

Die faszinierenden Quanteneigenschaften von Helium und ihre Anwendung

Mit Strahlen aus Helium lassen sich Oberflächen und Moleküle nahezu ideal untersuchen

Jan Peter Toennies

Strahlen aus Heliumatomen bzw. Heliumtröpfchen, die in Gasexpansionen erzeugt werden, zeigen je nach Quellentemperaturen ganz ungewöhnliche Eigenschaften: Oberhalb von etwa 50 K haben Heliumatomstrahlen eine Geschwindigkeitshalbwertsbreite von nur 1 %. Ihre hohe Monochromasie hat es zum ersten Mal ermöglicht, Dispersionskurven von Oberflächenphononen mit der Laufzeitmethode zu messen sowie andere Niederfrequenzanregungen und Diffusionsvorgänge von an Oberflächen adsorbierten Teilchen zu untersuchen. Bei Quellentemperaturen unterhalb $T_0 = 30$ K entstehen kleine suprafluide Tröpfchen aus 10^3 – 10^4 Atomen, in die sich Moleküle einlagern lassen. Ihre Infrarotspektren zeigen aufgrund der Suprafluidität der Tröpfchen ganz unerwartet gut aufgelöste Rotationslinien, woraus geschlossen wird, dass die Moleküle, wie im Vakuum, frei rotieren. Daher sind Heliumnanotröpfchen eine besonders sanfte und kalte Matrix (0,37 K für ^4He oder 0,15 K für ^3He) für hochaufgelöste Molekülspektroskopie. Darüber hinaus gelang es, den ersten Hinweis auf die Suprafluidität von kleinen para-Wasserstoffclustern zu finden, die somit erst das zweite System überhaupt sind, in dem Suprafluidität auftritt.

Als Atomphysiker lernt man, dass das Heliumatom ein außerordentlich einfaches, fast könnte man sagen, langweiliges Atom ist. Die einzige Komplikation besteht in der Korrelationswechselwirkung der beiden Elektronen in der geschlossenen s-Schale. Wegen des weit im UV liegenden ersten erlaubten elektronischen Übergangs bei 21,21 eV ist Helium für den Laserphysiker fast unzugänglich. Auch für den Chemiker erscheint Helium völlig uninteressant, da es keine chemische Bindung eingeht. Wenn man aber Heliumgas unter den kritischen Punkt bei 5,20 K (^4He) oder 3,32 K (^3He) abkühlt, dann wird es spannend. Bei weiterer Abkühlung bis an 0 K werden beide Heliumisotope nämlich als einzige bekannte Substanzen nicht fest, sondern bleiben bis zu den niedrigsten Temperaturen flüssig. Statt eines Tripelpunktes hat das am häufigsten vorkommende ^4He bei etwa 2,2 K eine Phasengrenze, die sogenannte λ -Linie zwischen zwei flüssigen Phasen, Helium I und Helium II (Abb. 1).

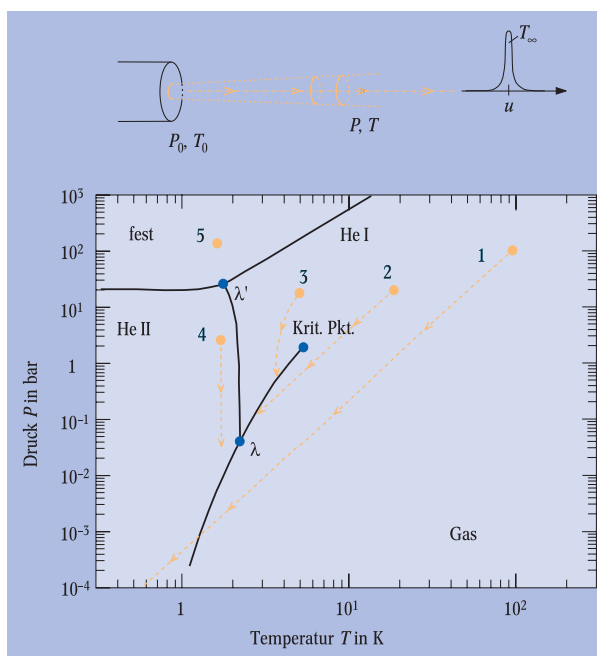


Abb. 1: Das Druck-Temperatur-Phasendiagramm von Helium zeigt die verschiedenen Möglichkeiten zur Bildung eines Atom-, Cluster- oder Tröpfchenstrahls aus Helium. Die Startpunkte 1 bis 5 geben verschiedene Drücke P_0 und Temperaturen T_0 in der Quelle an. Im Verlauf der Expansion entwickeln sich die thermodynamischen Größen entlang Isentropen (gestrichelte Linien im Phasendiagramm). Bei einer Expansion, die von Punkt 1 startet, erhält man Atomstrahlen hoher Intensität und Monochromasie ($\Delta v/v \approx 1\%$). Bei einer Expansion von Punkt 2 Tröpfchenstrahlen mit bis zu 10^4 Atomen, von Punkt 3 größere Tröpfchen mit bis zu 10^7 Atomen, und von Punkt 4 im suprafluiden Bereich erhält man noch größere Tröpfchen mit bis zu 10^{12} Atomen mit sehr kleinen Geschwindigkeiten bis 15 m/s (etwa 50 km/h). Schließlich gibt es sogar eine He-II-„Expansion“ aus dem festen Zustand (Punkt 5), bei dem ein intermittierender Strahl von Atomen gebildet wird. In diesem Artikel werden hauptsächlich Experimente mit den Strahlen 1 und 2 behandelt.

Rätselhaftes Helium

Im Jahre 1938 entdeckte Pjotr Kapitza, dass in der Phase He II die Flüssigkeit ohne Widerstand durch enge Spalten fließen kann. Im gleichen Jahr entdeckten Jack Allen und Donald Miesener den Springbrunneneffekt (*Fountain Effect*). Diese und andere Eigenschaften, wie z. B. eine außergewöhnlich große Wärmeleitfähigkeit (30-mal größer als die von Kupfer), ein Krie-

Prof. Dr. Jan Peter Toennies, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Bunsenstr. 10, 37073 Göttingen – Festvortrag anlässlich der Verleihung der Stern-Gerlach-Medaille 2002 auf der 66. Physikertagung in Leipzig

