^{i\omega_0 T}(1 + e^{-i\delta T})|2\rangle] \quad (23)$$

Der Erwartungswert, einen ursprünglich in  $|1\rangle$  präparierten Zustand nach der Wechselwirkung im 2. Resonator in  $|2\rangle$  zu finden beträgt

$$P_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{4} |1 + e^{-i\delta T}|^2 = \cos^2 \frac{\delta T}{2} \quad (24)$$

Diese Ramsey Interferenz führt zu einer scharfen Resonanzlinienbreite  $\sim \pi/T$ . Abbildung 3 macht diesen Sachverhalt als Analogon zu einem Mach-Zehnder Interferometer plausibel. Dabei entsprechen die beiden Arme den beiden Zuständen und die Strahlteiler den  $\pi/2$  Impulsen.

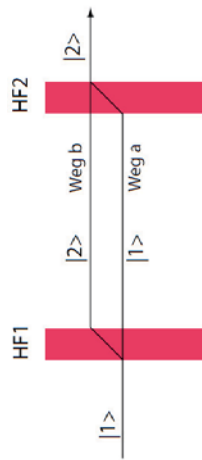


Abbildung 3: Ramsey Interferenz

## Literatur

- [1] Michel Le Bellac. *Quantum Physics*. Cambridge University Press, 2006.
- [2] Richard Phillips Feynman. *Vorlesungen Über Physik, Band III*. Oldenbourg Verlag, 1999.



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] D. van Delft. „Little Cup of helium, Big Science“. In: *Physics Today* Vol. 61, Nr. 3 (März 2008), S. 36–42.
- [2] A. Griffin. „New light on the intriguing history of superfluidity in liquid  $^4\text{He}$ “. In: *Journal of Physics Condensed Matter* Vol. 21, Nr. 16 (Apr. 2009), S. 164220–+.
- [3] D van Delft und P Kes. „The discovery of superconductivity“. In: *Physics Today* Vol. 63, Nr. 9 (Sep. 2010), S. 38–43.
- [4] D. R. Lide, (Hrsg.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 82th. CRC Press, 2002. ISBN: 0849304776.
- [5] Frank Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures*. Springer, 2007.
- [6] W. Martienssen und H. Warlimont, (Hrsg.) *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer, 2005.
- [7] P. Moroshkin, A. Hofer und A. Weis. „Atomic and molecular defects in solid  $^4\text{He}$ “. In: *Physics Reports-Review Section Of Physics Letters* Vol. 469, Nr. 1 (Nov. 2008), S. 1–57.
- [8] S. T. Weir, A. C. Mitchell und W. J. Nellis. „Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar)“. In: *Physical Review Letters* Vol. 76 (März 1996), S. 1860–1863.
- [9] E. Babaev, A. Sudbø und N. W. Ashcroft. „A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen“. In: *Nature* Vol. 431, Nr. 7009 (2004), S. 666–668.
- [10] R. Smoluchowski. „Metallic Interiors and Magnetic Fields of Jupiter and Saturn“. In: *Astrophysical Journal* Vol. 166 (Juni 1971), S. 435.
- [11] T. Guillot. „Probing the Giant Planets“. In: *Physics Today* Vol. 57, Nr. 4 (Apr. 2004), S. 63–69.
- [12] J. P. Toennies und A. F. Vilesov. „Superfluid helium droplets: a uniquely cold nano-matrix for molecules and molecular complexes“. In: *Angewandte Chemie-International Edition* Vol. 43, Nr. 20 (2004), S. 2622–2648.
- [13] James F. Annett. *Superconductivity, Superfluids and Condensates*. Oxford University Press, 2004. ISBN: 0198507569.

