

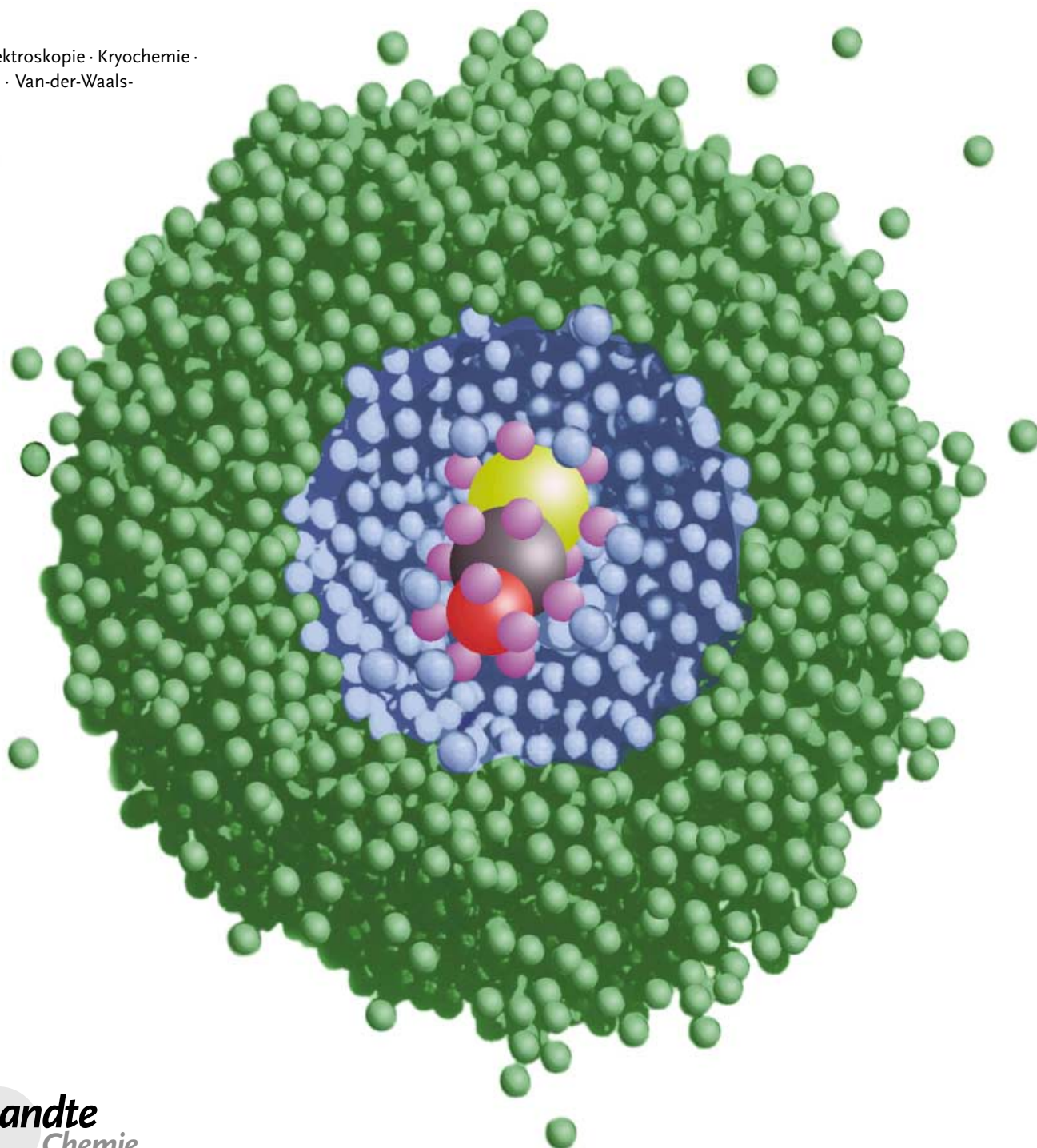
Matrixtechniken

Suprafluide Heliumtröpfchen: außergewöhnlich kalte Nanomatrices für Moleküle und molekulare Komplexe

J. Peter Toennies und Andrey F. Vilesov*

Stichwörter:

Helium · IR-Spektroskopie · Kryochemie ·
Matrixisolation · Van-der-Waals-
Komplexe



Angewandte
Chemie

Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über neuere Experimente zur Spektroskopie und zu chemischen Reaktionen von Molekülen und Komplexen in Heliumtröpfchen. Im Inneren solcher Matrices wird eine ähnlich hohe spektroskopische Auflösung wie in der Gasphase erzielt, und durch Verdampfungskühlung lässt sich eine isotherme Tieftemperaturumgebung von $T = 0.37\text{ K}$ (^4He -Tröpfchen) oder 0.15 K (^3He -Tröpfchen) aufrechterhalten – kälter als in den meisten Festkörpermatrices möglich ist. Die Heliumtröpfchentechnik kombiniert somit die Vorteile von Gasphasen- und klassischen Matrixisolationstechniken. Ein wichtiger Punkt ist, dass die suprafluide Heliumumgebung binäre Stöße erleichtert und die bei der Rekombination freigesetzte Bindungsenergie absorbiert. Die Tröpfchen lassen sich folglich als isotherme nanoskopische Reaktoren betrachten, in denen Einzelmoleküle, Cluster oder sogar einzelne reaktive Stöße bei ultratiefen Temperaturen isoliert werden können.

1. Einführung

Seit ihrer erstmaligen Beschreibung im Jahr 1954^[1] hat sich die Tieftemperaturmatrixisolation zu einer leistungsstarken experimentellen Technik entwickelt, die besonders für die Untersuchung von transienten Spezies wie Atomen, Molekülradikalen und Ionen eingesetzt wird.^[2–6] Eine andere weit verbreitete Technik aus dem experimentellen Arsenal der Physikochemie, die ebenfalls zum Kühlen freier Moleküle und zur Erzeugung freier Molekülkomplexe und Cluster genutzt wird,^[7,8] sind coexpandierte Überschallstrahlen („seeded supersonic beams“). Eine Kombination dieser beiden Techniken führte zur Entwicklung eines neuen experimentellen Ansatzes, der Isolation von Spezies in ultrakalten Heliumtröpfchen ($T = 0.37\text{--}0.15\text{ K}$) aus 10^3 bis 10^8 Heliumatomen.^[9–13] Die fluiden Heliumtröpfchen können leicht Atome und Moleküle einfangen und die eingebetteten Spezies entweder im Tröpfcheninneren oder auf der Oberfläche zu Komplexen zusammenfügen, was einzigartige experimentelle Möglichkeiten bietet. Zahllose Experimente haben in den letzten Jahren deutlich gemacht, dass Heliumtröpfchen die „ultimate“ Matrix bilden. Charakteristische Merkmale sind die extrem tiefen Temperaturen, eine kleine Matrixverbreiterung und die einzigartigen Möglichkeiten zur Synthese neuer Molekülkomplexe.

1.1. Vergleich von coexpandierten Molekularstrahlen und anderen Kryomatrices mit Heliumtröpfchen

Die detailreichsten Informationen über „freie“ Moleküle, mit spektraler Auflösung nahe an den fundamentalen Grenzen, sind durch Abkühlen in coexpandierten Molekularstrahlen zugänglich.^[7,8,14] Wegen der begrenzten Zahl an Stößen während der Gasexpansion werden allerdings die Schwingungsfreiheitsgrade größerer Moleküle nicht so effizient gekühlt wie die Rotationsfreiheitsgrade,^[15] sodass heiße

Aus dem Inhalt

1. Einführung	2675
2. Struktur und Thermodynamik von Heliumtröpfchen: „Der ideale Nanokryostat und Nanokalorimeter“	2678
3. Experimentelle Methode	2680
4. IR-Spektren	2685
5. Spektroskopie elektronischer Übergänge	2688
6. Maßgeschneiderte Cluster	2692
7. Zusammenfassung und Ausblick	2697

Banden das Spektrum verkomplizieren können. Die einfache Erzeugung von Atom- und Molekülclustern in coexpandierten Molekularstrahlen gehört definitiv zu den wichtigsten Fortschritten bei dieser Technik,^[16–19] allerdings sind die Clustergrößen wegen der komplexen Bildungskinetiken schwierig zu steuern; dies gilt besonders für die Erzeugung von definierten Mehrkomponentenclustern mit mehr als zwei oder drei Komponenten. Eine verwandte Technik zur Untersuchung chemischer Reaktionen bei Temperaturen bis hinab zu 13 K beruht darauf, die Reaktanten in einen Inertgasstrom zu injizieren, der durch eine große konvergent-divergente Laval-Düse expandiert wird.^[20] Andere Techniken, z.B. die Verwendung einer mit Heliumpuffergas gefüllten Tieftemperaturgaszelle (1 K)^[21,22] oder sympathetisches Kühlen in Laserfallen,^[23] fanden bislang keine breite Anwendung, zum Teil wegen schwer vermeidbarer unerwünschter Kondensationsprozesse.

Durch Matrixisolation in Kristallen aus Edelgasen oder Wasserstoff lassen sich gelöste Spezies bis hinab zum Subkelvin-Bereich ($T \leq 1\text{ K}$) abkühlen,^[2] häufiger werden allerdings Temperaturen zwischen 4 und 10 K angewendet. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften unterschiedlicher Kryokristalle zusammengefasst und den entsprechenden Daten einer Matrix aus flüssigem Helium gegenübergestellt. Die Stärke der Wechselwirkung der Matrixspezies mit den Fremdspezies kann anhand der Wechselwirkung der Matrixpartikel untereinander abgeschätzt werden. Entscheidende Parameter sind die Tiefe (ϵ) und Position (R_m) der Potential-

[*] Prof. Dr. J. P. Toennies
Max-Planck-Institut für Strömungsforschung
Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-517-6607
E-mail: jtoenni@gwdg.de
Prof. Dr. A. F. Vilesov
Department of Chemistry
University of Southern California, Los Angeles (USA)

Tabelle 1: Vergleich wichtiger Eigenschaften verbreiteter Matrixmaterialien, einschließlich flüssigen Heliums.^[a]

Matrixmaterial	ε [K] ^[b]	R_m [Å] ^[b]	α [Å ³] ^[c]	Λ^*	V_0/R_0^3 ^[d]	T_{tp} [K] ^[e]
Xe	283	4.37	4.01	0.06	0.933	161
Kr	201	4.01	2.48	0.11	0.951	116
Ar	143	3.76	1.64	0.20	0.976	83.8
Ne	43.3	3.09	0.397	0.62	1.09	24.6
H ₂	34.8	3.44	0.803	1.97	1.32	14.0
⁴ He	11.0	2.97	0.205	2.87	1.87	kein Tp.
³ He	11.0	2.97	0.205	3.31	2.82	kein Tp.

[a] ε und R_m sind die Tiefe bzw. Position der Potentialmulde des intermolekularen Potentials zwischen den Matrixteilchen, α ist die Dipolpolarisierbarkeit, Λ^* der De-Boer-Parameter (siehe Text), V_0/R_0^3 ist das Verhältnis zwischen dem gemessenen Volumen pro Atom bei $T = 0$ K und dem zu erwartenden Volumen in einem klassischen Festkörper, T_{tp} ist die Tripelpunkttemperatur. [b] Alle Werte aus Lit. [24], außer für H₂ (Lit. [25]); die Werte für H₂ sind richtungsgemittelt. [c] Aus Lit. [26]. [d] V_0 -Werte aus Lit. [27, 28]. [e] Aus Lit. [29].

mulde des intermolekularen Potentials. Eine Abnahme von ε geht mit einer Abnahme der Dipolpolarisierbarkeit einher, die wiederum das Ausmaß bestimmt, zu dem die Frequenz der Fremdspezies durch die Matrixumgebung verschoben wird.^[30, 31] Die Spalten 5–7 in Tabelle 1 geben einen Einblick in Quanteneffekte. Der De-Boer-Parameter [Gl. (1)] kann als

$$\Lambda^* = h R_0^{-1} (m \varepsilon)^{-1/2} \quad (1)$$

das Verhältnis zwischen der De-Broglie-Wellenlänge der Relativbewegung und dem Abstand bei dichtester Annäherung ($R_0 \approx 2^{-1/6} R_m$) betrachtet werden.

Ein anderes Maß für die Nullpunktsenergie ist das Verhältnis zwischen dem Volumen V_0 , das die Teilchen in kondensierter Phase bei 0 K einnehmen, und dem Volumen, das sie in einem klassischen Gitter einnehmen (für einen gegebenen Gittertyp proportional zu R_0^3). Der starke Anstieg sowohl von Λ^* als auch von V_0/R_0^3 beim Übergang von den schweren Edelgasen zu H₂, ⁴He und ³He wird daher einem Anstieg der Nullpunktsenergie und einer daraus folgenden Zunahme der Delokalisation der Matrixteilchen zugeschrieben. Am stärksten ist dieser Quanteneffekt beim Helium ausgeprägt, was erklärt, warum Helium die einzige Substanz

ist, die beim Sättigungsdampfdruck bis hinab zum absoluten Temperaturnullpunkt flüssig bleibt.

Dieser bemerkenswerte Unterschied zwischen den Heliumisotopen und den schwereren Edelgasen wie Argon wird anhand ihrer Phasendiagramme deutlich (Abbildung 1). Im Phasendiagramm von ⁴He zeigt sich eine weitere besondere Eigenschaft: Unterhalb von 2.2 K tritt keine Verfestigung ein, vielmehr findet ein charakteristischer Phasenübergang zu einem suprafluiden, als He II bezeichneten Zustand statt. Die Übergangstemperatur des bosonischen ⁴He-Isotops (Kernspin $I = 0$) beträgt $T = 2.18$ K, während das fermionische ³He-Isotop ($I = 1/2$) bei einer weitaus tieferen Temperatur von $T = 3 \times 10^{-3}$ K suprafluid wird (was im Rahmen dieses Aufsatzes aber nicht weiter relevant ist). Suprafluides ⁴He zeigt eine Vielzahl ungewöhnlicher Phänomene, z. B. eine verschwindend kleine Viskosität, eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit (dreißigmal höher als die von Kupfer) und viele andere bizarre Effekte wie die He-Fontäne, Filmfluss- und Filmkriechverhalten sowie Quantenwirbel.^[32, 33] Die fundamentalen Unterschiede zwischen klassischen Flüssigkeiten oder Festkörpern und der Quantenflüssigkeit Helium sind auch ausschlaggebend für die außergewöhnlichen Unterschiede in ihren Eigenschaften als spektroskopische Matrices.

Die Isolation in einer festen Matrix umfasst üblicherweise eine gemeinsame Abscheidung von Matrix und gelöster Spezies. Nach der Präparation der Matrix können die isolierten Spezies zu Ionen oder Radikalen ionisiert oder photodissoziiert werden. So dient die Matrixisolation als vielseitige Methode zur Untersuchung solcher kurzlebiger Spezies.^[2–5] Gewöhnlich lässt sich eine relativ hohe optische Dichte an isolierten Spezies über einen langen Zeitraum von mehreren Stunden bis Tagen aufrechterhalten, was die einfache Anwendung von Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie und anderen optischen Techniken wie Raman-Streuung ermöglicht. Die relativ starke Wechselwirkung mit der umgebenden Matrix fixiert zwar einerseits die gelöste Spezies und sorgt für ihre Stabilisierung innerhalb der Matrix, resultiert andererseits aber häufig in einer beträchtlichen Verbreiterung der Spektrallinien, da die Fremdmoleküle unterschiedliche Gitterplätze einnehmen können. Gewöhnlich passt ein gelöstes Molekül nicht perfekt in eine Lücke innerhalb des Matrixkristalls, was zwangsläufig zu einer



J. Peter Toennies promovierte in Physikalischer Chemie an der Brown University in Providence und habilitierte am Physikinstitut der Universität Bonn in der Arbeitsgruppe von Prof. Wolfgang Paul (1965). 1969 wurde er Direktor am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, an dem er heute den Emeritusstatus innehat. Zu seinen Forschungsthemen zählten Untersuchungen der inelastischen und reaktiven Streuung in gekreuzten Molekularstrahlen. In seiner Arbeitsgruppe wurde eine Technik zur hochauflösenden Streuung von He-Atomen an Oberflächen entwickelt und zur Messung von Dispersionskurven von Oberflächenphononen und niederenergetischen Adsorbatschwingungen sowie der Diffusion von Adsorbaten eingesetzt. Aktuelle Projekte betreffen große und kleine Quantenfluidcluster von H₂, ³He und ⁴He.



Andrey F. Vilesov promovierte in Physik an der Universität St. Petersburg in Russland und habilitierte am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen in der Arbeitsgruppe von Prof. J. Peter Toennies (1999). Seit 2000 ist er Professor für Chemie an der University of Southern California in Los Angeles. In seinen ersten Forschungsprojekten befasste er sich mit der chemischen Kinetik und den Energietransferprozessen in Molekularstrahlen. Jüngere Forschungen konzentrieren sich auf die Spektroskopie von Molekülen und molekularen Clustern in Heliumtröpfchen sowie die Untersuchung von Quantenfluids auf atomarer Ebene.

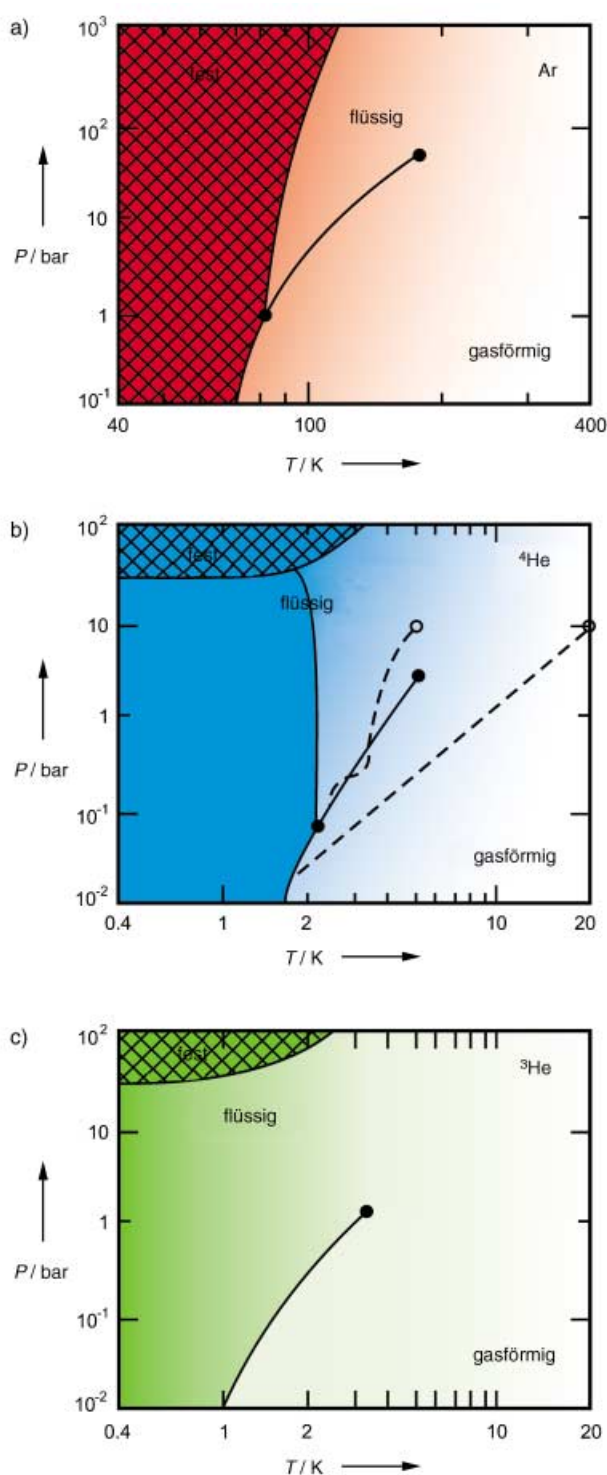


Abbildung 1. Druck-Temperatur-Phasendiagramme des klassischen Edelgases Ar (a) und der Quantenflüssigkeiten ⁴He (b) und ³He (c). Gestrichelte Kurven im ⁴He-Diagramm markieren typische Isentropen einer überkritischen (obere Kurve) und subkritischen Expansion (untere Kurve) (Diskussion Abschnitt 3.2).

Vielfalt möglicher Konfigurationen der unmittelbaren Matrixumgebung führt. Darüber hinaus ist die Beweglichkeit der Teilchen in einer festen Matrix niedrig und schlecht

definiert, weshalb es schwierig ist, Experimente mit zwei oder mehr Spezies zu steuern.^[34] Die durch die Komplexe erzeugten Spektralmuster können daher oft nicht eindeutig zugeordnet werden.^[34,35] Unter den Kryofestkörpern ist Wasserstoff am stärksten delokalisiert, weshalb in festen Wasserstoffmatrices Inhomogenitätseffekte zu einem gewissen Grad minimiert sind. Einige Moleküle, darunter das sphärische CH₄-Molekül, zeigen in einer kristallinen Parawasserstoffmatrix einzigartige Phänomene, z.B. rotationsaufgelöste Spektren und extrem schmale IR-Spektrallinien.^[36,37] Im Allgemeinen jedoch ähnelt eine feste Wasserstoffmatrix jedoch eher den Matrices der schwereren Edelgase.

Eine völlig andere Situation ergibt sich für ein Molekül in flüssigem Helium. Wegen ihrer stark ausgeprägten quantenmechanischen Delokalisierung können die Heliumatome in der unmittelbaren Umgebung des Moleküls eine eindeutige und weitgehend delokalisierte Konfiguration einnehmen, die dem niedrigsten quantenmechanischen Zustand (dem Grundzustand) entspricht. Anders als bei einem Molekül in einer festen Matrix, das häufig als Molekül in einem Kristallfeld beschrieben wird, schmiegt sich das flüssige Helium an die gelöste Spezies an. Darüber hinaus ist Helium ein ideales Matrixmaterial, weil es über den gesamten Spektralbereich vom fernen IR bis hin zum Vakuum-UV vollständig transparent ist. Allerdings bewegen sich Moleküle ungehindert in der suprafluiden Heliummatrix und bleiben somit selbst nahe am absoluten Temperaturnullpunkt hochmobil. Dies hat lange Zeit den Einsatz von flüssigem Helium als Matrix für spektroskopische Experimente in der Volumenphase verhindert. Viele Versuche zur Isolierung von Molekülen sind an einer unkontrollierten Ausfällung der gelösten Spezies gescheitert.^[39–41] Erst mit der Entwicklung der Heliumtröpfchenstrahltechnik gelang es, Einzelmoleküle oder eine bestimmte Zahl von Molekülen innerhalb eines freien Heliumtröpfchens finiter Größe zu isolieren (Abbildung 2). Die räumliche Fixierung eines Einzelmoleküls innerhalb oder auf der Oberfläche eines freien Tröpfchens verhindert Probleme durch Aggregation oder Abscheidung an Behälterwänden.^[9] Zugleich bietet die Tröpfchenstrahltechnik eine Reihe von zusätzlichen experimentellen Möglichkeiten. Ein Tröpfchen kann als „persönlicher“ Kryostat eines einzelnen

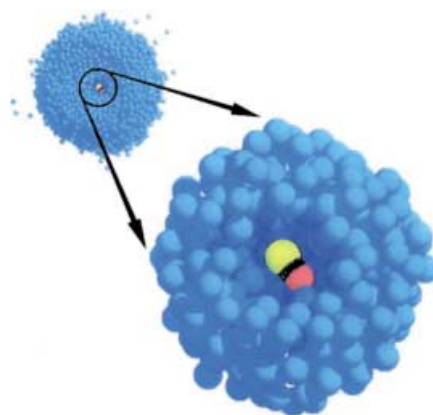


Abbildung 2. Computersimulation eines OCS-Moleküls in einem ⁴He-Tröpfchen aus 500 Atomen.^[38]

Moleküls betrachtet werden, wobei die Verdampfungskühlung durch das Tröpfchenmaterial als „Kühlaggregat“ wirkt. Die technische Umsetzung sieht so aus, dass Molekularstrahlen aus Tröpfchen durch eine Gasexpansion in eine Hochvakuumapparatur erzeugt werden. Die Lebensdauer eines Einzeltröpfchen-Nanokryostaten liegt daher nur im Bereich der Flugzeit durch die Apparatur, d. h. einiger Millisekunden. Außerdem ist die optische Dichte im Strahl für eine direkte Anwendung der meisten absorptionsspektroskopischen Methoden bei weitem zu niedrig, was den Einsatz von Laserlichtquellen und speziellen Detektionstechniken erforderlich macht.