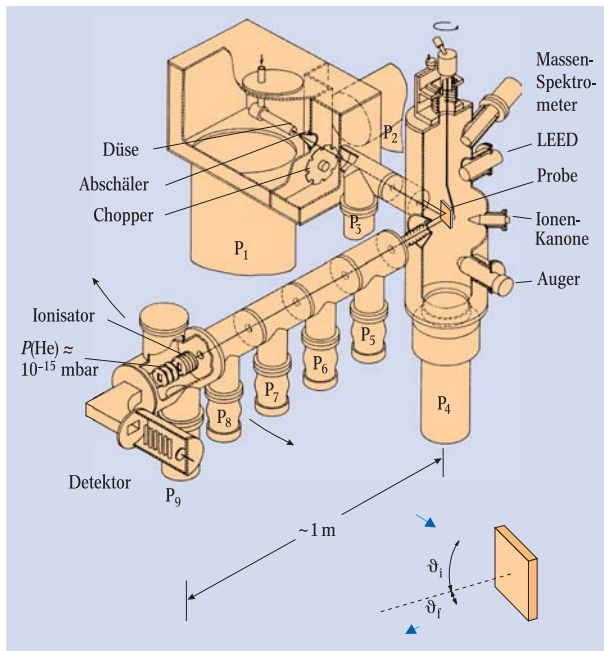
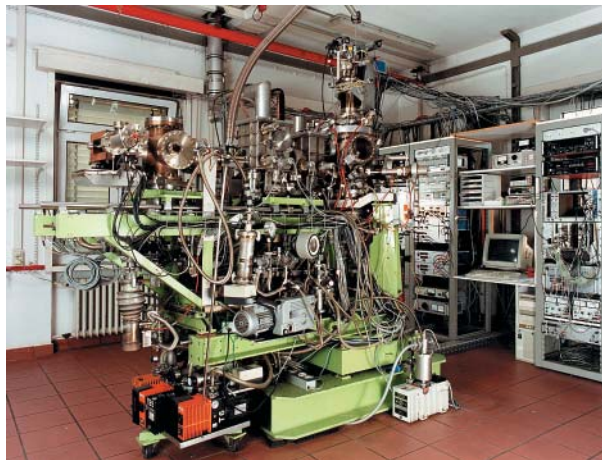


Abb. 2: Bei der in Göttingen entwickelten He-Atomoberflächen-Streuapparatr entsteht der nahezu monochromatische Strahl in der Düse, wird durch die Chopperscheibe zerhackt und anschließend an der Probe in einer Ultrahochvakuumkammer gestreut. Die unter 90° gestreuten Atome passieren vier differentielle Pumpstufen (P_5, \dots, P_8) und werden durch Elektronenstoß ionisiert. Anschließend werden sie massenselektiert nachgewiesen und bezüglich ihrer Laufzeit analysiert. Durch Rotation der Probe um eine Achse senkrecht zur Strahlebene lässt sich der Wellenvektorübertrag variieren.



chen entlang von Oberflächen, oder das Überfließen über den Rand eines Gefäßes und gequantelte Wirbel, werden heute als die wichtigsten *makroskopischen* Charakteristiken einer Supraflüssigkeit angesehen. Sie haben Fritz London im Jahr 1954 dazu veranlasst, zu behaupten, „superfluid helium, also called liquid helium II, is the only representative of a particular fourth state of aggregation beside the solid and gaseous states“ [1]. Heute weiß man, dass die Suprafluidität und die Supraleitung verwandte Phänomene sind. Sie sind eine von vielen Manifestationen der Bose-Einstein-Kondensation, dem gleichen Phänomen, das in den letzten Jahren erstmals in lasergekühlten Alkaliatomen beobachtet werden konnte (Nobelpreis 2001). Eng verwandte Erscheinungen sind aus der Materie im Innern der Sterne, in Atomkernen oder auch aus der Elementarteilchenphysik, z. B. das Higgs-Boson, bekannt [2].

Trotz vieler Versuche, eine genauere auf atomarer Basis fundierte Theorie der Suprafluidität zu entwickeln, ist das Phänomen noch nicht annähernd so gut verstanden wie die Bose-Einstein-Kondensation von Alkaligasen. Die viel stärkere Wechselwirkung aufgrund der kleinen Entfernung der Atome zueinander, ein wesentliches Merkmal einer Flüssigkeit, ist der entscheidende Grund für die Schwierigkeiten bei der Theorie. In einem Übersichtsartikel zur Bose-Einstein-

Kondensation wurde kürzlich resümiert: „Superfluidity is one of the most spectacular consequences of Bose-Einstein condensation. However, the explicit connection between superfluidity and BEC is not trivial and has been the object of a longstanding and deep investigation in the last decades ...“ [3].

Letztendlich spielen offenbar zwei physikalische Gegebenheiten eine große Rolle bei der Suprafluidität: die hohe Nullpunktsenergie und die Vertauschbarkeit der bosonischen Atome untereinander und natürlich die damit einhergehende Bose-Einstein-Kondensation im Phasenraum. Zum ersten hat London geschrieben: „Liquid helium may be visualized as held together by the attractive forces balanced mainly by the zero point repulsion, the atoms floating so far apart from each other that the repulsive forces do not interlock as in ordinary liquids“ [4].

Im Folgenden werden wir sehen, dass einige dieser ungewöhnlichen Eigenschaften zu einer unerwartet hohen Monochromasie und hohen Intensitäten von Atomstrahlen führen, die bei starken Expansionen des Heliumgases entstehen. Diese Atomstrahlen haben die ersten Messungen der Dispersionskurven von Oberflächenphononen ermöglicht und eignen sich ganz besonders als Sonde für viele dynamische Prozesse an Oberflächen in Analogie zu Neutronenuntersuchungen im Volumen. Im zweiten Teil dieser Übersicht werden die bei tieferen Quellentemperaturen in den Gasexpansionen gebildeten Nanotröpfchen mithilfe der Spektren von eingelagerten Molekülen näher untersucht. Hierbei treten einige unerwartete, neue Manifestationen der Suprafluidität auf, die nun als *mikroskopische* Erscheinungen eingestuft werden. Sie ermöglichen eine Reihe neuer Experimente, von denen eines am Beispiel des Nachweises der Suprafluidität von para-Wasserstoffclustern illustriert wird.

He-Atomstrahlen haben nahezu ideale Eigenschaften

Bei der Erzeugung von Molekularstrahlen wird das zu untersuchende Gas mit hohem Druck P_0 bei einer Quellentemperatur T_0 durch eine kleine Öffnung von etwa $d = 0,1-0,01$ mm Durchmesser ins Vakuum expandiert (Startpunkt 1 in Abb. 1). Bei der radialen Expansion ins Vakuum fällt die Teilchendichte n mit dem inversen Quadrat des Abstands z von der Quelle ab ($n(z) \propto (d/z)^2$). Der starke Dichteabfall wird von einer adiabatischen Abkühlung des Gases mit einer enormen Abfallsrate von etwa 10^9-10^{11} K/s begleitet. Durch die Reduktion der Temperatur im Ruhesystem wird die Geschwindigkeitsverteilung enger. Bei gewöhnlichen Substanzen wird durch die Kondensation zu größeren Clustern (und die damit verbundene Zufuhr von Kondensationswärme) die Geschwindigkeitshalbwertsbreite $\Delta v/v$ auf etwa 5–10 % begrenzt. Aufgrund seines ungewöhnlich schwachen zwischenatomaren Bindungspotentials unterscheidet sich Helium jedoch in dieser Eigenschaft von allen anderen Gasen.