- [14] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman und E. A. Cornell. „Observation of Bose-Einstein Condensation in a dilute atomic vapor“. In: *Science* Vol. 269, Nr. 5221 (Juli 1995), S. 198–201.
- [15] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. Vandruten, D. S. Durfee, D. M. Kurn und W. Ketterle. „Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms“. In: *Physical Review Letters* Vol. 75, Nr. 22 (Nov. 1995), S. 3969–3973.
- [16] Richard P Feynman. *Statistical Mechanics*. Benjamin Cummings, 1982.
- [17] Grigory E. Volovik. *The Universe in a Helium Droplet*. Clarendon Press, 2003.
- [18] S. Grebenev, B. Sartakov, J. P. Toennies und A. F. Vilesov. „Evidence for Superfluidity in Para-Hydrogen Clusters Inside Helium-4 Droplets at 0.15 Kelvin“. In: *Science* Vol. 289 (Sep. 2000), S. 1532–1535.
- [19] M. B. Sevryuk, J. P. Toennies und D. M. Ceperley. „Why are para-hydrogen clusters superfluid? A quantum theorem of corresponding states study“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 133, Nr. 6 (Aug. 2010), S. 064505.
- [20] P. T. Ernst, S. Götze, J. S. Krauser, K. Pyka, D.-S. Lühmann, D. Pfannkuche und K. Sengstock. „Probing superfluids in optical lattices by momentum-resolved Bragg spectroscopy“. In: *Nature Physics* Vol. 6 (Jan. 2010), S. 56–61.
- [21] E. Buonomo, F. A. Gianturco und F. Ragnetti. „The Weakest Bond: Collisions of Helium Dimers with Xenon Atoms“. In: *The Journal of Physical Chemistry* Vol. 100, Nr. 22 (1996), S. 9206–9215.
- [22] K. T. Tang und J. P. Toennies. „The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 118, Nr. 11 (März 2003), S. 4976–4983.
- [23] D. Cvetko, A. Lausi, A. Morgante, F. Tommasini, P. Cortona und M. G. Dondi. „A new model for atom-atom potentials“. In: *J. Chem. Phys.* Vol. 100, Nr. 3 (1994), S. 2052–2052.
- [24] David R Miller. *Atomic and Molecular Beam Methods 1*. Hrsg. von Giancinto Scoles. Vol. 1. New York, USA: Oxford University Press, 1988, S. 752. ISBN: ISBN 0195042808.
- [25] J. S. Muentzer. *Atomic and Molecular Beam Methods 2*. Hrsg. von Giacinto Scoles. Vol. 2. New York, USA: Oxford University Press, 1988, S. 552. ISBN: ISBN 0195042816.
- [26] Hans Pauly. *Atom, Molecule and Cluster Beams I: Basic Theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams*. Springer Series in Atomic, Molecular, Optical, and Plasma Physics. Berlin: Springer, 2000, S. 344. ISBN: I3540669450.
- [27] Hans Pauly. *Atom, Molecule, and Cluster Beams II: Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment and Applications*. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. Berlin: Springer, 2000. ISBN: 3540676732.