2. Struktur und Thermodynamik von Heliumtröpfchen: „Der ideale Nanokryostat und Nanokalorimeter“

Lange vor den ersten spektroskopischen Experimenten waren He-Tröpfchen hauptsächlich in der Kernphysik als ein Modell für Vielkörperquantensysteme finiter Größe Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Die theoretischen Methoden und ihre Ergebnisse wurden in etlichen neueren Übersichten ausführlich diskutiert.^[42–46] Trotz ihrer schwachen interatomaren Wechselwirkungen bilden ^4He -Atome in allen Anzahlgrößen (N_4) stabile Cluster. Die Bindungsenergie pro ^4He -Atom steigt Überlegungen zufolge streng monoton von 1.3×10^{-3} K im Dimer^[47] auf 7.2 K, den Wert in der Volumenphase mit $N_4 \geq 10^4$ ($1 \text{ K} \triangleq 0.69 \text{ cm}^{-1} \triangleq 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV} \triangleq 2 \text{ cal mol}^{-1}$), an.^[48–51] Große He-Cluster mit $N_4 \geq 10^3$ Atomen bezeichnen wir als Tröpfchen. Große Cluster und Tröpfchen von ^3He sind ebenfalls stabil, kleinere Cluster mit weniger als etwa 30 Atomen dagegen nicht.^[52] Da die interatomaren Potentiale beider Isotope gleich sind, spiegelt dieser Unterschied lediglich die niedrigere Masse von ^3He wider. Im Grundzustand sollten die Tröpfchen sphärisch sein, und unter der Annahme einer einheitlichen Dichte und einer scharf ausgeprägten Außenkante (gemäß dem Tröpfchenmodell) ergeben sich ihre Radien zu $R_0 = 2.22 N^{1/3} \text{ \AA}$ (^4He) und $R_0 = 2.44 N^{1/3} \text{ \AA}$ (^3He).^[53] Im Zentrum des Tröpfchens ist die Teilchendichte PD nahe am Wert der Volumenphase von 0.022 Atomen pro \AA^3 . Theoretischen Überlegungen zufolge beträgt die Dicke der Oberflächenregion, in der die Teilchendichte von 90 % auf 10 % des Wertes der Volumenphase sinkt (Abbildung 3 a),^[51,57] etwa 6 \AA (^4He) und 8 \AA (^3He), in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.^[57,58] Nach dem Tröpfchenmodell^[53] können Elementaranregungen eines ^4He -Tröpfchens als Volumen- oder Oberflächenschwingungsmoden klassifiziert werden, wobei die Volumenschwingungen eine so hohe Energie haben, dass sie bei den tiefen Temperaturen der Tröpfchen nicht angeregt werden. Die um eine Größenordnung niederenergetischeren Oberflächenschwingungsmoden sind weitgehend an der Oberfläche lokalisiert und haben kaum einen Einfluss auf die Chromophormoleküle im Inneren (Abbildung 4).^[56] Allerdings sind die Oberflächenmoden ausschlaggebend für die hohe Geschwindigkeit, mit der die Tröpfchen bei ihrem Flug durch die Vakuumapparatur durch Verdampfung abkühlen (Abschnitt 3).^[53,59] Die

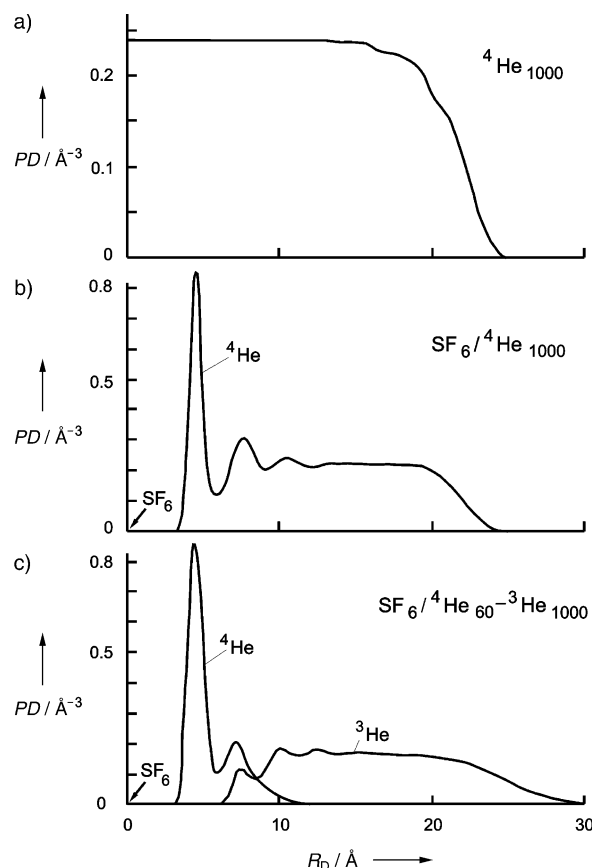


Abbildung 3. Ergebnisse aus Dichtefunktionalrechnungen: Teilchendichte PD in Abhängigkeit vom Tropfenradius R_D : a) eines reinen ^4He -Tröpfchens mit $N_4 = 1000$ Atomen,^[51] b) eines ^4He -Tröpfchens mit $N_4 = 1000$ Atomen, das mit einem einzelnen SF_6 -Molekül dotiert ist,^[54] c) eines gemischten ^4He - ^3He -Tröpfchens mit $N_3 = 1000$ ^3He -Atomen und $N_4 = 64$ ^4He -Atomen, das mit einem einzelnen SF_6 -Molekül dotiert ist.^[55]

mikrokanonischen thermodynamischen Eigenschaften von Heliumtröpfchen wurden kürzlich genauer analysiert.^[60]

Die Abhängigkeit der Energie der Volumenmoden von einer effektiven Wellenzahl im Inneren der Tröpfchen ähnelt stark den schmalen Dispersionskurven der Elementaranregungen der ^4He -Flüssigvolumenphase mit ihrem charakteristischen Maximum („Maxon“) und Minimum („Roton“) bei $Q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$. Das Roton sorgt für eine Lücke^[32] in den Anregungen von etwa 8.5 K, analog zu der Lücke in den Elektronendichtezuständen eines Supraleiters. Bei einem Tröpfchen endlicher Größe weicht die gleichmäßige Dispersionskurve mehreren diskreten Energiewerten.^[49,61,62] Das in Berechnungen beobachtete graduelle Auftreten des Roton-Minimums eines ^4He -Clusters mit $N_4 \geq 100$ Atomen wurde als Hinweis auf eine einsetzende Suprafluidität interpretiert.^[61] Andere theoretische Belege für Suprafluidität, auch in kleinen Clustern mit 64 Atomen, ergeben sich aus berechneten Anomalien in der Wärmekapazität und dem gegenüber einer klassischen mechanischen Rotation verringerten effektiven Trägheitsmoment.^[63]

Aus der Theorie lassen sich auch Werte für das chemische Potential μ (die Bindungsenergie bezogen auf das gesamte

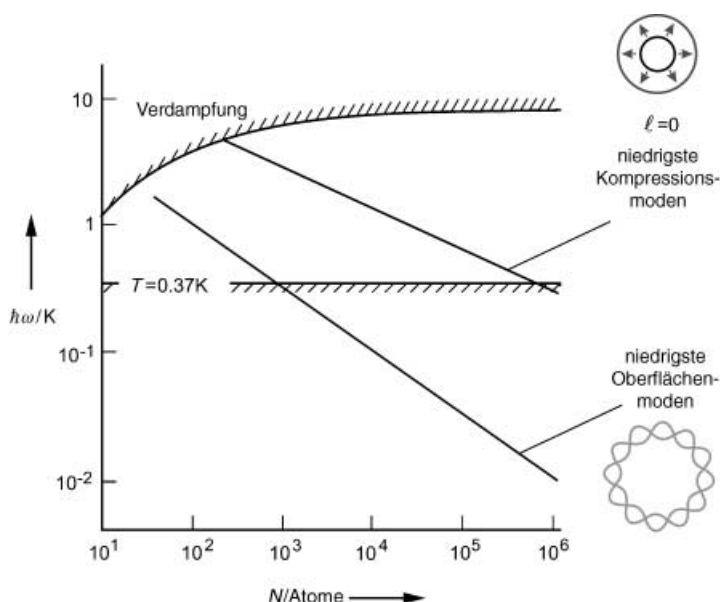


Abbildung 4. Abhängigkeit der tiefsten Fundamentalfrequenzen der Kompressions- und Oberflächenmoden und der Verdampfungsenergie eines einzelnen ^4He -Atoms von der Clustergröße N eines reinen ^4He -Clusters.^[56] Gezeigt sind typische Formen der tiefsten Volumenkompressions- und Oberflächenmoden. Bei der experimentellen Tröpfchentemperatur von $T = 0.37\text{ K}$ (horizontale Linie) sind nur die Oberflächenmoden bei Tröpfchenanzahlgrößen von $N_4 = 10^3$ – 10^6 Atomen angeregt.

Tröpfchen) unterschiedlicher Fremdspezies im Zentrum des Tröpfchens ableiten (Tabelle 2). Negative Werte von μ zeigen eine Abnahme der Gibbs-Energie bei vollständigem Eintauchen des Teilchens an („Heliophilie“). Nach experimentellen^[9,12,64] und theoretischen Befunden^[42,65,66] sind alle bislang untersuchten Atome und Moleküle mit abgeschlossener

Tabelle 2: Wechselwirkungen von Atomen und Molekülen in ^4He : ε und R_m : Tiefe bzw. Position der Potentialmulden des intermolekularen He-X-Potentials, E_b : Bindungsenergie (bezüglich Nullpunktsenergie), μ : chemisches Potential der Spezies X in flüssigem Helium.

X	ε [K]	R_m [Å]	E_b [K]	μ [K]
H	0.773 ^[a]	3.46 ^[a]	kein bindender Zustand	+75 ^[b]
Na	1.76 ^[c]	6.44 ^[c]	–	+49 ^[d]
K	1.29 ^[c]	7.31 ^[c]	–	+68 ^[d]
Rb	1.17 ^[c]	7.54 ^[c]	–	+69 ^[d]
Cs	1.00 ^[c]	7.95 ^[c]	–	+84 ^[d]
^4He	11.0 ^[e]	2.97 ^[e]	-10^{-3} ^[e]	–7.2 ^[f]
Ne	20.8 ^[g]	3.043 ^[g]	–3.74 ^[g]	–39 ^[d]
Ar	29.6 ^[g]	3.50 ^[g]	–10.0 ^[g]	–195 ^[d]
Kr	30.5 ^[g]	3.69 ^[g]	–	–243 ^[d]
Xe	29.4 ^[g]	3.97 ^[g]	–11.1 ^[g]	–313 ^[d]
H ₂	13.7 ^[h]	3.39 ^[h]	–0.043 ^[h]	–20 ^[b]
SF ₆	41, 64, 86 ^[i]	4.4, 4.2, 3.8 ^[i]	–38.3 ^[i]	–601 ^[d]
OCS	40, 65, 38 ^[j]	4.5, 3.4, 4.8 ^[j]	–28 ^[j]	< –250 ^[k]
Na ⁺	400 ^[l]	2.4 ^[l]	–	< –5600 ^[l]

[a] Lit. [70]. [b] Lit. [71]. [c] Lit. [72]. [d] Lit. [66]. [e] Lit. [47]. [f] Lit. [53]. [g] Lit. [73]. [h] Lit. [74, 75]. [i] Entlang C₄-, C₃- bzw. C₂-koordinierter Richtungen.^[76] [j] Am Schwefelatom-Ende, in der Mitte bzw. am Sauerstoffatom-Ende des OCS-Moleküls.^[77] [k] Lit. [78]. [l] Lit. [79].

Elektronenschale heliophil. Das relativ flache effektive Potential in der Nähe des Tröpfchenzentrums ermöglicht eine beträchtliche Delokalisierung einer gelösten Spezies in Radialrichtung^[56] (ca. 1 nm für SF₆ in einem Tröpfchen mit $R_0 = 3\text{ nm}$).^[67] Die relativ starke Van-der-Waals-Anziehung, die das Fremdmolekül ausübt, verursacht eine ausgeprägte radiale Lokalisierung der He-Atome in der unmittelbaren Umgebung des Moleküls.^[42,54,55,68,69] Das berechnete Dichteprofil von He-Atomen in der Umgebung von SF₆ zeigt eine Reihe von komprimierten Solvatationsschalen aus He-Atomen an (Abbildung 3b).^[54] Die erste und zweite Solvatationsschale von SF₆ enthält 22 bzw. 50 He-Atome mit einer um den Faktor 4 bzw. 1.3 größeren effektiven Dichte als in der Volumenphase. Rechnungen unter Berücksichtigung anisotroper Potentiale belegen darüber hinaus eine starke Winkel-anisotropie der Dichteprofile bei SF₆ und OCS,^[42,68,69,78,80] während bei eher sphärischen Molekülen wie HF,^[81] HCN^[82] und CO^[83] nahezu isotrope Profile gefunden werden. Monte-Carlo-Pfadintegralrechnungen zufolge können die He-Atome in der ersten Solvatationsschale der SF₆- und OCS-Moleküle trotz ihrer starken Lokalisierung zu einem beträchtlichen Ausmaß an Austauschprozessen mit den Atomen in der Volumenphase teilnehmen.^[42,84] Wie erstmals von Feynman 1954 postuliert wurde, sind solche Austauschprozesse eine charakteristische mikroskopische Eigenschaft einer Supraflüssigkeit.^[85]

Allerdings können in der Umgebung stärker wechselwirkender Fremdspezies wie Benzol^[86,87] oder Ionen^[79,88,89] einige der He-Atome der ersten Schale so stark lokalisiert sein, dass ein Austausch vollständig unterdrückt wird.

Es ist zu erwarten, dass sich „heliophobe“ Teilchen mit positivem chemischem Potential μ , z. B. ^3He -Atome,^[90] Alkalimetallatome^[66,91,92] und ihre kleinen Cluster,^[93–95] auf der Oberfläche des Tröpfchens aufhalten werden. In der Umgebung eines solchen Fremdteilchens wird die Tröpfchenoberfläche zu einer Grube verzerrt.^[93] Unter Hinzuziehung eines Fremdteilchen-He-Paarpotentials wurde ein dimensionsloser Parameter λ vorgeschlagen,^[96] der den Energiegewinn durch Wechselwirkung der Fremdspezies mit dem Heliumsolvens mit dem zur Erzeugung eines Heliumhohlraums verbundenen Energieaufwand verknüpft [Gl. (2)].

$$\lambda = 2^{-1/6} \sigma^{-1} \rho \varepsilon R_m \quad (2)$$

σ ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, ρ die Anzahl-dichte, ε und R_m sind die Tiefe der Potentialmulde bzw. die Gleichgewichtsbindungs-länge des zugehörigen Solvens-Solut-Teilchenpotentials (Tabelle 2). Fremdspezies mit λ -Werten unter 1.9 sollten sich auf der Oberfläche befinden, solche mit Werten über 1.9 dagegen solvatisiert sein.^[96,97] Ebenfalls heliophobe Elektronen^[98,99] können sich in einem metastabilen Zustand in große blasenartige Lücken von etwa 34 Å Durchmesser einpassen.^[100] Die Lebensdauer dieses Zustands liegt bei hinreichend großen Tröpfchen ($N_4 > 10^5$ Atome) je nach Tröpfchengröße zwischen 10^{-3} und 0.2 s.^[101,102]

Reine und dotierte ^3He -Tröpfchen ähneln in mehrerlei Hinsicht qualitativ den ^4He -Tröpfchen, wenn man die 25 % niedrigere Teilchendichte berücksichtigt.^[52] Nach Dichtefunktionalrechnungen dotierter gemischter ^4He - ^3He -Tröpfchen^[103] bildet sich in der unmittelbaren Umgebung einer Fremdspezies eine separate ^4He -reiche Fraktion, die von einer reinen Schale aus ^3He -Atomen umgeben ist, die sich bis hin zur Oberfläche erstreckt (Abbildung 3c).^[55] Infolge der niedrigeren Verdampfungstemperatur der äußeren ^3He -Schale hat auch der ^4He -Kern die gleiche reduzierte niedrigere Temperatur von 0.15 K wie die reinen ^3He -Tröpfchen.^[104] Diese Eigenschaft gemischter Tröpfchen ermöglichte die Durchführung spektroskopischer Untersuchungen bei zwei Temperaturen: bei 0.37 K (reine ^4He -Tröpfchen) und bei 0.15 K (gemischte ^4He - ^3He -Tröpfchen).^[105, 106]

3. Experimentelle Methode

Vorschläge zur Verwendung der optischen Spektroskopie von Fremdspezies als mikroskopische Sonde für flüssiges Helium hat es vermutlich viele gegeben – schließlich haben spektroskopische Techniken auch in vielen anderen Bereichen der Physik der kondensierten Materie breite Anwendung gefunden. Bis vor kurzem allerdings waren solche Untersuchungen wegen der extrem niedrigen Gleichgewichtslöslichkeit von Einzelmolekülen in flüssigem Helium nicht praktikabel. Fremdatome und -moleküle lagern sich schnell zu Clustern zusammen, die entweder zur Oberfläche aufsteigen oder auf den Boden des Reaktionsbehälters absinken.^[39–41] Gegenwärtige Methoden zum Einbau von Fremdatomen in die Volumenphase von flüssigem Helium beruhen gewöhnlich auf der laserinduzierten Ablation von Metallen in die Flüssigkeit.^[107–109] Mit dieser Methode lassen sich relativ hohe intermediäre Konzentrationen von „Metallatomen“ in der Flüssigkeit erhalten, wohingegen die Einführung anderer Spezies, besonders intakter Moleküle, in die Heliumvolumenphase bislang nicht möglich war. In einem verbesserten experimentellen Ansatz werden zunächst die Metallatome in große, in einem gepulsten Strahl gebildete Heliumtröpfchen eingebettet und der Strahl anschließend auf die Oberfläche des Heliumbades gerichtet.^[110]

3.1. Tröpfchenquellen

Makroskopische Heliumtröpfchen, die bei schneller Joule-Thomson-Kühlung des Gases als Nebel auftreten, wurden erstmals vor rund 100 Jahren beobachtet.^[111] Kürzlich wurden He-Nebel auch durch einen piezoelektrischen Wandler erzeugt, der einige Millimeter unter der Oberfläche des flüssigen Heliums platziert ist.^[112] Andere Experimente beruhen auf der Laser-^[113] oder magnetfeldunterstützten^[114] Levitation von einzelnen sehr großen Tröpfchen von 10 μm bis 2 cm Durchmesser im Vakuum. Große positiv geladene Heliumtröpfchen wurden durch Feldionisation einer Flüssig-

keit im elektrostatischen Spray erzeugt.^[115] Auch wurden Heliumtröpfchen durch gepulste Expansion von kaltem Heliumgas in einen Heliumbad-Kryostaten gebildet.^[110] Diese Methoden sind zwar von beträchtlichem Interesse, wurden aber bislang nicht für Matrixisolationen eingesetzt.

Alle bislang erhaltenen Molekülspektren in flüssigem Helium wurden mit Heliumtröpfchen erhalten, die durch Freistrahlexpansion hauptsächlich von gasförmigem Helium, in einigen Fällen auch der Flüssigkeit, erzeugt wurden. Die Erzeugung von Heliumtröpfchen in Gasexpansionen wurde erstmals 1961 von Becker et al. beschrieben.^[116] Strahlen aus ^4He - und ^3He -Tröpfchen sowie gemischte Tröpfchen mit einigen hundert bis 10^4 Atomen werden heute leicht durch Expansion des Gases bei hohen Quellendrücken von $P_0 = 20$ –100 bar und niedrigen Quellentemperaturen von $T_0 = 20$ –5 K durch eine schmale Düse von einigen Mikrometern Durchmesser oder durch eine enge dünnwandige Blende ins Vakuum erzeugt (Abbildung 5a).^[9, 11, 117, 118] Die Eigenschaften

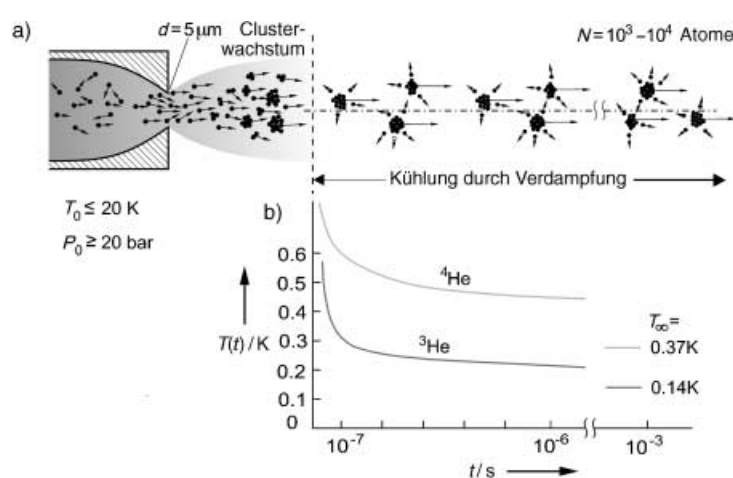


Abbildung 5. a) Sequenz von Prozessen, die zur Bildung und anschließenden Abkühlung von Heliumtröpfchen in einer Gasexpansion führt. b) Berechnete Zeitentwicklung der Tröpfchentemperatur von ^4He - und ^3He -Tröpfchen im Vakuum nach Verlassen der Clusterwachstumsregion.^[53, 59]

von Tröpfchen in einem kontinuierlichen, durch Expansion durch eine 5- μm -Blende erzeugten Strahl sind ausführlich dokumentiert.^[57, 58, 119] Unlängst wurde eine Methode zur Erzeugung gepulster Strahlen (30–50 μs) aus Heliumtröpfchen mit vergleichbaren Eigenschaften, aber bis zu 1000-mal größeren Signalintensitäten im Puls vorgestellt.^[120]

3.2. Heliumtröpfchen aus Freistrahlgasexpansionen

Im üblichen Arbeitsmodus, bezeichnet als subkritische Expansion, liegt der Ausgangszustand des Materials in der Quelle deutlich innerhalb des Gasförmig-Bereichs im Phasendiagramm.^[117] Das expandierende He-Gas im Strahl wird durch adiabatische Zustandsänderung entlang von Isentropen im Phasendiagramm hin zu Gastemperaturen und -drücken deutlich jenseits des Dampf-Flüssigkeits-Phasenübergangs gekühlt (siehe die untere Trajektorie in Abbildung 1b).

Durch die starke Abkühlung setzt in diesem Bereich eine umfangreiche Kondensation der Tröpfchen ein (Abbildung 5a). Im weiteren Verlauf der Expansion, bei Abständen von etwa 1000 Düsendurchmessern von der Quelle, finden allmählich keine Stöße zwischen den expandierenden Atomen mehr statt, und der Strahl besteht nun aus einem Gemisch von He-Atomen und -Tröpfchen.^[117,118] In dieser Vakuumumgebung werden die Tröpfchen durch Verdampfung weiter gekühlt. Abbildung 5b zeigt die Ergebnisse von Berechnungen der Tröpfchentemperatur in der Endphase der Verdampfungskühlung (nach dem Tröpfchenmodell).^[53,59] Die anfangs sehr hohe Verdampfungsgeschwindigkeit ($\approx 10^{10} \text{ K s}^{-1}$)^[121] nimmt exponentiell mit der Zeit ab, sodass sich für ^4He -Tröpfchen ein Endwert von $T \approx 0.4 \text{ K}$ nach etwa 10^{-4} s einstellt, in Einklang mit experimentellen Ergebnissen.^[104,122] Auf ähnliche Weise wurde für ^3He -Tröpfchen ein Wert von $T \approx 0.15 \text{ K}$ berechnet,^[53,59] was mit der niedrigeren Bindungsenergie (in der Volumenphase) pro Atom ^3He ($E_b = 2.7 \text{ K}$) gegenüber ^4He ($E_b = 7.2 \text{ K}$) korreliert. Wegen der sehr hohen Anfangsgeschwindigkeit der Verdampfung gelang es trotz etlicher Versuche nicht, die Tröpfchentemperatur z.B. durch Auslösen aufeinanderfolgender Stöße^[123] oder durch Laseraufheizung^[124] nennenswert zu erhöhen. Grund ist die sehr hohe effektive Wärmekapazität der Tröpfchen, die für eine nahezu perfekte Thermostatisierung sorgt.