Wie in der flüssigen Phase ist der Beitrag der Nullpunktsenergie auch bei der Wechselwirkung von zwei He-Atomen beträchtlich. Bis vor kurzem war nicht

schlüssig erwiesen, ob das Potential tief genug ist, um die große Nullpunktsenergie hinreichend zu kompensieren, damit es einen Bindungszustand geben kann. Jetzt wissen wir aus eigenen Experimenten, bei denen die Dimere zerstörungsfrei an nanostrukturierten Transmissionsgittern gebeugt werden, und auch aus den allerneuesten Rechnungen, dass das Dimer mit einer außerordentlich kleinen Bindungsenergie von nur etwa $1,3 \times 10^{-3}$ K ($1,1 \times 10^{-7}$ eV) tatsächlich gebunden ist. Das Heliumdimer hat sogar die geringste Bindungsenergie und auch die größte Ausdehnung ($\langle R \rangle \cong 50$ Å) von allen in der Natur vorkommenden Molekülen im Grundzustand [5].

Diese äußerst schwache Bindung hat zweierlei Auswirkungen auf die Expansion des Heliumgases bei Quellendrücken oberhalb von 100 bar (Punkt 1, Abb. 1). Zum einen wird die Kondensation zu Clustern aufgehoben. Die große Reichweite der Dimerwellenfunktion macht sich auch dadurch bemerkbar, dass der Stoßquerschnitt zwischen zwei Atomen, der bei etwa 35 Å^2 bei 300 K liegt, unterhalb 1 K rasch ansteigt und im Grenzfall $T \rightarrow 0$ einen gigantischen Wert von $\sigma_{T \rightarrow 0} = 2,59 \times 10^5 \text{ Å}^2$ erreicht. Da die Expansion durch Stöße der Teilchen untereinander vermittelt wird, kann der starke Anstieg im Querschnitt die Abnahme in der Gasdichte infolge der Expansion weitgehend kompensieren, sodass sich sehr niedrige asymptotische Ruhesystemtemperaturen bis etwa $T_\infty = 3 \times 10^{-2}$ K einstellen können [6]. Dies entspricht einer relativen Geschwindigkeitshalbwertsbreite von weniger als 1 % oder, je nach Quelltemperatur, einer energetischen Halbwertsbreite von nur 3×10^{-6} eV ($T_0 = 6$ K). Mit einem Gesamtgasfluss von circa 10^{20} Atomen pro Sekunde sterad erhält man auf diese Weise ohne großen Aufwand einen außerordentlich intensiven, nahezu monochromatischen Strahl von Atomen mit einer großen longitudinalen Kohärenz von einigen 100 Å.

Inelastische Heliumatomstrahlstreuung

Wegen ihrer hohen Intensität und Monochromasie haben He-Düsenstrahlen viele neue Anwendungen in der Molekül- und Oberflächenphysik gefunden. Dadurch wurde das energetische Auflösungsvermögen bei inelastischen Streuexperimenten an Molekülen mit der Laufzeitmethode beträchtlich gesteigert. So gelang es, die Rotationsquantenzustände bei Stößen der He-Atome auch bei Molekülen mit kleinen Abständen zwischen den Energieniveaus, wie N_2 , CO , O_2 und CH_4 , erstmals aufzulösen [7]. Aus den relativen Intensitäten der verschiedenen Quantenübergänge und ihrer Abhängigkeit vom Streuwinkel erhält man präzise quantitative Aussagen über das zwischen den Stoßpartnern herrschende Wechselwirkungspotential.

Bereits im Jahre 1969 haben Celli, Manson und Cabrera vorhergesagt, dass sich Heliumatomstrahlen besonders gut dazu eignen, die bis dahin experimentell unbekannt

Oberflächenphononen-Dispersionskurven zu untersuchen. Neutronen bilden eine ideale Streusonode für die Bestimmung der Phononendispersionskurven im Volumen von Festkörpern, da sie aufgrund ihrer geringen Streuquerschnitte den Festkörper durchdringen können. Aus dem gleichen Grund sind sie allerdings gänzlich unempfindlich auf Oberflächen. Im Jahr 1979 gelang es dem amerikanischen Gaststudenten Bruce Doak in Göttingen, die ersten Oberflächenphononen mit inelastischer He-Atomstreuung an einem LiF-Einkristall nachzuweisen [8].

Abbildung 2 zeigt eine moderne Apparatur zur Heliumatomstrahlstreuung (im Folgenden mit HAS abgekürzt), die in Göttingen entwickelt wurde. Um eine gute Laufzeitauflösung zu erhalten, wird das Elektronenstoßionisations-Massenspektrometer zum Nachweis der gestreuten Heliumatome in einer Entfernung von etwa 1 Meter von der Targetkristalloberfläche aufgestellt. Der damit einhergehende große Verlust an Signal wird durch die Zwischenschaltung von vier differentiellen Pumpstufen kompensiert, um den Untergrund in der Detektorkammer auf etwa 5–10 Ereignisse pro Sekunde zu reduzieren (dies entspricht einem He-Enddruck von circa 10^{-15} mbar oder einer Dichte von etwa 10 He-Atomen pro Kubikzentimeter). Der Winkel zwischen dem einlaufenden und dem gestreuten Strahl wurde einfachheitshalber auf 90° festgehalten. Die für die Messung von Dispersionskurven notwendige kontinuierliche Veränderung des Wellenvektorübertrags wird durch Drehung des Kristalls um eine Achse senkrecht zur Ebene beider Strahlengänge erreicht.

Gegenüber der einzigen anderen Beugungsmethode, die sich zur Untersuchung von Oberflächenphononen bewährt hat – die Electron-Energy-Loss-Spectroscopy (EELS), die in Deutschland durch die Arbeiten von Harald Ibach (Jülich) stark geprägt wurde – hat die HAS-Methode folgende Vorteile: (1) Sie ist nur auf die oberste Schicht empfindlich, da die Atome bereits in