- [28] E. W. Becker, R. Klingelhofer und P. Lohse. „Strahlen aus Kondensiertem Helium im Hochvakuum“. In: *Zeitschrift für Naturforschung A–Astrophysik Physik und Physikalische Chemie* Vol. 16, Nr. 11 (1961), S. 1259–1259.
- [29] S. Goyal, D. L. Schutt und G. Scoles. „Vibrational spectroscopy of sulfur hexafluoride attached to helium clusters“. In: *Physical Review Letters* Vol. 69, Nr. 6 (Aug. 1992), S. 933–936.
- [30] F. Stienkemeier, J. Higgins, W. E. Ernst und G. Scoles. „Spectroscopy of Alkali Atoms and Molecules Attached to Liquid He Clusters“. In: *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter* Vol. 98, Nr. 3 (Sep. 1995), S. 413–416.
- [31] F. Stienkemeier, J. Higgins, W. E. Ernst und G. Scoles. „Laser Spectroscopy of Alkali-Doped Helium Clusters“. In: *Physical Review Letters* Vol. 74, Nr. 18 (Mai 1995), S. 3592.
- [32] F. Stienkemeier, J. Higgins, C. Callegari, S. I. Kanorsky, W. E. Ernst und G. Scoles. „Spectroscopy of alkali atoms (Li, Na, K) attached to large helium clusters“. In: *Zeitschrift für Physik D* Vol. 38, Nr. 3 (Okt. 1996), S. 253–263.
- [33] Grigorii N Makarov. „Spectroscopy of single molecules and clusters inside helium nanodroplets. Microscopic manifestation of  $^4\text{He}$  superfluidity“. In: *Physics-Uspekhi* Vol. 47, Nr. 3 (2004), S. 217.
- [34] Alkwin Slenczka und J. Peter Toennies. *Chemical Dynamics Inside Superfluid Helium Nanodroplets at 0.37 K. Low Temperatures and Molecules*. World Scientific, 2008, S. 345–392.
- [35] F. Stienkemeier und A. F. Vilesov. „Electronic spectroscopy in He droplets“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 115, Nr. 22 (Dez. 2001), S. 10119–10137.
- [36] Carlo Callegari und Wolfgang E. Ernst. „Helium Droplets as Nanocryostats for Molecular Spectroscopy—from the Vacuum Ultraviolet to the Microwave Regime“. In: *Handbook of High Resolution Spectroscopy*. Hrsg. von F. Merkt und M. Quack. Vol. 3. Wiley, 2011, S. 1551–1594.
- [37] F. Stienkemeier und K. K. Lehmann. „Spectroscopy and dynamics in helium nanodroplets“. In: *Journal of Physics B-Atomic, Molecular and Optical Physics* Vol. 39, Nr. 8 (Apr. 2006), R127–R166.
- [38] M. Barranco, R. Guardiola, S. Hernandez, R. Mayol, J. Navarro und M. Pi. „Helium nanodroplets: An overview“. In: *Journal of Low Temperature Physics* Vol. 142, Nr. 1-2 (Jan. 2006), S. 1–81.
- [39] G. Kirchhoff und R. Bunsen. „Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen“. In: *Annalen der Physik und Chemie* Vol. 110 (1860), S. 161–189.
- [40] Daniel A. Steck. *Rubidium 85 D Line Data*. URL: <http://steck.us/alkalidata>.
- [41] Daniel A. Steck. *Rubidium 87 D Line Data*. URL: <http://steck.us/alkalidata>.

- [42] Wolfgang Demtröder. *Molekülphysik*. Oldenbourg, 2003. ISBN: 3486249746.
- [43] C. F. Bunge, J. A. Barrientos und A. V. Bunge. „Roothaan-Hartree-Fock Ground-State Atomic Wave Functions: Slater-Type Orbital Expansions and Expectation Values for  $Z = 2-54$ “. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* Vol. 53 (Jan. 1993), S. 113–162.
- [44] P.J. Mohr, B.N. Taylor und D.B. Newell. „The 2010 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants (Web Version 6.0)“. In: (2010). URL: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.
- [45] Ingolf V Hertel und Claus-Peter Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 1*. Springer-Verlag, 2008.
- [46] Mohamed Zbiri und Claude Daul. „Theoretical investigation of the  $Cs^*He_{n>3}$  exiplexes“. In: *Physics Letters A* Vol. 341 (2005), S. 170–176.
- [47] E. Arimondo, M. Inguscio und P. Violino. „Experimental Determinations Of Hyperfine-Structure In Alkali Atoms“. In: *Reviews Of Modern Physics* Vol. 49, Nr. 1 (1977), S. 31–75.
- [48] Sangchul Oh, Zhen Huang, Uri Peskin und Sabre Kais. „Entanglement, Berry phases, and level crossings for the atomic Breit-Rabi Hamiltonian“. In: *Phys. Rev. A* Vol. 78 (6 Dez. 2008), S. 062106.
- [49] I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman und P. Kusch. „A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment“. In: *Physical Review* Vol. 53, Nr. 4 (Feb. 1938), S. 318.
- [50] Christopher J. Foot. *Atomic Physics (Oxford Master Series in Atomic, Optical and Laser Physics)*. 1. Aufl. Oxford University Press, 2005. ISBN: 9780198506966.
- [51] Markus Koch. „Magnetic Resonance Spectroscopy of Single Alkali-Metal Atoms Isolated in Superfluid Helium Nanodroplets“. Diss. Graz University of Technology, 2009.
- [52] Johannes Lanzersdorfer. „Assembly and test of a helium cluster beam apparatus for magnetic field studies of atom and molecule doped helium nanodroplets“. Magisterarb. Institute of Experimental Physics, Graz University of Technology, 2008.
- [53] Martin Ratschek. „Doping Helium Droplets: development of a high Temperature Pickup Source“. Magisterarb. Institute of Experimental Physics, Graz University of Technology, 2010.
- [54] Alexander Volk. „Electron Spin Resonance of Single  $^{87}\text{Rb}$  Atoms Attached to Superfluid Helium Nanodroplets“. Magisterarb. Institute of Experimental Physics, Graz University of Technology, 2011.
- [55] Gerald Auböck, Johann Nagl, Carlo Callegari und Wolfgang E. Ernst. „Electron Spin Pumping of Rb Atoms on He Nanodroplets via Nondestructive Optical Excitation“. In: *Physical Review Letters* Vol. 101, Nr. 3 (Juli 2008), S. 035301–1–4.
- [56] Johannes Poms. „Zwischenbericht 1 - Magnetfeldcharakterisierung und Kontrolle“. Institut für Experimentalphysik, TU Graz, 20.6.2010.