Die expandierten Tröpfchen bewegen sich abhängig von der Quelltemperatur mit Geschwindigkeiten zwischen 200 und 400 m s^{-1} bei einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung ($\Delta v/v \approx 0.01\text{--}0.03$)^[117] infolge eines spezifischen Quanteneffekts, der zu einer Erhöhung der Stoßrate zwischen den He-Atomen führt.^[47] Die Intensität eines kontinuierlichen Strahls von Tröpfchen mit einer mittleren Größe von 5×10^4 He-Atomen ($P_0 = 20 \text{ bar}$, $T_0 = 10 \text{ K}$, $5\text{-}\mu\text{m}$ -Düse) wurde zu 2×10^{14} Tröpfchen $\text{sr}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.^[128] Nach einem alternativen Schema liegt im überkritischen Zustandsbereich der Anfangszustand im Flüssigbereich des Phasendiagramms, und die Expansionsisentrope kreuzt die Koexistenzlinie von der Flüssigphasenseite her (siehe obere Trajektorie in Abbildung 1b). In diesem Fall strömt ein Strahl von flüssigem He I durch die Düse und zerbricht anschließend in große Tröpfchen (mittlere Darstellung in Abbildung 6). Diese Tröpfchen werden sich ebenfalls durch Verdampfung auf die gleiche Temperatur wie die kleineren Tröpfchen abkühlen. Unter überkritischen Quellenbedingungen wurde eine bimodale Tröpfchengrößenverteilung bestehend aus größeren Tröpfchen mit $\bar{N}_4 > 10^6$ (Abbildung 6) und kleineren Tröpfchen mit $\bar{N}_4 \approx 10^4\text{--}10^5$ beobachtet.^[117,118] In neueren Arbeiten wurden sehr intensive Strahlen noch größerer Tröpfchen ($1\text{--}3 \mu\text{m}$) aus $10^{10}\text{--}10^{12}$ Atomen durch Expansion von verdichtetem normalem oder suprafluidem flüssigem Helium bei $T_0 = 4.2\text{--}1.6 \text{ K}$ durch eine mikrometergroße Blende ins Vakuum erzeugt (obere Darstellung in Abbildung 6).^[127]

3.3. Tröpfchengrößen und Tröpfchengrößenverteilungen

Die Anzahlgrößenverteilung und die Streuquerschnitte der bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen erzeugten Tröpfchen wurden durch Ablenken der Tröpfchen durch

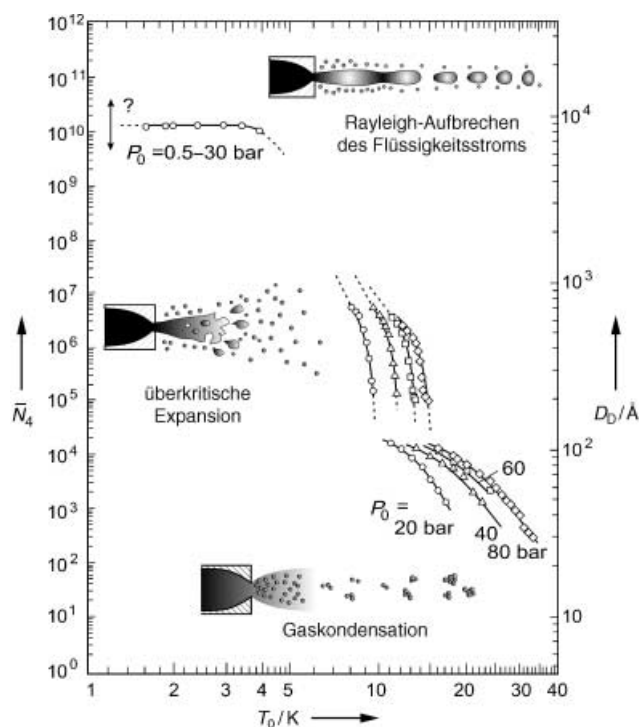


Abbildung 6. Übersicht über die mittlere Anzahlgröße (\bar{N}_4) und den Durchmesser (D_0) von ^4He -Tröpfchen bei unterschiedlichen kontinuierlichen Strahlbetriebsmodi. Die kleinsten Cluster werden in überkritischen Expansionen erhalten (untere Darstellung und Abbildung 5); der Prozess umfasst die adiabatische Expansion eines Gases mit anschließender Kondensation.^[57,119] Größere Tröpfchen mit $\bar{N}_4 > 10^4$ Atomen werden durch Expandieren von flüssigem Helium in überkritischen Expansionen erzeugt (mittlere Darstellung). Nach Verlassen der Düse bricht die Flüssigkeit durch Kavitation zu großen Tröpfchen auf.^[125,126] Noch größere Tröpfchen mit etwa 10^{10} Atomen werden in Expansionen der normalen oder suprafluiden Flüssigkeit bei Quelltemperatur T_0 unter etwa 4.2 K gebildet (obere Darstellung). Rayleigh-Oszillationen verursachen ein Aufbrechen der Flüssigkeit zu einer Abfolge von nahezu einheitlich großen Tröpfchen.^[127] Tröpfchen mit $10^4 \leq \bar{N}_4 \leq 10^5$ können auch mit einer Pulsstrahlquelle erhalten werden (nicht gezeigt).^[120]

Atome eines Sekundärstrahls ($\bar{N}_4 = 10^4$ Atome) untersucht.^[57,58,119] Große Tröpfchen ($\bar{N}_4 > 10^5$ Atome) wurden durch Einbetten einzelner Elektronen und anschließendes Ablenken der geladenen Tröpfchen in einem elektrischen Feld analysiert.^[125] Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der mittleren Tröpfchengröße und des Durchmessers der flüssigen Tröpfchen von den Stagnationsbedingungen der Quelle, P_0 und T_0 , bei $2\text{--}5 \mu\text{m}$ Blendendurchmessern in unterschiedlichen Betriebsmodi.^[126] Tröpfchen mit 10^4 bis 10^5 Atomen wurden auch in gepulsten Strahlen erhalten.^[120] In kontinuierlichen Tröpfchenstrahlen war es möglich, durch simultane Messungen der Ablenkstreuung und des Gesamtstreuquerschnitts Informationen über die Zahl der Atome im Tröpfchen bzw. über das effektive Volumen der Tröpfchen zu gewinnen. Mit diesen Daten konnte mithilfe eines Modells die radiale Dichteverteilung in ^4He -^[57] und ^3He -Tröpfchen^[58] bestimmt werden (siehe auch Abschnitt 2).

3.4. Apparaturen für spektroskopische Messungen

Abbildung 7 zeigt schematisch die am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen für spektroskopische Messungen entwickelte Apparatur.^[122,129,130] Ihre Funktion beruht auf dem einfachen Einfang von Fremdspezies durch die Tröpfchen beim Passieren durch eine mit Dampf der entsprechenden Substanz gefüllte Kammer.^[11,131,132] Nach Einfang von einem oder mehreren Molekülen werden die Tröpfchen einem Laserstrahl ausgesetzt, der coaxial in die Apparatur eintritt und sich in Gegenrichtung zum Tröpfchenstrahl ausbreitet, sodass eine optimale Überlappung der beiden Strahlen erzielt wird. Die durch resonante Absorption eines Laserphotons vom Tröpfchen aufgenommene Energie führt zu einer Verdampfung von einigen hundert He-Atomen.^[129] Durch die Verkleinerung des Tröpfchens reduziert sich der Elektronenstoß-Ionisationsquerschnitt, und das Massenspektrometersignal zeigt eine deutliche Abnahme im Resonanzfall, sodass man von einem „Depletionssignal“ spricht. Zum Beispiel entspricht ein IR-Photon von 2000 cm^{-1} einer Energie von 2800 K und führt unter

Annahme einer Verdampfungswärme von 7 K zu einem Verlust von etwa $2800/7 = 400$ He-Atomen. Bei einem typischen Tröpfchen mit $\bar{N}_4 = 5 \times 10^3$ führt dies zu einer Abnahme von 5% im Massenspektrometersignal.^[133] Im IR-Spektralbereich ist die Resonanzdetektion durch Messung des Depletionssignals die einzige derzeit verfügbare Technik. Im sichtbaren Spektralbereich kann außerdem die laserinduzierte Fluoreszenz eingebetteter Moleküle genutzt werden, die in vielen Fällen auch bessere Signal-Rausch-Verhältnisse liefert.^[13]

Die in Abbildung 7 schematisch dargestellte Apparatur hat sich als universell einsetzbar erwiesen, und sie wurde mit einigen Modifikationen für spektroskopische Untersuchungen einer großen Bandbreite von eingebetteten Teilchen und Clustern genutzt (Übersichten siehe Lit. [9,12,13]). Ein von den Arbeitsgruppen von Scoles in Princeton^[12] und Miller in Chapel Hill^[134] eingeführter modifizierter experimenteller Aufbau ist in Abbildung 8 skizziert. Anstelle eines Kryostaten mit kontinuierlichem Fluss wird hierbei ein kompressorgebetriebenes Kühlaggregat verwendet, und eine lokale Zufuhr von flüssigem Helium ist nicht erforderlich. Mit den ersten

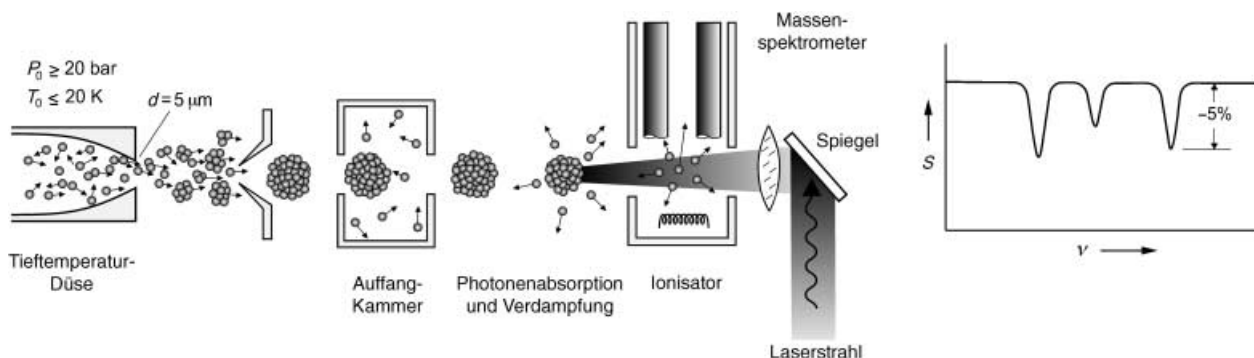


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Laserdepletionsapparatur, die zum Einfang und zur Depletionspektroskopie von Molekülen in Heliumtröpfchen verwendet wird.^[9] Nach der Absorption eines Laserphotons nimmt die Tröpfchengröße durch Verdampfung von Heliumatomen ab. Ursache ist die Relaxation der durch das Chromophor aufgenommenen Photonenenergie, die das Tröpfchen temporär aufheizt. Die Absorption wird als Abnahme im Massenspektrometersignal S detektiert.

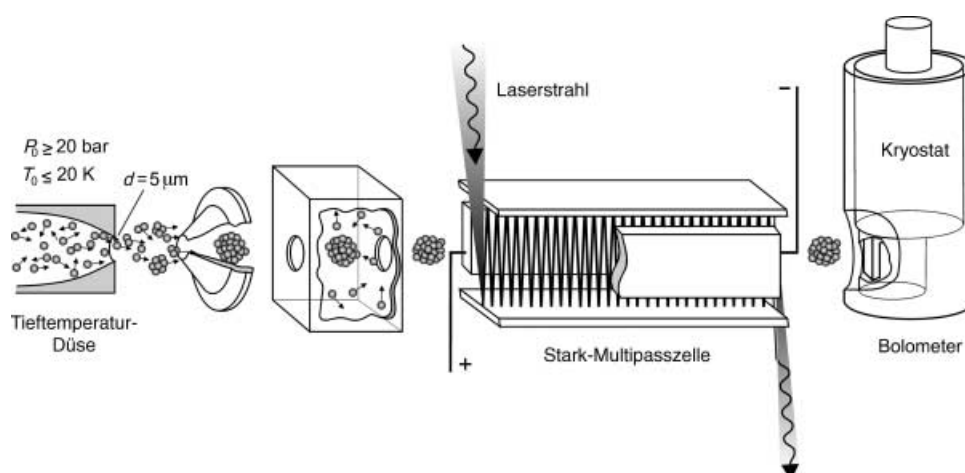


Abbildung 8. Diagramm der Laserdepletionsapparatur mit bolometrischer Detektion.^[134] Der Laserstrahl gelangt von der Seite in eine Multipasszelle und wird dort durch zwei parallele Spiegel hin und her reflektiert, sodass er den Tröpfchenstrahl etwa 20-mal kreuzt und dadurch die Absorption verstärkt. Im rechten Winkel zu den Spiegeln befinden sich zwei Feldplatten, durch die ein starkes Gleichspannungsfeld für Pendular-State-Experimente angelegt wird (Abbildung 15).

Apparateversionen wurden Temperaturen von etwa 15 K erreicht,^[12] durch Einführung moderner Kältemaschinen sind inzwischen Temperaturen bis hinab zu 4 K möglich.^[135] Als Detektor wird ein mit flüssigem Helium gekühltes Bolometer^[12] anstelle eines Massenspektrometers zur Messung der laserinduzierten Depletion der Strahlintensität eingesetzt. Der Laserstrahl tritt nahezu senkrecht zum Tröpfchenstrahl in die Apparatur ein und wird durch zwei parallele Spiegel in einer Multipasszelle vielfach reflektiert, um die Absorption zu verstärken. Um den Stark-Effekt zu nutzen, ist die in Chapel Hill eingesetzte Zelle außerdem mit zwei Elektroden zum Anlegen eines hohen elektrischen Feldes mit einer Stärke bis zu 40 kV cm^{-1} ausgerüstet (Abbildung 8).^[136,137] Einige der in elektrischen Feldern durchgeführten Experimente werden in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Eine neuere Entwicklung sind Experimente mit gepulsten Strahlen von Heliumtröpfchen.^[120] Der Strahl wird durch ein modifiziertes kommerzielles Pulsventil an der Spitze eines Kryostaten, ähnlich dem in Göttingen eingesetzten Durchfluss-Kryostaten (Abbildung 7), gepulst. Abbildung 9 zeigt

sichtbaren und IR-Bereich, mit der Laserphotolyse, der Laserablation und der Flugzeit-Massenspektrometrie. Von dieser neuen Entwicklung werden interessante Impulse für das Forschungsgebiet erwartet.

3.5. Dotierung von Heliumtröpfchen

Wie in den Abbildungen 7 und 8 gezeigt ist, werden die Tröpfchen beim Durchfliegen einer mit dem Dampf des Chromophors befüllten Zelle dotiert. Diese Technik wurde erstmals von Scoles et al. beschrieben und für spektroskopische Experimente mit Clustern schwererer Edelgase eingesetzt.^[139] Anfangs war nicht klar, ob diese Technik für Heliumtröpfchen angewendet werden könnte, da erste Experimente in der Arbeitsgruppe von Gspann dahingehend interpretiert wurden, dass die He-Tröpfchen wegen ihres suprafluiden Zustands für Fremdspezies wie Xe- und Cs-Atome durchlässig sind.^[140] Erst später konnte durch massenspektrometrische Experimente belegt werden, dass Heliumtröpfchen die einzigartige Fähigkeit haben, jede beliebige Substanz aufzunehmen.^[132]

Spezies mit niedrigem Dampfdruck, wie Metalle oder große organische Moleküle, werden in einer geheizten Zelle sublimiert. Da der Einfangquerschnitt in etwa den geometrischen Querschnitt des Tröpfchens gleicht (typischerweise in der Größenordnung von 5000 \AA^2 und darüber (Abbildung 6)), genügt ein Dampfdruck von ca. 10^{-6} – 10^{-5} mbar zum Einfang eines einzelnen Teilchens. Daher können auch schwach flüchtige Verbindungen wie Aminosäuren^[141] oder hochschmelzende Verbindungen und Metalle eingebettet werden. Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, können gepulste Tröpfchenstrahlen^[120] mit Laserablation und anderen Pulstechniken zum Einfang schwach flüchtiger Spezies, z.B. großen Biomolekülen oder instabilen transienten Spezies wie Radikalen und Ionen, kombiniert werden.^[142] Die Laserablation von Cu wurde kürzlich zur Dotierung von Heliumtröpfchen in gepulsten Strahlen genutzt, die über der Oberfläche von flüssigem Helium erhalten wurden.^[110] Ebenfalls beschrieben wurde die Laserablation von Mg in der Nähe einer kontinuierlichen Strahlquelle zur Dotierung von Heliumtröpfchen mit Mg-Atomen und Mg^+ -Ionen.^[143]

Der Einfangprozess führt zu einer Abnahme der ursprünglichen Tröpfchengröße, da das auftretende Molekül kinetische und innere Energie sowie chemisches Potential auf das Tröpfchen überträgt, was eine schnelle Verdampfung von He-Atomen auslöst. Als Faustregel bewirkt 1 eV freigesetzte Wärme die Verdampfung von etwa 1600 ^4He -Atomen oder 4300 ^3He -Atomen eines Tröpfchens. Messungen der Tröpfchengröße vor und nach dem Einfang von SF_6 -Molekülen durch Tröpfchen aus $\tilde{N}_4 \approx 10^4$ Atomen zeigten, dass ungefähr 600 Atome pro eingefangenen Molekül verdampfen.^[131] Diese Verluste setzen eine Untergrenze für die Größe der verwendbaren Tröpfchen von

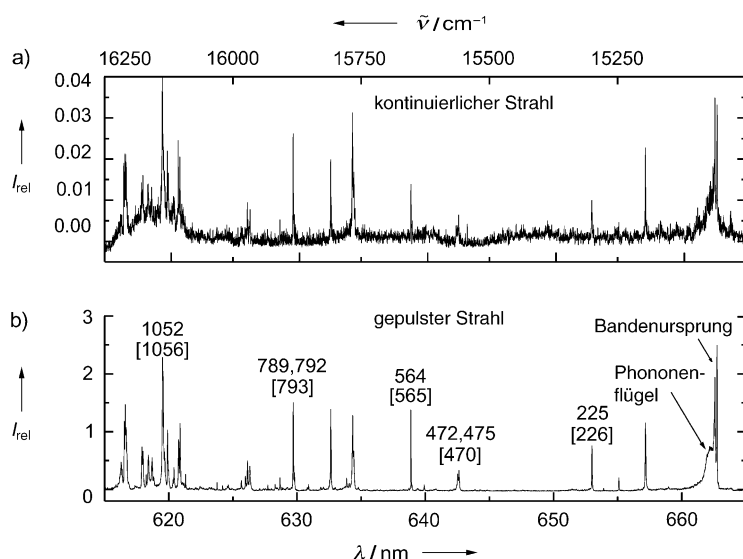


Abbildung 9. Vergleich der LIF-Spektren von Phthalocyaninmolekülen in Heliumtröpfchen, die a) in einer Continuous-Wave-Düse und b) in einer Pulsdüse erzeugt wurden.^[120] In beiden Fällen wurde ein gepulster Farbstofflaser (10 μJ , 70 Hz) verwendet, und die experimentellen Bedingungen wurden für bestmögliche Signale optimiert. Die Frequenzen der vibronischen Übergänge relativ zum Bandenursprung sind in cm^{-1} angegeben. Die Werte in Klammern sind die Frequenzen der freien Moleküle (Abschnitt 5).^[138]

einen Vergleich der laserinduzierten Fluoreszenz(LIF)-Spektren von Phthalocyaninmolekülen in Heliumtröpfchen, wie sie mit einem gepulsten Farbstofflaser und zum einen mit einem kontinuierlichen Tröpfchenstrahl (Abbildung 9a), zum anderen mit einem gepulsten Tröpfchenstrahl (Abbildung 9b) erhalten werden. Die Signale und das Signal-Rausch-Verhältnis sind beim Pulsexperiment mehr als 100-mal größer. Die gepulsten Tröpfchenstrahlen eignen sich ausgezeichnet dafür, mit anderen Pulstechniken kombiniert zu werden, z.B. mit der Pulsdepletionsspektroskopie im

ca. 10^3 Atomen. Bei Vernachlässigung der Abnahme der Tröpfchengröße, d.h. mit der Näherung eines konstanten Einfangquerschnitts, ist die Wahrscheinlichkeit für den Einfang von k Teilchen durch eine Poisson-Verteilung gegeben [Gl. (3)].^[9]

$$P_k(z) = \frac{(z)^k}{k!} \exp(-z) \quad (3)$$

z ist die mittlere Zahl von Stößen, die zum Einfang von Teilchen durch das Tröpfchen führen. Wegen des suprafluiden Zustands der Tröpfchen bewegen sich die k eingebetteten Spezies frei innerhalb des Tröpfchens und koagulieren innerhalb kurzer Zeit (10^{-8} – 10^{-10} s) zu einem einzelnen großen Komplex oder in manchen Fällen zu mehreren kleinen Komplexen.^[131] Abbildung 10 zeigt die Poisson-Verteilung von $(\text{SF}_6)_k$ -Komplexen mit unterschiedlichem k als Deple-

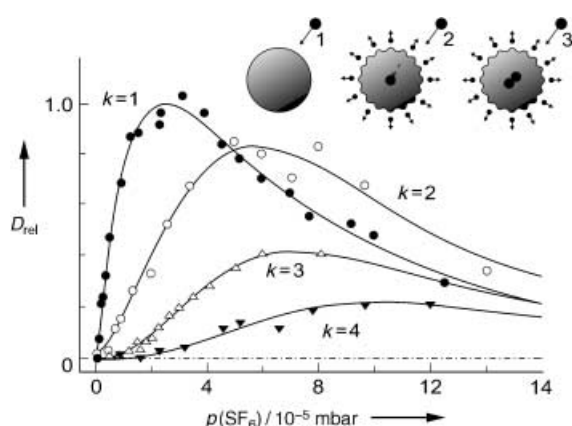


Abbildung 10. Abhängigkeit des Depletionssignals D_{rel} vom SF_6 -Partialdruck in der Einfangzelle. Detektiert werden die Absorptionsbanden der $(\text{SF}_6)_k$ -Komplexe mit unterschiedlichem k .^[130] Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen von Gleichung (3). Die mittlere Tröpfchengröße beträgt $\bar{N}_4 = 4.1 \times 10^3$ Atome. Im Einschub sind schematisch der Einfangprozess, die Koagulation und die Verdampfungskühlung dargestellt.

tionssignal von Absorptionsbanden in Abhängigkeit vom SF_6 -Druck in der Einfangzelle.^[130] Durch Anpassung der Gleichung (3) (durchgezogene Kurven) wurde ein Einfangquerschnitt von 3900 \AA^2 erhalten. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Anpassungen rechtfertigt die Annahme eines konstanten Einfangquerschnitts. Die Poisson-Verteilung der Einfangwahrscheinlichkeiten wird bei der Zuordnung spektraler Eigenschaften zu Komplexen einer bestimmten Größe herangezogen. Eine eindeutige Zuordnung der Größe eines Komplexes war in einigen Fällen auch dann möglich, wenn die spektralen Eigenschaften von Clustern mit einer gegebenen Zahl von Komponenten hinreichend gut unterscheidbar waren, um deren direkte Identifizierung zu ermöglichen (Abschnitt 4.1).

Mit dieser Technik wurden reine Cluster wie $(\text{SF}_6)_2$ ^[130,144] und $(\text{HCN})_{2-7}$ ^[145,146] sowie gemischte Cluster wie $\text{OCS}-(\text{H}_2)_{1-16}$,^[148-151] $\text{Mg}_3\text{-HCN}$,^[152] HF-Ar_{1-5} ^[153] und Tetracen- Ar_{1-5} ^[154] untersucht. Große Metallcluster aus Ag und Eu mit bis zu

200 Atomen^[155-157] und aus Mg mit 2000 Atomen^[158,159] wurden durch stufenweisen Einfang von einzelnen Atomen durch große Tröpfchen erzeugt. Zur Erzeugung von Heterokomplexen werden zwei oder mehr Einfangzellen hintereinandergeschaltet.^[151,153,160,161] Durch Anwendung mehrerer Einfangzonen und einer abgestimmten Einfangsequenz wurden Komplexe mit maßgeschneiderten Strukturen erhalten.^[147,153] Ein Beispiel sind Van-der-Waals-Komplexe von Ar-Atomen mit flachen Molekülen wie Tetracen^[147] oder Mg-Phthalocyanin,^[162] deren Zusammensetzung von der Einfangsequenz abhängt (Abbildung 11). Ein in der ersten

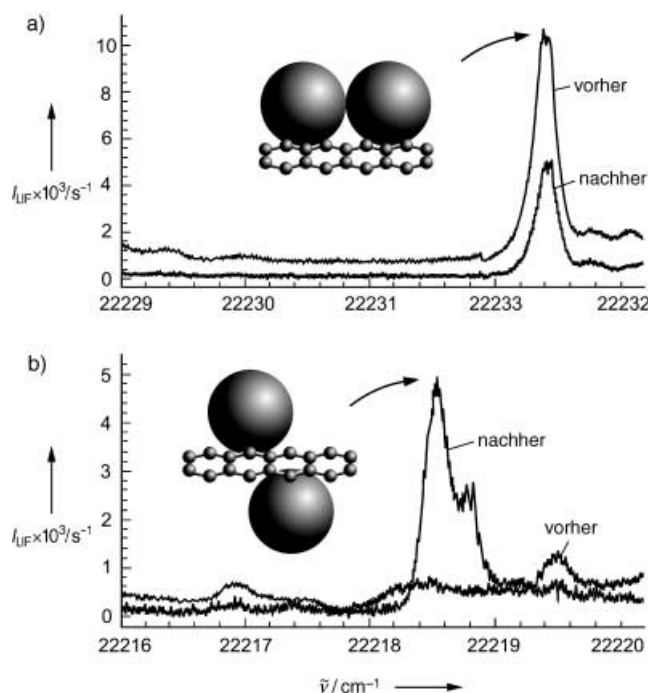


Abbildung 11. Vergleich der hochauflösten Spektren von Tetracen- Ar_2 -Komplexen, die mit unterschiedlichen Reihenfolgen der Gas-Dotierung erhalten wurden. a) Der Einfang der Ar-Atome erfolgt vor dem Tetraceneinfang („vorher“). Die Ar-Atome bilden hierbei zunächst Dimere, die wie gezeigt an Tetracen koordinieren. b) Teil des Spektrums für die Koordination von zwei Ar-Atomen an gegenüberliegenden Seiten des Tetracenmoleküls. Diese Konfiguration überwiegt, wenn erst Tetracen eingefangen wird und dann Ar („nachher“). I_{LIF} = Intensität der laserinduzierten Fluoreszenz.^[147]

Einfangzelle gebildeter reiner Ar-Cluster bleibt beim Einfang des Chromophormoleküls in einer zweiten Zelle intakt und kann an eine der Chromophorseiten koordinieren. Bei umgekehrter Einfangsequenz koordinieren einzelne Ar-Atome mit gleicher Wahrscheinlichkeit an die beiden Seiten des Moleküls.