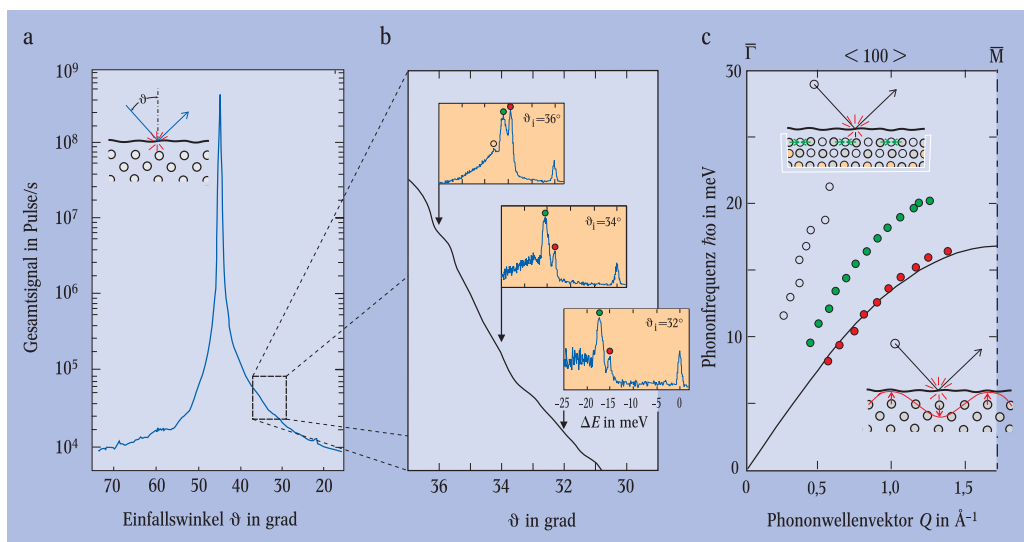


Abb. 3: Bei der Streuung von He-Atomen an niedrigindizierten Metalloberflächen (hier Cu(001)) erhält man bei der üblichen 90° -Streuordnung (Abb. 2) ein sehr intensives Maximum (5×10^8 Ereignisse/s) bei $\vartheta_i = 45^\circ$ und um einen Faktor 10^5 kleinere Beugungsmaxima bei $\vartheta_i = 69^\circ$ und 21° (a). An einem Ausschnitt der Winkelverteilung sind drei Laufzeitverteilungen als Energietransfer (ΔE)-Verteilungen dargestellt (b), die in diesem Winkelbereich sowohl elastische Streuung an Oberflächendefekten

($\Delta E = 0$) als auch die Erzeugung von einzelnen Phononen mit Energien zwischen 10 und 20 meV zeigen. Die aus der Analyse vieler ΔE -Verteilungen bei verschiedenen Streuwinkeln gewonnenen Oberflächendispersionskurven zeigen drei verschiedene Moden (c). Neben der Rayleigh-Mode mit der niedrigsten Energie sind zwei weitere Moden zu erkennen, von denen die intensivere einer Longitudinalschwingung zugeordnet wird.

einem Abstand von 0,3 nm vor der ersten atomaren Ebene reflektiert werden. (2) Es gibt keine Strahlenschäden der Oberfläche, da die Energien der Atome zwischen 5 und 60 meV liegen, und damit im Vergleich zu den kinetischen Energien der Elektronen von rund 100 eV viel geringer sind. (3) Es gibt keine Aufladungen, da die Atome neutral sind, sodass sich die HAS-Methode sowohl auf leitenden als auch auf nicht leitenden Oberflächen einsetzen lässt. (4) Sie hat bei den typischen Oberflächenphononen-Energien von 20 meV ($T_0 = 80$ K) mit etwa 0,1 meV ein besseres energetisches Auflösungsvermögen als EELS mit etwa 2 meV. Bei beiden Beugungsverfahren werden die Teilchenwellenpakete an den dispergierenden Wellen der Oberflächenschwingungen gebeugt, sodass der zu jedem Streuwinkel passende Wellenvektorübertrag abgetastet wird und die Dispersionskurven direkt gemessen werden (Abb. 3). Da bei Metalloberflächen die Heliumatome besonders empfindlich auf die mit den Phononen einhergehenden Elektronenladungsdichte-Fluktuationen reagieren, die EELS-Elektronen dagegen hauptsächlich an die Bewegung der Atomkerne koppeln, ergänzen sich HAS und EELS in idealer Weise. Mit der HAS-Methode sind bis jetzt die Phononendispersionskurven an über 100 verschiedenen Oberflächen gemessen worden – von Isolatoren, wie feste Xenon-Einkristalle oder Kristalle aus Eis, über viele Metalle bis hin zu Hochtemperatur-Supraleitern [9].

Die hohe Intensität der Heliumstrahlen hat viele weitere interessante Anwendungen in der Oberflächenphysik ermöglicht. So gelang es Angela Lahee (Postdoc aus Cambridge, UK, zur Zeit Springer-Verlag in Heidelberg) und Christof Wöll (seinerzeit Diplomand, jetzt C4-Professor in Bochum), die Beugung an *einzelnen* Adsorbatmolekülen aufzulösen. Um einen kohärenten Streubeitrag durch Streuung an mehreren Molekülen auszuschließen, ist eine statistische Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche die einzige Voraussetzung für derartige Experimente. Durch die vielen beobachteten, gut aufgelösten Beugungsmaxima lassen sich aus diesen Experimenten sehr präzise Informationen über die Größe der einzelnen Defektteilchen und ihre Höhenposition gewinnen [10]. Auch gelang es erstmals, die niederenergetischen, parallel zur Oberflächenebene polarisierten Schwingungen von einzelnen adsorbierten Molekülen mit Energien von 3–7 meV nachzuweisen. Zu diesem Zeitpunkt waren nur die energiereicheren senkrechten Schwingungen aus EELS und Infrarotuntersuchungen bekannt. Über etwa 30 verschiedene Adsorbatsysteme sind bis heute auf diese Weise mit der HAS-Methode untersucht worden [11].

Wegen des großen energetischen Auflösungsvermögens der HAS-Methode ist es auch möglich, die Elementarprozesse der Oberflächendiffusion zu untersuchen. Bis auf die Messungen, die mit der Atomkraftmikroskopie (AFM), der Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Feld-Ionisations-Mikroskopie vorgenommen werden – Methoden, die „Schnappschuss“-Informationen über die von den einzelnen Molekülen eingenommenen Gitterplätze liefern –, basieren die meisten anderen Oberflächendiffusionsmethoden letztlich auf Beobachtungen von zeitlichen oder räumlichen Veränderungen der makroskopischen Konzentrationen der diffundierenden Spezies (Ficksche Gesetze). In Analogie zur Methode der quasielastischen Neutronenstreuung zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen im Volumen wird mit quasielastischer HAS (QHAS) die nur

geringe, rund 10–100 μeV große energetische Verbreiterung (ΔE) aufgrund des Doppler-Effekts bei der inkohärenten Streuung an den einzelnen diffundierenden Teilchen als Funktion des Wellenvektorübertrags (ΔK) gemessen. Die gemessene $\omega(\Delta K)$ -Verteilung ist die Fourier-Transformierte von $G(\mathbf{R}, t)$, der raum- und zeitabhängigen Paar-Korrelationsfunktion. Mithilfe eines dynamischen Modells für den mikroskopischen Elementarprozess kann auf die Sprungfrequenz, den Sprungabstand, die Richtungsabhängigkeit und aus der Temperaturabhängigkeit auf die Aktivierungsbarriere geschlossen werden.