- [57] C. J. Erickson, M. van Zijll, G. Doermann und D. S. Durfee. „An ultrahigh stability, low-noise laser current driver with digital control“. In: *Review of Scientific Instruments* Vol. 79, Nr. 7 (Juli 2008), S. 073107.
- [58] M. Koch, G. Auböck, C. Callegari und W. E. Ernst. „Coherent Spin Manipulation and ESR on Superfluid Helium Nanodroplets“. In: *Physical Review Letters* Vol. 103, Nr. 3 (Juli 2009), S. 035302–1–4.
- [59] M. Koch, J. Lanzersdorfer, C. Callegari, J. S. Muentner und W. E. Ernst. „Molecular Beam Magnetic Resonance in Doped Helium Nanodroplets. A Setup for Optically Detected ESR/NMR in the Presence of Unresolved Zeeman Splittings.“ In: *The Journal of Physical Chemistry A* Vol. 113, Nr. 47 (Nov. 2009), S. 13347–13356.
- [60] M. Koch, C. Callegari und W. E. Ernst. „Alkali-metal electron spin density shift induced by a helium nanodroplet“. In: *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* Vol. 108, Nr. 7 (2010), S. 1005–1011.
- [61] Jan Harms, J. Peter Toennies und Franco Dalfovo. „Density of superfluid helium droplets“. In: *Physical Review B* Vol. 58, Nr. 6 (Aug. 1998), S. 3341–3350.
- [62] Johann Nagl, Gerald Auböck, Carlo Callegari und Wolfgang E. Ernst. „Magnetic Dichroism of Potassium Atoms on the Surface of Helium Nanodroplets“. In: *Physical Review Letters* Vol. 98, Nr. 7 (Feb. 2007), S. 075301–1–4.
- [63] W. Happer. „Optical-pumping“. In: *Reviews of Modern Physics* Vol. 44, Nr. 2 (1972), S. 169.
- [64] W. E. Ernst, S. Kindt und T. Törring. „Precise Stark-Effect Measurements in the  $^2\Sigma$  Ground State of CaCl“. In: *Physical Review Letters* Vol. 51, Nr. 11 (Sep. 1983), S. 979–981.
- [65] F. R. Brühl, R. A. Trasca und W. E. Ernst. „Rb–He exciplex formation on helium nanodroplets“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 115, Nr. 22 (Dez. 2001), S. 10220–10224.
- [66] P. Kusch, S. Millman und I. I. Rabi. „The Radiofrequency Spectra of Atoms Hyperfine Structure and Zeeman Effect in the Ground State of Li-6, Li-7, K-39 and K-41“. In: *Physical Review* Vol. 57, Nr. 9 (Mai 1940), S. 765–780.
- [67] Marcis Auzinsh, Dmitry Budker und Simon M Rochester. *Optically Polarized Atoms: Understanding Light-Atom Interactions*. Oxford University Press, 2010.
- [68] W. Franzen und A. G. Emslie. „Atomic Orientation by Optical Pumping“. In: *Phys. Rev.* Vol. 108, Nr. 6 (Dez. 1957), S. 1453–1458.
- [69] Robert D. Cowan. *The theory of atomic structure and spectra*. Univ. of Calif. Press, 1981.
- [70] S. Lang, S. Kanorsky, T. Eichler, R. Müller-Siebert, T. W. Hänsch und A. Weis. „Optical pumping of Cs atoms in solid  $^4\text{He}$ “. In: *PHYSICAL REVIEW A* Vol. 60, Nr. 5 (Nov. 1999), S. 3867.