Eine weitere einzigartige Eigenschaft der Tröpfchen beruht auf dem Wechselspiel zwischen der sehr tiefen Temperatur und der Fähigkeit eines Moleküls, innerhalb suprafluider Heliumtröpfchen frei zu rotieren (Abschnitt 4.1).^[122] Somit können schwache anisotrope elektrostatische oder Van-der-Waals-Kräfte die Geometrie bestimmen, in der sich zwei Moleküle annähern, was zu ungewöhnlichen Strukturen der Cluster führen kann. Eines

der eindrucksvollsten Beispiele hierfür ist die Bildung von kettenförmigen Komplexen aus bis zu zehn polaren HCN-Molekülen (Abschnitt 6.3).^[145]

4. IR-Spektren

4.1. Freie Rotation von Molekülen und Clustern in Helium

Über den ersten experimentellen Beleg für das außergewöhnliche Verhalten von ^4He -Tröpfchen als spektroskopische Matrix berichteten Scoles et al. 1992.^[144,163] Sie beobachteten mehrere Absorptionslinien von SF_6 mit einer Halbwertsbreite von etwa 0.25 cm^{-1} , was erheblich kleiner ist als in anderen Edelgasclustern. In Folgeexperimenten in Göttingen wurden die erwarteten P-, Q- und R-Zweige von SF_6 aufgelöst.^[122,129] Hochaufgelöste IR-Spektren von SF_6 ^[104,105,122,123,129] und später von OCS ^[133,164] in ^4He -Tröpfchen (Abbildung 12) zeigen eine gut aufgelöste Feinstruktur, die den Rotationslinien des Grundschwingungsübergangs zugeordnet wird. Rotationslinien in klassischen Flüssigkeiten^[165] und Festkörpern sind demgegenüber selten aufgelöst. Die

einzigsten Ausnahmen sind einfache Moleküle wie HF ,^[166,167] die mit nahezu kugelförmiger Symmetrie mit ihrer Umgebung wechselwirken und darüber hinaus große Rotationskonstanten haben. Im Tröpfchen sind die Abstände zwischen den Spektrallinien schwerer molekularer Rotatoren wie OCS beträchtlich kleiner als bei den freien Molekülen. Die Rotationsenergien eines linearen Moleküls sind näherungsweise durch Gleichung (4) gegeben.

$$E_{\text{rot}} = B j(j+1) \quad (4)$$

B ist die Rotationskonstante ($B = h^2/8\pi^2 I$), I das Trägheitsmoment des Moleküls und j seine Rotationsquantenzahl. Die kleineren Abstände zwischen den Rotationsniveaus von OCS in einem ^4He -Tröpfchen weisen auf ein größeres effektives Trägheitsmoment in diesem Medium hin (Abbildung 12b). In den letzten Jahren wurden viele Fälle gefunden, bei denen sich die Spektren des eingebetteten Moleküls oder Clusters in praktisch jeder anderen Hinsicht durch den Hamilton-Operator des freien Moleküls beschreiben lassen. Die Linienintensitäten gehorchen einer Boltzmann-Verteilung, wodurch eine Umgebungstemperatur von 0.37 K in den ^4He -Tröpfchen und von 0.15 K in gemischten Tröpfchen bestimmt werden konnte.^[104,133] Die gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Temperatur mit früheren theoretischen Voraussagen belegt, dass sich die inneren Rotationsfreiheitsgrade trotz der nur schwachen Kopplung mit der Matrix vollständig im Gleichgewicht mit dem Heliumbad befinden.

Bis Anfang 2003 waren mindestens 22 unterschiedliche Moleküle und über 30 dimolekulare Van-der-Waals-Komplexe mit jeweils zwischen zwei und sieben Liganden^[9,12,42] in Heliumtröpfchen untersucht worden. Bei allen Systemen wurden scharf ausgeprägte Rotationslinien beobachtet. Einige Beispiele für experimentelle Rotationskonstanten von freien und eingebetteten Einzelmolekülen sowie die Linienverschiebungen des Bandenursprungs sind in Tabelle 3 aufgeführt. Glyoxal und Ameisensäure sind die einzigen Beispiele für asymmetrische molekulare Kreisel, bei denen die Rotationskonstanten aller drei Achsen analysiert wurden. Glyoxal ist das einzige System, bei dem die Rotationsstruktur im sichtbaren Spektralbereich aufgelöst werden konnte ($S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang). Die Analyse dieser Spektren liefert auch Informationen über Rotationskonstanten des angeregten S_1 -Zustands; diese weichen um etwa 25 % von den Konstanten des Grundzustands ab.

Die in Tabelle 3 aufgeführten Moleküle sind nach abnehmenden Rotationskonstanten (d.h. steigenden Trägheitsmomenten) sortiert. Tendenziell ist zu erkennen, dass das Verhältnis der Rotationskonstanten von freien und eingebetteten Molekülen mit abnehmender Rotationskonstante größer wird. Bei schweren Molekülen wie SF_6 , OCS und den substituierten Acetylderivaten sind die Trägheitsmomente der freien Moleküle zwischen 2.5- und 4.5-mal größer, während das Verhältnis bei HF , H_2O und einigen anderen leichteren Molekülen ungefähr 1 ist. Es gibt allerdings einige bemerkenswerte Ausnahmen, besonders bei asymmetrischen molekularen Kreiseln; so sind die Konstanten A (a -Achse) und C (c -Achse) von Ameisensäure zu groß bzw. zu klein.

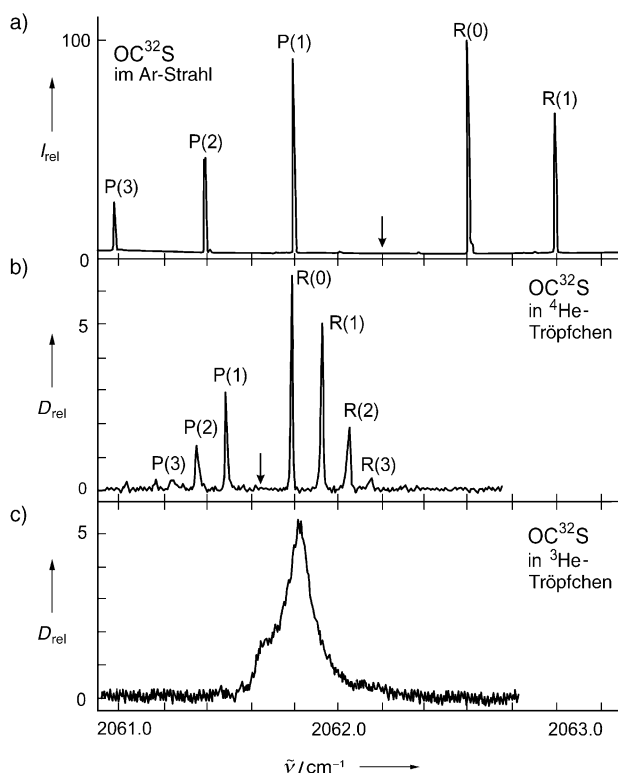
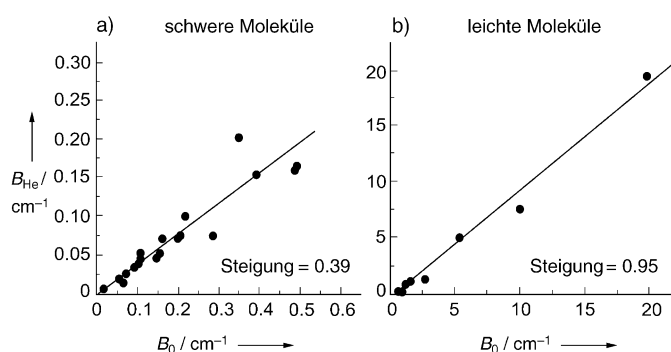


Abbildung 12. Vergleich der Rotationsspektren von OC^{32}S in unterschiedlichen Matrices: a) als freies Molekül in einem coexpandierten Ar-Strahl,^[168] b) in reinen ^4He -Tröpfchen mit $\bar{N} = 6000$ Atomen,^[133] c) in reinen ^3He -Tröpfchen mit $\bar{N} = 1.2 \times 10^4$ Atomen.^[106] Die Linien gehören zu den unterschiedlichen Übergängen mit den Rotationsquantenzahlen j , die mit der asymmetrischen OCS -Stretschwingung gekoppelt sind. Der P-Zweig gehört zum Übergang $j \rightarrow j-1$, der R-Zweig zum Übergang $j \rightarrow j+1$. Die P- und R-Zweige sind mit ihren Ausgangswerten von j gekennzeichnet. Wegen des größeren effektiven Trägheitsmomentes fallen die Linien in den Tröpfchen enger zusammen. Der Q-Zweig fehlt (Pfeile) sowohl beim freien Molekül als auch in den He-Tröpfchen.

Tabelle 3: Vergleich der Rotationskonstanten freier Moleküle („frei“) mit Messwerten im ^4He -Tröpfchen („He“) sowie Frequenzen und Verschiebung des Schwingungsbandenursprungs.

Molekül	Schwingung	Achse	Rotationskonstante			$\nu_{\text{gas}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{He}}$	Lit.
			frei $[\text{cm}^{-1}]$	He $[\text{cm}^{-1}]$	Verhältnis frei/He			
HF	ν_1	b	19.787	19.47	1.016	3961.42	+2.22	[169]
HCOOH	ν_2	a	2.576	1.381	1.86	2942.06	-2.36	[170]
$(\text{CHO})_2 S_0$	–	a	1.844	0.643	2.93	–	–	[171]
$(\text{CHO})_2 S_1$	–	a	1.964	0.782	2.61	–	–	
HCN	ν_1	b	1.478	1.204	1.23	3311.46	+0.26	[137, 172]
HCCCH	ν_3	b	1.1766	1.042	1.13	3294.84	-0.13	[173]
HCOOH	ν_2	b	0.402	0.297	1.35	2942.06	-2.36	[170]
CO_2	(02^0_1)	b	0.39	0.154	2.53	3612.84	+0.42	[174]
HCOOH	ν_2	c	0.347	0.1996	1.74	2942.06	-2.36	[170]
CH_3CCH	$2\nu_1$	b	0.2851	0.0741	3.85	6568.17	+0.21	[175]
OCS	ν_1	b	0.2029	0.0732	2.78	2062.20	+0.56	[133]
$(\text{CHO})_2 S_0$	–	b	0.160	0.0722	2.22	–	–	[171]
$(\text{CHO})_2 S_1$	–	b	0.155	0.055	2.81	–	–	
$(\text{CHO})_2 S_0$	–	c	0.147	0.0706	2.03	–	–	[171]
$(\text{CHO})_2 S_1$	–	c	0.144	0.0916	2.79	–	–	
CF_3CCH	$2\nu_1$	b	0.0959	0.0355	2.7	6557.87	+0.37	[175]
SF_6	ν_3	b	0.0911	0.034	2.68	947.97	1.41	[122]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCCH}$	$2\nu_1$	b	0.0654	0.0144	4.54	6520.31	-0.87	[175]

Abbildung 13 zeigt Auftragungen der Rotationskonstanten von schweren und leichten Molekülen im Heliumtröpfchen gegen die entsprechenden Werte in der Gasphase.^[134] Die Steigung von nahezu 1 bei kleinen Molekülen wird mit der schnellen Rotationsbewegung und der kleinen Anisotropie

**Abbildung 13.** Auftragung der experimentell verfügbaren Rotationskonstanten B_{He} im Heliumtröpfchen gegen die entsprechenden Gasphasenwerte B_0 von schweren (a) und leichten Molekülen (b).^[134]

dieser Moleküle erklärt, die beide eine Entkopplung vom umgebenden Heliumbad ermöglichen. Die bei den schweren Molekülen gefundene mittlere Steigung von 0.4 weist hingegen auf eine Erhöhung der Trägheitsmomente um einen Faktor von etwa 2.5 hin, was einer stärkeren Kopplung der Molekülrotation an das Heliumbad zugeschrieben wird.

Zu den homogenen Clustern, die im IR-Bereich untersucht wurden, gehören $(\text{SF}_6)_n$ ($n = 2-4$),^[130, 144] $(\text{HCCCN})_2$,^[136] $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n = 2-5$),^[176] $(\text{CH}_3\text{CN})_n$ ($n = 2-6$),^[176] $(\text{HCN})_n$ ($n = 2-7$),^[145, 146] $(\text{HF})_n$ ($n = 2-8$)^[177-179] und $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-6$).^[180-182] Heterogene Van-der-Waals-Komplexe wurden in noch größerer

Zahl untersucht; Beispiele sind HCN-H_2 (Parawasserstoff, Orthowasserstoff, Paradeuterium, Orthodeuterium, HD),^[183, 184] $\text{HCN-C}_2\text{H}_2$,^[185] HCN-Mg_n ($n = 1-3$),^[152, 186] HF-H_2 (Parawasserstoff, Orthowasserstoff, Paradeuterium, Orthodeuterium, HD),^[187, 188] HF-Ar_n ($n = 1-6$) (Ne, Kr)^[189] und $\text{OCS-(H}_2)_n$ ($n = 1-17$).^[148-151]

Von den meisten dieser Spezies wurden rotationsaufgelöste Spektren erhalten. Häufig waren die Spektren der unterschiedlich großen Cluster hinreichend gut getrennt, sodass sie anhand ihrer Druckabhängigkeit identifiziert und bezüglich ihrer spektroskopischen Konstanten analysiert werden konnten. Die größten Cluster, deren Rotationsbanden aufgelöst werden konnten, sind die Spezies $\text{OCS-(Orthodeuterium)}_n$ ($n = 1-17$) (allerdings nur in den kälteren, gemischten $^4\text{He-}^3\text{He}$ -Tröpfchen (0.15 K)).^[148] Die Spektren der $\text{OCS-(Parawasserstoff)}_n$ -Cluster waren weniger gut aufgelöst, konnten aber trotz einer gewissen Überlappung bis etwa $n = 8$ aufgelöst

werden. Wie für diese ausgedehnten Komplexe zu erwarten ist, waren die Trägheitsmomente sogar bis zu neunmal größer wie die der freien Cluster.^[150]

Der Mechanismus, der die Abnahme der Rotationskonstanten in der Heliummatrix verursacht, wurde in der Literatur ausführlich diskutiert.^[42, 80, 190-193] Die aufschlussreichsten theoretischen Studien basieren auf quantenmechanischen Simulationen unter Anwendung von Diffusions-Monte-Carlo (DMC)- und Pfadintegral-Monte-Carlo (PIMC)-Algorithmen.^[42, 68, 191] Rechnungen zu Molekülen wie SF_6 und OCS zeigen, dass die relativ starken anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen das suprafluide Verhalten der ersten Solvatationsschale von ^4He -Atomen beeinträchtigen. Nach Feynman ist der ungehinderte Austausch, der durch die Vielzahl an möglichen Permutationszyklen der ^4He -Bosonen ermöglicht wird, eines der herausragenden Merkmale eines Suprafluids.^[194, 195] Die PIMC-Simulationen bestätigen nicht nur dieses Verhalten, sondern belegen, dass die Permutationsketten in der unmittelbaren Umgebung des Moleküls (mit anscheinend lokaler Dichteanreicherung) beträchtlich verkürzt sind.^[42, 68, 69, 82, 84] Der daraus resultierende nichtsuprafluide Anteil wird durch das rotierende Molekül teilweise „mitgeschleppt“, oder anders ausgedrückt: Ein Teil der umgebenden ^4He -Atome folgt adiabatisch der Rotationsbewegung des Moleküls. Die berechneten Rotationskonstanten stimmen gut mit experimentellen Ergebnissen für SF_6 ,^[42, 69, 84] OCS ^[42, 68] und HCN ^[82] überein. Kürzlich erhaltene hochaufgelöste Spektren von freien OCS-(He)_{1-20} -Clustern^[196-198] bestätigen, dass ihre Rotationskonstanten durch kurzreichweitige Effekte bestimmt sind.^[199] Mit Vervollständigung der ersten He-Solvatationsschale erreichen die Rotationskonstanten die im He-Tröpfchen beobachteten Werte.

Die spektrale Auflösung ist bisweilen hoch genug, damit zusätzlich zur Rotationskonstanten auch der Zentrifugaldeh-

nungskoeffizient D bestimmt werden kann. Wie erstmals für SF_6 ^[122] und seither für viele andere Moleküle beschrieben wurde, ist D in einer He-Matrix um typischerweise drei bis vier Größenordnungen größer als beim freien Molekül. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass, ähnlich wie beim einfachen zweiatomigen harmonischen Oszillator mit $D = 4B^3/\omega^2$ (ω ist die Frequenz der harmonischen Schwingung),^[200] zusätzliche Bindungen, wahrscheinlich zwischen dem Molekül und den unmittelbar benachbarten He-Atomen, beteiligt sind. Diese Bindungen dürften hinreichend schwach sein und mit entsprechend niedrigen Frequenzen ω oszillieren, um die Befunde zu erklären.^[133] Hierzu ist zwar gegenwärtig keine vollaufzufriedenstellende Theorie verfügbar, einige Untersuchungen in diese Richtung wurden aber unternommen.^[201]

Die enge Beziehung zwischen der Suprafluidität der Tröpfchen und freien molekularen Rotationen wurde auch experimentell gezeigt. In nichtsuprafluiden ^3He -Tröpfchen ist das Rotationsspektrum des OCS-Chromophors deutlich verbreitert, sodass eine eindeutige Rotationsstruktur nicht beobachtet wird (Abbildung 12c).^[106] Dies wurde den unterschiedlichen Elementaranregungen der nichtsuprafluiden ^3He -Flüssigkeiten zugeschrieben, die im Wesentlichen den Elementaranregungen der klassischen Flüssigkeiten gleichen.^[165]

4.2. Verschiebung und Verbreiterung von Schwingungsübergängen

In Tabelle 3 sind für eine Reihe von Molekülen in Heliumtröpfchen mit $\bar{N}_4 = 10^3$ – 10^4 die Linienverschiebungen der Schwingungsfrequenzen aufgeführt. Die meisten Moleküle zeigen kleine Rotverschiebungen von $\Delta\tilde{\nu} < 2\text{ cm}^{-1}$. Dies ist in Einklang damit, dass der hauptsächliche Beitrag zu den Schwingungsverschiebungen von der attraktiven elektrostatischen Induktion und dispersiven Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und dem Heliumbad stammt. Die fehlende Aufspaltung in den hochauflösten Schwingungsspektren weist darauf hin, dass die Heliumumgebung nicht die Symmetrie der Schwingungen beeinflusst und dass, anders als bei einer festen Matrix, keine lokalen Gittereffekte auftreten. Besonders deutlich wird dies bei den dreifach entarteten ν_3 -Schwingungen von SF_6 ^[104,105,122,123] und einigen anderen Molekülen wie OCS.^[133,164] Hier geben die experimentellen Linienbreiten eine Obergrenze für die Aufspaltung von maximal 150 MHz vor.^[133,164] Andererseits sind die intensiven Biegeschwingungsmoden von NH_3 im Grundzustand^[202] und von Pentacen^[154] und Glyoxal^[203] im elektronisch angeregten S_1 -Zustand violettverschoben und verbreitert ($\Delta\nu = 1$ – 10 cm^{-1}), was anzeigt, dass im angeregten Schwingungszustand erhöhte abstoßende Wechselwirkungen vorliegen. Informationen zu den Schwingungsfrequenzen im elektronisch angeregten S_1 -Zustand stammen aus vibronischen Spektren im sichtbaren und im nahen UV-Bereich (Abschnitt 5).

Die Berechnung der Schwingungs- und vibronischen Verschiebungen in Helium erfordert Kenntnisse über das Wechselwirkungspotential einschließlich dessen Kopplung an

die internen Freiheitsgrade des Moleküls sowohl im Grundzustand als auch in angeregten Zuständen. Gegenwärtig sind solche Informationen mit der gewünschten Genauigkeit von 0.1 cm^{-1} schwer zu erhalten. Erst seit kurzem stehen einige ausführliche quantenmechanische Berechnungen der Schwingungsverschiebungen einfacher Moleküle wie HF ,^[81] CO ^[83] und OCS ^[78] zur Verfügung.

Die Abhängigkeit der matrixinduzierten Linienverschiebung bei SF_6 von der mittleren Tröpfchengröße \bar{N}_4 wurde intensiv untersucht (Abbildung 14).^[105,123] Es wurde beobach-

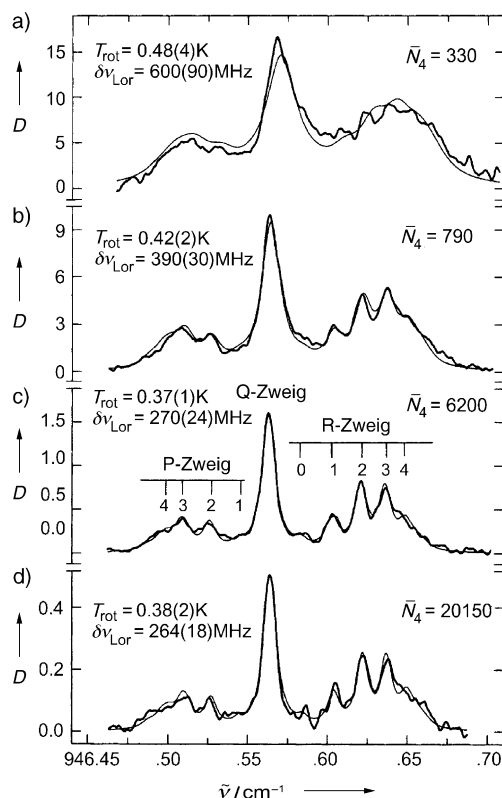


Abbildung 14. Vergleich der Depletionsspektren (in %) von SF_6 in unterschiedlich großen ^4He -Tröpfchen.^[123] Die simulierten Spektren sind als dünne Linien dargestellt und ergeben die Rotationstemperatur T_{rot} und die Breite $\delta\nu_{\text{Lor}}$ (FWHM) der Lorentz-Bandenprofile. Die Zahlen in Klammern sind die Standardabweichungen. In Spektrum (c) ist die Zuordnung zu den einzelnen Rotationslinien der P- und R-Zweige angegeben.

tet, dass sich die matrixinduzierte Verschiebung bei einem Anstieg von \bar{N}_4 von 400 auf 1000 nur um 120 MHz erhöht. Nach einer Ausschlussvolumentheorie der matrixinduzierten Verschiebung^[31,204,205] sollte die Linienverschiebung relativ zum Wert in der Volumenphase mit \bar{N}^{-1} steigen. Bei Tröpfchen mit $\bar{N}_4 \approx 10^3$ bleibt die Verschiebung nahezu konstant, was die Annäherung an die Eigenschaften der Volumenphase verdeutlicht. Überraschenderweise sinkt in diesem Größenbereich die Frequenz ($\Delta\nu \approx 20\text{ MHz}$) geringfügig mit steigendem \bar{N}_4 .^[123] Diese anomale Verschiebung ist völlig in Einklang mit der vorhergesagten Schalenstruktur der ^4He -Atome (Abbildung 4) in der Umgebung des Fremdmoleküls.^[55,69,206]

Die inhomogene Verbreiterung der Spektren mit Ausläufern hin zu höheren Frequenzen kann im Falle kleiner Cluster aus $\bar{N}_4 < 10^3$ Atomen großenteils durch die Tröpfchengrößenabhängigkeit der matrixinduzierten Verschiebung erklärt werden (Abbildung 14). Die Verbreiterung beträgt bei OCS etwa 300 MHz für $\bar{N}_4 = 10^3$, nimmt aber auf etwa 150 MHz für $\bar{N}_4 = 6 \times 10^3$ ab.^[133] Bei anderen Molekülen sollte die Verbreiterung ungefähr proportional zur matrixinduzierten Linienverschiebung sein. Der genaue Ursprung der zusätzlichen Linienverbreiterung in Heliumtröpfchen ist nach wie vor Gegenstand intensiver Forschungen. Ein naheliegender Mechanismus wäre eine Schwingungsrelaxation des Moleküls in der Matrix. Bei mehratomigen Molekülen sollte die Effizienz der Schwingungsrelaxation mit steigender Energie der Schwingungsanregung wegen der dann höheren Dichtezustände der Schwingungsmoden steigen. Dies ist mit dem experimentellen Befund in Einklang, dass Obertonübergänge mindestens doppelt so breit sind wie die Fundamentalübergänge^[175] und dass Schwingungsbanden in der 3- μ m-Region^[12] breiter sind als in der 10- und 5- μ m-Region. Andererseits ist die Schwingungsrelaxation zweiatomiger Moleküle wie HF sehr langsam,^[169] und die Verbreiterung geht hier hauptsächlich auf eine schnelle Rotationsrelaxation zurück. Es gibt weiterhin Hinweise, dass auch thermische Effekte zur Verbreiterung beitragen. Bei OCS in gemischten ^4He - ^3He -Tröpfchen z.B. verengen sich die Linien auf eine Halbwertsbreite von nur 50 MHz, wenn die Temperatur von 0.37 K auf 0.15 K herabgesetzt wird.^[104,122] Ein ähnlicher Effekt wurde bei großen OCS-(Orthodeuterium)_{15–17}-Clustern beobachtet.^[148] Die Verbreiterung hängt ferner damit zusammen, dass sich das Molekül als Ganzes ungehindert in der suprafluiden Umgebung bewegen kann. Dieses Phänomen, das als notwendige Bedingung für Suprafluidität angesehen wird, wurde erstmals von Landau 1941 vorhergesagt.^[207,208] Da die Gesamtanziehungskräfte in Richtung Tröpfchenoberfläche abnehmen, sollte das Molekül harmonische Schwingungen ausführen, die zu einem gewissen Grad mit der Rotation gekoppelt sind. Trotz einiger orientierender Theorien^[56,67] und indirekter Hinweise^[67] sind die Details dieses Phänomens nicht vollständig verstanden. Vibronisch hochangeregte NO_2 -Moleküle in Heliumtröpfchen wurden kürzlich untersucht.^[209] Die Spektren zeigen eine Mannigfaltigkeit relativ breiter Banden (7 cm^{-1}), die alle um ähnliche Beträge zum Gasphasenwert verschoben sind. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit einem chaotischen Quantenverhalten in diesen hochangeregten Zuständen von NO_2 .