Messungen mit der QHAS-Methode liefern gegenüber den früheren makroskopischen Messungen viel niedrigere Aktivierungsbarrieren [12]. Diese Diskrepanz ließ sich auf eine Beeinträchtigung der Diffusion durch eine nur geringe Defektkonzentration auf der Oberfläche zurückführen, die einen unverhältnismäßig großen Einfluss auf die makroskopischen Messgrößen hat. Bei der QHAS-Methode werden die Teilchen nur „im Flug“ von einem Gitterplatz zum anderen registriert. Ruhende oder in ihrer Bewegung durch Defekte aufgehaltene Teilchen tragen deshalb nicht zum QHAS-Signal bei.

Heliumtröpfchen – ein ultrakaltes Nanolabor

Um große He-Tröpfchen bei Gasexpansion zu erzeugen, genügt es, den Arbeitspunkt (P_0, T_0) und die dazugehörigen Isentrope näher an die Flüssig-Gas-Phasengrenze zu verlagern (Startpunkt 2 in Abb. 1). Im Jahr 1961 haben Erwin Becker und Mitarbeiter in Karlsruhe die ersten aufschlussreichen Experimente mit Heliumtröpfchen durchgeführt, die später von Jürgen Gspann am gleichen Institut fortgeführt wurden.

In den 80er Jahren wurde heftig diskutiert, ob kleine Tröpfchen mit eingeschränkten Dimensionen überhaupt supraflüssig sein können. Denn wie schon erwähnt, sind nahezu alle Erscheinungen der Suprafluidität von makroskopischer Natur. Im Jahr 1984 haben wir damit begonnen, mithilfe von Massenspektren und Laufzeitverteilungen die Bildung der Tröpfchen bei kryogenen Expansionen näher zu untersuchen [13]. Im Laufe dieser Experimente zeigte sich, dass die He-Tröpfchen sowohl einzelne wie auch größere Mengen von Gasatomen und Molekülen, mit denen sie auf ihrem Weg durch die Apparatur zusammenstoßen, aufnehmen können. Die eingelagerten Teilchen selbst bildeten im Innern der Tröpfchen kleine Cluster [14].

Erst im Jahr 1989 gelang es der Theoriegruppe von David Ceperly in Urbana, Illinois, mit der Feynman-Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode zu zeigen, dass auch kleinere, nur aus 64 Atomen bestehende ^4He -Cluster unterhalb 2 K supraflüssig sein können [15]. Als mikroskopisches Kriterium nutzten sie dabei ein von Landau vorhergesagtes Phänomen, dass nämlich das Trägheitsmoment des flüssigen Heliums bei einer Drehung um seine eigene Achse mit zunehmendem suprafluiden Anteil abnimmt. Im Zweifelsigkeitsmodell der suprafluiden Phase besteht die Gesamtdichte ρ_{tot} aus zwei Anteilen, einem normalen Anteil ρ_n und einem suprafluiden Anteil ρ_s , wobei $\rho_{\text{tot}} = \rho_n + \rho_s$ ist. Nach Landau steht ρ_n in einer einfachen Beziehung zur Abweichung des Trägheitsmoments: $\rho_n = \rho_{\text{tot}} \times (I_{\text{QM}}/I_{\text{Klass}})$, wobei I_{Klass} der mithilfe der klassischen Mechanik berechnete Wert ist. Dieses Phänomen wurde bereits im Jahr 1960 von Migdal zugrunde gelegt,

um aus den anomalen kleinen Trägheitsmomenten der Kerne auf die Suprafluidität der Kernmaterie zu schließen.

Da Helium nur im fernen UV ($\lambda \leq 600 \text{ \AA}$) optisch aktiv und deshalb der Anregung mit herkömmlichen Lasern nicht zugänglich ist, andererseits aus dem gleichen Grund bei kleineren Frequenzen optisch transparent ist, hat man an die Möglichkeit gedacht, optisch aktive Moleküle als spektroskopische Sonden einzusetzen. Im Volumen scheiterten solche Versuche an der hohen Beweglichkeit von Verunreinigungen im flüssigen Helium, wobei die Fremdmoleküle schnell zusammenklumpen und an der Oberfläche ausgeschieden werden. Dagegen ist ein in ein Tröpfchen eingelagertes Fremdmolekül von den anderen Molekülen gänzlich isoliert. Die Absorption eines einzelnen Photons lässt sich aus der damit einhergehenden Verdampfung einiger hundert He-Atome und der daraus resultierenden Verkleinerung des Tröpfchens mit einem Massenspektrometer-Detektor empfindlich nachweisen [16].

Bei unserem ersten Versuch, ein Molekül im sichtbaren Bereich zu spektroskopieren, hatte Andrej Vilesov das kleine organische Molekül Glyoxal ($\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2$) vorgeschlagen. Wie aus Spektren in anderen Matrizen zu erwarten war, bestand das Spektrum aus einer *Null-Phononen-Linie* und einem *Phononenflügel*, bei dem gemeinsam mit dem Molekül auch Phononen in der Matrix angeregt werden. Nur das „Gap“ dazwischen war unerwartet. Mithilfe des Mailänder Theoretikers Georgio Benedek gelang es zu zeigen, dass das Gap und die Lage des Phononenflügels mit der Zustandsdichte der elementaren Anregungen in einer Supraflüssigkeit übereinstimmen. Damit konnten wir zeigen, dass die Tröpfchen tatsächlich suprafluide sind [17].

In Abbildung 4 wird das Infrarotspektrum des freien OCS-Moleküls mit den in einem ^4He -Tröpfchen und in einem ^3He -Tröpfchen in Göttingen gemessenen Spektren verglichen [18]. Die einzelnen Rotationslinien sind in den ^4He -Tröpfchen genauso gut aufgelöst wie beim freien Molekül. Daraus lässt sich schließen, dass die einzelnen Moleküle ohne nennenswerte Reibung in der Heliumflüssigkeit rotieren können [19]. Den Beweis dafür, dass die scharfen Rotationslinien eine neue mikroskopische Manifestation der Suprafluidität sind, liefert das „Gegen“-Experiment mit den nicht-suprafluiden ^3He -Tröpfchen, bei dem nur eine einzelne breite Linie zu sehen ist. Obwohl die ^3He -Tröpfchen mit etwa 0,15 K kälter sind als die ^4He -Tröpfchen, ist die Temperatur immer noch viel höher als die $3 \times 10^{-5} \text{ K}$, die für das Auftreten von Suprafluidität der ^3He -Fermionen benötigt wird. So wirkt das ^3He wie eine klassische Flüssigkeit, die bekanntlich die Rotationen stark behindert [18].