- [71] M. Lewerenz, B. Schilling und J. P. Toennies. „A new scattering deflection method for determining and selecting the sizes of large liquid clusters of  $^4\text{He}$ “. In: *Chemical Physics Letters* Vol. 206, Nr. 1-4 (Apr. 1993), S. 381–387.
- [72] M. Lewerenz, B. Schilling und J. P. Toennies. „Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 102, Nr. 20 (Mai 1995), S. 8191–8207.
- [73] J. Tiggesbäumker und F. Stienkemeier. „Formation and properties of metal clusters isolated in helium droplets“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* Vol. 9, Nr. 34 (2007), S. 4748–4770.
- [74] Sascha Vongehr und Vitaly V. Kresin. „Unusual pickup statistics of high-spin alkali agglomerates on helium nanodroplets“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 119, Nr. 21 (Dez. 2003), S. 11124–11129.
- [75] Oliver Bünermann, Georg Droppelmann, Alberto Hernando, Ricardo Mayol und Frank Stienkemeier. „Unraveling the Absorption Spectra of Alkali Metal Atoms Attached to Helium Nanodroplets;“ in: *The Journal of Physical Chemistry A* Vol. 111, Nr. 49 (2007), S. 12684–12694.
- [76] Heinrich Sormann. *Numerische Methoden in der Physik*. TU Graz, 2010.
- [77] Boyd M. Goodson. „Nuclear Magnetic Resonance of Laser-Polarized Noble Gases in Molecules, Materials, and Organisms“. In: *Journal of Magnetic Resonance* Vol. 155, Nr. 2 (2002), S. 157–216.
- [78] Thad G. Walker und William Happer. „Spin-exchange optical pumping of noble-gas nuclei“. In: *Rev. Mod. Phys.* Vol. 69, Nr. 2 (Apr. 1997), S. 629.
- [79] J. Dupont-Roc, M. Himbert, N. Pavloff und J. Treiner. „Inhomogeneous liquid  $^4\text{He}$ : A density functional approach with a finite-range interaction“. In: *Journal of Low Temperature Physics* Vol. 81 (Okt. 1990), S. 31–44.
- [80] F. Dalfovo, A. Llastri, L. Pricauptenko, S. Stringari und J. Treiner. „Structural and dynamical properties of superfluid helium: A density-functional approach“. In: *Physical Review B* Vol. 52, Nr. 2 (Juli 1995), S. 1193.
- [81] Roman Schmied. „Density-functional calculations of excitations in doped helium nanodroplets“. Diss. Princeton University, 2005.
- [82] J. Mitroy und M. W. J. Bromley. „Dispersion coefficients for H and He interactions with alkali-metal and alkaline-earth-metal atoms“. In: *Phys. Rev. A* Vol. 68, Nr. 6 (Dez. 2003), S. 062710.
- [83] J. Mitroy und M. W. J. Bromley. „Erratum: Semiempirical calculation of van der Waals coefficients and polarizabilities for the alkali-metal and alkaline-earth-metal atoms“. In: *Phys. Rev. A* Vol. 71, Nr. 1 (Jan. 2005), S. 019902.
- [84] J.-Y. Zhang und J. Mitroy. „Long-range dispersion interactions. I. Formalism for two heteronuclear atoms“. In: *Phys. Rev. A* Vol. 76, Nr. 2 (Aug. 2007), S. 022705.