4.3. Unterdrückung der Rotationsstruktur

Bei der Identifizierung einer chemischen Spezies spielen die Rotationsspektren gewöhnlich keine große Rolle, der Satz von Schwingungsfrequenzen ist meist weitaus wichtiger. Oft ist es daher wünschenswert, die Rotationslinien völlig zu unterdrücken, da sie bei großen Molekülen die Bandenform verbreitern und die effektive spektrale Auflösung sowie den Absorptionsquerschnitt einer Schwingungsbande vermindern. Für polare Moleküle sind Heliumtröpfchen ein ideales Medium, um diesen Effekt durch Anwendung eines elek-

trischen Stark-Feldes zu erzielen. Abbildung 15a zeigt das Spektrum von Cyanacetylen (HCCCN) in ^4He -Tröpfchen^[136] als Funktion des an der Laser-Wechselwirkungszone angelegten elektrischen Feldes (Abbildung 8). Das untere Spek-

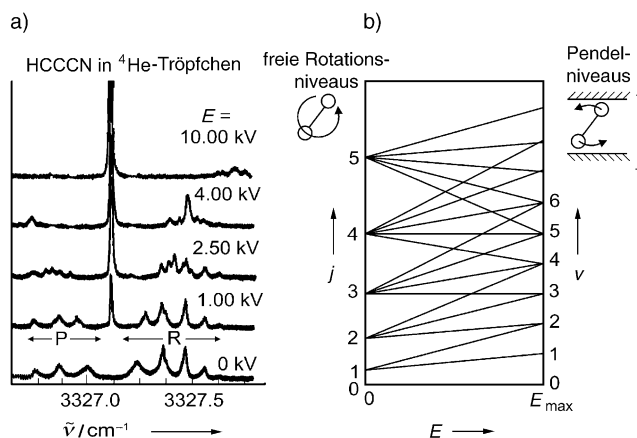


Abbildung 15. a) Spektrum von Cyanacetylen (HCCCN) in ^4He -Tröpfchen^[136] als Funktion der an den Feldplatten anliegenden Spannung in der Laser-Wechselwirkungszone (siehe Abbildung 8); b) die Rotationsenergieniveaus j im Nullfeld werden mit stärker werdendem elektrischem Feld graduell in Pendelniveaus v („Pendular States“) überführt.^[210]

trum zeigt einwandfrei aufgelöste P- und R-Linien, wie sie für einen parallelen Schwingungsübergang typisch sind. Mit stärker werdendem elektrischen Feld fällt die Rotationsstruktur des Spektrums zu einer schmalen Bande nahe am Schwingungsbandenursprung zusammen. Der physikalische Ursprung dieses Effekts ist in Abbildung 15b veranschaulicht: Mit steigender elektrischer Feldstärke orientieren sich die molekularen Dipole teilweise entlang der Feldrichtung, was zu einer graduellen Überführung der Rotationsbewegung in eine gehinderte Schwingungsbewegung des Moleküls bezüglich der Feldrichtung führt.^[210]

Eine universellere Technik, die auch bei nichtpolaren Molekülen angewendet werden kann, beruht darauf, die Moleküle in nichtsuprafluide ^3He -Tröpfchen einzubetten. Durch die starken Stoßwechselwirkungen mit der nichtsuprafluiden, fast klassischen ^3He -Umgebung werden Übergänge zwischen den Rotationsniveaus erleichtert, sodass die Rotationslinien zu einer einzelnen Linie zusammenfallen (Abbildung 12c).^[106]

Die Anwendung eines elektrischen Feldes ermöglicht auch die Ausrichtung des eingebetteten Moleküls bezüglich der Richtung eines polarisierten IR-Lasers. Da der Winkel zwischen dem permanenten Dipolmoment des Moleküls und seinem Übergangsdipolmoment von der Struktur des Moleküls abhängt, konnte dieser Effekt genutzt werden, um die Banden von Cytosin in Heliumtröpfchen drei unterschiedlichen Tautomeren zuzuordnen.^[211]

5. Spektroskopie elektronischer Übergänge

Viele der im vorigen Abschnitt diskutierten Aspekte der Rotationsschwingungsspektroskopie sind auch für die Spek-

roskopie der elektronischen Übergänge im sichtbaren oder UV-Bereich von Bedeutung,^[13] allerdings gibt es einige wichtige Unterschiede. Während der Zustand des Heliums bei einer rovibratorischen Anregung des eingebetteten Moleküls gewöhnlich erhalten bleibt, können bei einem „gewalt-sameren“ elektronischen Übergang Freiheitsgrade des Heliums leicht angeregt werden. Dies hängt mit der starken Änderung der abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem Molekül und den Heliumatomen bei elektronischer Anregung zusammen, die wiederum zu einer beträchtlichen Änderung der Gleichgewichtskonfiguration der ersten He-Solvatationsschale führt. Die elektronischen Übergänge in die ersten angeregten Singulettzustände ($S_1 \leftarrow S_0$) etlicher organischer Moleküle im Heliumtröpfchen wurden untersucht, darunter waren Glyoxal,^[171,203] Polyarene,^[154,212,213] Indol-Derivate^[214] und Porphyrine.^[213,215] In den meisten Fällen wurden die Spektren mit LIF aufgenommen, Ausnahmen sind Glyoxal, Naphthalin, *N*-Acetyltryptophanamid (NATA) und C_{60} , die mit der Depletionstechnik untersucht wurden. Die Spektren zeigen gewöhnlich einen scharf ausgeprägten Übergang in den Schwingungsgrundzustand 0_0^0 des elektronisch angeregten Zustands (Nullphononenlinie), begleitet von deutlich aufgelösten vibronischen Banden auf der Hochenergieseite. Abbildung 16 verdeutlicht am Beispiel

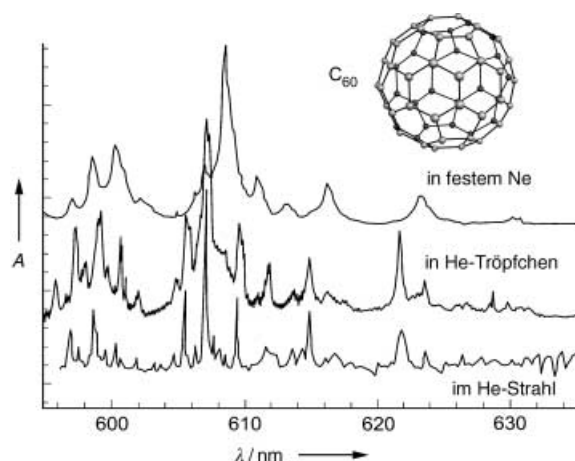


Abbildung 16. Vis-Absorptionsspektren von C_{60} in fester Ne-Matrix,^[217] im Heliumtröpfchen ($\bar{N} = 2 \times 10^4$)^[216] und im coexpandierten gepulsten He-Molekularstrahl.^[218]

von C_{60} ^[216] die ausgezeichnete Auflösung im Heliumtröpfchen. Das Tröpfchenspektrum ist weitaus besser aufgelöst als das Spektrum von C_{60} in einer Neonmatrix^[217] und erreicht die Auflösung des coexpandierten Molekularstrahls.^[218] Überraschenderweise zeigen die meisten Linien keine nennenswerte Verschiebung gegenüber den Linien des freien Moleküls.

Ein besonders spektakulärer Beleg für die bemerkenswerten Einsatzmöglichkeiten dieser Technik für die Spektroskopie großer Moleküle ist das kürzlich erhaltene hochaufgelöste LIF-Spektrum des 38-atomigen planaren Moleküls 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) (Abbildung 17 a).^[13] PTCDA-Filme werden häufig als organische Halbleiter in lichtemittierenden Bauelementen eingesetzt. Ungeachtet der technischen Bedeutung war es nicht

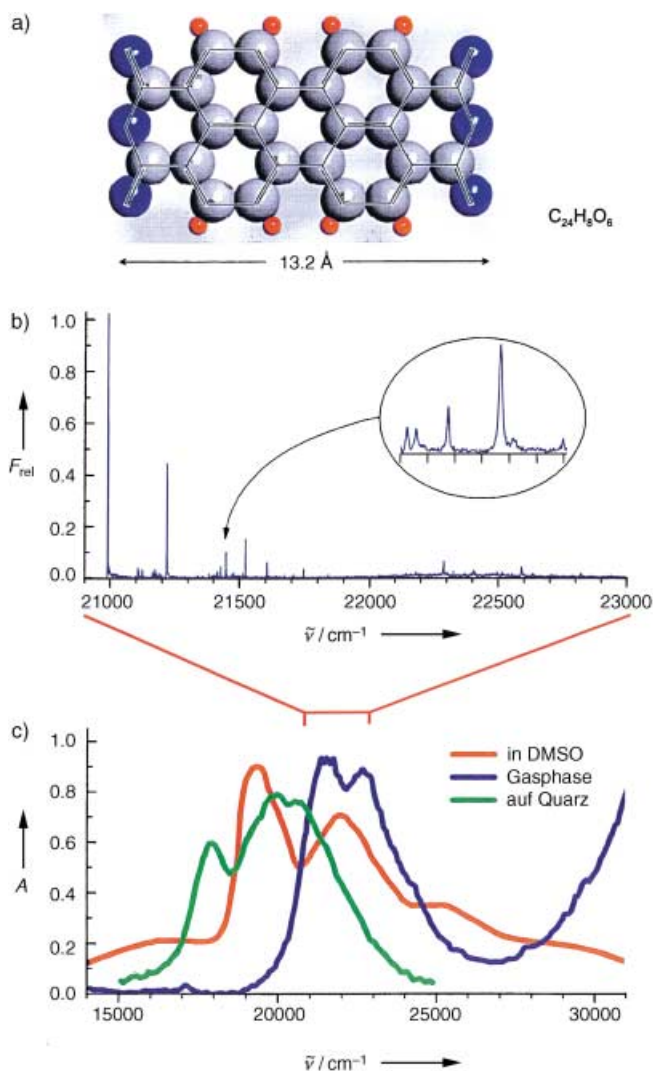


Abbildung 17. Vergleich der LIF-Spektren von PTCDA (a): b) im Heliumtröpfchen,^[222] c) in der Gasphase, in Dimethylsulfoxid (DMSO)^[219] und auf einer Quarzoberfläche.^[220] Die intensivste Linie bei etwa $21\,000\text{ cm}^{-1}$ gehört zum Nullphononenübergang, die Linienstruktur bei höheren Frequenzen gibt die schwingungsaufgelösten $S_1(\nu') \leftarrow S_0(\nu''=0)$ -Übergänge wieder.

gelingen, die Elektronenspektren von PTCDA in der Gasphase (Abbildung 17), im Film oder in Lösung mit vibronischer Auflösung zu erhalten.^[219] Insbesondere konnten wegen starker Verbreiterungen die kollektiven excitonischen Ladungstransferübergänge im Film oder in Lösung nicht von den Einzelmolekülspektren getrennt werden (Abbildung 17c). Im Heliumtröpfchen (Abbildung 17b) sind die molekularen Übergänge dagegen einwandfrei aufgelöst (Linienbreite $< 1\text{ cm}^{-1}$), und die breiten Ladungstransferübergänge ($\Delta\nu \approx 500\text{ cm}^{-1}$) von PTCDA-Aggregaten sind vollständig unterdrückt. Die schmalen Schwingungslinien in Abbildung 17b entsprechen der berechneten Schwingungsstruktur^[220] und den Raman-Spektren der PTCDA-Filme.^[221]

Die aus den vibronischen Spektren erhältlichen Informationen über die Schwingungsfrequenzen im angeregten S_1 -Zustand ergänzen die Informationen über den Schwingungsgrundzustand aus den IR-Spektren. Die große Zahl anregba-

rer Schwingungsniveaus ist in Abbildung 9 am Beispiel von Phthalocyanin veranschaulicht. Bei tiefen Temperaturen von $T=0.37$ K befinden sich die Moleküle in den Heliumtröpfchen im Schwingungsgrundzustand, sodass heiße Banden, die andernfalls die Zuordnung der Spektren beträchtlich erschweren würden, ausgeschaltet sind. Wie aus Abbildung 9 hervorgeht, stimmen die Schwingungsfrequenzen, die aus den vibronischen Spektren im Heliumtröpfchen erhalten werden,^[120,154,213] mit den entsprechenden Frequenzen in der Gasphase weitgehend überein (± 5 – 10 cm^{-1} ; Werte in Klammern in Abbildung 9b).

Bei den meisten Molekülen haben der Bandenursprung 0_0^0 und jede der vibronischen Banden zusätzlich zu den schmalen Nullphononenlinien (ZPLs; zero phonon lines) Phononenflügel (PWs; phonon wings) auf der Hochfrequenz-seite.^[154,203,213,214] In Tabelle 4 sind die $S_1 \leftarrow S_0$ -ZPLs von 16

Tabelle 4: Bandenursprünge der Nullphononenlinien (ZPLs) der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge von Molekülen im Heliumtröpfchen.

Molekül	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] in He ^[a]	Frequenzverschiebung [cm^{-1}] in He	Zahl der ZPLs	Lit.
Glyoxal	21 942.8	−30.6	1	[171]
Naphthalin	32 035	+15	1	[223]
Indol	35 282	+43	3	[214]
3-Methylindol	34 943	+61	3	[214]
NATA ^[b]	35 014	+59	4	[214]
Tryptophan	34 960.8	+55	1	[141]
Tryptamin	34 959.6	+44.1	3	[214]
Tyrosin	35 538.0	+47.8	1	[141]
Tetracen	22 293.4	−103	2	[154]
Pentacen	18 545.0	−104	1	[154]
PTCDA ^[c]	21 217.5	— ^[d]	1	[13]
Porphin	16 310	−10	1	[213]
Phthalocyanin	15 088.9	−43	1	[213]
Mg-Phthalocyanin	15 556.2	−56	1	[224]
C ₆₀	15 666	−14 \pm 4 ^[e]	1	[216]
BaO ($A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$)	16 722.3	+40.3	1	[161]

[a] Der typische Fehler beträgt etwa 1 cm^{-1} und geht auf Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung des Lasers zurück. [b] NATA = *N*-Acetyl-L-tryptophanamid ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$). [c] PTCDA = 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid. [d] Das Gasphasenspektrum ist unbekannt. [e] Bei den unterschiedlichen vibronischen Banden wurden kleine Differenzen in der Verschiebung beobachtet.

überwiegend organischen oder biologisch interessanten Molekülen im Heliumtröpfchen aufgeführt. Die ZPLs sind gegenüber den Linien der freien Moleküle um 10 – 100 cm^{-1} rot- oder violettverschoben. Dies entspricht etwa 1% der Energie der Übergänge – ähnlich der relativen Verschiebung der Schwingungsübergänge (Tabelle 3 in Abschnitt 4.2). Die Verschiebungen der ZPLs im Tröpfchen sind um einen Faktor 10 – 100 geringer als in konventionellen Matrices.

Die Phononenflügel werden Volumenkompressions-schwingungen der Heliumumgebung zugeschrieben, die bei der elektronischen Anregung des Moleküls mit angeregt werden. Das Verhältnis der Gesamtintensität von ZPL und PW liegt bei niedriger Laserfluenz (1-mm^2 -Strahl, $1 \mu\text{J}$ pro 10 -

ns-Puls) normalerweise unter 10% . Bei einer höheren Laserfluenz von etwa 5 mJ pro Puls kann der PW allerdings stärker werden als die ZPL, da die ZPL-Übergänge gesättigt werden. Der PW eines Glyoxal-Einzelmoleküls im ^4He -Tröpfchen ist durch eine klar zu erkennende Lücke von etwa 5 cm^{-1} von der ZPL getrennt (Abbildung 18).^[203] Eine

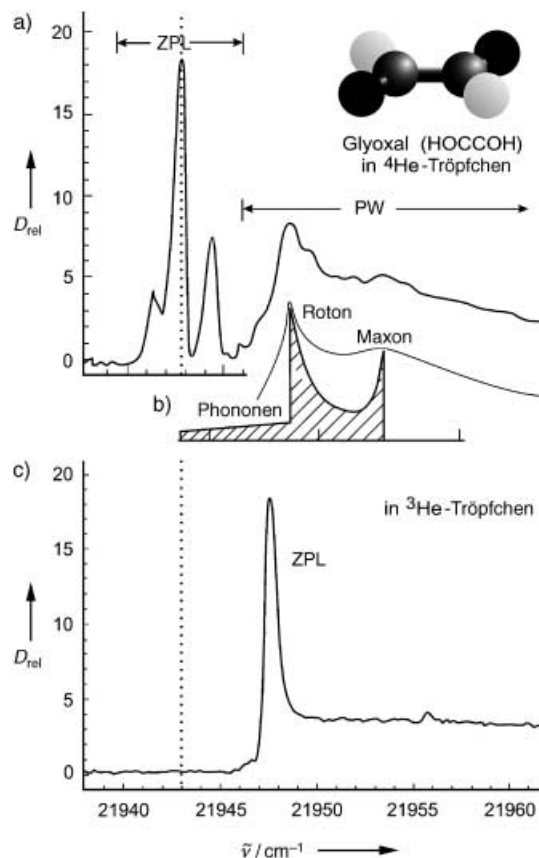


Abbildung 18. Depletionsspektren (in %) des Bandenursprungs des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs von Glyoxal ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$): a) in einem ^4He -Tröpfchen ($\bar{N} = 5 \times 10^3$), c) in einem ^3He -Tröpfchen ($\bar{N} = 5 \times 10^3$); sichtbar sind die Nullphononenlinie (ZPL) und der Phononenflügel (PW).^[226] Der schattierte Bereich in (b) markiert die Zustandsdichte von Elementaranregungen in flüssigem Helium (^4He), die geglättete Kurve zeigt das Ergebnis einer Simulation. Die Lücke zwischen der ZPL und dem PW sowie die Form des PW weisen eindeutig auf die Suprafluidität der ^4He -Tröpfchen hin.^[203] Bestätigt wird dies durch das Spektrum in ^3He , das keine solche Lücke aufweist.^[226]

aus dem Huang-Rhys-Modell^[225] entwickelte Theorie der Phononenflügel von Fremdmolekülen im Festkörper sagt aus, dass die Intensität des Phononenflügels proportional ist zur Phononenzustandsdichte, gewichtet mit einem nahezu strukturellen Übergangswahrscheinlichkeitsfaktor.^[203] Mithilfe dieser Theorie konnte der PW von Glyoxal auf der Basis der Zustandsdichte der Dispersionskurve der Elementaranregungen von suprafluidem Helium in der Volumenphase zufriedenstellend simuliert werden (Abbildung 18b).^[203] Die Lücke zwischen der ZPL und dem Maximum des PW-Spektrums entspricht somit direkt der Energie des Rotons

in flüssigem Helium in der Volumenphase. Nachdem die scharf ausgeprägte Phonon-Roton-Dispersionskurve und die Rotonlücke einzigartige Merkmale des suprafluiden Zustands von Helium sind, lieferte diese Untersuchung, über die bereits 1996 berichtet wurde, den ersten experimentellen Beleg für die Suprafluidität von ^4He -Tröpfchen. Untermuert wurde diese Interpretation durch kürzlich gemessene Spektren von Glyoxal in reinen nichtsuprafluiden ^3He -Tröpfchen, in denen die ZPL-PW-Lücke völlig fehlt (Abbildung 18c).^[226] Dies ist in Einklang mit den Unterschieden in den Elementaranregungen von flüssigem ^4He und fermionischem ^3He , das einen breiten zusätzlichen Zweig für die Teilchen-Loch-Paaranregung aufweist.

Die ZPL im ^3He -Tröpfchen ist fast genauso scharf ausgeprägt wie im ^4He -Tröpfchen, und nicht etwa verbreitert wie die Schwingungsübergänge (Abbildung 12c), sodass sich auch in der kälteren ^3He -Umgebung hochaufgelöste Elektronenspektren erhalten lassen. Die Wellenlängendifferenz der beiden in Abbildung 18 gezeigten ZPLs wird auf die um 25 % kleinere Partikeldichte in den ^3He -Tröpfchen zurückgeführt.

Die in Abbildung 18a erkennbaren kleinen Signale in der Nähe der Glyoxal-ZPL konnten mit hoher Rotationsauflösung erhalten werden (Abbildung 19).^[171] Aus einer Ana-

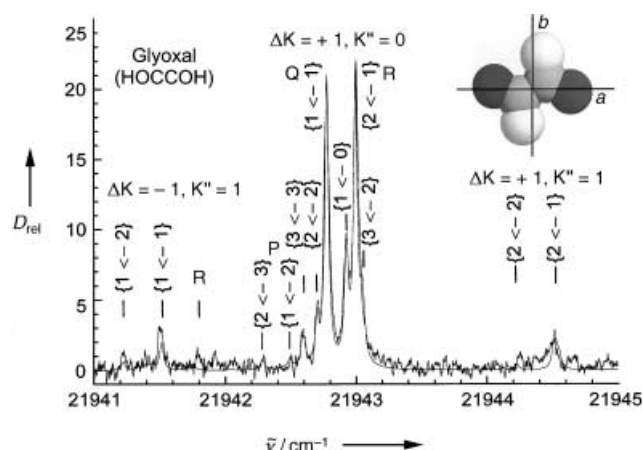


Abbildung 19. Rotationsaufgelöstes Depletionsspektrum (in %) der $S_1 \leftarrow S_0$ -Nullphononenlinie von Glyoxal im ^4He -Tröpfchen ($N_4 = 2 \times 10^3$).^[171] Die dünne Kurve ist eine angepasste Simulation, gerechnet für einen freien asymmetrischen Kreisel (gefaltet mit einem Lorentz-Linienprofil). Die Zuordnung der Übergänge $j \leftarrow j'$ ist für die markantesten Linien angegeben. Der Einschub zeigt die Struktur von Glyoxal und die Position der a - und b -Achse, die c -Achse zeigt senkrecht zur Zeichenebene.

lyse dieser Spektren wurden große Unterschiede in den Rotationskonstanten der elektronisch angeregten und der Grundzustände von bis zu 25 % abgeleitet. Diese Differenzen werden der Änderung der elektronischen Wellenfunktion des angeregten Zustands zugeschrieben.^[171]

Weil die Wechselwirkung zwischen dem Chromophor und dem Heliumatom weitaus stärker ist als die zwischen zwei Heliumatomen, sollte sich die Symmetrie der Umgebung selbst bei stark asymmetrischen Spezies wie Aminosäuremo-

lekülen völlig an die des Moleküls anpassen.^[141] Dank dieser Eigenschaft der Heliummatrix können die scharf ausgeprägten ZPL-Übergänge in den Elektronenspektren zur Untersuchung kleiner Änderungen der Molekülstruktur genutzt werden, die gewöhnlich auch mit kleinen spektralen Verschiebungen verknüpft sind. Besonders interessante Belege für das große Anwendungspotenzial von He-Tröpfchen als Kryomatrix sind die $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren von Tryptophan (Abbildung 20) und Tyrosin.^[141] Das Tryptophanspektrum enthält

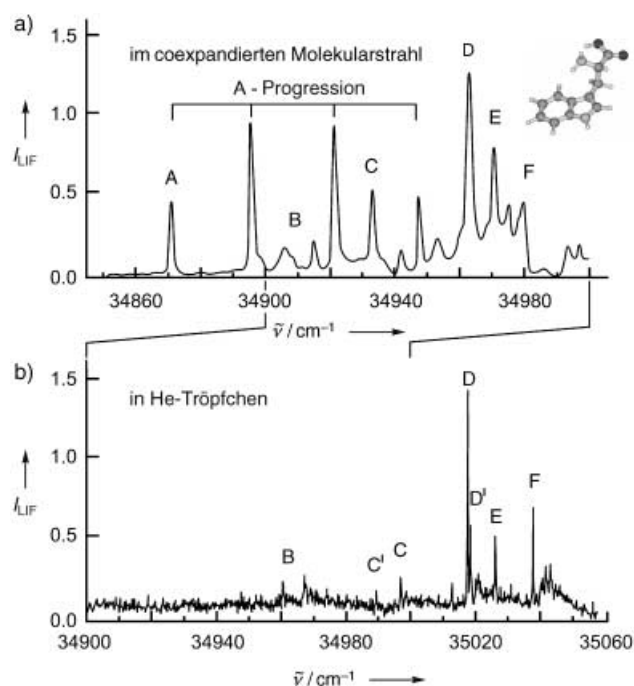


Abbildung 20. Vergleich des LIF-Spektrums von Tryptophan ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$) in einem coexpandierten Molekularstrahl (a)^[227] mit dem Spektrum im He-Tröpfchen ($N = 8 \times 10^3$) (b).^[141] Der Einschub zeigt die Struktur eines der zehn bekannten Konformere von Tryptophan.^[228]

eine Anzahl von Linien, die den unterschiedlichen Strukturkonformeren zugeordnet wurden. Einige dieser Linien fehlen überraschenderweise im Tröpfchenspektrum (Abbildung 20b), was darauf hinweist, dass einige der Konformere in der Heliummatrix ausgefroren werden. Die spektralen Untersuchungen belegen einen weiteren, bereits angesprochenen Vorteil der Tröpfchentechnik, nämlich dass nur sehr niedrige Dampfdrücke von ca. 10^{-5} mbar erforderlich sind. Damit konnten diese empfindlichen biologischen Moleküle bei hinreichend tiefen Temperaturen weitgehend unzersetzt sublimiert werden.