Die scharfen Rotationslinien eröffnen viele neue Messmöglichkeiten, die zum ersten Mal einen Einblick in die atomare Welt der Suprafluidität ermöglichen. Aus den relativen Linienintensitäten in den Spektren konnten wir auf eine Temperatur im Cluster von $0,37 \pm 0,01 \text{ K}$ schließen, die sehr gut übereinstimmt mit den theoretischen Vorhersagen auf der Basis von Verdampfungskühlung. Aus den Linienfrequenzen lassen sich auch die Rotationskonstante und das Molekülträgheitsmoment ermitteln. Abgesehen von einem um etwa einen Faktor 3 vergrößerten Trägheitsmoment und einer um einen Faktor 10^4 kleineren Zentrifugalstreckkonstante gelang es bis jetzt, alle Spektren mit dem gleichen Hamilton-Operator wie für das freie

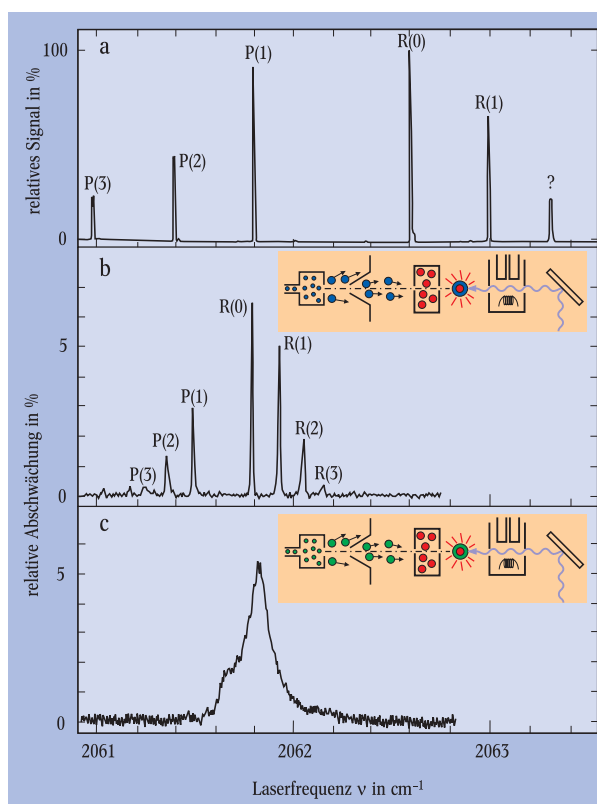


Abb. 4: Vergleich der Infrarotspektren von freien OCS-Molekülen in einem durch einen Überschuss an Heliumgas abgekühlten Gasstrahl (a) mit den Spektren von in 0,37 K kalten ^4He -Tröpfchen (b) und in noch kälteren (0,15 K) ^3He -Tröpfchen (c) eingelagerten Molekülen. Die scharfen Rotationslinien in den suprafluiden ^4He -Tröpfchen zeigen, dass die Moleküle frei rotieren können. In den kälteren aber nicht suprafluiden ^3He -Tröpfchen werden die Rotationen wie in einer normalen Flüssigkeit stark behindert. Die Insets zeigen die benutzte experimentelle Anordnung.

Molekül zu fitten. Der in den Tröpfchen beobachtete Anstieg der Trägheitsmomente ist zur Zeit immer noch Gegenstand theoretischer Simulationen und Überlegungen. Pfadintegral-Monte-Carlo-Rechnungen der Gruppe von Birgitta Whaley an der University of California in Berkeley zeigen, dass der suprafluide Anteil in unmittelbarer Nähe zum Molekül reduziert wird, so dass ein Teil der He-Atome an den Molekülrotationen partizipieren kann [20]. Dieses Phänomen ist von großem Interesse im Zusammenhang mit der lange ausstehenden Frage nach der Wechselwirkung einer Supraflüssigkeit mit einer festen Wand.

Suprafluide Heliumtröpfchen – eine neue Matrix

Inzwischen sind über 38 in He-Tröpfchen eingebettete Moleküle und kleine van der Waals-Komplexe im Infrarotbereich spektroskopiert worden. In allen Fällen, in denen das experimentelle Auflösungsvermögen ausreichte, wurden scharfe Rotationslinien beobachtet [21]. Auch im sichtbaren und im nahen UV-Bereich sind die Spektrallinien außerordentlich scharf, wie an mehr als 20 Atomen, kleinen Clustern und Molekülen festgestellt wurde [21]. Wegen der großen Querschnitte der Heliumtröpfchen für das Einfangen von Fremdteilchen werden für die Einlagerung nur geringe Dampfdrücke der Fremdmoleküle im Bereich von 10^{-5} mbar benötigt. Deshalb ließen sich sogar Aminosäuremoleküle, die bei höheren Verdampfungstemperaturen

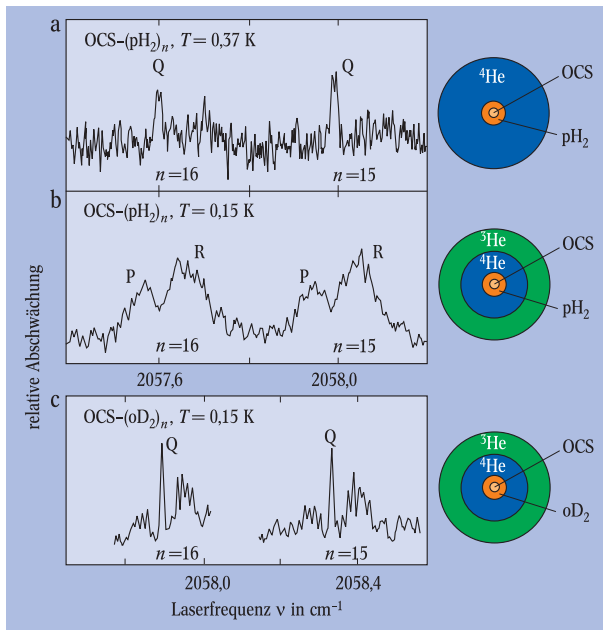


Abb. 5: Vergleich der Infrarotspektren von $\text{OCS-(pH}_2)_n$ -van-der-Waals-Komplexen mit $n = 15$ und 16 in reinen ^4He -Tröpfchen ($0,37\text{ K}$) (a), mit Spektren in $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Mischtröpfchen ($0,15\text{ K}$) (b) und mit den Spektren von gleich großen $\text{OCS-(oD}_2)_n$ -Komplexen auch in Mischtröpfchen (c). Das Verschwinden des Q-Zweigs in (b) wird auf einen bei der tieferen Temperatur eingetretenen Abfall im Trägheitsmoment und Anstieg in der Rotationsenergie für axiale Rotationen zurückgeführt. Der Unterschied zu den $\text{OCS-(oD}_2)_n$ -Spektren bei der gleichen Temperatur bestätigt die Deutung des Effekts in (b) durch den Übergang in den suprafluiden Zustand.