- [85] J. Mitroy und J.-Y. Zhang. „Long-range dispersion interactions. II. Alkali-metal and rare-gas atoms“. In: *Phys. Rev. A* Vol. 76, Nr. 3 (Sep. 2007), S. 032706.
- [86] J. Mitroy und J.-Y. Zhang. „Long-range dispersion interactions. III: Method for two homonuclear atoms“. In: *Phys. Rev. A* Vol. 76, Nr. 6 (Dez. 2007), S. 062703.
- [87] J. Y. Zhang, J. Mitroy, H. R. Sadeghpour und M. W. J. Bromley. „Long-range interactions of copper and silver atoms with hydrogen, helium, and rare-gas atoms“. In: *Phys. Rev. A* Vol. 78, Nr. 6 (Dez. 2008), S. 062710.
- [88] S H Patil. „Inert-gas potentials“. In: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* Vol. 20, Nr. 13 (1987), S. 3075–3087. ISSN: 0022-3700.
- [89] S. H. Patil. „Adiabatic Potentials For Alkali Inert-Gas Systems In The Ground-State“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 94, Nr. 12 (Juni 1991), S. 8089–8095.
- [90] K. T. Tang und J. Peter Toennies. „An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients“. In: *J. Chem. Phys.* Vol. 80, Nr. 8 (1984), S. 3726–3726. ISSN: 00219606.
- [91] K.T. Tang und J. Peter Toennies. „The damping function of the van der Waals attraction in the potential between rare gas atoms and metal surfaces“. In: *Surface Science* Vol. 279, Nr. 3 (Dez. 1992), S. 203–2006.
- [92] K. T. Tang, J. P. Toennies und C. L. Yiu. „Accurate Analytical He-He van der Waals Potential Based on Perturbation Theory“. In: *Physical Review Letters* Vol. 74, Nr. 9 (Feb. 1995), S. 1546–1549.
- [93] U. Kleinekathöfer, K. T. Tang, J. P. Toennies und C. L. Yiu. „Potentials for some rare gas and alkali-helium systems calculated from the surface integral method“. In: *Chemical Physics Letters* Vol. 249, Nr. 3-4 (Feb. 1996), S. 257–263.
- [94] U. Kleinekathöfer, M. Lewerenz und M. Mladenović. „Long Range Binding in Alkali-Helium Pairs“. In: *Physical Review Letters* Vol. 83, Nr. 23 (Dez. 1999), S. 4717–4720.
- [95] A Hibbert. „Developments in atomic structure calculations“. In: *Reports on Progress in Physics* Vol. 38, Nr. 11 (1975), S. 1217.
- [96] James B. Foresman und AEleen Frisch. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*. 2. Aufl. Gaussian, Aug. 1996. ISBN: 9780963676931.
- [97] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W.

- Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski und D. J. Fox. *Gaussian 03*. Gaussian Inc.
- [98] Sonia Coriani, Domenico Marchesan, Jürgen Gauss, Christof Hättig, Trygve Helgaker und Poul Jørgensen. „The accuracy of ab initio molecular geometries for systems containing second-row atoms“. In: *J Chem Phys* Vol. 123, Nr. 18 (2005), S. 184107.
- [99] F.-M. Tao. „Bond functions, basis set superposition errors and other practical issues with ab initio calculations of intermolecular potentials“. In: *International Reviews in Physical Chemistry* Vol. 20 (2001), S. 617–643.
- [100] F. Cargnoni, T. Kuś, M. Mella und R. J. Bartlett. „Ground state potential energy surfaces and bound states of M-He dimers (M=Cu,Ag,Au): A theoretical investigation“. In: *J Chem Phys* Vol. 129, Nr. 20 (Nov. 2008), S. 204307.
- [101] K. A. Peterson und K. E. Yousaf. „Molecular core-valence correlation effects involving the post-d elements Ga-Rn: Benchmarks and new pseudopotential-based correlation consistent basis sets“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 133, Nr. 17 (2010).
- [102] J. Pascale. „Use of l-dependent pseudopotentials in the study of alkali-metal-atom-He systems. The adiabatic molecular potentials“. In: *Physical Review A* Vol. 28, Nr. 2 (Aug. 1983), S. 632.
- [103] Rui-Hua Xie und Jiangbin Gong. „Simple Three-Parameter Model Potential for Diatomic Systems: From Weakly and Strongly Bound Molecules to Metastable Molecular Ions“. In: *Phys. Rev. Lett.* Vol. 95, Nr. 26 (Dez. 2005), S. 263202.
- [104] J. Pascale. „Adiabatic potentials of alkali-He systems: Numerical results“. In: *Service de Physique des Atoms et des Surfaces* (1983).
- [105] R. De Bruyn Ouboter und C. Yang. „The thermodynamic properties of liquid  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  mixtures between 0 and 20 atm in the limit of absolute zero temperature“. In: *Physica B+C* Vol. 144 (Jan. 1987), S. 127–144.
- [106] J. Reho, J. Higgins, K. K. Lehmann und G. Scoles. „Alkali-helium exciplex formation on the surface of helium nanodroplets. II. A time-resolved study“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 113, Nr. 21 (Dez. 2000), S. 9694–9701.
- [107] Georg Droppelmann. „Helium-Nanotröpfchen: Pump-Probe-Ionisation von Alkalidotierungen und Spinechostreuung an undotierten Tropfen“. Diss. Fakultät für Physik Universität Bielefeld, 2005.
- [108] Gerald Auböck. „Spectroscopy of Alkali-Metal Atoms and their High-Spin Oligomers on Helium Nanodroplets in External Magnetic Fields“. Diss. Institute of Experimental Physics, TU Graz, 2008.
- [109] Moritz Theisen. „Aggregation of Rb and Cs atoms on helium nanodroplets and laser ionization of cold clusters“. Diss. Institute of Experimental Physics, TU Graz, 2011.

- 
- [110] Robert J. Le Roy. „LEVEL 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels“. In: *University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663* (2007).
- [111] Robert J. Le Roy und Geoffrey T. Kraemer. „BCONT 2.2: A Computer Program for Calculating Bound–Continuum Transition Intensities for Diatomic Molecules“. In: *University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-650R2* (2004).
- [112] J. P. Toennies und A. F. Vilesov. „Novel Low-energy Vibrational-states of Foreign Particles In Fluid  $^4\text{He}$  Clusters“. In: *Chemical Physics Letters* Vol. 235, Nr. 5-6 (März 1995), S. 596–603.
- [113] K. K. Lehmann. „Potential of a neutral impurity in a large  $^4\text{He}$  cluster“. In: *Molecular Physics* Vol. 97, Nr. 5 (Sep. 1999), S. 645–666.
- [114] Markus Koch, Carlo Callegari und Wolfgang E. Ernst. „Alkali-metal electron spin density shift induced by a helium nanodroplet“. In: *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* Vol. 108, Nr. 7 (2010), S. 1005–1011.
- [115] Carlo Callegari und Francesco Ancilotto. „Perturbation Method to Calculate the Interaction Potentials and Electronic Excitation Spectra of Atoms in He Nanodroplets“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* Vol. 115, Nr. 25 (2011), S. 6789–6796.
- [116] F. J. Adrian. „Matrix Effects on the Electron Spin Resonance Spectra of Trapped Hydrogen Atoms“. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 32, Nr. 4 (Apr. 1960), S. 972–981.
- [117] J. C. Camparo. „Semiempirical theory of Carver rates in alkali/noble-gas systems“. In: *J. Chem. Phys.* Vol. 126, Nr. 24 (2007), S. 244310–244310.