Eine weitere neuere Entwicklung ist die erfolgreiche Messung des Dispersed-Fluoreszenz(DF)-Spektrums eines großen organischen Moleküls, in diesem Fall Phthalocyanin.^[229] Die Abbildung 21 verschafft einen Überblick über diese Experimente. Die Abbildungen 21a–c zeigen Ausschnitte des Fluoreszenzemissionsspektrums nach jeweiliger Anregung des Moleküls bei den drei in Abbildung 21a markierten Frequenzen. Der erfasste Spektralbereich ist etwas größer als der in Abbildung 9. Während im Experiment mit coexpandierten Molekularstrahlen die Emissionslinien

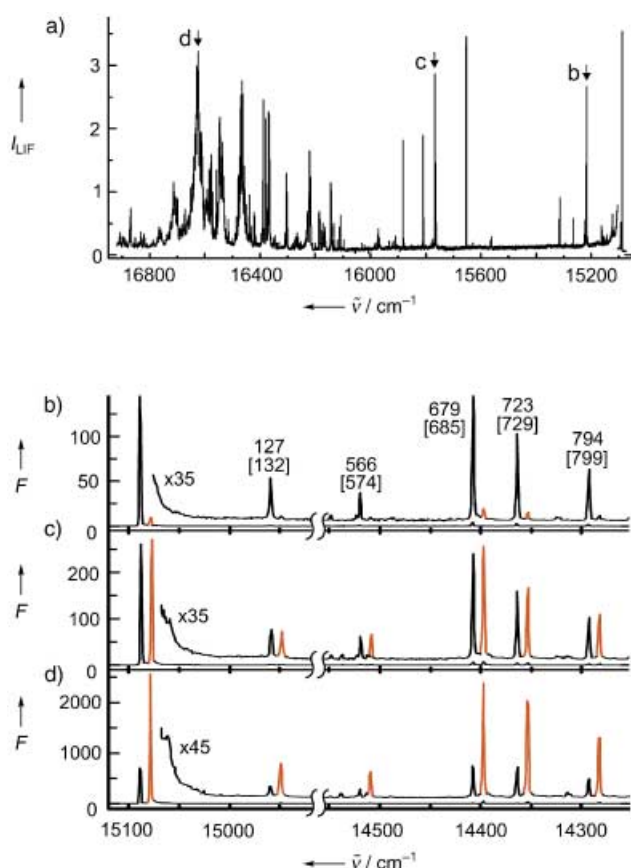


Abbildung 21. a) LIF-Anregungsspektren, b–d) Emissionsspektren der $S_1 \leftarrow S_0$ - und $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergänge von basenfreiem Phthalocyanin im ^4He -Tröpfchen ($N_4 = 4 \times 10^4$). Die Emissionsspektren in (b–d) entsprechen Anregungen bei den in (a) markierten Frequenzen (F = Fluoreszenzsignal in counts pro s). Mit steigender Anregungsfrequenz erhöht sich die Intensität der rotverschobenen Linie im Emissionsspektrum, was auf einen zweiten Emissionskanal hinweist, der beim freien Molekül nicht gefunden wird.^[229]

mit steigender Anregungswellenzahl um bis zu 60 cm^{-1} rotverschoben werden, bestehen die Tröpfchenspektren aus zwei Sätzen scharf ausgeprägter Linien im Abstand von 10.3 cm^{-1} mit Frequenzen, die völlig unabhängig von der Anregungsenergie sind. Da die bei den freien Molekülen beobachtete energieabhängige Verschiebung einer unvollständigen Schwingungsrelaxation zugeschrieben wird, deuten die Tröpfchenspektren auf eine hocheffiziente Relaxation zu zwei definierten Quantenzuständen des Heliumbads/Chromophors hin. Der Intensitätsrückgang des Hauptspektrums und der Intensitätszuwachs der rotverschobenen Replikaspektren mit steigender Anregungsenergie weist auf die Existenz einer Energiebarriere hin, die zum Erreichen der zu den rotverschobenen Spektren gehörenden Quantenzustände überschritten werden muss. Ein ähnliches Modell wurde vormals zur Erklärung von Anomalien in Pump-Probe-Experimenten mit Tetracen eingeführt; hier war eine ähnliche Aufspaltung in Absorption beobachtet worden.^[124] Diese neuen Experimente verdeutlichen eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der Heliumtröpfchenmatrix: die Fähigkeit, hochangeregte Moleküle zu relaxieren und

zugleich scharf ausgeprägte Spektrallinien zu liefern, wie sie sonst nur in der Gasphase erhältlich sind.

6. Maßgeschneiderte Cluster

Wie bereits erwähnt, ermöglichen die sehr tiefen Temperaturen und die hohe Beweglichkeit der eingebetteten Spezies die Bildung von Clustern aus heliophilen Spezies mit praktisch beliebiger Zusammensetzung. In den vergangenen Jahren wurde diese Möglichkeit in eigens entwickelten Experimenten genutzt, um entweder genauere Informationen über die Cluster zu erhalten oder um Cluster mit neuartigen Strukturen zu erzeugen.

6.1. Bestimmung der Struktur kleiner Van-der-Waals-Komplexe

Eine der Unzulänglichkeiten der Heliumtröpfchentechnik ist der starke und bislang wenig verstandene Anstieg der Trägheitsmomente beim Übergang vom freien Molekül zur He-Matrix (Diskussion in Abschnitt 4.1). Dies ist unbefriedigend, denn die experimentellen Trägheitsmomente könnten wichtige Informationen über die Struktur der untersuchten Moleküle oder Komplexe liefern. In einer neueren Untersuchung konnte dieses Problem durch Anwendung von Isotopensubstitution umgangen werden,^[149] wie hier am Beispiel des Van-der-Waals-Komplexes OCS-H_2 gezeigt wird. In Abbildung 22 ist das IR-Spektrum des unkomplexierten OCS-Moleküls (a) dem Spektrum des Komplexes mit Para- H_2 ($p\text{H}_2$) (b) gegenübergestellt. Zusätzlich zu einigen Linien des unkomplexierten OCS-Moleküls enthält das gut aufgelöste $\text{OCS-}p\text{H}_2$ -Spektrum mindestens elf weitere Linien. Simuliert werden konnte dieses Spektrum durch Annahme eines OCS-H_2 -Komplexes, in dem das H_2 -Molekül seitlich zum OCS-Molekülkörper angeordnet ist und so einen asymmetrischen Kreisel bildet, in dem das H_2 -Molekül frei um das OCS-Molekül rotiert. Genauso wie beim unkomplexierten OCS-Molekül wurden weitaus größere Trägheitsmomente beobachtet, als für das freie Molekül erwartet wird. Durch Messung der entsprechenden Spektren der HD- und D_2 -Komplexe, die ebenfalls gut aufgelöst waren, konnte die Abhängigkeit der Trägheitsmomente von der Masse des komplexierten Wasserstoffisotopologen ermittelt werden. Unter Annahme gleicher Strukturen der drei Isotopologen wurden die Unterschiede in den Trägheitsmomenten zur Berechnung der Strukturparameter herangezogen (mithilfe der Kraitchman-Gleichungen).^[230] Einige Jahre danach wurden die freien Van-der-Waals-Komplexe durch hochauflösende IR-Spektroskopie gepulster Freistrahlen untersucht,^[231] sodass die Ergebnisse mit der Heliumtröpfchenanalyse verglichen werden konnten. Zum ersten wurde gefunden, dass die Linienverschiebung bei allen drei Komplexen im Tröpfchen für Parawasserstoff, Orthowasserstoff, Paradeuterium, Orthodeuterium und HD gleich ist und nur 0.61 cm^{-1} relativ zu den entsprechenden Linien der freien Komplexe beträgt.^[231] Noch überraschender ist, dass die aus der Kraitchman-Analyse erhaltene Struktur bemerkenswert gut mit der ermittelten Struktur des freien Komplexes

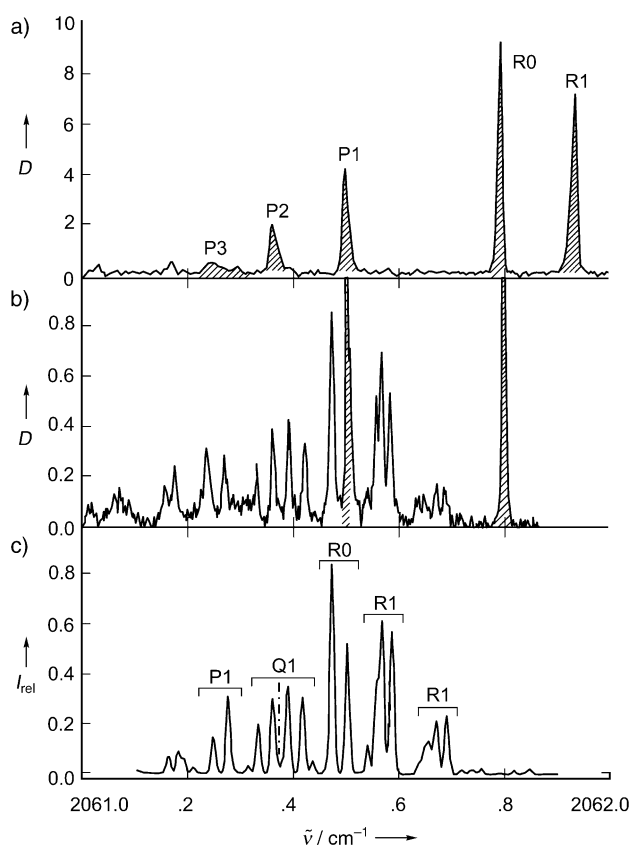


Abbildung 22. Vergleich der IR-Spektren von a) reinem OC^{32}S in einem ^4He -Tröpfchen ($N_4 = 3 \times 10^3$)^[133] und b) OCS mit einem koordinierten pH_2 -Molekül in einem gemischten ^4He - ^3He -Tröpfchen.^[149] c) Das Spektrum ist eine angepasste Simulation bei 0.15 K, gerechnet mit dem Hamilton-Operator für einen freien asymmetrischen molekularen Kreisel.^[149]

übereinstimmt. Dieses unerwartete Ergebnis zeigt eine mögliche Strategie für die Bestimmung von Strukturen anhand von Rotationsspektren auf. Ein solcher Ansatz würde die prinzipiellen Schwierigkeiten umgehen, die von den erhöhten Trägheitsmomenten herrühren.

6.2. Spektroskopie maßgeschneiderter Quantenfluidcluster

Heliumtröpfchen bieten die einzigartige Möglichkeit, als Wirte für andere Quantenfluidcluster zu fungieren. Beispielsweise wurden reine ^3He -Tröpfchen, die im Mittel mit weniger als einem OCS-Molekül dotiert waren, durch eine zweite Einfangkammer geleitet, die unterschiedliche Drücke an ^4He -Gas enthielt, sodass die Tröpfchen unterschiedliche Zahlen von ^4He -Atomen einfingen.^[106] Beim Einfang diffundieren die ^4He -Atome in das Innere der ^3He -Tröpfchen, wo sie wegen ihrer größeren Masse und dementsprechend niedrigeren Nullpunktsenergie sowie der daraus resultierenden stärkeren Koordinationskraft die ^3He -Atome in der unmittelbaren Umgebung des zentralen OCS-Moleküls verdrängen können.^[106] Wir erinnern uns, dass das IR-Spektrum im reinen ^3He -Tröpfchen nur ein einzelnes Signal aus zusammenfallenden Linien enthält (Abbildung 12c). Mit wachsender Zahl an

^4He -Molekülen erscheint die Lage des zentralen Maximums im Spektrum geringfügig violettverschoben. Bei mehr als $\bar{N} = 40$ Atomen treten zusätzliche Banden auf, und nach Einfang von 60 ^4He -Atomen wird das Rotationsspektrum mit einer markanten P1-, R0- und einer R1-Linie beobachtet. Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert wurde, weisen aufgelöste Rotationslinien auf Suprafluidität hin, sodass diese Untersuchung erste experimentelle Hinweise darüber liefert, wieviele Atome zur Erzeugung eines suprafluiden Zustands benötigt werden und, wichtiger noch, den Beleg erbringt, dass auch kleine Systeme aus etwa 60 Atomen Suprafluide sein können. Diese Experimente haben eine intensive, zum Teil auch kontroverse Diskussion über die Bedeutung dieser mikroskopischen Suprafluidität und ihrer Beziehung zu den vertrauten makroskopischen suprafluiden Phänomenen ausgelöst.^[232]

Andere aktuelle Experimente widmen sich der Suche nach anderen Flüssigkeiten mit suprafluiden Eigenschaften.^[148] 1972 hatten Ginzburg und Sobyenin vorhergesagt,^[233] dass Parawasserstoff in den suprafluiden Zustand übergehen könnte, da diese Moleküle bei tiefen Temperaturen spinlose Bosonen sind. Die vorausgesagte Übergangstemperatur von $T_\lambda = 6$ K liegt weit unterhalb des Tripelpunkts von 13.8 K, weshalb eine starke Unterkühlung notwendig ist, um eine Verfestigung vor dem Einsetzen von Suprafluidität zu vermeiden. Neuere Theorien lassen auf einen Übergang bei noch tieferen Temperaturen zwischen 2 und 3 K schließen.^[234,235] 1991 sagten Ceperley et al. voraus,^[236] dass kleine Parawasserstoffcluster aus weniger als 18 Molekülen bis $T = 0$ fluid bleiben und unterhalb von etwa 2 K suprafluide Eigenschaften haben sollten. Um gleiche experimentelle Bedingungen zu erhalten, wurden in Experimenten mit reinen ^4He -, reinen ^3He - und gemischten ^4He - ^3He -Tröpfchen Cluster aus Parawasserstoff und Orthodeuterium mit bis zu 20 Wasserstoffmolekülen und einem OCS-Molekül im Zentrum erzeugt. Die Wasserstoffmoleküle wurden, ähnlich wie oben für ^4He beschrieben, durch Mehrfacheinfang eingebettet.^[148] Es wurden rotationsaufgelöste Banden erhalten, und die Schwingungsverschiebung pro hinzugefügtem H_2 - oder D_2 -Molekül war hinreichend groß, um die IR-Spektren nach der Zahl n der eingefangenen Moleküle unterscheiden zu können. Wie in Abbildung 23 für größere Cluster ($n = 14$ – 17) gezeigt ist, haben beide Systeme in reinen ^4He -Tröpfchen ($T = 0.37$ K) Q-Zweige, was anzeigt, dass in diesen symmetrischen molekularen Kreiseln Rotationen um die Symmetrieachse des OCS-Moleküls angeregt werden. Selbst in den wesentlich kälteren ^4He - ^3He -Tröpfchen ($T = 0.15$ K) wurde der Q-Zweig zusammen mit den aufgelösten P- und R-Zweigen in Spektren der Orthodeuteriumcluster beobachtet. Überraschenderweise war der Q-Zweig des Parawasserstoffkomplexes in diesen kälteren, gemischten Tröpfchen nicht mehr sichtbar. Da diese Cluster eine Struktur mit zigarrenförmiger Symmetrie haben sollten, weist das Fehlen des Q-Zweiges darauf hin, dass das Drehmoment entlang der OCS-Achse nicht mehr angeregt wird. Diese Beobachtung kann nur mit einer starken Abnahme des Trägheitsmoments des Parawasserstoffkomplexes weit unter den erwarteten klassischen Wert erklärt werden. Als Folge davon wird die Rotationsenergiekonstante so groß, dass die axialen Rotationen bei den niedrigen Umgebungstemperaturen nicht mehr angeregt werden. Diese

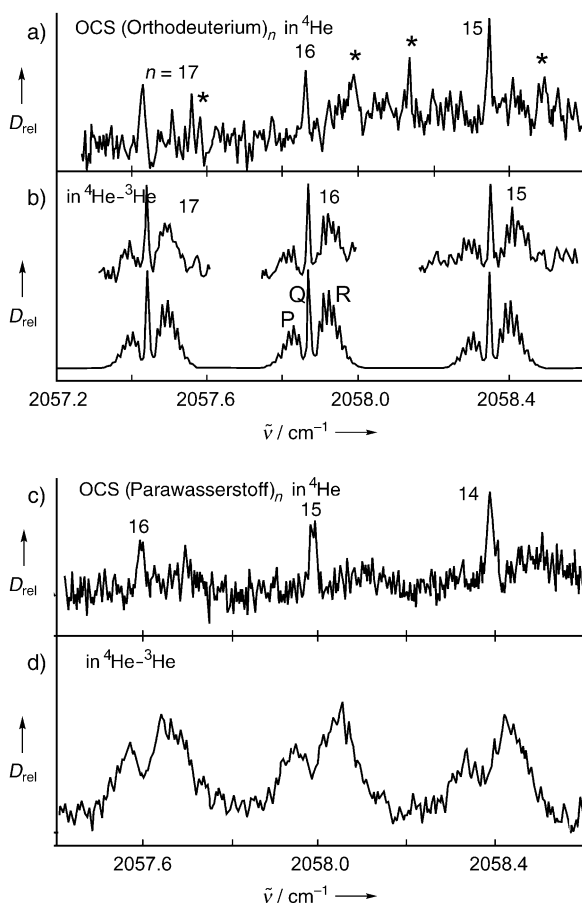


Abbildung 23. Obere Hälfte: Vergleich der IR-Spektren dreier unterschiedlicher OCS-(Orthodeuterium)_n-Cluster ($n=15, 16, 17$): a) in reinen ⁴He-Tröpfchen ($N_4=8 \times 10^3$, $T=0.37$ K) und b) in gemischten ⁴He-³He-Tröpfchen aus 10^4 ³He-Atomen und 500 ⁴He-Atomen ($T=0.15$ K).^[148] Untere Hälfte: Vergleich der IR-Spektren von OCS-(Parawasserstoff)_n-Clustern ($n=14, 15, 16$) in der gleichen Tröpfchenumgebung (c und d). Die Sternchen in (a) kennzeichnen Signale, die aus dem Einfang von Paradeuteriumverunreinigungen resultieren. Der untere Teil von (b) zeigt Simulationen („best fit“) mit dem Hamilton-Operator für einen freien symmetrischen Kreisel mit einer spektralen Auflösung von $\Delta\tilde{\nu}=0.01$ cm⁻¹.

drastische Abnahme des Trägheitsmoments (die erstmals in der Kernphysik beobachtet wurde)^[237] wird als Anzeichen von Suprafluidität angesehen. Orthodeuteriummoleküle sind zwar ebenfalls Bosonen, haben aber große Kernspinnmultiplizitäten und sind daher weitgehend nicht unterscheidbar. Folgerichtig sollte Suprafluidität bei Orthodeuterium bei sogar noch tieferen Temperaturen einsetzen. Diese Experimente liefern somit erste Belege für Suprafluidität bei einer anderen Flüssigkeit als Helium. Die Interpretation wurde kürzlich durch Pfadintegral-Monte-Carlo-Rechnungen zu OCS-(H₂)₁₇-Clustern untermauert.^[191]

6.3. Komplexe aus polaren Molekülen

Das Wechselspiel aus tiefen Temperaturen und der Fähigkeit eines Moleküls, in flüssigem Helium frei zu

rotieren, hat wichtige Konsequenzen für die Bildung molekularer Komplexe. Selbst die schwachen anisotropen elektrostatischen und Van-der-Waals-Kräfte zwischen Molekülen können hier hinreichend stark werden, um die Moleküle auszurichten und metastabile Komplexe mit ungewöhnlichen Strukturen zu erzeugen.^[145, 154, 182] Eines der eindrucksvollsten Beispiele für diese Art von Selbstorganisation ist die Kettenstruktur von Komplexen polarer Moleküle wie HCN und Cyanacetylen.^[136, 145] Abbildung 24 zeigt das Pendular-State-

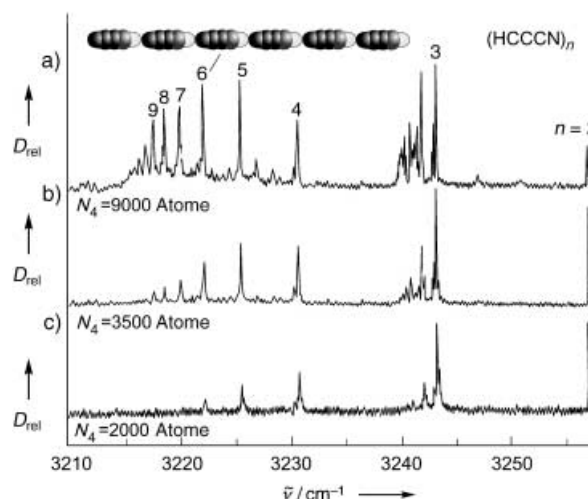


Abbildung 24. Vergleich der Pendular-State-IR-Spektren von Cyanacetylen-(HCCCN)_n-Clustern in drei unterschiedlichen ⁴He-Tröpfchen mit $N_4=9 \times 10^3$, b) $N_4=3.5 \times 10^3$, c) $N_4=2 \times 10^3$.^[136] Die Spektren stammen von den C-H-Streckschwingungen an einem der Enden der linearen Clusterkette. Die mit 8 nm längste Kette aus zwölf Monomereinheiten wird in den mit 9.2 nm Durchmesser größten Tröpfchen in (a) gefunden.

IR-Spektrum von Cyanacetylenkomplexen in Heliumtröpfchen im elektrischen Feld (siehe Abbildung 15). Übereinstimmend mit theoretischen Untersuchungen gehören die Pendular-State-Linien zu den C-H-Streckschwingungen an einem Ende der linearen (HCCCN)_n-Komplexe.^[136] Abbildung 25 veranschaulicht den Mechanismus für die Bildung von Ketten polarer Moleküle im Heliumtröpfchen. Ein eintretendes Molekül wechselwirkt mit dem Dipolfeld der in vorherigen Einfangprozessen gebildeten polaren Kette. Bei Annäherung des Moleküls an die polare Kette zieht der

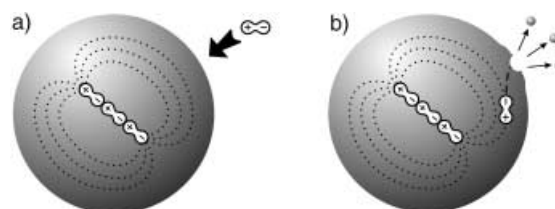


Abbildung 25. Mechanismus der Bildung von Ketten polarer Moleküle im ⁴He-Tröpfchen. a) Ein viertes Molekül dringt in ein Tröpfchen ein, das bereits eine Kette aus drei Molekülen enthält. b) Beim Eintritt in das Tröpfchen wird das Molekül vom elektrischen Dipolfeld der Kette ausgerichtet und angezogen.

von der Kette ausgehende Feldgradient das Molekül zu dem entgegengesetzt geladenen Ende der Kette, wo es bei weiterer Annäherung durch starke elektrostatische Kräfte in Position gebracht und gebunden wird. Trotz der Tatsache, dass das globale Minimum auf der Potentialfläche entweder cyclischen oder verzweigten Strukturen entspricht – die bei Komplexen in coexpandierten Strahlen bei etwas höheren Temperaturen tatsächlich auch beobachtet werden^[238] –, bewirken die ultratiefen Temperaturen und der strukturvermittelnde Effekt der Flüssigkeit die bevorzugte Bildung von großen metastabilen Ketten aus bis zu zehn Molekülen. Gegenwärtig ist nicht vollständig geklärt, welcher Anteil der Moleküle Ketten anstelle von verzweigten und cyclischen Strukturen bildet, und auch nicht, welche Moleküle bevorzugt zu Kettenkomplexen führen. Beispielsweise wurden die IR-Spektren von tetrameren Acetonitrilkomplexen, $(\text{CH}_3\text{CN})_4$, nichtpolaren quadratischen D_{2d} -Komplexen zugeordnet.^[176] Diese Struktur unterscheidet sich zwar von der S_4 -Struktur, die dem globalen Minimum auf der Potentialfläche entspricht und die in coexpandierten Strahlen beobachtet wurde,^[176] es gibt aber keine Hinweise auf die Bildung einer Kettenstruktur, trotz des großen permanenten Dipolmoments von Acetonitril ($\mu = 3.4 \text{ D}$).