zerfallen würden, untersuchen. Aus dem gleichen Grund können auch Metallatome ohne allzu großen Aufwand verdampft und eingelagert werden. Genauso ist es möglich, dass sich große Metallcluster im Innern der Heliumtröpfchen bilden. Andere Experimente haben gezeigt, dass die in Tröpfchen gebildeten Cluster neue in der Gasphase nicht vorkommende Strukturen haben können. Zusammenfassend gesagt besitzen Heliumtröpfchen große Vorteile gegenüber den üblichen spektroskopischen Matrizen: Ihre Temperatur liegt mit $0,37\text{ K}$ (^4He) oder $0,15\text{ K}$ (^3He) um etwa eine Größenordnung unter den Temperaturen, die sich mit herkömmlichen Heliumverdampferkryostaten erreichen lassen. Da sie flüssig sind, entfallen heterogene Linienverschiebungen und Verbreiterungseinflüsse. Schließlich sind aufgrund ihrer Suprafluidität auch Rotationslinien auflösbar. Diese vielen Vorteile haben Lehmann und Scoles dazu veranlasst, Heliumtröpfchen als „The Ultimate Spectroscopic Matrix“ zu bezeichnen [22].

Wie viele Teilchen werden für Suprafluidität benötigt?

Das neue Phänomen der freien Rotation hat weitere spektroskopische Experimente ermöglicht, in denen wir die Zahl der für das Auftreten von scharfen Rotationslinien und damit für das Einsetzen der Suprafluidität benötigten ^4He -Atome bestimmen konnten. Dabei wurden die ^3He -Tröpfchen als ein ummantelnder Nanokryostat und die Rotationspektrallinien der zuvor eingelagerten OCS-Moleküle zugleich zur Bestimmung der Temperatur und als Indikator für Suprafluidität benutzt. In die so präparierten Tröpfchen haben wir außerdem unterschiedliche Mengen von ^4He -Atomen eingelagert. Aufgrund ihrer größeren Masse und

der damit verbundenen kleineren Nullpunktsenergie, können die neu hinzugefügten ^4He -Atome die vorhandenen ^3He -Atome, die in der Nähe des OCS-Moleküls angelagert sind, verdrängen. Für das Wiederauftreten der scharfen Rotationslinien war die Einlagerung von etwa 60 ^4He -Atomen notwendig [18]; das entspricht in etwa zwei konzentrischen Schalen um das OCS. Erfreulicherweise stimmt diese Zahl recht gut mit der Vorhersage von 64 Atomen überein, die von Ceperley und Mitarbeitern gemacht wurde [15].

Bei unseren neuesten Experimenten wurde das Phänomen der freien Rotationen angewandt, um die Suprafluidität eines Clusters aus einigen wenigen, zusätzlich zu den Sondenmolekülen in die suprafluiden Heliumtröpfchen eingelagerten para-Wasserstoffmolekülen (pH_2) zu untersuchen [23]. Da die Kernspins der beiden Atome im pH_2 -Molekül einander entgegengerichtet sind, verschwindet der Gesamtkernspin. Ferner hat das Molekül wegen seiner geraden Parität als unterstes Rotationsniveau den Zustand $J=0$. Bei tiefen Temperaturen ist also das pH_2 -Molekül, genau wie das ^4He -Atom, ein Boson ohne eigenen Spin. Es besteht daher die Möglichkeit, wie bereits im Jahr 1972 von Vitaly Ginzburg und Mitarbeitern postuliert wurde, dass die pH_2 -Moleküle in den suprafluiden Zustand übergehen. Die vielen früheren Versuche, diesen Zustand zu beobachten, sind daran gescheitert, dass wegen des Schmelzpunktes bei $13,86\text{ K}$ die para-Wasserstoffproben eingefroren waren, bevor die für den suprafluiden Zustand nötigen tiefen Temperaturen von rund $4,5\text{ K}$ erreicht wurden.

Wie bei dem Experiment mit in ^3He -Tröpfchen eingelagerten ^4He -Atomen bilden die pH_2 -Moleküle kleine Cluster um das sich im Zentrum eines Heliumtröpfchens befindende Sonden-OCS-Molekül. Glücklicherweise waren die Rotationspektren für jedes zusätzlich eingelagerte pH_2 -Molekül soweit gegeneinander verschoben, dass sich die einzelnen Spektren auflösen ließen. Die spektroskopischen Messungen wurden zum einen in reinen ^4He -Tröpfchen vorgenommen, zum anderen in $^3\text{He}/^4\text{He}$ gemischten Tröpfchen, bei denen das ^3He die äußere Schale bildet, während das ^4He den eingelagerten OCS-Wasserstoffmolekülkomplex umgibt und damit von dem nicht suprafluiden ^3He abschirmt. So ist in beiden Tröpfchen die Heliumumgebung des eingelagerten Clusters identisch. Allerdings ist die Temperatur der Tröpfchen unterschiedlich: In den reinen Tröpfchen beträgt sie $0,37\text{ K}$ und in den gemischten aufgrund der geringeren Verdampfungsenergie der äußeren ^3He -Schale nur $0,15\text{ K}$. Der Vergleich der Spektren in Abb. 5 zeigt einen großen Unterschied in der Intensität des Q-Zweigs. Da die $\text{OCS-(pH}_2)_n$ -Komplexe annähernd die Struktur eines symmetrischen Kreisels haben, bedeutet das Verschwinden des Q-Zweigs, wie in den Mischtröpfchen beobachtet, dass die Rotation des symmetrischen Kreisels um seine eigene Symmetrieachse unterbunden wurde. Da der Effekt sich nicht durch die reduzierte Temperatur erklären ließ, müssen wir davon ausgehen, dass das Trägheitsmoment stark verringert wurde [23]. Und da die Rotationsenergie eines Kreisels umgekehrt proportional zum Trägheitsmoment ist, stieg die Rotationsenergie bei $0,15\text{ K}$ offenbar so weit an, dass die Rotation energetisch nicht mehr möglich ist. Bei den wärmeren Clustern in den reinen ^4He -Tröpfchen und auch in gleich großen Clustern aus ortho- D_2 -Molekülen (oD_2), die wegen ihrer anderen Kernspinstatistik nicht so leicht in

den Bose-Einstein-kondensierten Zustand übergehen können, wurde dagegen die freie Rotation um die eigene Achse auch bei der tieferen Temperatur des Clusters gefunden. Wie wir bereits im Zusammenhang mit Ceperleys Rechnungen an reinen ^4He -Clustern gesehen haben, ist eine Abnahme im Trägheitsmoment als ein sicheres Zeichen für den Übergang in den suprafluiden Zustand zu sehen. Die entsprechenden Rechnungen der Ceperley-Gruppe für (allerdings) reine pH_2 -Cluster haben in erfreulicher Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen einen suprafluiden Zustand bei ähnlich kleinen, nur aus 13 Molekülen bestehenden Clustern gezeigt. Damit ist das pH_2 erst das zweite System überhaupt, in dem Suprafluidität nachgewiesen wurde.

Ausblick

Ich habe versucht, die vielen Anwendungsmöglichkeiten darzustellen, die die Strahlen aus Helium für die Oberflächenphysik, Molekülphysik und für das Verständnis der Suprafluidität bieten.

Zur Zeit experimentiert Robert Grisenti in unserem Institut mit flüssigen Heliumstrahlen, die bei Expansion aus der suprafluiden Phase (Startpunkt 4 in Abb. 1) entstehen. Ein langfristiges Ziel ist es, zwei kohärente kontinuierliche suprafluide Strahlen miteinander zur Interferenz zu bringen. Die dafür nötigen experimentellen Voraussetzungen sind geschaffen, aber die Theorie fehlt noch. Bei Expansionen aus dem festen Zustand (Startpunkt 5 in Abb. 1) hat Grisenti einen pulsierenden Strahl gefunden. Die Analyse dieses unerwarteten Phänomens wird neue Einsichten über die Möglichkeit eines „suprafluiden“ Festkörpers geben.

So bieten Atom-, Cluster-, Tröpfchen- und kontinuierliche flüssige Strahlen aus Helium noch viele Möglichkeiten für aufregende Experimente, die mit Sicherheit zu neuen Einsichten in die eigenartige mikroskopische Welt des Heliums führen werden. Wie an einigen Beispielen gezeigt wurde, werden viele der neu auftretenden Phänomene interessante Anwendungen in anderen Bereichen der Physik finden.

Danksagung

Viele haben mich auf meinem wissenschaftlichen Weg unterstützt. Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Doktorvater Edward F. Greene (Brown University), bei Hans Gerhard Bennewitz, der mich in die Kunst des Experimentierens mit Molekularstrahlen eingeführt hat, und bei Wolfgang Paul für die langwährende Unterstützung bedanken. Leider konnte ich hier nicht alle der mannigfaltigen Beiträge der vielen Studenten und auswärtigen Gäste nennen. Besonders dankbar bin ich meinen Diplomanden und Doktoranden für ihre Ideen und wichtigen Anregungen, die ihren Ursprung in Neugierde, Unvoreingenommenheit, und jugendlichem Tatendrang hatten. Ich bedanke mich bei der Max-Planck-Gesellschaft für die Freiheit, unsere Forschungsziele selbst zu definieren, und für die stete und unbürokratische Förderung.

Literatur

- [1] *F. London*, Superfluids, Vol. II, Seite xi, John Wiley, New York 1954.
- [2] Für eine Diskussion bosonischer Phänomene siehe: *A. Griffin*, *B.W. Snoke* und *S. Stringari* (Hrsg.), Bose-Einstein Condensation, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1995.
- [3] *F. Dalfovo*, *S. Giorgini*, *L.P. Pitaevskii* und *S. Stringari*, Rev. Mod. Phys. **71**, 463 (1999).

- [4] *F. London*, Superfluids, Vol. II, Seite 26, John Wiley, New York 1954.
- [5] *R. E. Grisenti*, *Schöllkopf*, *J. P. Toennies*, *G. C. Hegerfeldt*, *T. Köhler* und *M. Stoll*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2284 (2000).
- [6] *J. P. Toennies* und *K. Winkelmann*, J. Chem. Phys. **66**, 3965 (1977).
- [7] *M. Faubel*, *K. H. Kohl* und *J. P. Toennies*, J. Chem. Phys. **73**, 2506 (1980).
- [8] *G. Brusdeylins*, *R. B. Doak* und *J. P. Toennies*, Phys. Rev. Lett. **44**, 1417 (1980); **46**, 437 (1981).
- [9] *G. Benedek* und *J. P. Toennies*, Fundamental Interactions at Crystal Surfaces from Helium Atom Scattering Spectroscopy of Surface Phonons, Monographie, in Vorbereitung.
- [10] *B. H. Choi*, *A. P. Graham*, *K. T. Tang* und *J. P. Toennies*, J. Chem. Phys. **112**, 10538 (2000).
- [11] *F. Hofmann* und *J. P. Toennies*, Chem. Rev. **96**, 1307 (1996).
- [12] *A. P. Graham* und *J. P. Toennies* in: Collective Diffusion Surfaces: Correlation Effects and Adatom Interactions, hrsg. von: *M. C. Tringides* und *Z. Chroj*, Kluwer, Amsterdam 2001.
- [13] *M. Lewerenz*, *B. Schilling* und *J. P. Toennies*, Chem. Phys. Lett. **206**, 381 (1993).
- [14] *A. Scheidemann*, *J. P. Toennies* und *J. A. Northby*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1899 (1990).
- [15] *P. Sindzingre*, *M. L. Klein* und *D. M. Ceperley*, Phys. Rev. Lett. **63**, 1601 (1989).
- [16] *J. P. Toennies*, *A. F. Vilesov* und *K. B. Whaley*, Physics Today, Februar 2001
- [17] *M. Hartmann*, *F. Mielke*, *J. P. Toennies*, *A. F. Vilesov* und *G. Benedek*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4560 (1996).
- [18] *S. Grebenev*, *J. P. Toennies* und *A. F. Vilesov*, Science **279**, 2083 (1998).
- [19] Das Phänomen der freien Rotationen wurde erstmals am SF_6 beobachtet. *M. Hartmann*, *R. E. Miller*, *J. P. Toennies* und *A. Vilesov*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1566 (1995).
- [20] *Y. Kwon*, *P. Huang*, *M. V. Patel*, *D. Blume* und *K. B. Whaley*, J. Chem. Phys. **113**, 6469 (2000).
- [21] Siehe Arbeiten in dem Special Topics Heft „Helium Nanodroplets: A Novel Medium for Chemistry and Physics“, J. Chem. Phys. **115**, No. 22, 8. Dezember 2001.
- [22] *K. K. Lehmann* und *G. Scoles*, Science **279**, 2063 (1998).
- [23] *S. Gebenev*, *B. Sartakov*, *J. P. Toennies* und *A. F. Vilesov*, Science **289**, 1532 (2000).

Der Autor

Jan Peter Toennies promovierte 1957 an der Brown-University in Providence, USA. Schon während des Studiums lernte der gebürtige US-Amerikaner Deutschland als Fulbright-Stipendiat kennen. Frisch promoviert ging er dann ans Bonner Institut von Wolfgang Paul und trug dort wesentlich zur Entwicklung der Molekularstrahltechnik bei. Trotz Angeboten aus den USA nahm Toennies im Alter von nur 39 Jahren einen Ruf ans Göttinger Max-Planck-Institut für Strömungsforschung an, wo er bis heute tätig ist. Zusammen mit Hans Pauly machte der Vollblutexperimentator das Institut zu einem Mekka der Molekularstrahlen.