6.4. Chemische Reaktionen in Heliumtröpfchen

Heliumtröpfchen bieten neue Perspektiven zur Untersuchung der chemischen Reaktivität bei ultratiefen Temperaturen. Von besonderem Interesse ist die absolute Untergrenze einer Reaktionsgeschwindigkeit, die durch das quantenmechanische Tunneln definiert ist.^[239,240] Die schwachen elektrostatischen und Van-der-Waals-Kräfte, die, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, die Bildung von Komplexen bestimmen, könnten ebenso Reaktionspfade steuern. Falls die weit reichende Wechselwirkung eine Geometrie favorisiert, die einer hohen Potentialenergiebarriere auf dem Reaktionsweg entspricht, sodass die Reaktion gehemmt ist, könnte die Reaktionsenergie in Form eines hochmetastabilen Stoßkomplexes gespeichert werden. Die gespeicherte Energie könnte durch Laseranregung oder nach vollständiger Verdampfung der Heliumtröpfchen durch Laserpulsheizen, durch absichtliche Stöße mit He-Atomen in einer Gaszelle oder durch Frontalstöße an eine Wand freigesetzt werden. Unerwünschte Reaktionswege könnten vor der Reaktion durch Bildung von Komplexen mit Inertspezies unterdrückt werden. Des Weiteren sollten sich niedrige Energiebarrieren vor der Reaktion durch Bindung eines Inertatoms oder -moleküls an einen der Reaktanten modifizieren lassen.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang Radikal-Molekül-Komplexe. Diese können als Vorstufen für Reaktionseintrittskanäle betrachtet werden, und ihre spektroskopische Untersuchung kann wertvolle Informationen über die Potentialenergieflächen in der Nähe der Übergangszustandsregion liefern. Solche freien Komplexe, Beispiele sind $\text{OH}\cdot\text{CO}$,^[241] $\text{OH}\cdot\text{CH}_4$,^[242] und $\text{OH}\cdot\text{H}_2$,^[243,244] wurden kürzlich in coexpandierten Molekularstrahlen untersucht. Im Allgemeinen ist jedoch die Stabilisierung der freien Komplexe im flachen Van-der-Waals-Minimum schwierig,

da sie bevorzugt zum Reagieren neigen. Im anderen Extremzustand, dem fester Matrices, wird die Photodissoziation von Molekülen häufig zur Erzeugung kalter Radikale herangezogen.^[2] In diesem Fall wird die Steuerung der Komplexbildung durch die inhomogene Verteilung der Reaktanten, starke Wechselwirkungen mit der Matrix und die unzureichend definierte Beweglichkeit der Photofragmente beeinträchtigt.

Die Erforschung der neuen experimentellen Möglichkeiten mit Heliumtröpfchen hat gerade erst begonnen. Gegenwärtig ist nicht klar, welche freien Radikale heliophob und welche heliophil sind. Erste theoretische Untersuchungen weisen darauf hin, dass etwa H-Atome heliophob sind.^[245] Ein erster Schritt wäre naheliegenderweise die Entwicklung einer einfachen Methode zur Einbettung von Radikalen in He-Tröpfchen. Voraussetzung wäre eine hochgradig reine Radikalquelle, da undissoziierte Spezies oder Radikalvorstufen ebenfalls von den Tröpfchen eingefangen würden. Atome der meisten Metalle können auf einfache Weise eingefangen werden, indem man einen Strahl aus Heliumtröpfchen durch einen Hochtemperaturofen leitet.^[92,94,152,156,161] Einige Radikale wie Propargyl lassen sich durch effiziente Pyrolyse von Vorstufenmolekülen erzeugen.^[246] Die Photodissoziation, die gewöhnlich zur Erzeugung von Radikalen in festen Matrices eingesetzt wird, wurde bislang noch nicht für Moleküle innerhalb von Heliumtröpfchen angewendet. Die kurzen Betriebszyklen gepulster Laser, die üblicherweise in Experimenten angewendet werden, lassen sich durch Einsatz kürzlich entwickelter gepulster Tröpfchenstrahlquellen kompensieren.^[120]

Bislang wurde nur über einige wenige Beispiele chemischer Reaktionen in Heliumtröpfchen berichtet. Die ersten massenspektrometrischen Untersuchungen^[64,131] mit Elektronenstrahlionisation deckten eine umfangreiche Chemie der Ion-Molekül-Reaktionen auf. Die Ionisation von dotierten He-Tröpfchen ($\bar{N}_4 < 10^5$) führt, zusätzlich zu den üblichen He_n^+ -Fragmenten,^[117,118,247–249] zu unkomplexierten ionischen Fragmenten der eingebetteten neutralen Spezies, wie erstmals am Beispiel von SF_6 untersucht wurde.^[64] Der Ionisationsmechanismus umfasst die anfängliche Bildung eines positiv geladenen He^+ -Defekt-Ions im Tröpfchen.^[117,118,247–249] Dieses Defekt-Ion wandert innerhalb des Tröpfchens, bis es das eingebettete Fremdmolekül ionisiert, von dem es durch induktive Kräfte angezogen wird. In vielen Fällen ist das Ausmaß der Fragmentierung von Einzelmolekülen weitaus niedriger als bei den freien Molekülen.^[64,247–249] Außerdem ist die Fragmentierung eingebetteter Cluster weniger komplex als die freier Cluster, wie bei Edelgasclustern in ^4He -Tröpfchen herausgefunden wurde.^[131,247–249] Überraschenderweise wurde beobachtet, dass sich bis zu 30 He-Atome an die ionisierten Fremdatome anlagern, nicht aber an die mehratomigen Cluster-Ionenfragmente der Edelgase^[131,247–249] oder an Li^+ -Ionen.^[250–252] Bei kleinen Clustern ($N_4 < 10^3$) kann die bei der Ladungstransferionisation freigesetzte Energie ausreichen, um das Tröpfchen komplett zu zerstören, wobei entweder die unkomplexierten Ionen (Ag ,^[155] Tetracen^[124]) oder ein bevorzugtes Ionenfragment (Tryptophan^[141]) oder in anderen Fällen protonierte Ionenfragmente (Komplexe wie Methanolcluster, Acetonitrilcluster)^[176] zurückbleiben.

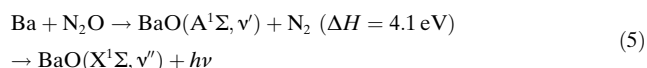
In einer neueren Untersuchung zu Ion-Molekül-Reaktionen wurde eine Reihe unterschiedlicher ionischer Produkte von Reaktionen des naszierenden He^+ -Ions mit eingebettetem D_2 , N_2 und CH_4 in den Massenspektren nach Elektronenstoßionisation beobachtet.^[253] Die Sekundärreaktionen $\text{N}_2^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{D}^+ + \text{D}$, $\text{CH}_4^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{CH}_4\text{D}^+ + \text{D}$ und $\text{CH}_3^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{D}_2^+$ konnten ebenfalls anhand der Abhängigkeit der Signale der Produkt-Ionen von der Zusammensetzung und vom Druck des eingebetteten Gasgemischs identifiziert werden.

In anderen Experimenten wurde beobachtet, dass heliophobe Na-Atome auf der Oberfläche von He-Tröpfchen unter Bildung von Na_2 - und Na_3 -Molekülen rekombinieren.^[92, 94, 160, 254–256] Bei der Rekombination haben die weniger stabilen Dimere mit Triplettzustand und die Trimere mit Quartettzustand eine hohe Tendenz, am Tröpfchen haftenzubleiben. Dagegen lösen sich die weitaus stabileren Singulett- und Dublett-Spezies, die sich wegen der höheren thermischen Bewegung, die beim Freiwerden der Bindungsenergie an die Oberfläche der Heliumtröpfchen abgegeben wird, vom Tröpfchen ab (Abbildung 26). Die Anreicherung der Tri-

plett- Na_2 -Moleküle war Voraussetzung für spektroskopische Studien zur Mannigfaltigkeit der Triplett-Übergänge.^[92, 94, 160] Diese Technik ermöglichte die erstmalige Isolierung des Quartettzustands beim Na-Trimer. Nach Anregung in höherliegende Quartettzustände wurde ein interessantes Emissionsspektrum in einen Dissoziationskanal mit entweder elektronisch angeregten Atomen oder Trimeren beobachtet.^[254–256] Die Bildung von Natriumclustern mit bis zu 13 Atomen^[257] und von Kaliumclustern mit bis zu 6 Atomen^[258] in oder auf Heliumtröpfchen wurde kürzlich massenspektrometrisch nachgewiesen. Diese Experimente bergen interessante Möglichkeiten für die Zukunft, wenn auch die Mechanismen der Clusterbildung und der Ausrichtung der magnetischen Momente noch geklärt werden müssen.

Die Aggregation von Atomen und Molekülen zu großen Clustern mit bis zu mehreren tausend Atomen (z. B. Mg ,^[158, 159] Abschnitt 3.5) ist natürlich ebenfalls ein Beispiel für eine Rekombination. Wegen der extrem tiefen Temperaturen dieser großen Erdalkalimetallcluster konnten unerwartete Anomalien bei der Auffüllung ihrer Elektronenschalen beobachtet werden.^[158]

Allerdings wurde bislang nur eine bimolekulare chemische Reaktion unter Beteiligung neutraler Spezies untersucht. Für dieses Experiment wurde die exotherme Chemolumineszenzreaktion (5) ausgewählt. Diese Reaktion war



zuvor bereits in Experimenten mit gekreuzten Strahlen sowie auf den Oberflächen von Ar- und Ne-Clustern ausführlich untersucht worden.^[259, 260] Der Vorteil dieses Experiments ist, dass die intensive Chemilumineszenzemission nicht nur das Reaktionsereignis anzeigt, sondern auch Informationen über die Produkte und die Verteilung ihrer inneren Zustände liefert.

Abbildung 27b zeigt das BaO^* -Chemilumineszenzspektrum auf der Oberfläche von He-Tröpfchen und die Ergebnisse der gleichen Reaktion auf Ar-Clustern (Abbildung 27a).^[259, 260] Die Reaktion kann bei den Heliumtröpfchen ausschließlich an der Oberfläche stattfinden, da die heliophoben Ba-Atome sich dort befinden. Die Spektren von BaO auf Ar-Clustern lassen sich in zwei Bereiche aufteilen: Im Bereich 400–600 nm wird ein breites, scheinbar strukturloses Maximum beobachtet, zwischen 600 und 700 nm findet sich eine Serie scharf ausgeprägter Signale. Der erste Bereich stammt von ausgestoßenen rotations- und schwingungsheißen BaO-Produktmolekülen ($\text{A}^1\Sigma^+$), die unmittelbar nach Verlassen des Clusters Licht emittieren. Die scharf ausgeprägten Signale werden der Fluoreszenz von BaO-Molekülen ($\text{A}^1\Sigma^+$) zugeschrieben, die lang genug am Tröpfchen haften bleiben, sodass ihre inneren Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade vollständig relaxieren, bevor die Emission eintreten kann. Bei den Experimenten mit Heliumtröpfchen werden die gleichen Bereiche beobachtet,^[161] allerdings sind die Signale wegen der tieferen Temperatur und dem Fehlen von inhomogener Verbreiterung weitaus schmäler (Abbildung 27b). Überraschenderweise stimmt die Schwingungsprogression im Emissionsspektrum nahezu perfekt mit dem

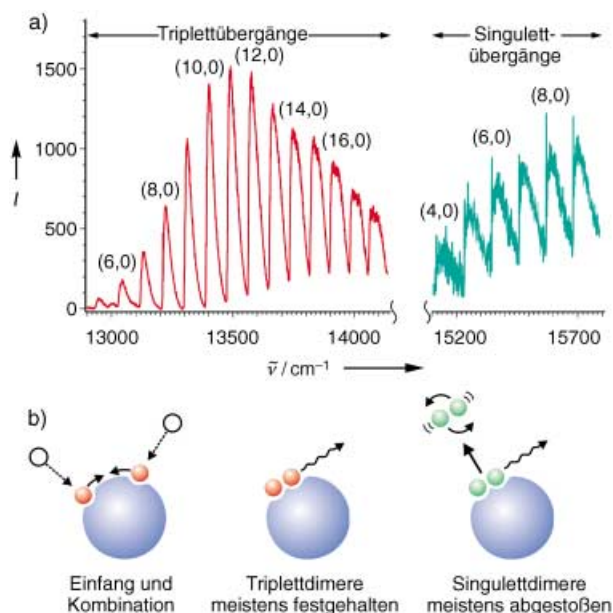


Abbildung 26. Alkalimetalldimere werden durch Rekombination auf der Oberfläche flüssiger Heliumtröpfchen gebildet^[10, 92, 94, 160] und entstehen sowohl in ihrem Triplett- als auch im Singulettzustand. Es resultieren charakteristische Elektronenspektren, wie hier am Beispiel von Natriumdimeren auf Tröpfchen aus etwa 10^4 Heliumatomen (a) gezeigt ist (die Intensitäten der Singulettlinien sind um den Faktor 3 vergrößert). Die Bildung der stark gebundenen Singulettdimere setzt eine hohe Energiemenge frei, was in einer umfangreichen Verdampfung und einer signifikanten Wahrscheinlichkeit für die Desorption dieser Alkalimetallmoleküle resultiert. Triplettdimere sind hingegen nur schwach durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden und werden daher bevorzugt auf der Oberfläche festgehalten (b). Ihre hohe Intensität I bestätigt die Anreicherung der High-Spin-Spezies über ihr statistisches Gewicht. Die Anregungsspektren beider Spezies zeigen eine Progression von Schwingungsbanden. Die Singulettbanden enthalten Nullphononenlinien und Phononenflügel, analog zu den in Abbildung 18 gezeigten Spektren.

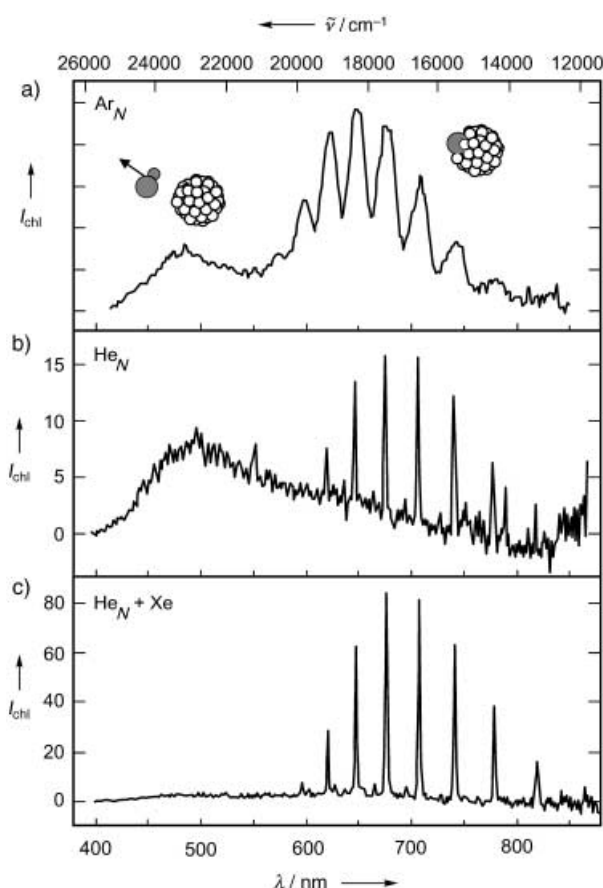


Abbildung 27. Chemolumineszenzemissionsspektren (I_{chl}) von BaO ($A^1\Sigma^+v'=0 \rightarrow X^1\Sigma^+v''$) auf a) Ar-Clustern ($\bar{N}_{\text{Ar}} = 2 \times 10^3$),^[259] b) auf der Oberfläche von reinen ^4He -Tröpfchen ($\bar{N}_4 = 2 \times 10^5$),^[161] c) innerhalb reiner ^4He -Tröpfchen, die mit etwa 15 Xe-Atomen dotiert sind.^[161] Die Darstellungen in (a) veranschaulichen die Prozesse, die zu den Spektren ober- und unterhalb $\lambda \approx 570$ nm führen.

Spektrum überein, das für ein intern relaxiertes elektronisch angeregtes freies BaO-Produktmolekül erwartet wird.

Im Verlauf dieser Experimente wurde noch ein weiterer bemerkenswerter Effekt beobachtet: Wenn das Tröpfchen mit etwa 15 Xe-Atomen vorher dotiert wurde, wird der heiße Produktkanal fast vollständig unterdrückt, und praktisch die gesamte Emission befindet sich in einer Schwingungsprogression aus scharf ausgeprägten Linien (Abbildung 27c). Dies wurde so interpretiert, dass keines der Produkte in der Lage war, das Tröpfchen zu verlassen, bevor es Licht emittiert hatte. Die heliophilen Xe-Atome bilden einen großen Cluster im Inneren des Tröpfchens, das daher eine ausreichend hohe Kraft auf die heliophoben Ba-Atome auf der Oberfläche ausübt, um diese ins Innere zu ziehen, wo sie anschließend mit den nachträglich eingebetteten N_2O -Molekülen reagieren. Abbildung 28 zeigt ein schematisches Diagramm, das die verschiedenen Stufen der Reaktion bei einer Katalyse durch die Xe-Cluster im Inneren veranschaulicht.

6.5. Abscheidung maßgeschneiderter Cluster

Die Abscheidung von in Heliumtröpfchen gebildeten Clustern auf Oberflächen gelang kürzlich im Laboratorium eines der Autoren. Ziel war die Erzeugung von Polymetallclustern aus 10 bis 1000 Atomen auf einer Oxidoberfläche.^[261] Kleine Metallcluster mit Durchmessern von 1–5 nm (mit 10–1000 Atomen) weisen häufig neue katalytische Eigenschaften auf und können hochselektiv zum gewünschten Produkt führen oder neuartige Tieftemperaturreaktionen ermöglichen.^[262–265] Speziell Heterodimetallcluster zeigen hohe Selektivitäten und sind weniger anfällig gegen Vergiftung durch Reaktionsprodukte als Einkomponentencluster. Die Tatsache, dass die Zusammensetzung von Metallclustern gegenwärtig nicht gesteuert werden kann – was für viele Anwendungen erforderlich wäre –, verlangt nach der Entwicklung brauchbarer experimenteller Methoden. Derzeitige Methoden basieren auf der Laserablationstechnik,^[265] die schwierig auf gemischte Cluster übertragen werden kann. Die Heliumtröpfchentechnik gewährleistet eine „weiche Landung“ der Cluster, da die Stoßenergie für die Verdampfung von Heliumatomen aufgebraucht wird. Außerdem ermöglichen Heliumtröpfchen eine relativ hohe Abscheidungsgeschwindigkeit, die für Oberflächenkatalyseexperimente erforderlich ist. Ein unvermeidlicher Nachteil ist die Poisson-Verteilung der gebildeten Metallcluster mit einer Breite von etwa $N^{1/2}$. Goldcluster und gemischte Gold-Silber-Cluster aus etwa 20 Atomen wurden in Heliumtröpfchen gebildet und anschließend abgeschieden, wobei ein Fluss von etwa 1.2×10^{11} Atomen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($\Omega = 10^{-4}$ sterad) erhalten wurde.^[261]

7. Zusammenfassung und Ausblick

In den sechs Jahren seit unserem letzten Übersichtsartikel^[9] sind erstaunliche Fortschritte bei der Untersuchung der vielfältigen Möglichkeiten für außergewöhnliche Experimente mithilfe von Heliumtröpfchen als Spektroskopiematrix erzielt worden. Eine Vielzahl von IR-Experimenten hat die freie Rotation von Molekülen in der ultrakalten suprafluiden

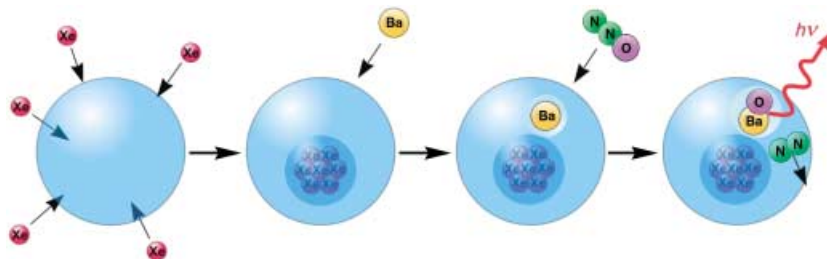


Abbildung 28. Sequenz von Ereignissen innerhalb der ^4He -Tröpfchen beim Durchfliegen der Apparatur.^[161] Ba-Atome, die an der Oberfläche ankommen, werden zunächst durch die zuvor eingebetteten Xe-Atome in das Tröpfcheninnere gezogen. Die heliophilen N_2O -Moleküle dringen in das Tröpfchen ein und reagieren dort mit den Ba-Atomen zu hochangeregten BaO-Molekülen ($A^1\Sigma^+$) von etwa 2 eV rovinatorischer Energie. Diese Energie wird rasch durch Verdampfung von etwa 3200 He-Atomen in der Umgebung des BaO-Moleküls verteilt, das im Zustand $v'=0$ zurückbleibt. Schließlich zerstrahlt das BaO-Molekül zum Grundzustand, und die umgebende Blase kollabiert. Das letztendliche Schicksal des N_2 -Produktmoleküls ist ungeklärt.

Heliumumgebung bestätigt. Theoretische Untersuchungen führten zu einem besseren Verständnis der Ursachen der bei schweren anisotropen Molekülen besonders stark ausgeprägten Verringerung der Rotationsenergiekonstanten.^[42, 191, 192] Die rechnergestützte Pfadintegral-Monte-Carlo-Technik wurde auf eine große Zahl dieser Moleküle angewendet, einschließlich OCS,^[42, 68, 266] HCN,^[82] SF₆,^[42] Benzol^[86, 87] und (HCN)_n-Cluster.^[192] In nächster Zukunft sollte es möglich sein, die Änderungen der Rotationskonstanten verlässlich vorherzusagen und damit strukturelle Informationen über die unkomplexierten Moleküle zu erhalten. Im IR-Bereich wurden zwei Techniken aufgezeigt, um die Schwingungsniveaus zugänglich zu machen: durch das Zusammenfallen der Rotationsspektren in nichtsuprafluiden ³He-Tröpfchen oder durch simultanes Anlegen eines starken elektrischen Feldes in der Absorptionsregion. Beides sind vielversprechende Techniken für die Untersuchung von großen Clustern und Biomolekülen.

Die Vorteile der Heliumtröpfchenmethode in der vibronischen Spektroskopie mit sichtbarem Licht wurden bereits 1998 an einer Reihe von Systemen aufgezeigt. Einige große Moleküle wie PTCDA (C₂₄H₈O₆)^[267] und die Phthalocyanine^[213, 229] sind mittlerweile erfolgreich untersucht worden. In diesen Experimenten wurden außer umfassenden Informationen über die Schwingungsmoden dieser Moleküle unerwartete Feinstrukturen aufgedeckt ($\Delta\tilde{\nu} = 1\text{--}3\text{ cm}^{-1}$).^[213] Ähnliche Feinstrukturen wurden unlängst auch bei Phthalocyanin in hochaufgelösten Emissionsspektren beobachtet.^[229] Sie werden mit gebundenen Zuständen eines oder mehrerer He-„Badatome“ im Komplex mit dem Chromophor oder mit diskreten Quantenniveaus koordinierter He-Atome erklärt. Diese neuen Entwicklungen weisen den Weg zu einer Vielzahl faszinierender Experimente, die dazu beitragen könnten, einige der ungelösten Rätsel hinsichtlich der kleinen Restkopplungen von Badatomen an die Chromophormoleküle zu lösen. Eine wichtige Aufgabe für die Theorie ist es, die kleinen Linienverschiebungen in den IR- und Vis-Spektren zu erklären und damit die Linienpositionen der freien Moleküle präzise vorhersagbar zu machen.

Die wohl spektakulärsten Entwicklungen der letzten Jahre stammen aus Experimenten, die die Möglichkeiten zur Erzeugung von Komplexen oder Clustern mit maßgeschneiderter Zusammensetzung voll ausschöpfen. Diskutiert wurden z. B. die Cluster OCS-(H₂)_n und OCS-(D₂)_n ($n \approx 1\text{--}17$), die, durch Anomalien in den aufgelösten Rotationsspektren, den ersten Beleg für Suprafluidität von Parawasserstoff lieferten.^[148, 191] Weitere Fortschritte waren die Bildung von Ketten polarer Moleküle wie (HCN)_n ($n = 1\text{--}10$),^[145] die Erzeugung großer Metallcluster mit bis zu 2000 Atomen, die Einblicke in Elektronenschaleneffekte ermöglicht haben,^[158] oder das jüngste Beispiel, wonach He-Tröpfchen als Einmalschutz für eine „sanfte Landung“ von Metallclustern auf Oberflächen genutzt werden können. Die sanfte Abscheidung maßgeschneiderter Cluster eröffnet Perspektiven für die Erzeugung von neuartigen trägerfixierten Katalysatoren. In einem weiteren eindrucksvollen Experiment unter Anwendung einer Chemolumineszenzreaktion konnte die Reaktion eines heliophilen mit einem heliophoben Reaktanten weg von der Oberfläche in das Innere des

Tröpfchens gelenkt werden.^[161] Zukünftige Arbeiten werden sicher auf die Herstellung von Polymetallclustern, gemischten Halbleiterclustern, Ketten von Alkalimetallhalogeniden und Komplexen von Metallatomen oder Clustern mit Biomolekülen abzielen. Nicht zu vergessen die enorme Zahl an Komplexen von Biomolekülen, die synthetisiert werden können. Die Photochemie solcher Komplexe und die photochemische Synthese neuer Verbindungen sind weitere mögliche Themen zukünftiger Forschungen.

Weitere Perspektiven dürften sich durch erst kürzlich eingeführte Heliumtröpfchenquellen ergeben. Die neuen gepulsten Tröpfchenstrahlen lassen sich ausgezeichnet mit gepulsten Lasern kombinieren.^[120] Damit sind nicht nur weitaus höhere Empfindlichkeiten möglich, es wird auch eine breitere Spanne von Laserlichtquellen zugänglich gemacht. Mit einer anderen neu entwickelten Quelle, aus der flüssiges Helium bei $T_0 \leq 4\text{ K}$ in ein Vakuum versprüht wird, lassen sich große Tröpfchen mit mehr als 10^9 Atomen herstellen,^[127] die weitaus größere Moleküle oder Cluster einfangen können als herkömmliche Tröpfchen. In den „Riesentröpfchen“ wäre die heterogene Verbreiterung, die Oberflächeneffekten zugeschrieben wird, stark reduziert, und die Temperatur sollte steuerbar sein.

In diesem Aufsatz ist es uns hoffentlich gelungen, überzeugend darzulegen, dass Heliumtröpfchen die „ultimative spektroskopische Matrix“ sind, wie es bereits 1998 Scoles und Lehmann in *Science* proklamiert hatten.^[268] Diese außergewöhnliche Matrixtechnik wird zweifellos auch weiterhin eine Vielzahl an Möglichkeiten für innovative Anwendungen in vielen Bereichen der Physik und Chemie erschließen. Weiterführende Informationen zur Spektroskopie mit He-Tröpfchen können unter anderem einer Sonderausgabe des *Journal of Chemical Physics*,^[11–13, 45, 269] einem Beitrag in *Physics Today*^[10] sowie unseren früheren Übersichtartikeln^[9, 193] entnommen werden.

Wir danken Roger Miller, Alkwin Slenczka und Frank Stienkemeier für die Überlassung von Preprints sowie Alkwin Slenczka und Tony Stace für Anmerkungen zum Manuskript. A.V. dankt dem American Chemical Society Petroleum Research Fund für die teilweise Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 26. Mai 2003 [A611]

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1943.
- [2] L. Andrews, M. Moskovits, *Chemistry and Physics of Matrix-isolated Species*, North Holland, Amsterdam, **1989**, S. 430.
- [3] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 945.
- [4] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 269.
- [5] M. E. Jacox, *Chem. Phys.* **1994**, 189, 149.
- [6] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, 27, 115.
- [7] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1, 2, Oxford University Press, New York, **1988**.
- [8] H. Pauly, *Atom, Molecule and Cluster Beams*, Vol. 1, 2, Springer, Berlin, **2000**.
- [9] J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49, 1.

- [10] J. P. Toennies, A. F. Vilesov, K. B. Whaley, *Phys. Today* **2001**, 2, 31.
- [11] J. A. Northby, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10065.
- [12] K. Callegari, K. K. Lehmann, R. Schmied, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10090.
- [13] F. Stienkemeier, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10119.
- [14] D. Miller in *Atomic and Molecular Beams, Vol. 1* (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, New York, **1988**.
- [15] N. Ben-Horin, U. Even, J. Jortner, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 5296.
- [16] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor and Francis, London, **2002**.
- [17] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules I,II*, Springer, Berlin, **1994** (*Springer Series in Chemical Physics*, Vol. 52, 56).
- [18] R. Campargue, *Atomic and Molecular Beams. The State of the Art 2000*, Springer, Berlin, **2001**.
- [19] U. Even, J. Jortner, D. Noy, C. Crossart-Magos, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8068.
- [20] I. R. Smith, I. W. M. Smith, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, 46, 109.
- [21] M. W. Beaky, T. M. Goyette, F. C. DeLucia, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3994.
- [22] J. K. Messer, F. C. De Lucia, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 2555.
- [23] J. T. Bahns, P. L. Gould, W. C. Stwalley, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **2000**, 42, 172.
- [24] K. T. Tang, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4976.
- [25] P. Diep, J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 4465.
- [26] A. A. Radzig, B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Springer, Heidelberg, **1985**.
- [27] I. J. Zucker, *Proc. Phys. Soc. London* **1961**, 77, 889.
- [28] G. L. Pollack, *Rev. Mod. Phys.* **1964**, 36, 748.
- [29] *Gas Encyclopedia*, Elsevier, Amsterdam, **1976**.
- [30] H. C. Lonquet-Higgins, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 192.
- [31] J. Jortner, *J. Chim. Phys.* **1995**, 92, 205.
- [32] D. R. Tilley, J. Tilley, *Superfluidity and Superconductivity*, Institute of Physics, Bristol, **1990**.
- [33] J. Wilks, D. S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [34] V. A. Apkarian, N. Schwentner, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1481.
- [35] K. J. Klabunde, *Free Atoms, Clusters and Nanoscale Particles*, Academic Press, San Diego, New York, **1994**.
- [36] T. Momose, M. Miki, T. Wakabayashi, M. Cahan, S. S. Lee, T. Oka, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 7707.
- [37] T. Momose, T. Shida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 1.
- [38] M. Lewerenz, persönliche Mitteilung.
- [39] J. Jortner, L. Meyer, S. A. Rice, E. G. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **1964**, 12, 415.
- [40] I. F. Silvera, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 3899.
- [41] V. Kiryukhin, B. Keimer, R. E. Boltnev, V. V. Khmelenko, E. B. Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 1774.
- [42] Y. Kwon, P. Huang, M. V. Patel, D. Blume, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 6469.
- [43] K. B. Whaley, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1994**, 13, 41.
- [44] K. B. Whaley, *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics, Vol. 3*, JAI, New York, **1998**, S. 379 ff.
- [45] D. M. Ceperley, E. Manousakis, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10111.
- [46] F. Dalfovo, A. Lastris, L. Pricapenko, S. Stringari, J. Treiner, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 1193.
- [47] K. T. Tang, J. P. Toennies, C. L. Yiu, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 1546.
- [48] M. Lewerenz, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 4596.
- [49] S. A. Chin, E. Krotscheck, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 10405.
- [50] M. V. Rama Krishna, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 6738.
- [51] M. Barranco, E. S. Hernandez, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 12078.
- [52] M. Barranco, J. Navarro, A. Poves, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4729.
- [53] D. M. Brink, S. Stringari, *Z. Phys. D* **1990**, 15, 257.
- [54] F. Garcias, L. Serra, M. Casas, M. Barranco, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9102.
- [55] M. Pi, R. Mayol, M. Barranco, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3093.
- [56] J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, 596.
- [57] J. Harms, J. P. Toennies, F. Dalfovo, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 3341.
- [58] J. Harms, J. P. Toennies, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 184513.
- [59] A. Guirao, M. Pi, M. Barranco, *Z. Phys. D* **1991**, 21, 185.
- [60] K. K. Lehmann, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 3336.
- [61] M. V. Rama Krishna, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 746.
- [62] E. Krotscheck, R. Zillich, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10161.
- [63] P. Sindzingre, M. L. Klein, D. M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 1601.
- [64] A. Scheidemann, B. Schilling, J. P. Toennies, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2128.
- [65] M. A. McMahon, R. N. Barnett, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5080.
- [66] F. Dalfovo, *Z. Phys. D* **1994**, 29, 61.
- [67] K. Lehmann, *Mol. Phys.* **1999**, 97, 645.
- [68] Y. Kwon, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10146.
- [69] Y. Kwon, K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4108.
- [70] K. T. Tang, J. P. Toennies, *Chem. Phys.* **1991**, 156, 413.
- [71] K. E. Kürten, M. L. Ristig, *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 1346.
- [72] U. Kleinekathöfer, K. T. Tang, J. P. Toennies, C. L. Yiu, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 249, 257.
- [73] K. T. Tang, J. P. Toennies, *Z. Phys. D* **1986**, 1, 91.
- [74] F. M. Tao, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4946.
- [75] R. C. Forrey, V. Kharchenko, N. Balakrishnan, A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **1999**, 59, 2146.
- [76] R. T. Pack, E. Piper, G. A. Pfeffer, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4940.
- [77] K. Higgins, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 1383.
- [78] F. Paesani, F. A. Gianturco, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10225.
- [79] A. Nakayama, K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 10966.
- [80] C. Callegari, A. Conjusteau, I. Reinhard, K. K. Lehmann, G. Scoles, F. Dalfovo, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 5058.
- [81] D. Blume, M. Lewerenz, F. Huisken, M. Kaloudis, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 8666.
- [82] A. Viel, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10186.
- [83] F. Paesani, F. A. Gianturco, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 10170.
- [84] Y. Kwon, D. M. Ceperley, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **1995**, 104, 2341.
- [85] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1954**, 94, 262.
- [86] Y. Kwon, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3163.
- [87] P. Huang, K. B. Whaley, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 155419.
- [88] F. A. Gianturco, F. Filippone, *Chem. Phys.* **1999**, 241, 203.
- [89] M. Buzzacchi, D. E. Galli, L. Reatto, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 094512.
- [90] F. Dalfovo, *Z. Phys. D* **1989**, 14, 263.
- [91] F. Ancilotto, E. Cheng, M. F. Cole, F. Toigo, *Z. Phys. B* **1995**, 98, 16125.
- [92] F. Stienkemeier, J. Higgins, W. E. Ernst, G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 3592.
- [93] F. Ancilotto, G. DeTofol, F. Toigo, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 16125.
- [94] F. Stienkemeier, W. E. Ernst, J. Higgins, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 615.
- [95] C. Callegari, J. Higgins, F. Stienkemeier, G. Scoles, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 95.
- [96] F. Ancilotto, P. B. Lerner, M. W. Cole, *J. Low Temp. Phys.* **1995**, 101, 1123.
- [97] J. Reho, U. Merker, M. R. Radcliff, K. K. Lehmann, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8409.

- [98] M. V. Rama Krishna, K. B. Whaley, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 11839.
- [99] M. Rosenblit, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9982.
- [100] M. Rosenblit, J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 4079.
- [101] M. Fárnik, U. Henne, B. Samelin, J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 3892.
- [102] M. Fárnik, B. Samelin, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 9195.
- [103] M. Barranco, M. Pi, S. M. Gatica, E. S. Hernandez, J. Navarro, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 8997.
- [104] J. Harms, M. Hartmann, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, B. Sartakov, *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, 185, 204.
- [105] J. Harms, M. Hartmann, B. Sartakov, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5124.
- [106] S. Grebenev, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Science* **1998**, 279, 2083.
- [107] T. Yabuzaki, A. Fujisaki, K. Sano, T. Kinoshita, Y. Takahashi in *Atomic Physics, Vol. 13* (Hrsg.: H. Walther, T. W. Hänsch, B. Neizert), AIP, New York, **1992**, S. 337.
- [108] S. I. Kanorsky, A. Weis in *Quantum Optics of Confined Systems* (Hrsg.: M. Ducloy, D. Bloch), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 367 ff.
- [109] B. Tabbert, H. Günther, G. zu Putlitz, *J. Low Temp. Phys.* **1997**, 109, 653.
- [110] V. Ghazarian, J. Eloranta, A. Apkarian, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, 73, 3606.
- [111] H. Kamerlingh Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **1908**, 105, 744.
- [112] H. Kim, K. Seo, B. Tabbert, G. A. Williams, *Europhys. Lett.* **2002**, 58, 395.
- [113] M. A. Weiler, D. L. Whitaker, H. Maris, J. , G. M. Seidel, *J. Low Temp. Phys.* **1995**, 98, 17.
- [114] M. A. Weiler, D. L. Whitaker, H. J. Maris, G. M. Seidel, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 4840.
- [115] C. C. Tsao, J. D. Lobo, M. Okumura, S. Y. Lo, *J. Phys. D* **1998**, 31, 2195.
- [116] E. W. Becker, R. Klingelhöfer, P. Lohse, *Z. Naturforsch. A* **1961**, 16, 1259.
- [117] H. Buchenau, E. L. Knuth, J. Northby, J. P. Toennies, C. Winkler, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 6875.
- [118] H. Buchenau, J. P. Toennies, J. Northby, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8134.
- [119] M. Lewerenz, B. Schilling, J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 206, 381.
- [120] M. Slipchenko, S. Kuma, T. Momose, A. F. Vilesov, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, 73, 3600.
- [121] G. D. Stein, *Surf. Sci.* **1985**, 156, 44.
- [122] M. Hartmann, R. Miller, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 1566.
- [123] M. Hartmann, N. Pörtner, B. Sartakov, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5109.
- [124] A. Lindinger, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 2581.
- [125] E. L. Knuth, U. Henne, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2664.
- [126] M. Fárnik, U. Henne, J. P. Toennies, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [127] R. E. Grisenti, J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 234501.
- [128] V. Mozhayskiy, M. Slipchenko, A. F. Vilesov, **2002**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [129] R. Fröchtenicht, J. P. Toennies, A. Vilesov, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 1.
- [130] M. Hartmann, R. Miller, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Science* **1996**, 272, 1631.
- [131] M. Lewerenz, B. Schilling, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 8191.
- [132] A. Scheidemann, J. P. Toennies, J. A. Northby, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 64, 1899.
- [133] S. Grebenev, M. Hartmann, M. Havenith, B. Sartakov, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 4485.
- [134] R. E. Miller, *Faraday Discuss.* **2001**, 118, 1.
- [135] M. Slipchenko, A. F. Vilesov, unveröffentlichte Ergebnisse, **2002**.
- [136] K. Nauta, D. T. Moore, R. E. Miller, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1999**, 113, 261.
- [137] K. Nauta, R. E. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 4480.
- [138] P. S. H. Fitch, C. A. Hayman, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6612.
- [139] T. E. Gough, M. Mengel, P. A. Rowntree, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 4958.
- [140] J. Gspann, *Physica B + C* **1981**, 108, 1309.
- [141] A. Lindinger, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 1429.
- [142] R. J. Levis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, 45, 483.
- [143] P. Claas, S. O. Mende, F. Stienkemeier, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, 74, 4071.
- [144] S. Goyal, D. L. Schutt, G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 933.
- [145] K. Nauta, R. E. Miller, *Science* **1999**, 283, 1895.
- [146] K. Nauta, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 3426.
- [147] N. Pörtner, A. F. Vilesov, M. Havenith, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343, 281.
- [148] S. Grebenev, B. Sartakov, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Science* **2000**, 289, 1532.
- [149] S. Grebenev, B. Sartakov, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 617.
- [150] S. Grebenev, E. Lugovoi, B. Sartakov, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Faraday Discuss.* **2001**, 118, 19.
- [151] S. Grebenev, B. Sartakov, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 225301.
- [152] K. Nauta, D. T. Moore, P. L. Stiles, R. E. Miller, *Science* **2001**, 292, 481.
- [153] K. Nauta, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10138.
- [154] M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Chem. Phys.* **1998**, 239, 139.
- [155] A. Bartelt, J. D. Close, F. Federmann, N. Quaas, J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3525.
- [156] F. Federmann, K. Hoffmann, N. Quaas, J. P. Toennies, *Eur. Phys. J. D* **1998**, 9, 11.
- [157] K. Hoffmann, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, **1999**.
- [158] T. Diederich, T. Döppner, J. Braune, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4807.
- [159] T. Döppner, T. Diederich, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, *Eur. Phys. J. D* **2001**, 16, 13.
- [160] J. Higgins, C. Callegari, J. Reho, F. Stienkemeier, W. E. Ernst, M. Gutowski, G. Scoles, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 4952.
- [161] E. Lugovoi, J. P. Toennies, A. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8217.
- [162] M. Slipchenko, S. Kuma, T. Momose, A. F. Vilesov, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [163] S. Goyal, D. L. Schutt, G. Scoles, G. N. Robinson, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 123.
- [164] S. Grebenev, M. Havenith, F. Madeja, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9060.
- [165] A. B. Myers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49, 267.
- [166] P. V. Huong, M. Couzi, M. Perrot, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 7, 189.
- [167] M. A. Bernikov, M. O. Bulanin, M. V. Grigorev, M. V. Tonkov, K. G. Tokhadze, *Opt. Spectrosc.* **1990**, 69, 712.
- [168] A. R. W. McKellar, persönliche Mitteilung, **2002**.
- [169] K. Nauta, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9466.
- [170] F. Madeja, P. Markwick, M. Havenith, K. Nauta, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 2870.
- [171] N. Pörtner, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 6054.

- [172] A. Conjusteau, C. Callegari, I. Reinhard, K. K. Lehmann, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4840.
- [173] K. Nauta, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8384.
- [174] K. Nauta, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10254.
- [175] C. Callegari, A. Conjusteau, I. Reinhard, K. K. Lehmann, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10535.
- [176] M. Behrens, R. Fröchtenicht, M. Hartmann, J.-G. Siebers, U. Buck, F. C. Hagemeister, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2436.
- [177] K. Nauta, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10158.
- [178] E. G. Tarakanova, F. Huisken, M. Kaloudis in *XII International Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy* (Hrsg.: L. N. Sinista, Y. N. Ponomarev, V. I. Perevalov), SPIE, Bellingham, **1997**, S. 180.
- [179] G. E. Douberly, K. Nauta, R. E. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 384.
- [180] R. Fröchtenicht, M. Kaloudis, M. Koch, F. Huisken, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6128.
- [181] M. Behrens, U. Buck, R. Fröchtenicht, M. Hartmann, M. Havenith, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 7179.
- [182] K. Nauta, R. E. Miller, *Science* **2000**, *287*, 293.
- [183] D. T. Moore, M. Ishiguro, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5144.
- [184] D. T. Moore, M. Ishiguro, L. Oudejans, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5137.
- [185] K. Nauta, R. E. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *346*, 129.
- [186] P. L. Stiles, D. T. Moore, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7873.
- [187] D. T. Moore, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9629.
- [188] D. T. Moore, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4713.
- [189] K. Nauta, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4508.
- [190] P. Huang, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11244.
- [191] Y. Kwon, K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 273401.
- [192] E. W. Draeger, D. M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 065301.
- [193] J. P. Toennies in *Advances in Quantum Many-Body Physics, Vol. 4* (Hrsg.: E. Krotscheck, J. Navarro), World Scientific, Singapur, **2002**, S. 379.
- [194] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 1301.
- [195] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 1291.
- [196] J. Tang, Y. Xu, A. R. W. McKellar, W. Jäger, *Science* **2002**, *297*, 2030.
- [197] J. Tang, A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5467.
- [198] Y. J. Xu, W. Jäger, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5457.
- [199] F. Paesani, A. Viel, F. A. Gianturco, K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 073401.
- [200] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton, **1950**.
- [201] K. Lehmann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4643.
- [202] M. Behrens, U. Buck, R. Fröchtenicht, M. Hartmann, F. Huisken, F. Rohmund, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5914.
- [203] M. Hartmann, F. Mielke, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, G. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 4560.
- [204] J. Jortner, *Z. Phys. D* **1992**, *24*, 247.
- [205] J. Jortner, N. Ben-Horin, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 9346.
- [206] R. N. Barnett, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9730.
- [207] L. D. Landau, *J. Phys. (USSR)* **1947**, *11*, 205.
- [208] L. D. Landau, *J. Phys. (Moscow)* **1941**, *5*, 71.
- [209] E. Polyakova, D. Stolyarov, X. Zhang, V. V. Kresin, C. Wittig, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 253.
- [210] P. A. Block, E. J. Bohac, R. E. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1303.
- [211] F. Dong, R. E. Miller, *Science* **2002**, *298*, 1227.
- [212] M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 6369.
- [213] M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4839.
- [214] A. Lindinger, E. Lugovoj, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Z. Phys. Chem.* **2001**, *215*, 401.
- [215] A. Slenczka, B. Dick, M. Hartmann, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10199.
- [216] J. Close, F. Federmann, K. Hoffmann, N. Quaas, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 393.
- [217] A. Sassara, G. Zerza, M. Chergui, *J. Phys. B* **1996**, *29*, 4997.
- [218] R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, M. R. Fraeich, R. B. Weisman, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2197.
- [219] V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, *Chem. Phys.* **1996**, *210*, 1.
- [220] K. Akers, R. Aroca, A. Hor, R. Loutfy, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2954.
- [221] F. S. Tautz, S. Sloboshanin, J. A. Schaefer, R. Scholz, V. Shklover, M. Sokolowski, E. Umbach, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 16933.
- [222] M. Wewer, F. Stienkemeier, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 125201.
- [223] A. Lindinger, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **1998**.
- [224] R. Lehnig, A. Vilesov, unveröffentlichte Ergebnisse, **2001**.
- [225] M. H. L. Pryce in *Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with Point Imperfections* (Hrsg.: R. W. H. Stevenson), Oliver and Boyd, Edinburgh, **1966**, S. 403.
- [226] S. Grebenev, M. Hartmann, A. Lindinger, N. Pörtner, B. Sartakov, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Physica B + C* **2000**, *280*, 65.
- [227] L. A. Philips, S. P. Webb, S. J. Martinez III, G. B. Fleming, D. H. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1352.
- [228] L. C. Snoek, R. T. Kroemer, M. R. Hockridge, J. P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1819.
- [229] R. Lehnig, A. Slenczka, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8256.
- [230] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, New York, **1984**.
- [231] J. Tang, A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 646.
- [232] V. S. Babichenko, Y. Kagan, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3458.
- [233] V. L. Ginzburg, A. A. Sobyannin, *JETP Lett.* **1972**, *15*, 343.
- [234] S. M. Apenko, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 3052.
- [235] V. S. Vorob'ev, S. P. Malysheva, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, 5071.
- [236] P. Sindzingre, D. Ceperley, M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1871.
- [237] A. B. Migdal, *JETP Lett.* **1959**, *37*, 249.
- [238] K. W. Jucks, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2196.
- [239] V. I. Goldanskii, L. I. Trakhtenberg, N. V. Flerov, *Tunneling Phenomena in Chemical Reactions*, Gordon and Breach, New York, **1989**.
- [240] V. I. Goldanskii, V. A. Benderskii, L. I. Trakhtenberg, *Adv. Chem. Phys.* **1989**, *LXXV*, 349.
- [241] M. I. Lester, B. V. Pond, M. D. Marshall, D. T. Anderson, L. B. Harding, A. F. Wagner, *Faraday Discuss.* **2001**, *118*, 373.
- [242] M. D. Wheeler, M. Tsiouris, M. I. Lester, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6590.
- [243] D. T. Anderson, R. L. Schwartz, M. W. Todd, M. I. Lester, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3461.
- [244] R. A. Loomis, M. L. Lester, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4371.
- [245] K. E. Kürten, M. L. Ristig, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 5479.
- [246] J. Küpper, J. M. Merritt, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 647.
- [247] T. Ruchti, B. E. Callicoatt, K. C. Janda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4075.
- [248] B. E. Callicoatt, D. D. Mar, V. A. Apkarian, K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 7872.
- [249] B. E. Callicoatt, K. Förde, L. F. Jung, T. Ruchti, K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10195.
- [250] A. A. Scheidemann, V. V. Kresin, H. Hess, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2839.

- [251] J. Reho, J. Higgins, K. K. Lehmann, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9694.
- [252] J. Reho, J. Higgins, C. Callegari, K. K. Lehmann, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9686.
- [253] M. Fárnik, J. P. Toennies, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [254] J. Higgins, C. Callegari, J. Reho, F. Stienkemeier, W. E. Ernst, K. K. Lehmann, M. Gutowski, G. Scoles, *Science* **1996**, *273*, 629.
- [255] J. Higgins, W. E. Ernst, C. Callegari, J. Reho, K. K. Lehmann, G. Scoles, M. Gutowski, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 4532–4535.
- [256] J. Higgins, T. Hollebeek, J. Reho, T.-S. Ho, K. K. Lehmann, H. Rabitz, G. Scoles, M. Gutowski, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5751.
- [257] S. Vongehr, A. A. Scheidemann, C. Wittig, V. V. Kresin, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *353*, 89.
- [258] C. P. Schulz, P. Claas, F. Stienkemeier, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 153401.
- [259] A. Lallement, J. Cuvelier, J. M. Mestdagh, P. Meynadier, P. de Pujo, O. Sublemontier, J. P. Visticot, J. Berlande, X. Biquard, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 182.
- [260] M. A. Gaveau, M. Riant, P. R. Fournier, J. M. Mestdagh, J. P. Visticot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 831.
- [261] V. Mozhayskiy, M. Slipchenko, V. K. Adamchuk, B. Koel, A. F. Vilesov, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [262] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231.
- [263] D. W. Goodman, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 523.
- [264] U. Heiz, W. D. Schneider in *Metal Clusters at Surfaces, Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry* (Hrsg.: K.-H. Meiwes-Broer), Springer, Berlin, **2000**, S. 237.
- [265] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landmann, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573.
- [266] S. Moroni, A. Sarsa, S. Fantoni, K. E. Schmidt, S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 143401.
- [267] M. Wewer, F. Stienkemeier, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 125201.
- [268] K. K. Lehmann, G. Scoles, *Science* **1998**, *279*, 2065.
- [269] F. Dalfovo, S. Stringari, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10078.

Why Wait to Make Great Discoveries

When you can make them in an instant with
Wiley InterScience® Pay-Per-View and ArticleSelect™

Now you can have instant, full-text access to an extensive collection of journal articles or book chapters available on Wiley InterScience. With Pay-Per-View and ArticleSelect™, there's no limit to what you can discover...

ArticleSelect™ is a token-based service, providing access to full-text content from non-subscribed journals to existing institutional customers (EAL and BAL)

Pay-Per-View is available to any user, regardless of whether they hold a subscription with Wiley InterScience.

Benefits:

- Access online full-text content from journals and books that are outside your current library holdings
- Use it at home, on the road, from anywhere at any time
- Build an archive of articles and chapters targeted for your unique research needs
- Take advantage of our free profiled alerting service, the perfect companion to help you find specific articles in your field as soon as they're published
- Get what you need instantly, no waiting for document delivery
- Fast, easy, and secure online credit-card processing for Pay-Per-View downloads
- Special, cost-savings for EAL customers: whenever a customer spends tokens on a title equaling 115% of its subscription price, the customer is auto-subscribed for the year
- Access is instant and available for 24 hours

www.interscience.wiley.com

 **WILEY**
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT