Elektronische und geometrische Eigenschaften von dotierten Edelgasclustern mit Schalenstruktur

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

TIM LAARMANN
aus Hamburg

Hamburg 2001

Gutachter der Dissertation:	Priv. Doz. Dr. T. Möller
	Prof. Dr. W. Neuhauser
Gutachter der Disputation:	Priv. Doz. Dr. T. Möller
	Prof. Dr. G. Huber
Datum der Disputation:	17. Dezember 2001
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F.-W. Büßer

Electronic and geometric properties of doped rare gas clusters with a shell-like structure

Some important but currently unanswered questions concerning the electronic structure and energy dissipation processes in pure rare gas clusters were investigated by embedding small rare gas clusters inside large rare gas clusters. Fluorescence spectroscopy with synchrotron radiation was used as the experimental method. Here, the energetic splitting and the intensity ratios of the first excited states of the clusters as well as desorption processes of excited atoms or molecules were of special interest.

In the first part fluorescence excitation spectra of $Ar_M Ne_{7500}$-clusters ($M < 100$) in the vacuum-ultraviolet (VUV) as well as in the visible and near-infrared spectral range (VIS/IR) are presented. The embedded clusters were prepared in a "pick-up" process, by doping large Ne-clusters with a defined number of Ar-atoms from a cross-jet. With this technique it is possible to build up small clusters of the doped material on the inside of large clusters. Electronic excitation of Ne-clusters (17,3 - 18 eV) leads to VIS/IR-emission of the embedded Ar-clusters, which indicates an energy transfer to the embedded clusters. Since no energy-transfer is observed for Ne-clusters upon surface excitation, the Ar-atoms condense mainly on the inside.

In the energy range of the characteristic absorption of Ar-clusters (11,5 - 13 eV), surface excitons of Ar-clusters embedded in Ne disappear, while new absorption bands appear. They are assigned to excitons at the interface between the Ar-cluster and the Ne host cluster. The observed energy shift of the absorption bands is proportional to the logarithm of the cluster size, which is in agreement with the Frenkel-exciton model.

Part two treats energy-resolved VIS/IR-fluorescence spectra of photo-excited $Ar_{50}Ne_{7500}$-clusters. The measurements show, that the energy transfer leads to the desorption of electronically excited Ar-atoms. The atoms move through the Ne-cluster, desorb and emit VIS/IR-light in the vacuum. The results indicate that Ne is a rather soft matrix which is unable to suppress desorption by caging the excited Ar-atoms.

By coating the Ar-clusters in a second "pick-up" process with up to approximately 40 Kr-atoms, the Ar-lines disappear and atomic Kr-transitions become dominant. Additionally, new bands occur, which are assigned to transitions of perturbed atomic Ar-states inside Ne-clusters. In this picture, the desorbed excited Ar-atoms are prevented from reaching the Ne-cluster surface by inelastic collisions with the Kr-shell atoms. The interpretation of the experimental results is confirmed by changing the order of doping (first Kr then Ar).

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden einige wichtige offene Fragen zur elektronischen Struktur und Energiedissipation in reinen Edelgasclustern untersucht, indem kleine Edelgascluster in große Edelgascluster eingelagert wurden. Als experimentelle Methode kam die Fluoreszenzspektroskopie mit Synchrotronstrahlung zum Einsatz. Von besonderem Interesse sind hier die energetische Aufspaltung sowie die Intensitätsverhältnisse der ersten angeregten Zustände der Cluster als auch Desorptionsprozesse angeregter Atome oder Moleküle.

Den ersten Teil bilden die Ergebnisse der Fluoreszenzanregungsspektroskopie an $Ar_M Ne_{7500}$-Clustern ($M < 100$) im Vakuum-ultravioletten (VUV) sowie im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich (VIS/IR). Die dotierten Cluster wurden mit der "Pick-up" Technik hergestellt, indem große Ne-Cluster mit einer definierten Zahl von Ar-Atomen aus einem Querstrahl dotiert werden. Innerhalb der Cluster wird auf diese Weise ein kleiner Cluster aus den Dotierungsatomen geformt. Die elektronische Anregung der Ne-Cluster (17,3 - 18 eV) führt zur Emission von VIS/IR-Photonen der eingelagerten Ar-Cluster. Dies zeigt, dass die Ar-Atome hauptsächlich im Inneren kondensieren, da eine Anregung der Ne-Oberflächenexzitonen zu keinem Energietransfer führt.

Im Energiebereich der charakteristischen Absorptionen von Ar-Clustern (11,5 - 13 eV) verschwinden die Oberflächenexzitonen der in Ne eingelagerten Ar-Cluster, während neue Absorptionsbanden auftreten. Diese lassen sich Exzitonen an der Grenzfläche zwischen dem Ar-Cluster und dem Ne-Wirtscluster zuordnen. Die beobachtete Energieverschiebung der Absorptionsbanden ist proportional zum Logarithmus der Clustergröße in Übereinstimmung mit dem Frenkel-Exzitonen Modell.

Im zweiten Teil werden energieaufgelöste VIS/IR-Fluoreszenzspektren photoangeregter $Ar_{50}Ne_{7500}$-Cluster vorgestellt. Die Messungen zeigen, dass der Energietransfer zur Desorption elektronisch angeregter Ar-Atome führt. Die Atome bewegen sich durch den Ne-Cluster, desorbieren und emittieren VIS/IR-Photonen im Vakuum. Die Ergebnisse belegen, dass Ne eine relativ weiche Matrix darstellt, die die Desorption nicht unterdrücken kann. Indem die Ar-Cluster in einem zweiten "Pick-up" Prozess mit bis zu 40 Kr-Atomen bedeckt werden, verschwinden die Ar-Linien und atomare Kr-Übergänge werden dominant. Zusätzlich treten neue Banden auf, die Übergängen aus gestörten atomaren Ar-Zuständen innerhalb des Ne-Clusters zugeordnet werden können. In diesem Bild werden die desorbierenden Ar-Atome durch inelastische Stöße mit den Kr-Atomen der Deckschicht daran gehindert, die Ne-Clusteroberfläche zu erreichen. Diese Interpretation wird durch Vertauschen der Dotierreihenfolge bestätigt (zuerst Kr dann Ar).

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **7**

2 Experimenteller Aufbau **11**

2.1 Clustererzeugung 12
2.2 Molekularstrahlapparatur CLULU 15
2.3 Clusterdotierung 16
2.4 Anregungsquelle 24
2.5 Detektoren und Messmethoden 25
2.6 Messelektronik und Rechnersteuerung 27

3 Bisheriger Kenntnisstand **31**

3.1 Valenzanregungen reiner Edelgascluster: Vom Atom zum Festkörper . . . 31
3.2 Elektronische und geometrische Eigenschaften dotierter Edelgascluster . . 38

4 Elektronische Struktur eingelagerter Argon Cluster **43**

4.1 Einbauplätze und Energietransfer 43
4.2 Oberflächen-, Volumen- und Grenzflächenanregung 50
4.3 Modell zur Beschreibung der Absorptionsenergien 58

5 Energiedissipation in dotierten Clustern mit Schalenstruktur **69**

6 Zusammenfassung und Ausblick **87**

Abbildungsverzeichnis **91**

Tabellenverzeichnis **95**

Literaturverzeichnis **97**

Kapitel 1

Einleitung

Die Clusterphysik beschäftigt sich mit der Entwicklung der Eigenschaften der Materie vom Atom bis zum Mikrokristall. Sie stellt somit das Bindeglied zwischen den Bereichen der Atom- und Molekülphysik auf der einen Seite und der Festkörperphysik auf der anderen Seite dar. Cluster sind eine spezielle Form kondensierter Materie, die durch die Zusammenlagerung mehrerer gleicher Atome oder Moleküle gebildet werden. Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung und dem daraus resultierenden relativ großen Anteil an Oberflächenatomen besitzen Cluster ganz spezifische Eigenschaften, wie zum Beispiel erhöhte katalytische Reaktivität und erhöhte magnetische Momente.

Die elektronische Struktur und Dynamik angeregter Zustände in Clustern ist seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Forschung auch im Hinblick auf optoelektronische Eigenschaften. Um zu einem tieferen Verständnis zu gelangen, bietet sich Untersuchung an dotierten Clustern an, da sich die Anregung im Allgemeinen auf der Dotierung lokalisiert und somit Informationen sowohl über das eingelagerte Atom, Molekül oder Radikal als auch über den Cluster gewonnen werden können [1]. Wird ein Cluster mit mehreren Atomen oder Molekülen dotiert, kann es zu Clusterbildung innerhalb eines Clusters kommen. Die auf diese Weise gebildeten Cluster werden im Folgenden als eingelagerte Cluster bezeichnet.

Edelgascluster sind in diesem Kontext als Modellsysteme besonders geeignet, da sie auf einfache Weise mit Fremdatomen dotiert werden können. Die Edelgase sind zudem chemisch inert und bis in den Vakuum-ultravioletten Spektralbereich transparent. Freie Edelgascluster aus einer Überschallexpansion bieten daher die Möglichkeit, Moleküle und Komplexe bei sehr tiefen Temperaturen mit spektroskopischen Methoden zu charakterisieren [2]. Beispielsweise ist es kürzlich gelungen, kleine $(H_2O)_6$-Cluster in metastabilen, zyklischen Hexamer-Strukturen in großen He-Clustern zu präparieren und zu spektroskopieren, obwohl diese Struktur nur ein lokales Minimum auf den assoziierten Potentialflächen während des Kondensationsprozesses darstellt [3]. Die molekulare Um-

gruppierung in die energetisch günstigste Konfiguration, eine Käfig-Struktur, wird durch die tiefe He-Clustertemperatur (0,38 K) und den extrem schnellen Kühlungsmechanismus unterdrückt [4]. Bei dotierten Clustern ist es daher möglich, die spektroskopischen Eigenschaften von im Inneren der Cluster lokalisierten in vielerlei Hinsicht speziellen Komplexen zu studieren.

Durch die Einlagerung von Edelgasclustern in große Edelgascluster, die im Folgenden auch als Wirtscluster oder Primärcluster bezeichneten werden, sollen im Rahmen dieser Arbeit einige wichtige, offene Fragen zur elektronischen Struktur und Energiedissipation in reinen Edelgasclustern untersucht werden.

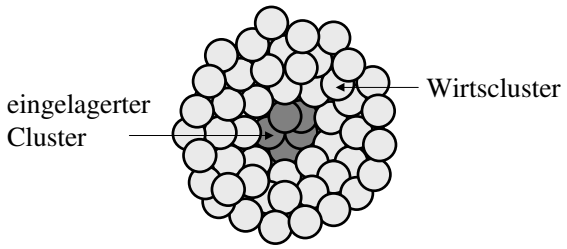

Abbildung 1.1: *Schematische Darstellung eines im Wirtscluster eingelagerten Clusters*

Die bisherigen Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von reinen Clustern der schweren Edelgase Ar, Kr und Xe mit der Methode der VUV-Fluoreszenzanregungsspektroskopie zeigen, dass sich die schwach gebundenen elektronischen Anregungen als Wannier-Exzitonen in einem "Confinement"-Modell, beziehungsweise als clusterspezifische Anregungen interpretieren lassen [5]. Im Gegensatz dazu zeigen die stärksten Absorptionsbanden am Einsatz der Absorption (Frenkel- oder "intermediäre" n=1, 1' Exzitonen) ein bisher unverstandenes, komplexes Verhalten. Sie können als stark lokalisierte Exzitonen aufgefasst werden und spalten als quasi atomare Anregung im Festkörper in Oberflächen- und Volumenzustände auf. In Clustern ist diese Aufspaltung in Oberflächen- sowie transversale und longitudinale Volumenexzitonen sehr ausgeprägt. Überraschenderweise sind gerade die longitudinalen Exzitonen, die sich mit transversalen Lichtwellen eigentlich nicht anregen lassen sollten, in großen Clustern besonders intensiv. Außerdem entspricht bei den Ar-Clustern das Intensitätsverhältnis der Oberflächen- und Volumenanregung, nicht wie im Fall der Kr-Cluster, dem Verhältnis der Oberflächen- und Volumenatome im Cluster. Auch die Energielagen konvergieren teilweise nicht gegen den Festkörperwert. Dies bedeutet, dass die energetische Aufspaltung und die Intensitätsverhältnisse der stärksten Absorptionsbanden selbst in einfachen Modellsystemen wie Ar- oder Kr-Clustern noch unverstanden sind. Nach theoretischen Arbeiten von Ratner et al. [6] hängen die relativen Intensitäten von der effektiven Dicke

einer Oberflächenschicht ab. Eine Zielsetzung dieser Arbeit ist daher die gezielte Modifikation der Clusteroberfläche, indem Ar_M-Cluster ($M < 100$) in große Ne_N-Cluster mit einer mittleren Anzahl von $N = 7500$ Atomen pro Cluster eingelagert werden, um Einblicke in den Charakter der ersten elektronisch angeregten Zustände freier Edelgascluster zu gewinnen. Die Fragestellungen in diesem Zusammenhang lauten:

- Wie verändert sich die energetische Lage und Intensität der Oberflächenexzitonen, wenn Ar-Cluster in Ne eingelagert werden in Abhängigkeit der Clustergröße?
- Werden die Ar-Volumenexzitonen von den umgebenen neutralen Ne-Atomen beeinflusst?

Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Untersuchung der Energiedissipation von Ar-dotierten Ne-Clustern nach Anregung der Ne-Exzitonen. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Untersuchung der Desorptionsprozesse.

Die Desorption angeregter Atome oder Moleküle ist ein wichtiger Relaxationskanal innerhalb der Energiedissipation in dotierten Edelgasfestkörpern [7]. Ähnliche Prozesse wurden auch in der Relaxationskaskade reiner He- und Ne-Cluster sowie in kleinen Clustern der schweren Edelgase beobachtet [8]. Eine wesentliche Rolle spielen hier die Oberflächenexzitonen beziehungsweise an der Oberfläche lokalisierte atomare oder molekulare Zentren. Diese Prozesse sollen in dotierten Clustern mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich untersucht werden.

Die Modifikation der Oberfläche eines eingelagerten Clusters hat Einfluss auf die Desorption angeregter Atome und Moleküle. Besonderer Bedeutung kommt hier der Manipulation der Relaxationsprozesse durch zusätzliche Dotierung mit einem weiteren Edelgas (Kr) zu, das eine dünne Schicht um den eingelagerten Cluster bilden kann. Diese deponierten Atome werden im folgenden auch als Deckschicht oder Schale bezeichnet.

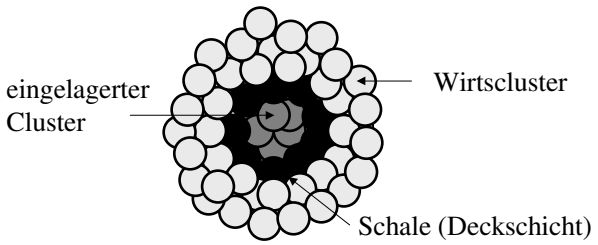

Abbildung 1.2: *Schematische Darstellung dotierter Edelgascluster mit Schalenstruktur*

Die gezielte Modifikation der Oberfläche der in Ne eingelagerten Ar-Cluster durch Deposition einer definierten Anzahl von Kr-Atomen in einer Deckschicht kann Informationen zur Energiedissipation in dotierten Clustern sowie insbesondere zur Bewegung

elektronisch angeregter desorbierender Atome in dotierten Clustern liefern. Es stellen sich hier eine Reihe von Fragen:

- Wird die Desorption elektronisch angeregter Atome des im Ne-Cluster eingelagerten Ar-Clusters behindert oder unterdrückt?
- Welchen Einfluss hat die zusätzliche Kr-Deckschicht?
- Wie Verläuft der Relaxationsprozess nach elektronischer Anregung des Ne-Clusters in bezug auf den Energietransfer auf den eingelagerten Ar-Cluster und/oder die Kr-Deckschicht?

Die Untersuchung dieser Prozesse als Festkörperanalogon zu unimolekularen Reaktionen und Prädissoziationsprozessen in der Gasphase liefert einen Beitrag zum Verständnis photochemischer Prozesse in Clustern. Dieser Forschungszweig innerhalb der Clusterphysik hat in den vergangenen fünf Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen [9]. Die Möglichkeit ein drittes Material in den Ne-Cluster einzulagern, bietet die Möglichkeit Kondensations- und Relaxationsprozesse im Detail zu untersuchen [10].

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Zunächst wird in Kapitel 2 der **experimentelle Aufbau** vorgestellt. Hierbei wird insbesondere die "Pick-up" Technik zur Herstellung dotierter Cluster ausführlich diskutiert. Die Entwicklung einer effizienten Methode zur Einlagerung kleiner Cluster aus Dotierungsatomen in große Ne-Cluster ist eine wichtige Voraussetzung für diese Arbeit. Die Schwierigkeit liegt in erster Linie in der relativ niedrigen Teilchendichte und der damit verbundenen relativ geringen Zählrate begründet. Es ist zu erwarten, dass die Dotierung mit einem zusätzlichen Edelgas zu einer weiteren Abnahme der Zählrate führt, da die Dichte der Cluster, die in definierten Schalenstrukturen kondensieren, äußerst gering sein wird. Im anschließenden Kapitel 3 wird der **bisherige Kenntnisstand** bezüglich der Valenzanregungen reiner Edelgascluster dargestellt. Im Vordergrund steht hier die Entwicklung der elektronischen Struktur vom Atom zum Festkörper als Funktion der Clustergröße. Außerdem wird ein Überblick der bisher bekannten elektronischen und geometrischen Eigenschaften dotierter Edelgascluster gegeben. Im Kapitel 4 werden die Messungen an in Ne eingelagerten Ar-Clustern vorgestellt und diskutiert. Die **elektronische Struktur eingelagerter Ar-Cluster** wird hier an Hand der Konzepte zur Beschreibung stark lokalisierter Exzitonen in Edelgasfestkörpern eingehend analysiert. Es zeigt sich, das die Einbauplätze der dotierten Ar-Atome hier eine wichtige Rolle spielen. Die damit zusammenhängende geometrische Struktur der in Ne eingelagerten Ar-Cluster und ihr Einfluss auf die **Energiedissipation in dotierten Clustern mit Schalenstruktur** bilden den Schwerpunkt in Kapitel 5. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Zur Untersuchung der **Clu**ster-**Lu**mineszenz nach Anregung der Valenzelektronen mit monochromatisiertem Synchrotronlicht wurde 1987 die Molekularstrahlapparatur **CLULU** am Strahlrohr I des Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) aufgebaut. Mit diesem Experiment ist es möglich schwach gebundene Cluster in einem Größenbereich vom Dimer bis zum Mikrokristall herzustellen.

Im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses stand anfangs die elektronische Struktur und Energierelaxation reiner Edelgascluster (siehe Kapitel 3.1). Durch eine Vielzahl technischer Verbesserungen im Laufe der Zeit gelang es, Fluoreszenzanregungsspektroskopie sowie energie- und zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie an den freien Edelgasclustern der Elemente He, Ne, Ar, Kr und Xe durchzuführen [5,8,11–24]. Durch den Aufbau einer ^{3}He-Recyclinganlage können seit kurzem auch ^{3}He-Cluster im Molekularstrahl präpariert werden, um den Einfluss der Dichte auf die Struktur und Dynamik angeregter Zustände in Heliumclustern zu untersuchen [25,26].

Seit 1992 werden an diesem Messplatz neben den reinen Edelgasclustern auch dotierte Cluster untersucht [1, 27–30]. Lumineszenzspektroskopische Methoden liefern dabei sowohl Informationen über die Dotierung als auch über den Wirtscluster (siehe Kapitel 3.2). Mit dem Einbau von Molekülen in Edelgascluster, wie beispielsweise NF_3 in Krypton oder O_2 in Argon, begann 1997 die Untersuchung photochemischer Prozesse in Clustern nach Anregung mit Synchrotronstrahlung [31–35].

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die Apparatur besteht im Prinzip aus einer Clusterquelle, einem Querstrahlsystem zur Clusterdotierung, zwei Photomultipliern für integrale Fluoreszenzmessungen im Vakuumultravioletten sowie sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich (**VUV** und **VIS**/**IR**) und einem Detektor für energieaufgelöste Messungen (Monochromator mit CCD-Kamera). Im Folgenden werden die wesentlichen Komponenten der Apparatur CLULU erläutert und die Messmethode vorgestellt. Den Schwerpunkt bildet die Beschreibung

des Dotierungsprozesses. Um hochaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie an Clustern mit Schalenstruktur durchführen zu können, wurde die Clusterdotierung optimiert und die Größe der eingelagerten Cluster beziehungsweise die Anzahl der eingelagerten Atome mit Simulationsrechnungen bestimmt.

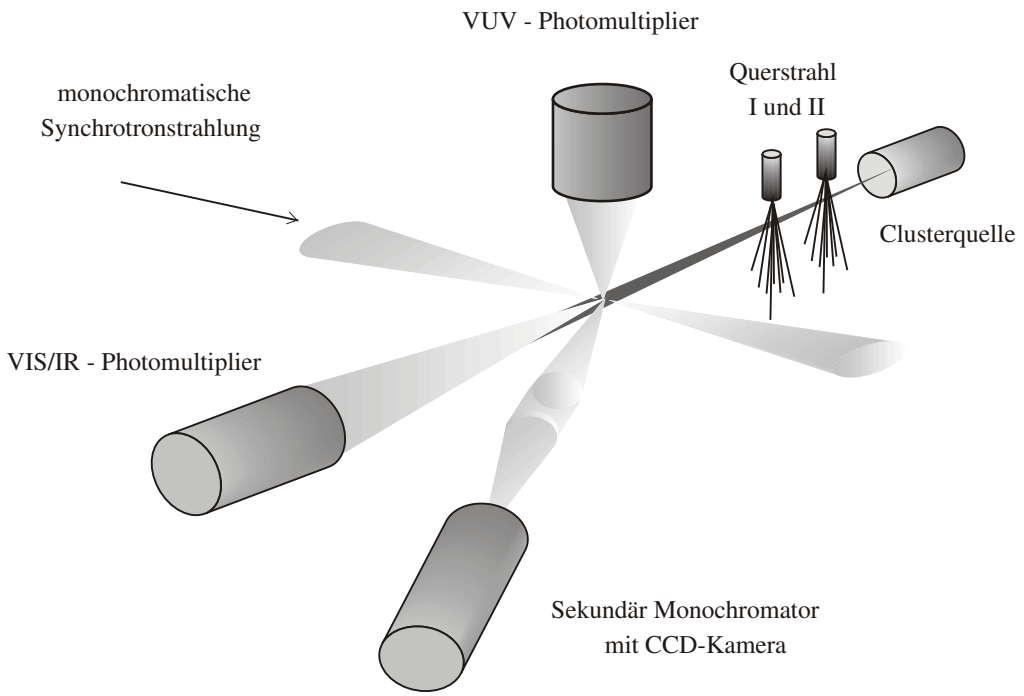

Abbildung 2.1: *Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus*

2.1 Clustererzeugung

Für die Dotierung mit Atomen werden zunächst freie Ne-Cluster (Wirtscluster) in einer isentropen Düsenstrahlexpansion hergestellt[1]. Dabei wird das Gas bei der Stagnationstemperatur T_0 und dem Stagnationsdruck p_0 durch eine konische Düse ins Vakuum expandiert (Hintergrunddruck p_b). Ist das Druckverhältnis $p_0/p_b > 2{,}1$, erreicht das Gas an der Düsenkehle lokal die Schallgeschwindigkeit [36]. Im weiteren Verlauf der Expansion kommt es zur Ausbildung einer Überschallströmung. Die ungerichtete Wärmebewegung der Atome wird dabei im Prinzip in Translationsenergie in Vorwärtsrichtung umgewan-

[1] Die hohe Expansionsgeschwindigkeit verhindert den Wärmefluss zwischen Gas und Umgebung ⇒ adiabatische Expansion. Bei einer reversiblen Zustandsänderung ist auch die Entropie des Systems konstant ⇒ isentrope Expansion.

delt. Es kommt zu einer starken Abkühlung des expandierten Gases[2]. In Abbildung 2.2 ist die Zustandsänderung bei der Expansion als Bewegung entlang einer Isentropen im Druck (**p**)- Temperatur (**T**) Diagramm dargestellt.

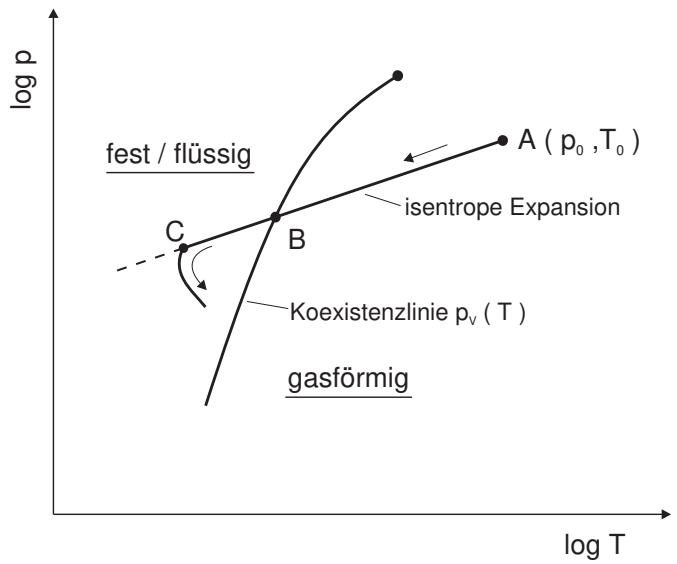

Abbildung 2.2: *Isentrope Düsenstrahlexpansion im Phasendiagramm [37]*

Die Zustandsgrößen p_0 und T_0 definieren den Startpunkt der Expansion im Phasendiagramm (A). Während der Abkühlung des Gasstromes schneidet die Isentrope die Dampfdruckkurve (B). Es bildet sich ein übersättigter Dampf. Treten in dieser Phase genügend Stöße zwischen den Atomen auf kommt es zur Kondensation beziehungsweise zur Clusterbildung (C). Den Kondensationskeim bilden Dimere, die hauptsächlich in einem Zweistufenprozess entstehen [14]:

- Bildung eines langlebigen Zweierkomplexes (Orbiting Resonance)
- Stabilisierung des Moleküls durch Monomerkollisionen

Stabile Dimere können auch in einem Dreierstoß von Monomeren entstehen. Dieser Prozess ist aber wie auch Stöße zwischen größeren Clustern in der Anfangsphase der Kondensation eher unwahrscheinlich. Die Kondensationswärme, die bei der Anlagerung der Atome während des Clusterwachstums entsteht, wird über weitere Kollisionen und das Abdampfen einzelner Atome abgeführt. Im Phasendiagramm nähert sich das System dabei wieder der Dampfdruckkurve, und die Kondensation kommt zum Stillstand. Die

[2]Störungen des Hintergrundgases breiten sich mit maximal Schallgeschwindigkeit aus ⇒ Druck und Temperatur fallen daher unter die thermodynamischen Bedingungen des Hintergrundgases

resultierende Clustergröße hängt neben den Anfangsbedingungen p_0 und T_0 entscheidend von der Stärke der Übersättigung (B→C) und der Kondensationsdauer ab. Hier spielt die Düsengeometrie eine wichtige Rolle. Konische Düsen reduzieren im divergenten Teil der Düse die Expansionsgeschwindigkeit. Die Stromlinien werden in Strahlrichtung zusammengedrückt, die Strahldivergenz daher erniedrigt und die Teilchendichte dementsprechend erhöht. Eine größere Teilchendichte bedeutet eine größere Stoßrate und daher eine begünstigte Kondensation. Der Parameter Γ^* ist unabhängig von der Gasart und beschreibt den Kondensationsgrad der Expansion. Die Abschätzung der mittleren Clustergröße N [Atome/Cluster] erfolgt mit Hilfe bekannter Skalierungsregeln. Im Bereich $\Gamma^* > 1800$ gilt [37–39]:

$$N = 33 \cdot \left(\frac{\Gamma^*}{1000}\right)^{2,35} \quad \text{wobei} \tag{2.1}$$

$$\Gamma^* = \frac{K \cdot p_0 \cdot d_q^{0,85}}{T_0^{2,2875}} \quad \text{und} \tag{2.2}$$

$$d_q = d \cdot \frac{0,736}{\tan \alpha} \quad \text{ist.} \tag{2.3}$$

Die Konstante K berücksichtigt stoffspezifische Eigenschaften. Sie beträgt für Neon 185 [18]. Die entsprechenden Werte der anderen Edelgase sind u. a. in dem Artikel von Karnbach et al. tabelliert [18]. Verwendet man konische Düsen anstelle von Lochdüsen (Durchmesser der Düsenkehle: d; halber Öffnungswinkel des Konus: α), genügt ein erheblich kleinerer Durchmesser, um eine entsprechende Strömungscharakteristik zu erzielen. Dieser wir als äquivalenter Durchmesser d_q bezeichnet. Für die in der vorliegenden Arbeit verwendete Düse (200 μm; 4°) ergibt sich ein Wert von $d_q = 2.056$ mm. Durch den Einsatz konischer Düsen werden also intensivere Clusterstrahlen bei erheblich geringeren Gasdurchsätzen erzeugt. Dies ist gerade bei der Spektroskopie dotierter Cluster aufgrund der geringen Zählraten und der hohen Gaslast von entscheidender Bedeutung. Die Breite der Clustergrößenverteilung (FWHM) liegt im Bereich der mittleren Anzahl der Atome pro Cluster (N) [40]. Für die Messungen an dotierten Clustern wurde hauptsächlich mit einer Stagnationstemperatur von $T_0 = 30$ K und einem Stagnationsdruck von $p_0 = 200$ mbar gearbeitet. Unter diesen Bedingungen werden im Mittel primäre Ne_{7500}-Cluster präpariert.

2.2 Molekularstrahlapparatur CLULU

Die konische Düse ist auf dem Wärmetauscherblock eines Verdampferkryostaten montiert. Der Kryostat kann wahlweise mit flüssig Stickstoff oder flüssig Helium betrieben werden. Damit sind Temperaturen bis 68 K beziehungsweise 4 K erreichbar. Außerdem sind am Kryostaten eine Widerstandsheizung und zur Temperaturmessung eine Diode (Lake Shore DT 470) montiert. Die Temperaturregelung während des Abkühlvorgangs erfolgt zunächst manuell über den Kühlmitteldurchsatz. Die Feineinstellung wird später durch eine elektronische Regelung der Heizleistung vorgenommen. Nähere Informationen sind den entsprechenden Datenblättern der Geräte zu entnehmen [41–43]. Neben der Düsentemperatur T_0 ist der Gasdruck an der Düsenkehle p_0 ein wichtiger Parameter bei der Clustererzeugung (siehe Kapitel 2.1). Das im Rahmen dieser Arbeit neu konzipierte Gaseinlasssystem der Apparatur CLULU ermöglicht es, Drücke von wenigen mbar bis in den Hochdruckbereich ($p_{max} = 50$ bar) zu regeln.

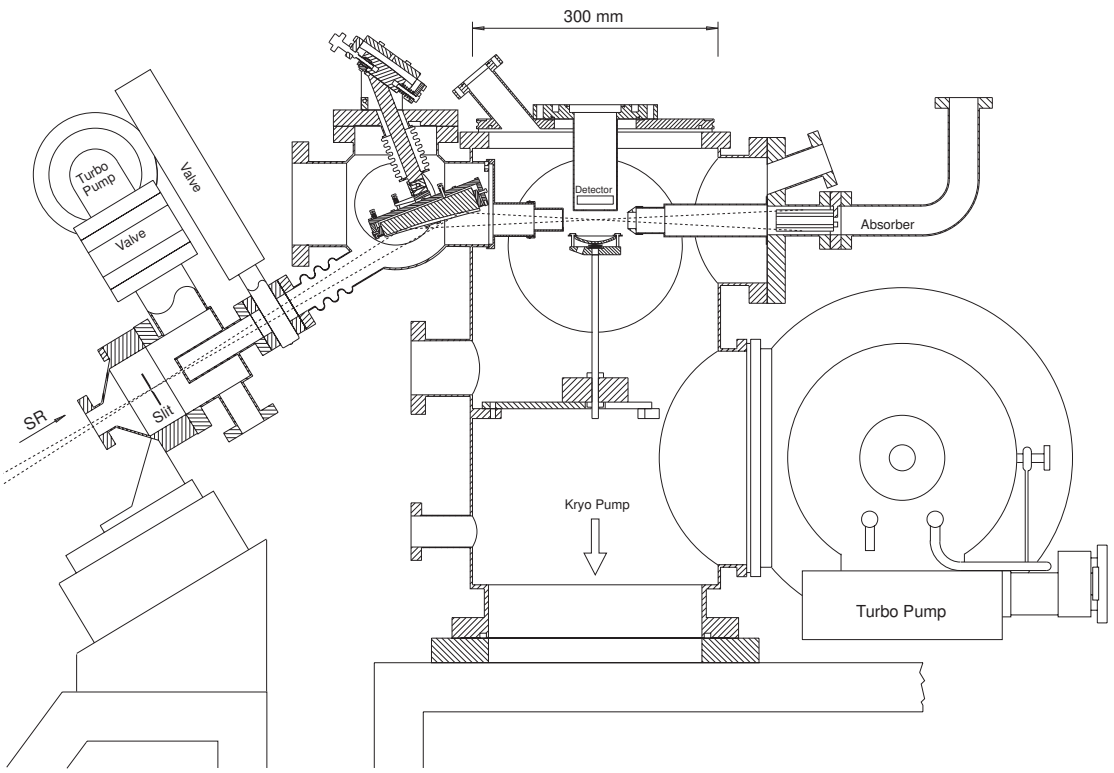

Abbildung 2.3: *Seitenansicht der Apparatur CLULU*

In einem sequentiellen "Pick-up"-Prozess werden die Ne-Cluster mit verschiedenen Atomsorten dotiert und wechselwirken in einer Entfernung von 10 mm auf der Strahlachse mit monochromatisiertem Synchrotronlicht. Die elektronisch angeregten Cluster emit-

tieren Fluoreszenzlicht, welches integral von verschiedenen Photomultipliern registriert wird. Für energieaufgelöste Messungen im VIS/IR-Spektralbereich steht ein Czerny-Turner-Monochromator mit einer CCD-Kamera zur Verfügung.

Um Fluoreszenzanregungsspektren im VUV-Spektralbereich messen zu können, ist der Rezipient fensterlos an den UHV-Primärmonochromator des SUPERLUMI-Experiments und damit an den DORIS III Speicherring gekoppelt [44]. Die daraus resultierenden besonderen Vakuumanforderungen limitieren die Gaslast in der Probenkammer und damit die Größe der eingelagerten Cluster (siehe Kapitel 2.3). Die nominelle Pumpleistung an der Molekularstrahlapparatur beträgt ca. 6000 l/s und wird durch ein Vakuumsystem bestehend aus Kryo-, Roots-, Drehschieber- und Turbomolekularpumpen erreicht. In Abbildung 2.3 ist eine Seitenansicht des CLULU Experiments mit den wesentlichen Komponenten gezeigt. Das in diesem Bild fehlende Querstrahlsystem zur Clusterdotierung wird im folgenden Kapitel eingehend diskutiert.

2.3 Clusterdotierung

Dotierte Edelgascluster werden in dieser Arbeit mit der "Pick-up"-Technik hergestellt. [45–47]. Mit Hilfe freier Clusterstrahlen aus einer Düsenstrahlexpansion können einzelne Atome, Moleküle oder Radikale bei sehr niedrigen Temperaturen untersucht werden, deren Präparation mit anderen Techniken nicht möglich wäre [2]. Im folgenden wird der "Pick-up"-Prozess in einem einfachen Modell beschrieben, welches eine Größenabschätzung der eingelagerten Cluster ermöglicht.

Im mittleren Teil der Abbildung 2.4 sind die geometrischen Verhältnisse des "Pick-up"-Bereichs skizziert, sowie die wesentlichen Parameter des Prozesses angegeben. Der primäre Ne_N-Clusterstrahl wird mit einem Gasstrahl der Dotierungsatome gekreuzt (Ar oder Kr). Dabei durchfliegen die Cluster ein Wechselwirkungsvolumen der Länge L, in dem sich die Streugasteilchen der mittleren Teilchenzahldichte $\overline{n}_S$ befinden. Die Dichteverteilung $n(0 \leq x \leq L, y_0)$ entlang der Strahlachse y_0 ist abhängig vom Kapillardurchmesser d_Q, dem Querstrahldruck p_Q und der Temperatur T_Q.

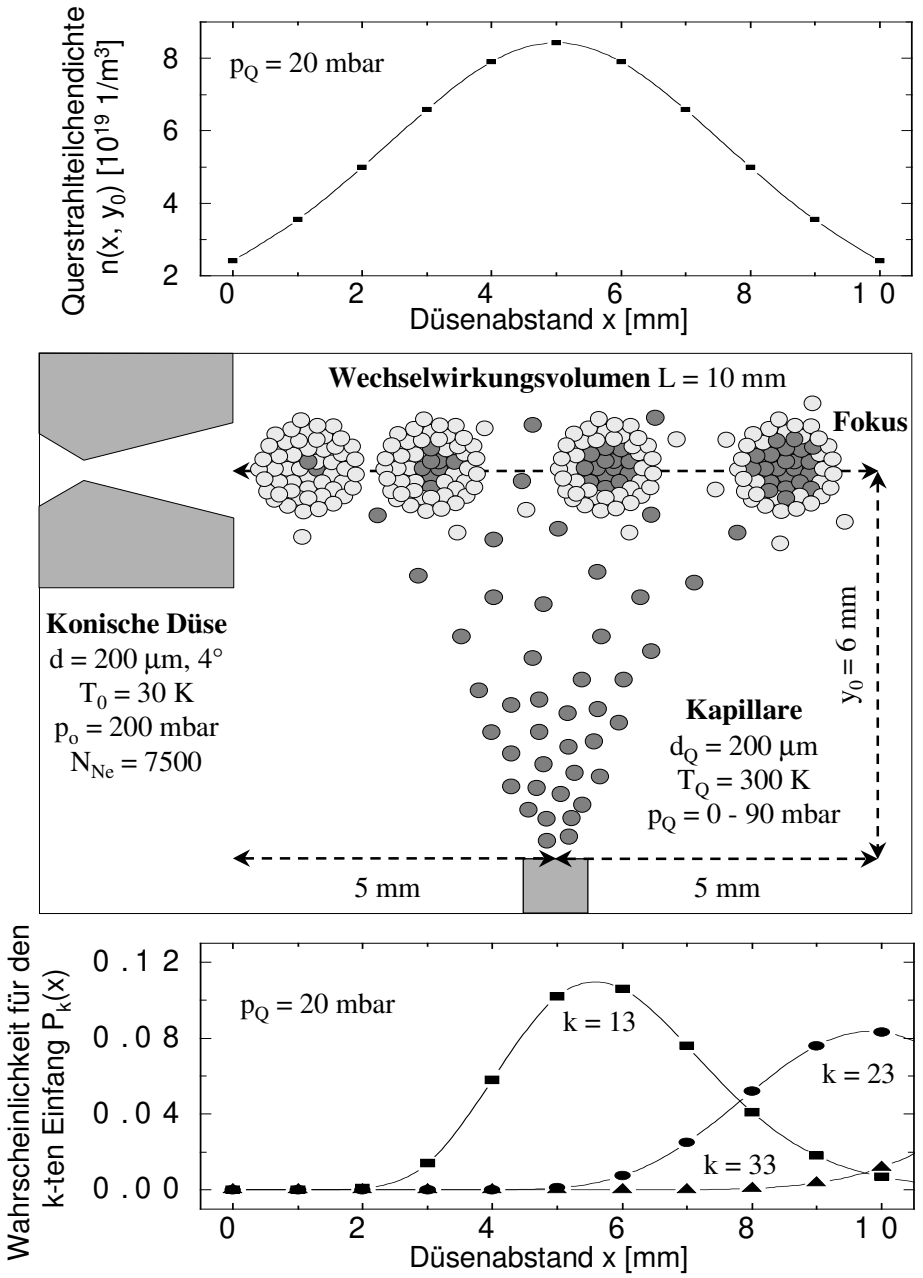

Abbildung 2.4: *Clusterdotierung mit einem Querstrahl*

Für den Einlagerungsprozess muss die Bindungsenergie zwischen den Wirtsclusteratomen kleiner sein als die zwischen Dotierungs- und Wirtsatom [48]. In Tabelle 2.1 sind die Bindungsenergien der für diese Arbeit relevanten homo- und heteronuklearen Moleküle angegeben. Bei einem Stoßprozess von Ar- oder Kr-Atomen mit einem Ne-Cluster lagern sich die Atome zuerst an der Oberfläche des Clusters an. Die Summe aus Stoßenergie und freiwerdender Bindungsenergie führt zu einer Erwärmung des Wirtsclusters.

Tabelle 2.1: *Vergleichende Darstellung der Lennard-Jones-Potentialtiefen homo- und heteronuklearer Moleküle [49]. Der Wert ε'$= \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{Ne-Ne}}$ ist ein Maß für die relative Stärke der verschiedenen Bindungen bezogen auf die Ne-Ne-Bindung.*

Molekül	ε $[meV]$	ε' $[\varepsilon_{Ne-Ne}]$
$Ne-Ne$	$3,19$	1
$Ar-Ar$	$10,34$	$3,24$
$Kr-Kr$	$14,22$	$4,46$
$Ne-Ar$	$5,74$	1.80
$Ne-Kr$	$6,74$	$2,11$
$Ar-Kr$	$12,13$	$3,80$

Die mittlere Stoßenergie $\overline{E}_{col}$ ist gegeben durch [50,51]:

$$\overline{E}_{col} = \frac{3k_B T_Q}{2} + \frac{m_Q}{2} \cdot v_l^2 \tag{2.4}$$

Dabei sind T_Q und m_Q die Temperatur und die Masse des Streugases, k_B die Boltzmann-Konstante und v_l die Geschwindigkeit des Clusterstrahls. Die Kollisionsenergien bei einem inelastischen Stoß der Dotierungsatome mit einem Ne-Cluster sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Aufgrund der erhöhten Mobilität der Dotierung im "geschmolzenen" Ne-Cluster kommt es im Inneren zur Kondensation und gegebenenfalls zum Abdampfen von einzelnen Atomen.

Sei σ_{cap} der mittlere Einfangquerschnitt der Cluster, so beträgt die Wahrscheinlichkeit dP_{cap} auf einer infinitesimalen Wegstrecke dx ein Streugasteilchen einzufangen:

$$dP_{cap} = \sigma_{cap} \overline{n}_S dx \tag{2.5}$$

Für die Wahrscheinlichkeit, im Abstand dx vom Eintritt in die Wechselwirkungszone gerade den k-ten Einfang zu machen, gilt demnach ($k = 1, 2, 3...$):

$$dP_k = P_{k-1}(x) \cdot \sigma_{cap} \overline{n}_S dx - P_k(x) \cdot \sigma_{cap} \overline{n}_S dx \tag{2.6}$$

$$\Rightarrow \frac{dP_k}{dx} = \sigma_{cap} \overline{n}_S \cdot [P_{k-1}(x) - P_k(x)] \tag{2.7}$$

In den Gleichungen (2.6, 2.7) ist $P_k(x)$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Cluster bis zum Ort x genau k Atome eingelagert hat. Die Lösung der Differentialgleichung (2.7) ist eine Poisson-Verteilung der Stoßzahl k mit dem Parameter $\sigma_{cap}\overline{n}_S x$:

$$P_k(x) = \frac{(\sigma_{cap}\overline{n}_S x)^k}{k!} \cdot \exp[-\sigma_{cap}\overline{n}_S x] \tag{2.8}$$

Hier wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Einheitliche Geschwindigkeit der primären Cluster

Bei der Düsenstrahlexpansion wandelt sich im Idealfall die Enthalpie eines monoatomaren Gases vollständig in kinetische Energie um. Dann ist die wahrscheinlichste thermische Geschwindigkeit der Gasatome Δv gegenüber der Strahlgeschwindigkeit v_l unendlich klein, was gleichbedeutend mit einer extrem tiefen Temperatur ist. Die daraus resultierende schmale Geschwindigkeitsverteilung wird durch das sogenannte "Speed-Ratio" S quantitativ beschrieben:

$$S = \frac{v_l}{\Delta v} \tag{2.9}$$

Bei Ne-Clusterstrahlen wird ein Speed-Ratio von etwa $S \approx 10$ erreicht [37]. In guter Näherung gilt für die Strahlgeschwindigkeit [36, 52]:

$$v_l = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2k_B T_0}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.10}$$

In dieser Gleichung ist γ der Isotropenexponent ($\gamma = \frac{c_P}{c_V} = 5/3$ für ein einatomiges Gas), k die Boltzmann-Konstante, m die Monomermasse und T_0 die Stagnationstemperatur. Der primäre Ne-Clusterstrahl erreicht für $T_0 = 30$ K und $m = 3,351 \cdot 10^{-26}$ kg Teilchengeschwindigkeiten von ca. 250 m/s.

2. Jede Kollision mit einem Dotierungsatom führt zum Einfang

Molekulardynamische Simulationsrechnungen zum Einfang von CH_3CN-Molekülen durch Ar_{20}-Cluster zeigen, dass innerhalb von 40 ps nach einer Kollision das Molekül eingelagert wird [48]. Monte Carlo Simulationen und Experimente zur Untersuchung des Streu- und Einfangquerschnitts von He-Clustern bestätigen, dass der effektive geometrische Querschnitt σ_{geo} für leichte Atome (z. B. Ar) oder für große He_N-Cluster (N>3000) gut mit dem gemessenen Einfangquerschnitt σ_{cap} übereinstimmt. Der sogenannte "sticking coefficient" $s = \frac{\sigma_{cap}}{\sigma_{geo}}$ liegt für die Dotierung von He_{3000}-Clustern mit Ar-Atomen bei $s \approx 0.94$ [50,51]. Betrachtet man die Ne-Cluster als nahezu kugelsymmetrische Objekte mit dem Radius R_{Cl}, deren Teilchenzahldichte[3] ρ_{Cl} unabhängig von der mittleren Clustergröße N ist, so gilt daher für den Einfangquerschnitt eines Dotierungsatoms mit dem Radius R_{Dot} näherungsweise:

$$\sigma_{cap} \approx \sigma_{geo} = \pi \cdot (R_{Cl} + R_{Dot})^2 = \pi \cdot \left(\left(\frac{3}{4\pi \cdot \rho_{Cl}} \cdot N \right)^{\frac{1}{3}} + R_{Dot} \right)^2 \qquad (2.11)$$

3. Konstanter Einfangquerschnitt

Durch die Verdampfung einzelner Atome reduziert sich die Querschnittsfläche des Wirtsclusters. In einem einfachen Bild ist die im Cluster deponierte Kondensationsenergie beziehungsweise die anschließend durch Abdampfen einzelner Ne Atome abgegebene Energie proportional zur jeweiligen Bindungsenergie pro Atom im Festkörper. In Tabelle 2.2 sind die entsprechenden Werte zusammengestellt.

Tabelle 2.2: *Bindungsenergien pro Atom im Festkörper aus [53]*

	Ne	Ar	Kr
$Bindungsenergie\ pro\ Atom\ [meV]$	26,5	88,8	123,2
$abdampfende\ Ne\text{-}Atomanzahl\ pro\ Fremdatom$	–	3,35	4,65
$mittlere\ Stoßenergie\ [meV]$	–	51,6	65,6

Ein Ne_{7500}-Cluster, der im Mittel 100 Kr Atome einlagert, reduziert unter Berücksichtigung der Gleichung (2.11) und den Bindungsenergien in Tabelle 2.2 seine Querschnittsfläche um ca. 4 %. Im Rahmen dieses einfachen Modells kann der Einfang-

[3] Teilchenzahldichte im Ne-Festkörper nach [53]: $4.54 \cdot 10^{28}\ m^{-3}$

querschnitt demnach als konstant angenommen werden.

4. Vollständige Clusterbildung aller eingefangenen Atome

In den Messungen von Rutzen et al. wurde der "Pick-up"-Prozess benutzt, um freie Xe_{300}-Cluster aus einem Primärcluster (Ne oder Ar) herzustellen [54]. Die Clusteraggregation erwies sich als sehr effektive Methode, freie Clusterstrahlen aus einem Dotierungsmaterial durch Abdampfen der Wirtsatome zur präparieren. Diese Untersuchungen unterstützen die Annahme der vollständigen Clusterbildung nach dem Einfang.

Im oberen Teil der Abbildung 2.4 ist die Dichteverteilung des Streugases entlang der Clusterstrahlachse ($0<x<L$, y_o) dargestellt, die mit Hilfe der Gleichung 2.12 für einen Querstrahldruck $p_Q = 20$ mbar berechnet wurde [36].

$$n(x, y_0) = \frac{Z_P d_Q^2 p_Q}{y_0^2 k_B T_Q} \cdot \cos^2 \left[\arctan \left(\frac{x - \frac{L}{2}}{y_0} \right) \right] \cdot \cos^2 \left[\frac{\pi}{2\Phi} \arctan \left(\frac{x - \frac{L}{2}}{y_0} \right) \right] \qquad (2.12)$$

Die Streugasteilchendichte ist im Kreuzungspunkt von Clusterstrahlachse und Querstrahlachse maximal ($n(\frac{L}{2}, y_0)$=$8,424 \cdot 10^{19} \frac{1}{m^3}$). Für die mittlere Fremdteilchendichte $\overline{n}_S$ entlang der Clusterstrahlachse y_0 gilt:

$$\overline{n}_S = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L n(x, y_0)\, dx \qquad (2.13)$$

Im unteren Teil der Abbildung 2.4 ist unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.8), (2.12) und (2.13) die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ne_{7500}-Cluster im Mittel 13, 23 beziehungsweise 33 Dotierungsatome einlagert als Funktion des Düsenabstands dargestellt. Die Berechnungen wurden bei einem Querstrahldruck $p_Q = 20$ mbar und einer Temperatur $T_Q = 300$ K durchgeführt. Mit den Parametern aus Abbildung 2.4 ist die Wahrscheinlichkeit einen Ne-Cluster zu finden, der 23 Atome eingelagert hat, in einem Düsenabstand von 10 mm (Fokus) maximal.

Die mittlere Größe M der eingelagerten Cluster im Wechselwirkungsvolumen von Synchrotronlicht und Clusterstrahl als Funktion des Querstrahldruckes kann ebenfalls mittels der Gleichungen (2.8), (2.12) und (2.13) berechnet werden und ist in Abbildung 2.5 dargestellt[4]:

$$\begin{aligned} M(p_Q) &= \int_1^\infty k \cdot P_k(L)\, dk \\ &= \exp[-\sigma_{cap}\overline{n}_S L] \int_1^\infty k \cdot \frac{(\sigma_{cap}\overline{n}_S L)^k}{k!}\, dk \\ &\approx \exp[-\sigma_{cap}\overline{n}_S L] \int_1^\infty k \cdot \frac{(\sigma_{cap}\overline{n}_S L)^k}{\left(\frac{k}{e}\right)^k \cdot \sqrt{2\pi k}}\, dk \end{aligned} \tag{2.14}$$

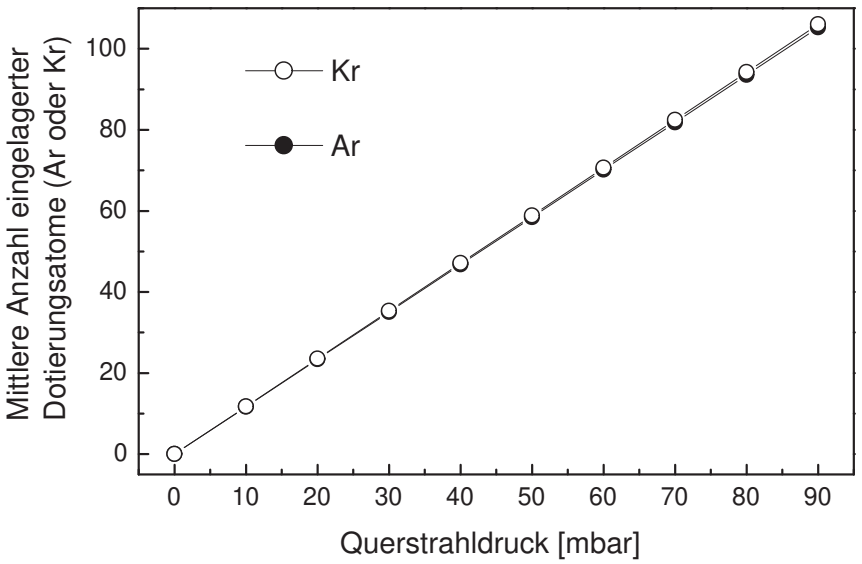

Abbildung 2.5: *Skalierungsgeraden der eingelagerten Clustergrößen*

Da bei der Rechnung der Einfangquerschnitt der Ne-Cluster mit eingeht und dieser entsprechend Gleichung (2.11) vom Radius des Dotierungsatoms abhängt, erhält man für Ar- und Kr-Dotierung leicht unterschiedliche Geraden. Mit Hilfe dieser Geraden wurden die in Kapitel 4 und Kapitel 5 untersuchten eingelagerten Ar- beziehungsweise Kr-Cluster größenskaliert. Als Nomenklatur der eingelagerten Cluster wird im Folgenden $\mathrm{Ar}_M\mathrm{Ne}_{7500}$ beziehungsweise $\mathrm{Kr}_K\mathrm{Ne}_{7500}$ verwendet. Dieser Ausdruck beschreibt Ne-Cluster mit einer mittleren Größe von $N = 7500$ Atomen, die im Mittel mit M Ar- oder K Kr-Atomen dotiert wurden.

[4] Stirling'sche Formel: $k! \approx (\frac{k}{e})^k \cdot \sqrt{2\pi k}$ [55]

Bei den Experimenten mit zwei Querstrahlsystemen ($Q1$, $Q2$) zur Herstellung von dotierten Clustern mit Schalenstruktur (siehe Kapitel 5) erfolgt die Größenbestimmung nach dem gleichen Modell. Die Parameter in der Rechnung werden entsprechend der geänderten Geometrie angepasst. Abbildung 2.6 zeigt den prinzipiellen Aufbau, die Dichteverteilungen der Dotierungsatome(n_1, n_2) sowie die resultierende Skalierungsgerade. Da im Vergleich zu dem Aufbau mit einem Querstrahl die mittlere Teilchendichte des jeweiligen Querstrahls entlang der Strahlachse geringer ist, verläuft die Skalierungsgerade flacher. In der Nomenklatur der Cluster wird die zuerst dotierte Atomsorte an erster Stelle genannt ($\mathrm{Ar}_M\mathrm{Kr}_K\mathrm{Ne}_N$ oder $\mathrm{Kr}_K\mathrm{Ar}_M\mathrm{Ne}_N$).

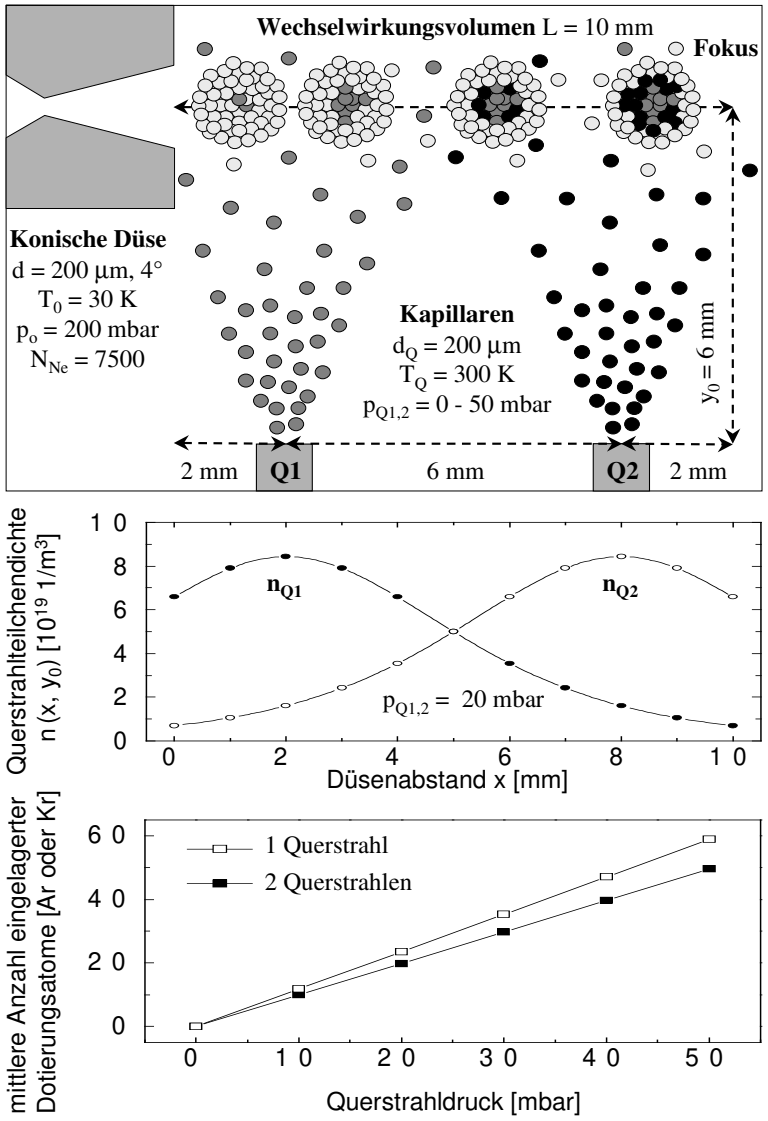

Abbildung 2.6: *Clusterdotierung mit zwei Querstrahlen*

2.4 Anregungsquelle

Sowohl für die Untersuchung der elektronischen Struktur als auch der Dynamik angeregter Zustände in Clustern ist eine selektive Bevölkerung der elektronischen Anfangszustände von zentraler Bedeutung. Die wesentliche Komponente im Strahlengang des Synchrotronlichts vom Ablenkmagneten des DORIS III Speicherrings zur Molekularstrahlapparatur CLULU ist daher der UHV-Primärmonochromator des SUPERLUMI Messplatzes [44]. Im Monochromator beträgt der Abstand Spalt-Gitter 2 m bei einem Winkel zwischen Ein- und Austrittsarm von 15 °. Unter nahezu senkrechtem Einfall wird bei der Energieselektion das Gitter sowohl gedreht als auch verschoben (Mc Pherson-Montierung). Im Energieintervall von 6 - 30 eV liefert der Monochromator Licht hoher Intensität. Bei 100 mA Strahlstrom im Speicherring beträgt der maximale Photonenfluss derzeit: $\Phi = 4 \cdot 10^{12} \ \frac{Photonen}{(s \cdot nm)}$

Es besteht die Möglichkeit, für unterschiedliche Spektralbereiche verschieden optimierte Gitter in den Strahlengang zu schwenken. Für Anregungsenergien kleiner 11 eV wird ein Al-MgF_2 Gitter verwendet, hingegen im höher energetischen Bereich ein mit Platin bedampftes Gitter eine größere Reflektivität besitzt. Entsprechend der verschiedenen Kombinationen von Ein- und Austrittsspaltbreiten können mit dem Primärmonochromator unterschiedliche spektrale Auflösungen erzielt werden (siehe Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3: *Bandpass der anregenden Strahlung am Experiment CLULU*

Eintrittsspalt [μm]	*Austrittsspalt* [μm]	*Auflsung* [nm]
500	500	0,25
500	200	0,1
100	100	0,05

Vom Austrittsspalt gelangt das Synchrotronlicht durch eine differentielle Druckstufe auf einen mit Platin bedampften Ellipsentorus-Fokussierspiegel, der den Spalt im Maßstab 2:1 durch eine weitere differentielle Druckstufe in die Hauptkammer des Clusterexperiments abbildet (siehe Abbildung 2.3). Die Wechselwirkungszone zwischen dem Lichtkegel und dem Ne-Clusterstrahl hat eine vertikale Ausdehnung von 0,35 mm, eine horizontale Ausdehnung von 5 mm und ein Länge von ca. 1.4 mm. Dabei wurde die Strahlaufweitung durch Stöße mit den Dotierungsatomen nicht berücksichtigt [23]. Eine Verkippung des Fokussierspiegels ermöglicht einen vertikalen Abgleich von Licht- und Clusterstrahl von ± 5,75 mm. Hinter der Wechselwirkungszone ist eine Lichtfalle

montiert, um das Streulicht in der Probenkammer zu minimieren. Bei Messungen im langwelligen Spektralbereich ist es möglich, störende höhere Beugungsordnungen hinter dem Austrittsspalt des Monochromators durch Hineinfahren eines LiF-Fensters in den Strahlengang zu unterdrücken[5]. Eine detaillierte Beschreibung der optischen Komponenten im Lichtweg vom Speicherring bis zur Molekularstrahlapparatur findet sich in den Artikeln von Wilke et al. [56] und Karnbach et al. [18].

2.5 Detektoren und Messmethoden

Die Charakterisierung der elektronischen Anfangszustände einer Relaxationskaskade erfolgt mit der Methode der VUV-Fluoreszenzanregungsspektroskopie. Dabei wird die VUV-Lumineszenzausbeute als Funktion der Wellenlänge des anregenden Synchrotronlichts von einem Photomultiplier registriert. Die in diese Arbeit untersuchten dotierten Edelgascluster besitzen keinen rein strahlungslosen Relaxationskanal direkt in den elektronischen Grundzustand (siehe Kapitel 3.2). Jedes in einem angeregten Zustand absorbierte Photon führt daher im Verlauf der Relaxation zur Emission eines VUV-Photons[6]. Insofern ist die integrale Messung über alle VUV-Emissionskanäle direkt proportional zur Clusterabsorption bei der entsprechenden Anregungsenergie [19]. Zur Aufnahme eines Absorptionsspektrums wird die Anregungsenergie schrittweise geändert, wobei für jeden Schritt die VUV-Lumineszenzausbeute mit einem geeigneten Photomultiplier im Single-Photon-Counting Verfahren gemessen wird [57]. Die technischen Daten der verwendeten VUV-Photomultiplier sind in der Tabelle 2.4 zusammengestellt. Der wesentliche Unterschied der Detektoren liegt in der spektralen Empfindlichkeit. Der "solar-blind"-Photomultiplier (R1460) von Hamamatsu arbeitet im Bereich 110 - 300 nm, hingegen registriert der Valvo XP2020 Detektor aufgrund der Verwendung von Natriumsalizilat (NaSal) als Konvertermaterial Photonen im Wellenlängenintervall 28 - 550 nm [7].

Gleichzeitig zur Messung der Clusterabsorption werden an der Apparatur CLULU auch VIS/IR-Fluoreszenzanregungsspektren gemessen. Dies dient der Charakterisierung der Relaxationskaskaden hoch angeregter elektronischer Zustände. Bei Untersuchungen an reinen Clustern liefert die Methode Informationen über die Besetzungswahrscheinlichkeit der Emissionskanäle im VIS/IR-Spektralbereich in Konkurenz zur strahlungslosen Relaxation in die niedrigsten angeregten Zustände als Funktion der Anregungsenergie und der Clustergröße. Im Fall der dotierten Cluster kann mit dieser Methode außerdem der Konkurrenzprozess zwischen Relaxation des Wirtsclusters und Energie-

[5] LiF ist bis ca. 11,5 eV transparent

[6] Bandabstand am γ-Punkt: 27.58 eV (Ne), 14.16 eV (Ar) und 11.01 eV (Kr) [53]

[7] Natriumsalizilat konvertiert Lumineszenz (28 - 360 nm) mit nahezu konstanter Ausbeute in den sichtbaren Spektralbereich ($\approx$ 420 nm) [58].

Tabelle 2.4: *Photomultiplier zum Nachweis der VUV-Lumineszenzausbeute*

Typ	*Hamamatsu R* 1460	*Valvo XP* 2020
Spektralbereich	110 − 300 *nm*	28 − 550 *nm*
Kathodendurchmesser	25 *mm*	44 *mm*
Kathodenmaterial	*CeTe*	*Multialkali*
max. Quantenausbeute	15 %	30 %
Dunkelpulsrate	10 *cps*	180 *cps*
Fenstermaterial	MgF_2	*Fensterglas mit NaSal − Beschichtung*

transfer auf die Dotierung untersucht werden, sofern der elektronisch angeregte Wirtscluster keinen Emissionskanal in diesem Spektralbereich aufweist und nur die Dotierung eine solche charakteristische Fluoreszenz zeigt (siehe Kapitel 4.1). Die VIS/IR-Lumineszenzausbeute ist hier ein "Monitor" für einen Energieübertrag auf den eingelagerten Cluster. Zur Messung der VIS/IR-Fluoreszenzanregungsspektren ist ein Peltiergekühlter R943-Photomultiplier der Firma Hamamatsu an der Probenkammer montiert. Die Lichtauskopplung ist über ein Linsensystem realisiert. Mit Hilfe eines vor dem Peltier-Wärmetauscher installierten Kühlkreislaufs können Temperaturen kleiner -50 °C an der Photokathode erzielt werden. Dies führt zu einer geringen Dunkelpulsrate von $\approx$ 15 cps. Die wesentlichen technischen Daten sind in der Tabelle 2.5 zusammengestellt.

Tabelle 2.5: *Photomultiplier zum Nachweis der VIS/IR-Lumineszenzausbeute*

Typ	*Hamamatsu R* 943
Spektralbereich	160 − 930 *nm*
Kathodenmaße	10 *mm* · 10 *mm*
Kathodenmaterial	*GaAs(Cs)*
Quantenausbeute	20 % *bei* 400 *nm*
Dunkelpulsrate	15 *cps*
Fenstermaterial	*Quarzglas*

Zur vollständigen Charakterisierung der Energierelaxation in reinen und dotierten Clustern ist eine Analyse der Endzustände strahlender elektronischer Übergänge notwendig. Für energieaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie im VIS/IR-Spektralbereich nach selektiver Anregung mit Synchrotronlicht wurde 1996 ein Czerny-Turner-Monochromator

mit Peltier-gekühlter CCD-Kamera an der CLULU-Apparatur in Betrieb genommen [59]. Durch Optimierung der Analysesoftware[8] sowie der optischen Ankopplung[9] der Clusterfluoreszenz an den Eintrittsspalt des Monochromators ist es jetzt möglich, hochaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie an dotierten Clustern durchzuführen. Die Auflösung $\Delta\lambda$ des Spektrographen ist gegeben durch die Spaltbreite X_S des Monochromators (80 - 250 μm), die lineare Dispersion des verwendeten Gitters Δx (60 nm oder 600 nm) sowie die Pixelgröße in Dispersionsrichtung (1100 Pixel $\cdot$ 24 μm). Es gilt:

$$\Delta\lambda[nm] = \frac{X_S[\mu m] \cdot \Delta x[nm]}{1100 \cdot 24\mu m} \tag{2.15}$$

Die technischen Daten des Spektrographen sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst. Eine detaillierte Beschreibung der Detektorkomponenten zur VIS/IR-Spektroskopie findet sich in der Arbeit von L. Moussavizadeh [59].

2.6 Messelektronik und Rechnersteuerung

Bei der Messung der Fluoreszenzanregungsspektren mit der "Single-Photon-Counting"-Methode liefert jedes von den Photomultipliern registrierte Photon einen Spannungspuls der von einem Constant-Fraction-Discriminator in einen Normpuls umgewandelt wird. Diese Pulse werden bei konstanter Anregungsenergie von CAMAC-Zählern aufsummiert. Die Zähler gehören zu einem CAMAC-Datensystem bestehend Input-Output-Registern, Datenbus und Crate-Controller. Dieses System ist die Schnittstelle zwischen Experiment und Messrechner (DEC-Alpha). Die Zählzeiten pro Monochromatorschritt sind auf den zeitlich abnehmenden Speicherringstrom normiert. Dafür wird eine zum Speicherringstrom proportionale Spannung in einem Spannungs-Frequenz-Wandler in ein entsprechendes Frequenzsignal konvertiert. Mit dieser Frequenz läuft ein Preset-Zähler bis zu einem vorgegebenen Referenzzählwert und stoppt die Messung. Die CAMAC-Zähler werden vom Messrechner ausgelesen, der dann den Monochromator zur nächsten Wellenlänge verfährt. Die Wellenlängeninformation wird dabei von einem Heidenhain-Messsystem erfasst. Abhängig vom Auflösungsintervall (siehe Tabelle 2.3) werden die Schrittweiten so gewählt, dass etwa 4 Messpunkte in einem Intervall liegen. Die Normierung der Fluoreszenzanregungsspektren auf den Photonenfluss bzw. die Gittercharakteristik wird

[8] lange Zählzeiten (bis zu 60 min) führen zu einer Vielzahl von Störsignalen auf dem CCD-Chip aufgrund der kosmischen Höhenstrahlung (ca. 10000 $\frac{cts}{h}$). Diese Ereignisse werden durch einen Software-Filter aus den Spektren entfernt [25].

[9] Die Verwendung zweier LiF-Achromate in der Linsenoptik minimiert die Abbildungsfehler (sphärische und chromatische Abberation) [60].

Tabelle 2.6: *Sekundärmonochromator und CCD-Detektor zum Nachweis der spektral zerlegten VIS/IR-Fluoreszenz*

Typ	$Acton\ Research\ Corporation: Spectra\ Pro\ 275$
$Fokallänge$	$275\ mm$
$Gitter$	$150\ Striche/mm\ mit\ Blaze\ 500\ nm$ $1200\ Striche/mm\ mit\ Blaze\ 300\ nm$ $1200\ Striche/mm\ mit\ Blaze\ 750\ nm$
$Gittergröße$	$68\ mm \cdot 68\ mm$
Typ	$Princeton\ Instruments: LN/CCD-1100PB$
$Spektralbereich$	$160-1080\ nm$ $UV\ bis\ nahes\ IR$
$CCD-Chip$	$back-illuminated$ $mit\ UV-NIR/AR-Beschichtung$
$Format$	$1100 \cdot 330\ Pixel$ $Pixelgröße: 24\ \mu m \cdot 24\ \mu m$ $Chipgröße: 26.4\ mm \cdot 7.9\ mm$
$Quantenausbeute$	$70\ \%\ bei\ \lambda = 670\ nm$
$Betriebstemperatur$	$-70\ °C\ bis\ -130\ °C$
$Dunkelpulsrate$ $bei\ -120\ °C$	$< 0.0001\ Elektronen/(Pixel \cdot Sekunde)$
$Ausleserauschen$	$4-6\ Elektronen\ rms$

anschließend am PC durchgeführt[10]. In Abbildung 2.7 ist ein Blockdiagramm der Nachweiselektronik mit den wesentlichen Komponenten zur rechnergestützten Datennahme dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung des Messzyklus findet sich in der Dissertation von E. Roick [61].

Zur Messung der energieaufgelösten VIS/IR-Fluoreszenz bei konstanter Anregungsenergie wird das emittierte Licht von einer Sammeloptik auf den Eintrittsspalt eines Sekundärmonochromators fokussiert, spektral zerlegt und von einer CCD-Kamera detektiert. Die Datennahme wird von einem separaten PC und dem Programmpaket WINSPEC gesteuert. Für die Signalverarbeitung der CCD-Kamera sowie die Temperaturregelung der flüssig-Stickstoffkühlung ist ein zusätzlicher Controller vorhanden. Mit WIN-

[10] Photonenflussnormierung der Anregungsspektren: Division der Spektren durch ein mit einer Photodiode gemessenes Intensitätsspektrum ohne Molekularstrahl

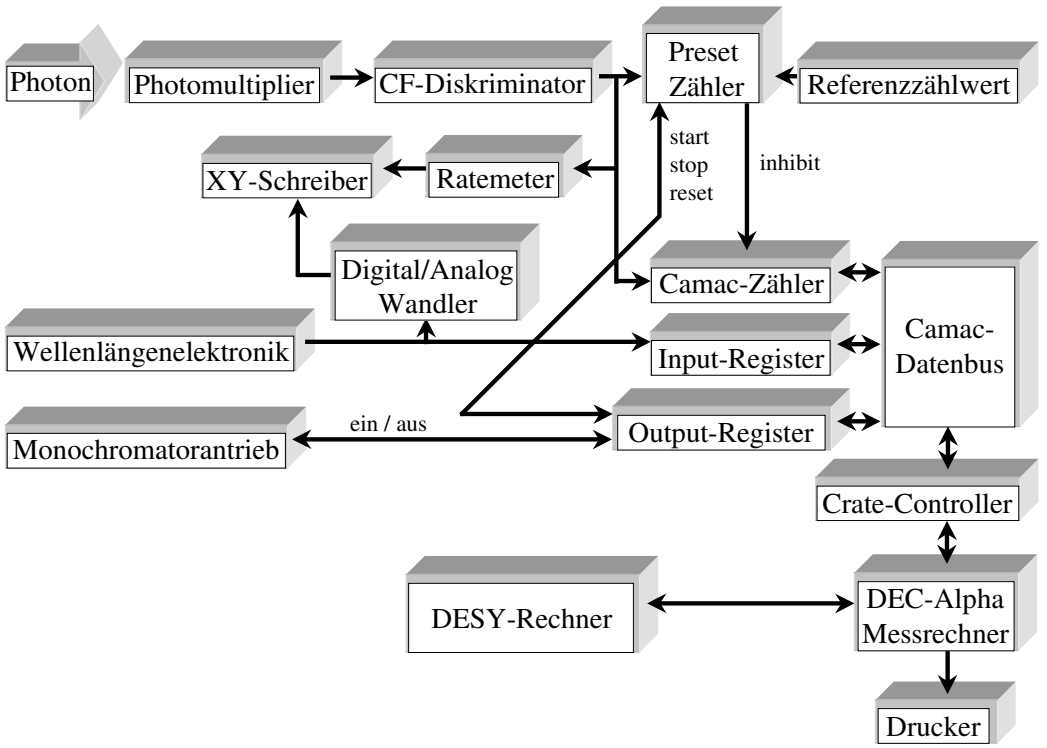

Abbildung 2.7: *Schematische Darstellung der Messanordnung*

SPEC kann die zentrale Wellenlänge und die Belichtungszeit variiert werden. Außerdem ist es möglich zwischen den verschiedenen Gittern zu wechseln, die Spektren zu kalibrieren und den CCD-Chip in mehrere Streifen einzuteilen. Dies ist insbesondere für die schon erwähnte Filter-Software zur Unterdrückung der Störsignale aufgrund der kosmischen Höhenstrahlung von Bedeutung [25]. Nach dem Datentransfer auf die DESY Netzwerkrechner, werden die Fluoreszenzspektren an einem externen PC auf die Intensität der anregenden Synchrotronstrahlung normiert[11]. In Abbildung 2.8 ist der prinzipielle Aufbau zur Messung der Emissionsspektren dargestellt.

[11] Photonenflussnormierung der Fluoreszenzspektren: Division der Spektren gleicher Anregungsenergie durch den jeweiligen mittleren Strahlstrom

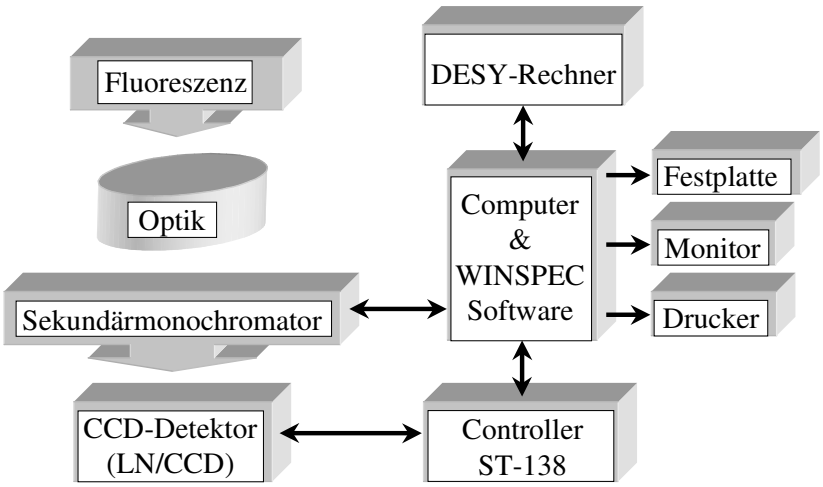

Abbildung 2.8: *Experimenteller Aufbau zur Messung der Emissionsspektren*

Kapitel 3

Bisheriger Kenntnisstand

3.1 Valenzanregungen reiner Edelgascluster: Vom Atom zum Festkörper

Die Edelgase befinden sich in der achten Hauptgruppe des Periodensystems. Zu ihnen zählen die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon. Eine charakteristische Eigenschaft der Edelgasatome ist die abgeschlossene äußere Elektronenschale im elektronischen Grundzustand[1]. Die angeregten Zustände der schweren Edelgase (Ar-Rd) werden in der jl-Kopplung beschrieben [62]. Bei diesen Elementen ist die Spin-Bahnwechselwirkung der Rumpfelektronen erheblich stärker als die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Rumpfelektronen und dem angeregten Elektron, daher koppeln diese zunächst zum Gesamtdrehimpuls $\vec{j}$ des Rumpfes. Der Gesamtdrehimpuls $\vec{j}$ des Atomrumpfes[2] koppelt dann mit dem Bahndrehimpuls $\vec{l}$ des angeregten Elektrons zum Drehimpuls $\vec{K}$. Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ des Systems resultiert schließlich aus der Kopplung des Spins $\vec{s}$ des angeregten Elektrons mit $\vec{K}$. In der Racah-Notation lautet die Elektronenkonfiguration ${}^{2s+1}L_j nl(')[K]_J^{(0)}$. Die Atomrumpfquantenzahl kann die Werte $j = 3/2$ und $j = 1/2$ annehmen, wobei Zustände mit $j = 1/2$ durch einen Strich (') gekennzeichnet sind. Eine positive Parität der Gesamtwellenfunktion ($P = -1^l > 0$) wird ebenfalls in der Racah-Notation indiziert (0). Auf die speziellen Eigenschaften der Elemente Helium und Radon wird im folgenden nicht weiter eingegangen. Die ersten angeregten Zustände des Ne Atoms folgen noch der LS-Kopplung (Russell-Saunders-Notation), werden aber der Übersicht wegen in der vorliegenden Arbeit in der Racah-Notation beschrieben [63,64]. In der Tabelle 3.1 sind die Energien der optisch-erlaubten Übergänge[3] aus dem elektronischen Grundzustand ${}^1S_0$ in die ersten angeregten Zustände

[1] Valenzelektronenkonfiguration: $1s^2$ für He und ns^2np^6 ($n = 2-6$) für Ne-Rd

[2] Aufspaltung der Niveaus aufgrund der Spin-Bahnwechselwirkung: $np^5({}^2P_{3/2})$ oder $np^5({}^2P_{3/2})$

[3] Auswahlregeln für optische Dipolübergänge: Δj=0, $\pm$1 ($0 \rightarrow 0$) verboten; Δl=$\pm$1

der Edelgasatome Ne-Kr angegeben. Außerdem sind die Ionisationsgrenzen, die Polarisierbarkeiten im Grundzustand sowie die Spin-Bahnaufspaltung Δ tabelliert.

Tabelle 3.1: *Einige Eigenschaften der atomaren Zustände von Ne, Ar und Kr*

$LS-Kopplung$	Ne	Ar	Kr	$jl-Kopplung$
$^3P_1$ $[eV]$	16,671	11,624	10,033	$^2P_{3/2}s[3/2]_1$
$^1P_1$ $[eV]$	16,848	11,828	10,644	$^2P_{1/2}s'[1/2]_1$
$Ionisationsgrenze$ $[eV]$: $^3P_1$	21,565	15,760	14.000	$^2P_{3/2}$
$Ionisationsgrenze$ $[eV]$: $^1P_1$	21,662	15,937	14.666	$^2P_{1/2}$
$Spin-Bahnaufspaltung$ Δ $[eV]$	0,097	0,177	0,666	
$Polarisierbarkeit$ $[\AA^3]$	0,390	1,62	2,46	

Aufgrund der abgeschlossenen Valenzelektronenschale der Atome im Grundzustand sind Edelgasmoleküle nur über die schwache van der Waals Wechselwirkung gebunden. Eine gute Näherung für die Beschreibung dieser Bindung ist ein Lennard-Jones-Paarpotential [65]:

$$V(r) = 4\epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{3.1}$$

Der repulsive Term $\sim r^{-12}$ resultiert aus der Abstoßung überlappender Elektronenschalen (Pauli-Prinzip). Die anziehende Wechselwirkung $\sim r^{-6}$ wird durch induzierte Dipolmomente hervorgerufen. Im Gleichgewicht ($V(\sigma) = 0$) entspricht der Parameter σ dem Kernabstand. Der Wert des Potentials im Minimum ($V(2^{\frac{1}{6}} \cdot \sigma) = \epsilon$) wird durch den Parameter ϵ beschrieben [66].

Im elektronisch angeregten Zustand können Edelgasatome stark gebundene Excimere bei kleinen Kernabständen bilden[4]. Zeitaufgelöste VUV-Fluoreszenzspektroskopie nach Anregung mit monochromatisiertem Synchrotronlicht liefert ein detailliertes Bild der elektronischen Eigenschaften der Edelgasmoleküle [67]. Beim strahlenden Übergang[5] in den Grundzustand werden zwei verschiedene Zerfälle unterschieden [68,69]:

- **1. Kontinuum:** Übergang aus den höchsten schwingungsangeregten Molekülzuständen in den Grundzustand

[4] von "excited dimer"

[5] Auswahlregeln für Dipolübergänge: ΔJ=0, $\pm$1 ($0 \not\to 0$); Gesamtparität: $+ \to -$

Hund'scher Kopplungsfall a): $\Delta\Lambda$=0, $\pm$1; $\Delta\Sigma$=0

Hund'scher Kopplungsfall c): $\Delta\Omega$=0, $\pm$1; $g \leftrightarrow u$ erlaubt

Spiegelsymmetrie: $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ bzw. $0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-$ erlaubt

- **2. Kontinuum:** Gebunden-frei-Übergang aus dem relaxierten Schwingungsgrundzustand des angeregten Moleküls in den repulsiven des elektronischen Grundzustands.

In Abbildung 3.1 sind die entsprechenden Potentialkurven der homonuklearen Edelgasdimere (Ne-Xe) sowie die strahlenden Zerfälle schematisch dargestellt.

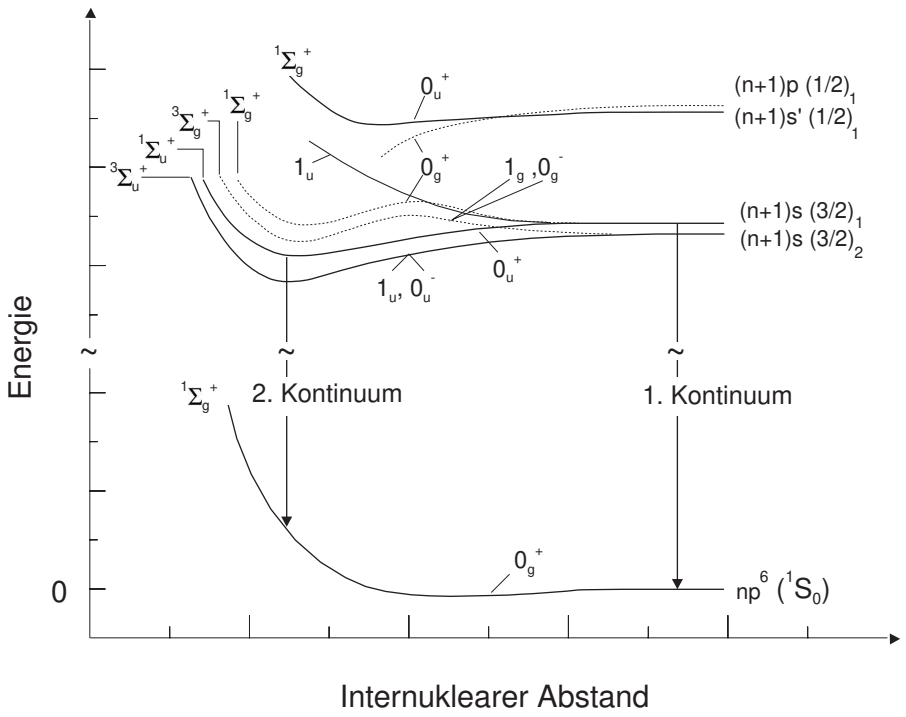

Abbildung 3.1: *Potentialkurvenschema der schweren Edelgasdimere*

Aufgrund des Übergangs von der Kugelsymmetrie im Atom zur Zylindersymmetrie im Dimer sind nicht mehr die Beträge der Drehimpulse, sondern deren Projektionen auf die Molekülachse "gute" Quantenzahlen. In Abhängigkeit des Kernabstands sowie der Größe unterscheidet man fünf Hund'sche Kopplungsfälle (a-e) von denen bei den schweren Edelgasen aber nur a) für kleine Kernabstände und c) für große Kernabstände realisiert sind [70].

- **Drehimpulskopplung a)** Die Kopplung des Gesamtbahndrehimpulses L und des Gesamtspins S an die Molekülachse ist stärker als die Spin-Bahnwechselwirkung. Die achsenparallelen Komponenten des Bahndrehimpulses ($\Lambda = |M_L|$) und des Spins ($\Sigma = |M_S|$) werden summiert und beschreiben den Gesamtdrehimpuls ($\Omega = \Lambda + \Sigma$) des Moleküls. Die Bezeichnung der Zustände erfolgt analog der Notation

in der LS-Kopplung der Atome: $^{2S+1}\Lambda_\Omega$ mit $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, ...$ für 0, 1, ..., L und $\Sigma = S, S-1, ..., -S$.

- **Drehimpulskopplung c)** Hier ist die Spin-Bahnwechselwirkung so groß, dass nur die Projektion $\Omega = |M_J|$ des Gesamtdrehimpulses J auf die Molekülachse zeitlich konstant ist. Der Wert von Ω beschreibt den jeweiligen Zustand.

Neben den verschiedenen Drehimpulskopplungen ist das Verhalten der Wellenfunktion unter Symmetrieoperationen für die elektronischen Eigenschaften der Molekülzustände von entscheidender Bedeutung:

- Spiegelsymmetrie: Niveaus, deren Elektronenwellenfunktion invariant ist gegenüber Spiegelung an einer Ebene, die die Molekülachse enthält, werden mit + beziehungsweise − gekennzeichnet (zugehörige Quantenzahlen: $s = 0$ beziehungsweise 1).

- Die Parität eines Zustandes (gerade oder ungerade) beschreibt das Verhalten der Elektronenwellenfunktion bei Punktspiegelung am Mittelpunkt.

- Die Gesamtparität P beschreibt das Verhalten der Gesamtwellenfunktion (inklusive Rotation) unter Inversion am Ursprung: $P = (-1)^{J+s}$

Die Cluster bilden als Bindeglied zwischen dem zweiatomigen Molekül und dem Festkörper eine spezielle Form kondensierter Materie. Im Mittelpunkt der experimentellen und theoretischen Untersuchungen steht die Entwicklung der geometrischen und elektronischen Eigenschaften mit der Clustergröße. Eine ausführliche Beschreibung findet sich u. a. in den Übersichtsartikeln von H. Haberland und J. Jortner sowie Referenzen darin [71–73]. Im folgenden sollen die charakteristischen Merkmale elektronischer Anregungsprozesse der schweren Edelgasclustern beschrieben werden, die hauptsächlich in unserer Arbeitsgruppe untersucht wurden (Ar_N [5], Kr_N [11] and Xe_N [21]).

Die fundamentalen Anregungen in Edelgaskristallen nach Photoabsorption im VUV sind gebundene Elektron-Lochzustände, sogenannte Exzitonen [49, 53, 74]. In Analogie zu den elektronischen Anregungen im Wasserstoffatom werden sie durch eine Hauptquantenzahl $n \geq 1$ charakterisiert. Der wesentliche Parameter bei der theoretischen Beschreibung der Exzitonen ist die Stärke der Bindung zwischen dem Leitungsbandelektron und dem Valenzbandloch. Wannier-Exzitonen sind schwach gebundene Elektron-Lochzustände mit einem Radius r_n deutlich größer als der mittlere Abstand nächster Nachbarn a. Die Wechselwirkung wird im wesentlichen durch die langreichweitige Coulombanziehung bestimmt. Das Energiespektrum $E(n, \vec{K})$ sowie der Exzitonen-Radius r_n lassen sich daher entsprechend der Lösung für ein Wasserstoffatom berechnen, indem die effektiven Massen des Elektrons m_e, des Lochs m_h sowie die dielektrische Konstante des

Festkörpers $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ berücksichtigt werden. Der Wellenvektor $\vec{k}$ beschreibt die Ausbreitungsrichtung des Exzitons im Kristall, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ die reduzierte Masse und E_g die Bandlückenenergie:

$$E(n, \vec{k}) = E_g - \frac{\mu e^4}{8h^2\epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 \cdot \vec{k}^2}{2(m_e + m_h)} \tag{3.2}$$

$$r_n = \frac{h^2\epsilon}{\pi\mu e^2} \cdot n^2 \tag{3.3}$$

Das Wannier-Modell ist gut geeignet, die Energielagen der höheren Exzitonen ($n \geq 2$) der Edelgasfestkörper (Ne-Xe) zu beschreiben. Der Wannier-Radius für die n=1 Exzitonen liegt im Bereich 1,1 Å (Ne) und 3,2 Å (Xe) und ist damit kleiner als der mittlere Abstand nächster Nachbarn[6]. In diesem Fall ist das Modell der dielektrischen Abschirmung des Coulombpotentials sowie die effektive Massennäherung nicht mehr gültig [75]. Aus diesem Grund werden die $n = 1$ Exzitonen auch als intermediäre Exzitonen bezeichnet. Verschiedene Ansätze auf der Basis des Wannier-Modells Korrekturen einzuführen, erzielen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen [76]:

- **central cell correction:** Bei dieser Ergänzung werden die repulsiven Anteile der Wechselwirkung nächster Nachbarn bei kleinen Kernabständen stärker gewichtet, was zu einer Anhebung der Energieniveaus führt [77, 78].
- **quantum defect model:** In diesem Modell wird ähnlich der Beschreibung der Alkali-Atome der Faktor n^{-2} in der Gleichung 3.1 durch $(n + \delta)^{-2}$ ersetzt. Der Quantendefekt δ nimmt Werte zwischen 0,28 für Neon und 0,03 für Xenon an [79, 80]. Inwieweit dieses Modell allerdings eine tiefergehende Bedeutung hat, die über eine Erklärung der Energielagen hinausgeht, wird zum Teil kontrovers diskutiert [81].

Stark gebundene Elektron-Lochzustände werden im Frenkel-Exzitonen Bild beschrieben. Die Ladungsträger sind hier am gleichen Gitterplatz lokalisiert ($r_n << a$). Die Basis der elektronischen Anregung sind atomare Zustände, die alle Anteile der elektromagnetischen Wechselwirkung (inklusive kurzreichweitige Austauschwechselwirkung) beinhalten. Die Entartung der Energieniveaus im homogenen Festkörper wird durch schwache

[6] mittlerer Abstand [Å] [53]: 3,16 (Ne), 3,75 (Ar), 3.98 (Kr) und 4,34 für (Xe)

Wechselwirkung (z.B. Polarisation) mit den umgebenen Atomen aufgehoben. Aufgrund eines resonanten Energietransfers kann eine Kopplung der Zustände auftreten. Es resultieren Linearkombinationen mit unterschiedlichen Energien und damit die Ausbildung der Energiebänder. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind nicht länger auf einem Gitterplatz beschränkt, sondern über den gesamten Festkörper delokalisiert.

Die Energie der Exzitonen hängt im allgemeinen von der Orientierung des elektrischen Dipolmomentvektors $\vec{\mu}$ relativ zum Ausbreitungsvektor $\vec{k}$ ab [82]. Man unterscheidet daher zwischen (**t**)ransversalen ($\vec{\mu} \perp \vec{k}$) und (**l**)ongitudinalen ($\vec{\mu} \parallel \vec{k}$) Exzitonen. In kubischen Kristallen sind dies Eigenzustände des Festkörpers. Aufgrund der Spin-Bahnwechselwirkung spalten die Exzitonen in zwei Serien (n', n) auf[7]. Außerdem wurden in festen Edelgasen neben den bisher vorgestellten Volumenexzitonen auch oberflächenspezifische Anregungen entdeckt [76]. Diese Oberflächenexzitonen (**s**) zum $j = 3/2$ Valenzband sind infolge des Kristallfeldeinflusses aufgespalten. Die schweren Edelgascluster zeigen entsprechende Absorptionsbanden, die aber wegen der endlichen Clustergröße sowie des relativ großen Anteils von Oberflächenatomen sowohl in ihrer relativen Intensität als auch der energetischen Position zum Teil stark modifiziert sind. In Abbildung 3.2 sind Fluoreszenzanregungsspektren vom Ar_N-Clustern im Größenbereich $N = 3 - 5 \cdot 10^5$ dargestellt. Für Anregungsenergien um 13,3 eV werden zusätzliche relativ scharfe clusterspezifische Absorptionsbanden beobachtet. Betrachtet man den Radius der elektronischen Anregung r_n im Vergleich zum Clusterradius R_{Cl}, so treten diese Absorptionen auf, wenn: $r_n \approx R_{Cl}$ ist. Modellrechnungen in der "effektiven Masse"-Näherung zeigen, dass die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des angeregten Elektrons zwei Maxima hat - innerhalb und außerhalb des Clusters. Die atomare Struktur sowie die Anzahl der Clusterschalen haben dementsprechend einen entscheidenden Einfluss auf den Charakter dieser "Cluster-Exzitonen", so wurden beispielsweise in Xe_{265}-Clustern bis zu sieben solcher Banden beobachtet [21].

In kleinen Clustern sind die intermediären Exzitonen (n=1, 1') und insbesondere die Oberflächenexzitonen die dominierenden Absorptionsbanden[8]. Mit zunehmender Clustergröße ($R_{Cl} > 2r_n$) bilden sich die Wannier-Exzitonen ($n \geq 2$) auf Kosten eines breiten Kontinuums heraus. Das Kontinuum in der Nähe der Bandkantenenergie wird in Analogie zu den entsprechenden Absorptionsbanden im Molekül überlappenden Rydbergzuständen zugeordnet [86]. Die Übergangsenergien der Wannier-Exzitonen in Abhängigkeit des Clusterradius können im Rahmen des "exciton-confinement"-Modells beschrieben werden [87].

[7] Aufspaltung des Valenzbandes in $j = 1/2$ und $j = 3/2$. Die zum $j = 1/2$-Band korrelierte Exzitonenserie wird gekennzeichnet (')

[8] bis $N = 561$ befindet sich die Mehrzahl der Atome an der Oberfläche [83–85]

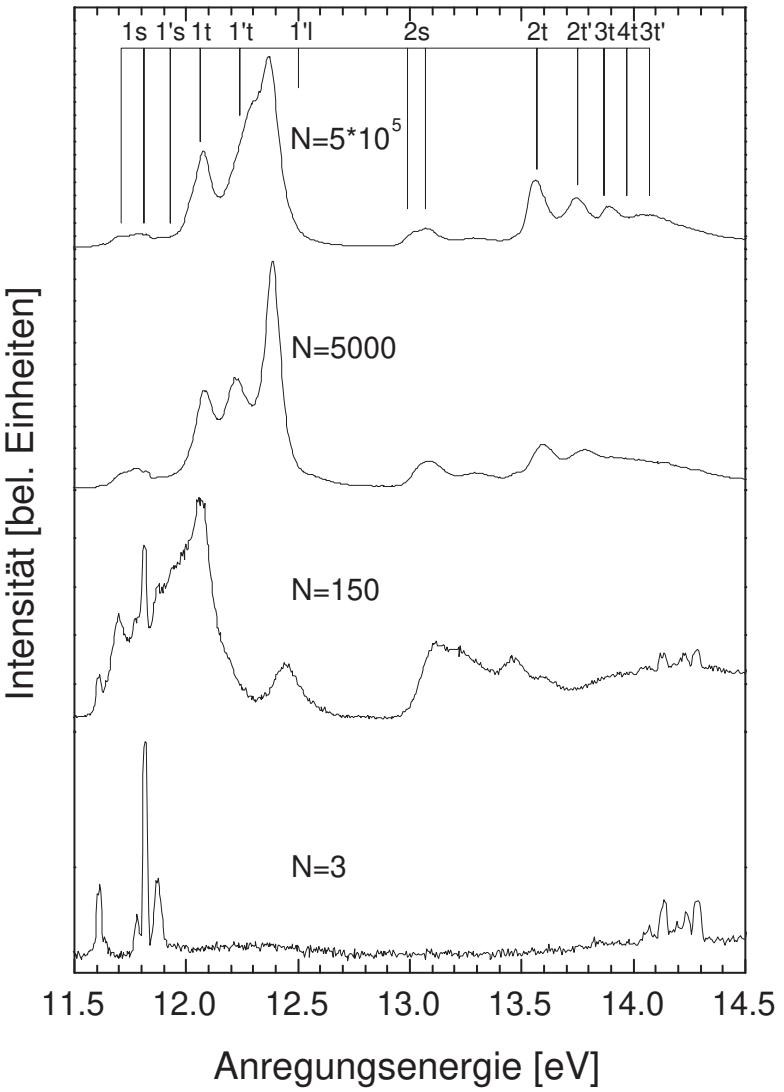

Abbildung 3.2: *Fluoreszenzanregungsspektrum von Ar_N-Clustern ($3<N<5{\cdot}10^5$)*

Man unterscheidet zwei Grenzfälle:

- **weak confinement:** $\frac{R_{Cl}}{r_n} >> 1$ Die räumliche Begrenzung stellt nur eine kleine Störung im Vergleich zur Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch dar. Aufgrund der starken Korrelation bleibt der Charakter des Exzitons als Quasi-Teilchen der Masse $M = m_e + m_h$ erhalten. Näherungsweise gilt für die Energieverschiebung ΔE_w relativ zum Festkörperwert [5]:

$$\Delta E_w = \frac{h^2}{8MR_{Cl}{}^2} \tag{3.4}$$

- **regime of independent particle confinement (strong confinement):** $\frac{R_{Cl}}{r_n} << 1$ Die korrelierte Bewegung von Elektron und Loch ist durch den Einsperreffekt stark gestört. Elektron und Loch besetzen jeweils den niedrigsten Einteilcheneigenzustand innerhalb des Potentialtopfes bei geringem räumlichen Abstand. Die Energieverschiebung ist näherungsweise gegeben durch [5]:

$$\Delta E_s = \frac{h^2}{8\mu {R_{Cl}}^2} \tag{3.5}$$

In einem einfachen Bild bewirkt die räumliche Begrenzung der elektronischen Anregung im Cluster eine Zunahme der Impulsunschärfe und damit eine Anhebung der kinetischen Energie des Teilchens[9]. Im Allgemeinen ist $\Delta E_w << \Delta E_s$, da im ersten Fall ein schweres Teilchen (Exziton) und im zweiten Fall Elektron und Loch getrennt eingesperrt werden, wobei das leichte Elektron hier den dominierenden Beitrag zur reduzierten Masse μ liefert. Der Übergang vom "strong confinement" zum "weak confinement" der Wannier-Exzitonen wird im Bereich $\frac{R_{Cl}}{r_n} \approx 4$ erwartet [88]. Die Energieverschiebung der Oberflächenexzitonen ist weniger stark ausgebildet, da die Einsperrenergie einerseits von der Dimensionalität des Potentialtopfes abhängt und andererseits von der effektiven Elektronenmasse, die für Oberflächenzustände größer ist als für Volumenzustände, da das Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Clusters besitzt [5].

Eine detaillierte Modellrechnung zur Absorptionsenergie des $n = 2$ Exzitons in Ar-Clustern findet sich in der Arbeit von Wörmer et al. [5]. Die Berücksichtigung der Bandkanten- und Bindungsenergie des Exzitons in Abhängigkeit der Clustergröße liefert hier eine sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

3.2 Elektronische und geometrische Eigenschaften dotierter Edelgascluster

Aufgrund der geringen chemischen Reaktivität und der Transparenz bis in den VUV-Spektralbereich sind Edelgase hervorragend als Wirtsmaterialien für die Matrixisolationsspektroskopie geeignet [89]. Edelgascluster, insbesondere He-Cluster können in analoger Weise als Matrix verwendet werden.

[9] Heisenberg'sche Unschärferelation: $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$

Die Forschungsschwerpunkte lassen sich folgendermaßen gliedern:

- **Spektroskopie instabiler Isomere**

Bei der Präparation dotierter Cluster im Molekularstrahl können spezielle strukturelle Isomere der eingelagerten Moleküle hergestellt werden, die nur lokale Minima auf den entsprechenden Potentialflächen während der Kondensation darstellen. Die Ursache dafür liegt in der tiefen Temperatur der Cluster[10]. Umordnungsprozesse während der Kondensation werden somit "ausgefroren". Beispielsweise ist es gelungen, lineare Ketten von HCN-Molekülen in Heliumclustern zu spektroskopieren oder spezielle Ringstrukturen von $(H_2O)_6He_N$ Clustern zu untersuchen [3, 91]. Im allgemeinen beeinflusst die elektronische Struktur des Wirtsclusters das eingelagerte Molekül nur wenig, da keine Clusterzustände bei den Absorptionsenergien der Dotierung liegen.

- **Katalyse chemischer Reaktionen**

Cluster-isolierte chemische Reaktionen zeichnen sich durch eine Reihe charakteristischer Eigenschaften aus. Die Reaktionspartner werden entweder auf der Clusteroberfläche oder im Volumen lokalisiert. Die Präparation im Molekularstrahl ermöglicht eine leichte Kontrolle der an der Reaktion beteiligten Teilchenzahlen. Große Cluster dienen als Reaktionsmedium und können aufgrund der Vielzahl innerer Freiheitsgrade als Thermostat betrachtet werden solange die Reaktionspartner im Kontakt mit dem Cluster bleiben. In Experimenten mit dotierten Ne- und Ar- Clustern wurden kürzlich Kondensations- und "Quenching"-Prozesse von Barium mit Cl_2-, CH_4-, N_2O- und SF_6-Molekülen in Clustern untersucht [9].

- **Analyse der lokalen Umgebung, der Energierelaxation sowie der elektronischen Struktur des Dotierungsatoms**

Die Absorption von Xe-Atomen in dünnen Ar- und Ne-Schichten wurde erstmals 1965 von Baldini et al. untersucht und analog zu den reinen Festkörperanregungen Serien sogenannter "Impurity"-Exzitonen zugeordnet [92]. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Interpretation im Modell gestörter atomarer Zustände angemessener ist [93,94]. Dabei findet entsprechend dem molekularen Übergang die Anregung aus dem elektronischen Grundzustand in den repulsiven Teil des Potentials des angeregten Zustandes statt. Jedes Nachbaratom liefert einen Beitrag zur Energieverschiebung, die daher insgesamt stärker ist als im Molekül . Da die Koordinationszahl des angeregten Atoms an der Oberfläche geringer ist, wird folglich für Dotierungsatome auf der Oberfläche eine geringere Energieverschiebung beobachtet als im Volumen. Aufgrund der repulsiven Wechselwirkung mit den umgebenden Nachbaratomen kann die Dotierung aus der

[10] He: $\approx 0,4$ K [4], Ne: ≈ 10 K [90] and Ar: ≈ 32 K [40]

Festkörperoberfläche herausgedrückt werden und vollständig desorbieren oder schwach gebunden auf der Oberfläche diffundieren [95].

Mit Hilfe floureszenzspektroskopischer Untersuchungen an edelgasdotierten Edelgasmatrizen konnten verschiedene Einbauplätze im Inneren des Festkörpers identifiziert werden [96]. Diese unterscheiden sich in der Anzahl der Fehlstellen beziehungsweise im mittleren Abstand nächster Nachbarn um das Dotierungsatom. Diese Untersuchungen wurden auch auf edelgasdotierte Edelgascluster ausgedehnt [1]. In Koexpansions- sowie "Pick-up"-Experimenten konnten verschiedene Oberflächen- und Volumeneinbauplätze einzelner Atome und Moleküle als Funktion der Clustergröße beobachtet werden. Ein von Goldberg et al. entwickeltes Modell, in dem die Energieverschiebung ΔE linear von der Anzahl nächster Nachbarn N und exponentiell vom Abstand r_n zur Dotierung abhängt, wurde erfolgreich auf Xenon dotierte Edelgascluster angewandt. Die Parameter a und γ werden numerisch an die Differenzfunktion aus Grundzustandspotential und dem Potential des angeregten Zustands im heteronuklearen Molekül angepasst [97].

$$\Delta E(r) = a \sum_{n=1}^{N} \exp(-\gamma r_n) \tag{3.6}$$

Interessanterweise fehlen die charakteristischen Oberflächeneinbauplätze in kleinen Xenon dotierten Ne_N-Clustern ($N < 300$), wodurch auf die flüssige Phase dieser Cluster geschlossen werden kann [1]. Xe-Atome, die sich an der Clusteroberfläche anlagern, werden ins Innere gezogen, und man beobachtet nur Atome auf Volumeneinbauplätzen.

Die ersten zeitaufgelösten Lumineszenzuntersuchungen an dotierten Edelgasen wurden 1978 von Hahn durchgeführt [98]. In Abbildung 3.3 ist ein Vergleich der elektronischen Zustände von Ar-Atomen in der Ne-Matrix mit freien Ar-Atomen sowie ein Überblick der möglichen experimentell bestimmten strahlenden und nicht-strahlenden Relaxationsprozesse dargestellt.

Die Lebensdauern τ_{a-STE} von atomaren Zentren im Festkörper sind generell kürzer als die Lebensdauern τ_{Atom} der angeregten freien Atome. Die Verkürzung hat folgende Ursachen [99]:

1. nicht-strahlende Relaxation höherer Niveaus
2. lokalen Feldkorrekturen: $\tau_{Atom} = \tau_{a-STE} \cdot n \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ (Brechungsindex n der Matrix)
3. Kristallfeldaufspaltungen, z. B. gestörte Umgebung von $4s[3/2]_2$-Zuständen in der Matrix

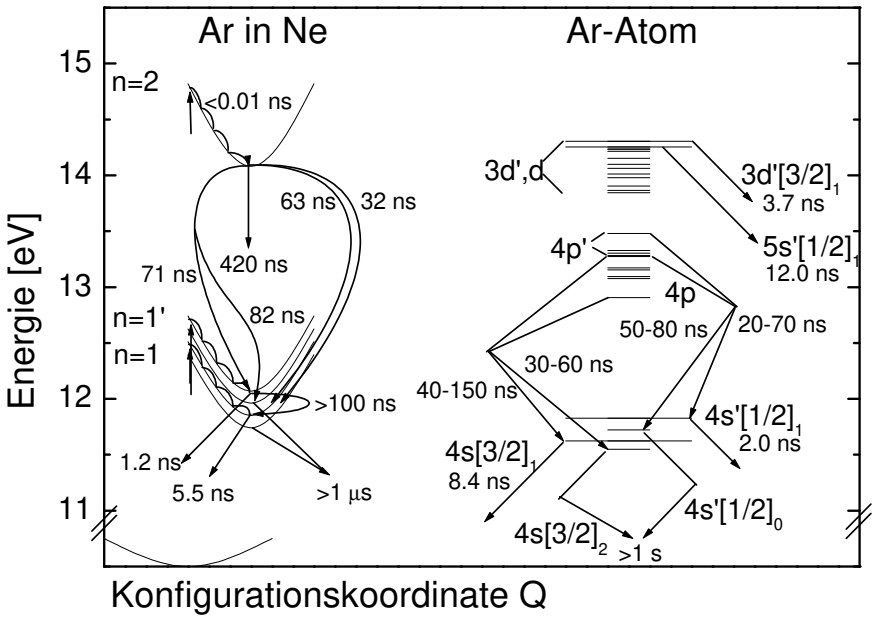

Abbildung 3.3: *Links: Experimentell bestimmte strahlende (gerade Pfeile) und nichtstrahlende (geschwungene Pfeile) elektronische Relaxationskaskaden sowie Zeitkonstanten von Ar in Ne im Konfigurationskoordinatendiagramm nach Anregung der n=1, 1' und n=2 "Impurity"-Exzitonen. Rechts: Atomare Ar-Energieniveaus mit einigen Lebensdauern für den strahlenden Zerfall aus [99]*

Alle Relaxationskaskaden nach Anregung des $n = 2$ "Impurity"-Exzitons enden mit einem strahlenden Zerfall in den Grundzustand. In Kr und Ar dotierten Ne-Festkörpern liegen die Relaxationszeiten für diese Anregungsenergien in der Größenordnung 10 bis 1000 ns und werden primär durch strahlende Zerfälle von 5p-, 5p'- beziehungsweise 4p-, 4p'-Zuständen in die entsprechenden ns- und ns'-Niveaus bestimmt. Diese Übergänge liegen im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich und wurden bisher weder in der Matrix noch im Cluster detailliert untersucht.

Kapitel 4

Elektronische Struktur eingelagerter Argon Cluster

Für die Charakterisierung der eingelagerten Ar-Cluster ist die Identifikation des Einbauplatzes von großer Bedeutung. Dazu werden im folgenden Messungen der VUV-Lumineszenzausbeute sowohl bei den charakteristischen Absorptionsbanden der Ar-Dotierung als auch des Ne-Wirtsclusters vorgestellt. Aus dem Vergleich der Anregungsspektren freier und dotierter Cluster lassen sich Rückschlüsse auf die geometrische Struktur der dotierten Cluster ziehen. Die gleichzeitige Messung der VIS/IR-Lumineszenzausbeute liefert zusätzlich Informationen zur Energiedissipation im Ne-Cluster nach Anregung der Ne-Exzitonen. Abschließend werden die Energielagen der Ar-Absorptionsbanden in Abhängigkeit der Anzahl eingelagerter Atome pro Cluster im Rahmen eines Modells erklärt, welches auf der Frenkel-Exzitonen Theorie basiert.

4.1 Einbauplätze und Energietransfer

In Abbildung 4.1 ist ein VIS/IR-Fluoreszenzanregungsspektrum dotierter $Ar_{80}Ne_{7500}$-Cluster im Vergleich zum VUV-Anregungsspektren freier Ne_{7500}-Cluster am Einsatz der Ne-Absorption (16,75 - 18,25 eV) dargestellt. Die Bestimmung der mittleren Clustergrößen wurde ausführlich in den Kapiteln 2.1 und 2.3 beschrieben. Die Größenskalierung wurde mittels der Skalierungsregeln Gleichung (2.1) und (2.14) durchgeführt. Die VUV-Lumineszenzausbeute wurde mit einem Valvo XP2020 Photomultiplier gemessen[1]. Das Anregungsspektrum der freien Ne-Cluster in diesem Spektralbereich ist äquivalent zum Absorptionsspektrum des Clusterstrahls, da die vollständige strahlungslose Relaxation der elektronischen Anregungen in den elektronischen Grundzustand bei den Edelgasen

[1] Empfindlichkeitsbereich: 28-550 nm (mit NaSal)

eine untergeordnete Rolle spielt [53]. Die Photonen im VIS/IR-Spektralbereich wurden integral mit dem Hamamatsu R943 Photomultiplier detektiert[2]. Das Intensitätsmaximum des VIS/IR-Spektrums ist auf das Maximum der 1l'-Absorption normiert.

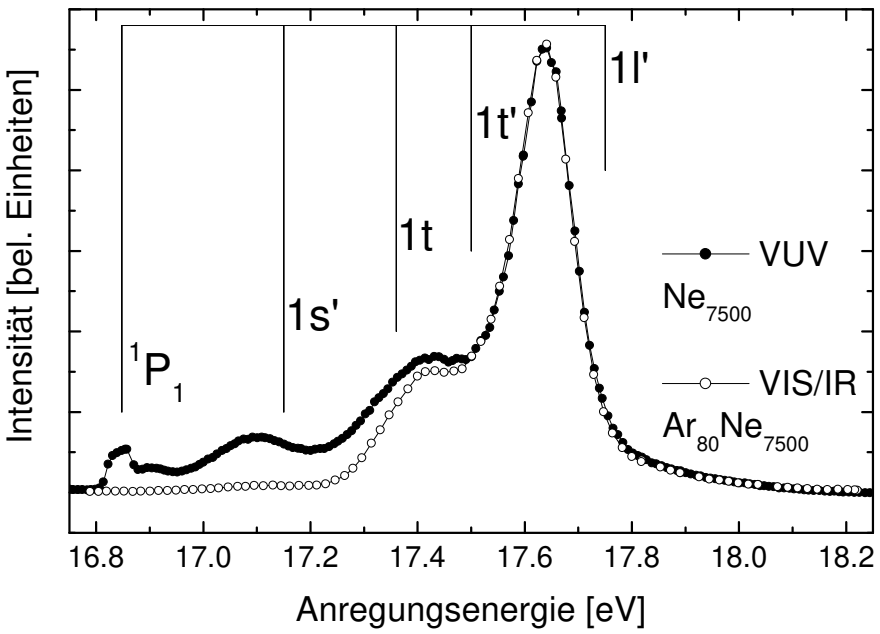

Abbildung 4.1: *VUV-Lumineszenzausbeute freier Ne_{7500}-Cluster und VIS/IR-Lumineszenzausbeute dotierter $Ar_{80}Ne_{7500}$-Cluster als Funktion der Anregungsenergie*

Die verschiedenen Absorptionsbanden sind zum atomaren 2p $\rightarrow$ 3s Übergang korreliert, der schon im Atom durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten ist. Als quasi-atomare Anregung[3] spalten diese 1, 1'-Exzitonen analog zu den schweren Edelgasclustern (Ar-Xe) in Oberflächen(**s**)- sowie (**l**)ongitudinale und (**t**)ransversale Komponenten der Volumenzustände auf. Die energetische Aufspaltung der verschiedenen Absorptionsbanden im Ne-Clusterspektrum mit einer mittleren Anzahl von 7500 Atomen pro Cluster gleicht noch nicht dem Grenzfall eines Ne-Festkörpers (senkrechte Markierungen [100]). Wie in den Messungen an großen Ar_N-, Kr_N- und Xe_N-Clustern ist auch im Ne-Absorptionsspektrum das longitudinale Exziton besonders intensiv. In optischen Experimenten mit senkrechtem Lichteinfall koppelt die longitudinale Mode des Elektron-Loch Paares eigentlich nicht an das transversal elektromagnetische Feld. Messungen zeigen jedoch, dass in Reflektionsgeometrie oder für raue Oberflächen die longitudinale Komponente beobachtet wird [101]. Cluster zeichnen sich durch stark gekrümmte Oberflächen aus. Dies könnte eine Erklärung für das Auftreten der besonders intensi-

[2]Empfindlichkeitsbereich: 160-930 nm

[3]Wannier-Radius: 1,1 Å $\leftrightarrow$ mittlerer Abstand nächster Nachbarn 3,16 Å [53]

ven longitudinalen Exzitonen in den Absorptionsspektren der Edelgascluster sein. Die Entwicklung der VUV-Lumineszenzausbeute von Ne-Clustern als Funktion ihrer Größe wurde detailliert in der Dissertation von M. Joppien untersucht [23].

Freie Ne-Cluster emittieren nach Anregung der 1, 1'-Exzitonen keine Photonen im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich. Daher ist die in der vorliegenden Arbeit erstmals gemessene VIS/IR-Lumineszenzausbeute dotierter Ne-Cluster für Absorptionsenergien im Bereich der Ne-Volumenanregungen ein deutlicher Hinweis auf einen starken Energietransfer auf den eingelagerten Ar-Cluster. Interessanterweise führt die oberflächenspezifische Anregung zu keinem Energietransfer. Auffällig ist außerdem, dass die spektrale Verteilung der VIS/IR-Lumineszenz im Energiebereich oberhalb der transversalen Moden der Absorption freier Cluster folgt (17,56 - 18,25 eV), hingegen dies für niederenergetische Anregungen nicht der Fall ist.

Die Frage, warum nach Anregung der Ne-Oberflächenexzitonen kein Energietransfer auf den eingelagerten Ar-Cluster beobachtet wird, lässt sich relativ einfach erklären. Der wesentliche Parameter ist in diesem Zusammenhang die sogenannte "penetration depth" d der Oberflächenexzitonen. Anschaulich kann man diese Größe als effektive Dicke der Oberflächenschicht betrachten, die einen Beitrag zur Oberflächenanregung liefert. In Rechnungen von Ratner et al. [6] zur elektronischen Struktur der ersten angeregten Zustände in reinen Edelgasclustern wird d definiert als Anzahl der Gitterplätze im Abstand zur Oberfläche mit einer von Null verschiedenen Amplitude der 1s'-Exzitonen. Nach diesen Rechnungen liegt die effektive Dicke der Oberflächenschicht für reine Ne-Cluster in der Größenordnung $d = 1,3$ [6]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass weder die genaue geometrische Struktur noch die longitudinal-transversal Aufspaltung der Cluster berücksichtigt wurden. Trotz dieser Vereinfachungen ist es im Rahmen dieser Theorie möglich, beispielsweise das Intensitätsverhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenexzitonen in den Absorptionsspektren der Kr-Cluster als Funktion ihrer Größe zu erklären. Basierend auf diesen Untersuchungen ist anzunehmen, dass sich die Ne-1s'-Exzitonen in einer relativ dünnen Oberflächenschicht bewegen. Betrachtet man nun die möglichen Mechanismen für einen exzitonischen Energietransfer, so werden in der Literatur zwei Modelle unterschieden:

- Im **Exzitonen-Diffusions Modell** erfolgt der Energietransfer über Stoßprozesse mit *freien* Exzitonen [102].

- Der **Förster-Dexter Mechanismus** beschreibt den Energietransfer zwischen *lokalisierten* ("self-trapped") Exzitonen[4] und der Dotierung aufgrund der Dipol-Dipol Wechselwirkung [103, 104].

[4] man unterscheidet atomare (a-STE) und molekulare (m-STE) "self-trapped" Exzitonen [53].

Der Energietransferprozess in dotierten Edelgasfestkörpern ist ein bekanntes Phänomen, welches in einer Vielzahl von Experimenten an verschiedenen Systemen untersucht wurde. Beispielsweise zeigen Messungen von Schwentner et al. [105] mit Photoemission zur Untersuchung des Ionisationsprozesses von Xe Atomen in einer Ar-Matrix, dass der dominierende Transferprozess hier die Diffusion freier Exzitonen ist, da die Energie der in atomaren oder molekularen Zentren lokalisierten Exzitonen unterhalb der Ar-Ionisationsschwelle liegt. In einem anderen Experiment wurde durch Messung der Photoelektronenausbeute an einem Kr-Au-Schichtsystem nach selektiver Anregung mit Synchrotronlicht der Energietransfer von den Kr-Exzitonen (n = 1, 1', 2) auf die Au-Unterlage untersucht [106]. Dabei wurde eine signifikante Abhängigkeit des Energietransfers von der Anregungsenergie beobachtet, die sich nur im Rahmen des Diffusionsmodells freier Exzitonen erklären lässt. Der wesentliche Parameter in diesem Modell ist die energieabhängige Exzitonen Diffusionslänge $l_0 = \sqrt{D \cdot \tau_0}$. Hier beschreibt D die diffusive Bewegung der elektronischen Anregung im Kristall aufgrund der elastischen Exziton-Phononenstreuung und τ_0 die Lebensdauer der Exzitonen in bezug auf den strahlenden Rekombinationsprozess bzw. die Lokalisation in atomare oder molekulare Zentren. Die Diffusionslänge l_0 lässt sich als effektive Reichweite für den Energieübertrag interpretieren und ist in guter Näherung proportional zur Anregungsenergie [107]. In einem vereinfachten anschaulichen Bild bedeutet eine Erhöhung der Anregungsenergie eine längere Lebensdauer des Exzitonenzustands, da mehr Energie verteilt werden muss, bevor sich das Exziton im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter befindet und der Lokalisationsprozess beginnt [106].

Mit Hilfe des Diffusionsmodells kann das Fehlen der Oberflächenbande im VIS/IR-Fluoreszenzanregungsspektrum Ar-dotierter Ne_{7500}-Cluster in Abbildung 4.1 folgendermaßen erklärt werden. Die Ar_{80}-Cluster werden hauptsächlich im Volumen eingebaut. Die Diffusion der Ne 1s'-Exzitonen in der Oberflächenschicht führt daher zu keinem Energietransfer. Für eine grobe Abschätzung der Anzahl den Ar-Cluster umgebenden Ne-Monolagen werden zunächst die jeweiligen Clusterradien bestimmt. Der Umrechnungsfaktor zwischen der mittleren Clustergröße N und dem Radius R_{Cl} ergibt sich aus Gleichung (2.11) in Kapitel 2.3 und ist in Tabelle 4.1 für die Edelgase Ne-Kr zusammengestellt.

Tabelle 4.1: *Umrechnungsfaktor zwischen Clustergröße N und Radius R_{Cl}*

	Ne	Ar	Kr
$\frac{R_{Cl}}{N^{1/3}}$ [$\AA$]	1,74	2,08	2,21

Man erhält einen mittleren Radius der Ne_{7500}-Cluster sowie der eingelagerten Ar_{80}-Cluster von $R_{Cl}(Ne_{7500}) = 34,1$ Å und $R_{Cl}(Ar_{80}) = 9,0$ Å. Geht man davon aus, dass die Kondensation der Atome vorzugsweise im Zentrum des Ne-Clusters erfolgt und die Dicke einer Ne-Monolage in der Größenordnung 2,7 Å liegt [23], sind die eingelagerten Ar-Cluster im Rahmen dieser groben Näherung im Schnitt von ca. 9 Monolagen Ne-Atomen umgeben.

Im folgenden soll die Effektivität des Energietransfers als Funktion der Anregungsenergie untersucht werden. In einem einfachen Bild kann man davon ausgehen, dass die Dotierung den Absorptionswirkungsquerschnitt der Ne-Volumenexzitonen nicht verändert. Daher ist anzunehmen, dass die Absorption der Ne-Atome in dotierten $Ar_{80}Ne_{7500}$-Clustern näherungsweise durch die VUV-Fluoreszenzanregungsspektren freier Ne_{7500}-Cluster wiedergegeben wird. Wäre die Energietransferrate in dotierten Clustern konstant und unabhängig von der Anregungsenergie, würde man erwarten, dass die VIS/IR-Lumineszenzausbeute der Absorption der Volumenexzitonen folgt. Das Intensitätsverhältnis zwischen VIS/IR-Lumineszenzausbeute ($I_{VIS/IR}$) und der Clusterabsorption (I_{VUV}) als Funktion der Anregungsenergie wäre in diesem Fall konstant. Sollte es eine Abhängigkeit des Energietransfers von der Anregungsenergie geben, lässt sich die relative Intensität $\frac{I_{VIS/IR}}{I_{VUV}}$ hier als Monitor für die Effektivität des Energieübertrags auf die Dotierung betrachten. Dazu wurde in Abbildung 4.2 die VIS/IR-Lumineszenzausbeute dotierter $Ar_{80}Ne_{7500}$-Cluster auf die Absorption freier Ne_{7500}-Cluster normiert und im Energiebereich 17,25 - 17,65 eV dargestellt.

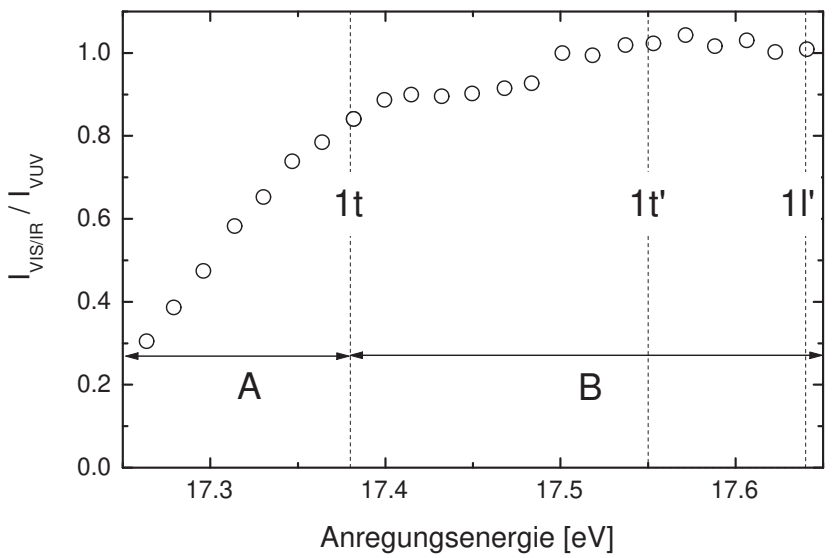

Abbildung 4.2: *Energietransfer als Funktion der Anregungsenergie. Die gemessenen Energielagen der Exzitonenzustände sind durch senkrechte Linien markiert.*

Ganz grob lassen sich zwei verschiedene Transferbereiche A und B unterscheiden. Für Absorptionsenergien unterhalb der resonanten Anregung des 1t-Exzitons ($\approx 17,38$ eV) fällt die VIS/IR-Lumineszenzausbeute relativ zur Absorption deutlich ab (A). Oberhalb der Resonanz wird dagegen ein schwacher Anstieg der relativen Intensität mit der Anregungsenergie beobachtet (B). Eine Erklärung hierfür liefert die Darstellung der ersten elektronisch angeregten Ne-Exzitonenzustände im Konfigurationskoordinaten-Modell in Abbildung 4.3. In diesem Modell ist die Konfigurationskoordinate Q ein Maß für die Gitterverzerrung und lässt sich anschaulich als Kernabstand des angeregten Moleküls interpretieren. Aufgrund der Exziton-Phonon-Kopplung zeigt die Gesamtenergie des Systems in Abhängigkeit der Konfigurationskoordinaten eine Potentialbarriere (H_{max}) zwischen dem Zustand des freien Exzitons (FE) und dem des lokalisierten "self-trapped"-Exzitons (STE). Die Potentialbarriere ist für die Koexistenz beider Zustände im Kristall verantwortlich.

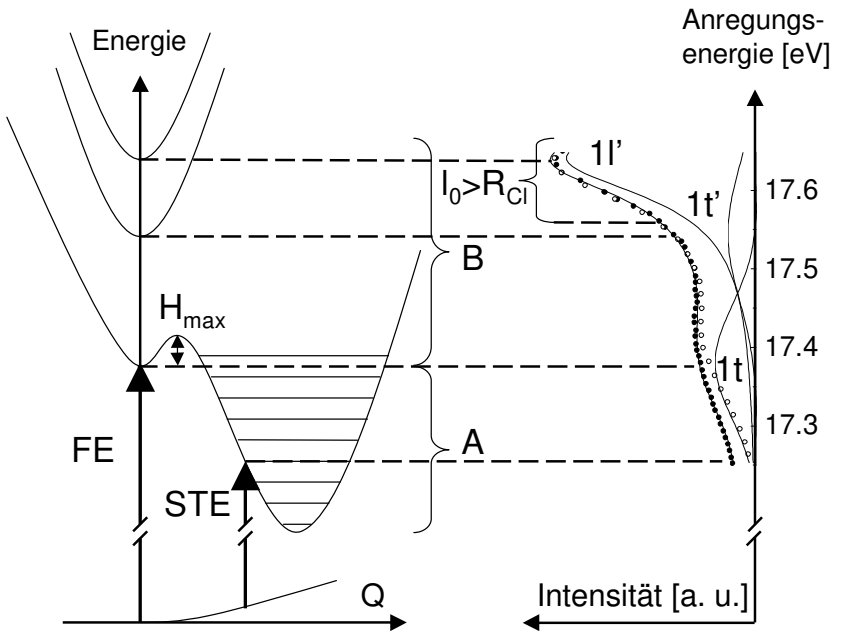

Abbildung 4.3: *Links: Potentialkurven freier (FE) und lokalisierter (STE) Exzitonen in Abhängigkeit der Konfigurationskoordinaten Q. Rechts: Absorption freier Ne_{7500}-Cluster (geschlossene Kreise) und VIS/IR-Lumineszenzausbeute dotierter $Ar_{50}Ne_{7500}$-Cluster (offene Kreise) als Funktion der Anregungsenergie.*

Anregungsenergien unterhalb des freien 1t-Exzitons im Bereich A führen zu einer direkten Erzeugung schwingungsangeregter lokalisierter Zentren. Die Beschreibung des Energietransfermechanismus sollte hier daher mit Hilfe des bekannten Förster Dexter Mechanismus möglich sein. Eine genaue Analyse des Transferprozesses ist dennoch schwie-

rig, da eine Vielzahl von Zwischenzuständen innerhalb der Relaxationskaskade der lokalisierten Anregung eine Rolle spielen und nicht alle entsprechenden Ratenkonstanten bekannt sind (vgl. Kapitel 3.2). Trotzdem lässt sich zumindest der Verlauf der relativen Lumineszenzausbeute $\frac{I_{VIS/IR}}{I_{VUV}}$ in Abbildung 4.2 im Bereich A mit abnehmender Anregungsenergie in diesem Modell qualitativ verstehen. Im Förster-Dexter Mechanismus ist die Transferrate zwischen "Donator" und "Akzeptor" proportional zur Oszillatorstärke der jeweiligen elektronischen Zustände [103]. Überträgt man diesen Zusammenhang auf Ar-dotierte Ne-Cluster, bedeutet die abnehmende Oszillatorstärke für die Absorption unterhalb der 1t-Exzitonenresonanz (direkte STE-Erzeugung) eine geringer werdende Effizienz des Energietransfers. Dies erklärt den Trend der stärker abnehmenden VIS/IR-Lumineszenzausbeute im Vergleich zur VUV-Lumineszenzausbeute unterhalb der Anregung eines freien 1t'-Exzitons.

Im Energiebereich B oberhalb der 1t-Exzitonenresonanz führt die Diffusion freier Exzitonen über inelastische Stöße mit der Dotierung zum Energietransfer. Berechnet man die Diffusionslänge freier 1, 1'-Exzitonen im Ne-Festkörper bei einer Temperatur von 10 K, so ergibt sich nach Fugol $l_0 = 36$ Å [108]. Demnach ist die Reichweite freier Exzitonen größer als der oben abgeschätzte mittlere Ne-Clusterradius $R_{Cl}(Ne_{7500}) = 34,1$ Å. Im Gegensatz zum experimentellen Ergebnis in Abbildung 4.2 würde man daher erwarten, dass die Effektivität des Transferprozess in diesem Energiebereich maximal und unabhängig von der Anregungsenergie ist. Die Messung lässt sich jedoch folgendermaßen interpretieren. Aufgrund der geringen Bindungsenergie pro Atom im Ne-Festkörper (siehe Tabelle 2.2) ist die Potentialbarriere zwischen dem freien Exziton und dem lokalisierten Exziton hier sehr klein ($H_{max} < 1$ meV) [49]. Neue theoretische Untersuchungen berücksichtigen die daraus resultierende starke Kopplung zwischen den niedrigsten freien Exzitonenzuständen und den lokalen Vibrationen des umgebenden Gitters [109,110]. Die Mischung der freien und lokalisierten Zustände führt zu einer deutlichen Reduzierung der Mobilität freier 1, 1'-Exzitonen im Kristall [110]. Man kann daher vermuten, dass für die resonante Anregung dieser sogenannten "Exziton-Vibron"-Zustände die Diffusionslänge kleiner als der Clusterradius ist. Mit zunehmender Anregungsenergie und dementsprechend zunehmender Reichweite für den Energieübertrag steigt die Wahrscheinlichkeit für einen Stoßprozess mit der Dotierung innerhalb der Lebensdauer τ_0 daher an. Folglich wird nach elektronischer Anregung des 1l'-Exzitons eine größere relative Lumineszenzausbeute im VIS/IR-Spektralbereich im Vergleich zur niederenergetischen Anregung (1t, t') gemessen. Für Anregungsenergien größer $\approx 17,56$ eV (siehe Abbildung 4.3) folgt die spektrale Verteilung der VIS/IR-Lumineszenzausbeute der Absorption freier Cluster. Im Rahmen des bisher diskutierten Modells erreicht die Diffusionslänge dann die Größenordnung des Clusterradius ($l_0 \approx R_{Cl}$). Die Wahrscheinlichkeit für einem Stoßprozess

beziehungsweise für einem Energieübertrag ist hier maximal.

4.2 Oberflächen-, Volumen- und Grenzflächenanregung

Die bisher diskutierten Fluoreszenzanregungsspektren Ar-dotierter Ne-Cluster wurden am Einsatz der charakteristischen Ne-Absorption gemessen. Im folgenden werden entsprechende Untersuchungen im Energiebereich der ersten exzitonischen Anregungen des eingelagerten Ar-Clusters vorgestellt. Bevor die eigentlichen Messungen vorgestellt werden, sind einige Vorüberlegungen bezüglich der Wahl des geeigneten Detektors nötig, die kurz diskutiert werden sollen, da sie für die Interpretation der neuen experimentellen Daten wesentlich sind. Dabei ist es notwendig auf einige frühere Arbeiten verschiedener Autoren zurückzugreifen.

Für die Spektroskopie eingelagerter Ar-Cluster kommt dem hier verwendeten Detektor zur Messung der VUV-Lumineszenzausbeute eine besondere Bedeutung zu. Das Ziel ist es, die Absorption der eingelagerten Ar-Cluster von der Absorption einzelner Ar-Atome im Ne-Cluster zu trennen, mit anderen Worten einen Photomultiplier einzusetzen, der in erster Linie die VUV-Lumineszenz eingelagerter Ar-Cluster detektiert. Zur Charakterisierung des relevanten Empfindlichkeitsbereiches sind daher in Abbildung 4.4 energieaufgelöste VUV-Lumineszenzspektren kleiner Ar-Cluster mit 4-5, 80 und 180 Atomen pro Cluster dargestellt.

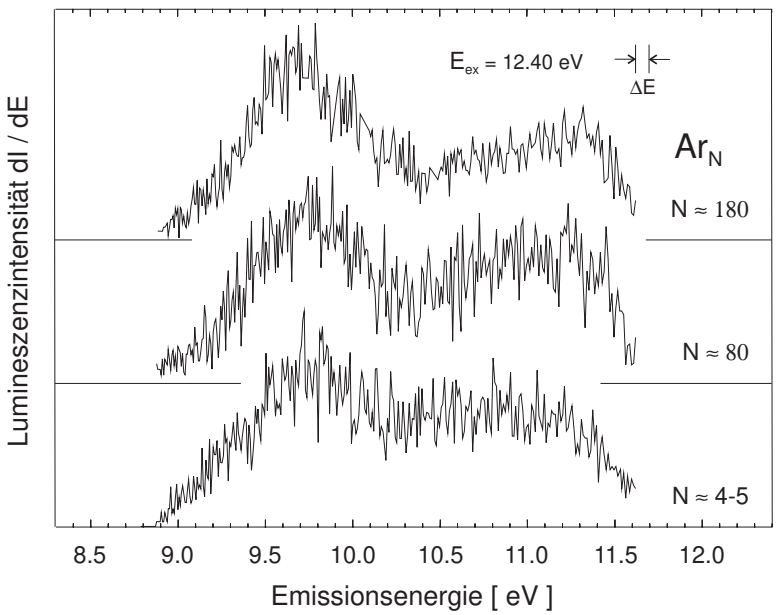

Abbildung 4.4: *Energieaufgelöste VUV-Lumineszenz freier Ar_N-Cluster für unterschiedliche Clustergrößen N nach Anregung des 1l'-Exzitons (12,4 eV) aus [18]*

Die Anregungsenergie beträgt 12,4 eV (1l'-Exziton). Die Messungen an freien Clustern wurden von R. Karnbach mit einem Sekundärmonochromator sowie einem ortsauflösenden Detektor durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Komponenten findet sich in der entsprechenden Dissertation [18]. Die Ar-Clusterspektren zeigen die Emission aus schwingungsrelaxierten molekularen Zentren (M-Bande[5]: 9,72 eV) sowie die Emission desorbierender, teilweise schwingungsrelaxierter Moleküle (≈ 10.7 eV). Der Abbruch der Spektren auf der hochenergetischen Seite hat apparative Ursachen, da sich am Eingang des Sekundärmonochromators ein LiF-Fensters befindet (Absorptionskante: $\approx 11,5$ eV). Außerdem lässt in dem höherenergetischen Bereich auch die Empfindlichkeit des Detektors nach [18]. Aus diesem Grund sind in den Messungen die von anderen Autoren beobachtete Emission aus hoch-schwingungsangeregten molekularen Zentren (W-Bande[6]) sowie strahlende Übergänge desorbierender Atome nicht zu sehen [111].

Um *nur* die bisher diskutierten Ar-Clusteremissionen und *nicht* die Emissionen einzelner im Ne-Cluster eingelagerter Ar-Atome zu detektieren, müssen Energie- und zeitaufgelöste VUV-Lumineszenzmessungen einzelner Ar-Atome in der Ne-Matrix, die erstmals von Hahn et al. untersucht wurden (siehe Kapitel 3.2), mit berücksichtigt werden. Die entsprechenden Emissionsbanden sind zu den $^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$ und $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ Übergängen im Atom korreliert und liegen in der Matrix bei 11,92 eV und 11,70 eV [98].

Zur Messung der VUV-Fluoreszenzanregungsspektren Ar-dotierter Ne-Cluster wird daher in dieser Arbeit ein "solar-blind"-Photomultiplier (Hamamatsu R1460) verwendet, der im Energiebereich 4 - 11 eV empfindlich ist[7]. Die Clusteremissionsbanden in Abbildung 4.4 liegen im Empfindlichkeitsbereich des Photomultipliers, hingegen können die strahlenden Übergänge gestörter atomarer $^1P_1$ und $^3P_1$ Zustände nicht detektiert werden. Im Folgenden kann man deshalb davon ausgehen, dass die mit nur einzelnen Ar-Atomen dotierten Ne-Cluster keinen wesentlichen Beitrag zur gemessenen VUV-Lumineszenzausbeute liefern. Somit ist es möglich, gezielt die elektronische Struktur der eingelagerten Ar-Cluster zu untersuchen.

Der wesentliche Parameter in diesen Messungen ist die Anzahl der im Ne_{7500}-Cluster kondensierten Ar-Atome. Abbildung 4.5 zeigt verschiedene VUV-Fluoreszenzanregungsspektren dotierter $Ar_M Ne_{7500}$-Cluster mit $M = 50$, 80 und 100 eingelagerten Atomen im Vergleich zu den Anregungsspektren freier Ar_{40}- und Ar_{2000}-Cluster am Einsatz der Ar-Absorption (11,5 - 12,9 eV). Die Größenskalierung wurde mittels der in Kapitel 2.1 und 2.3 beschriebenen Skalierungsregeln durchgeführt.

[5] entsprechend dem 2. Kontinuum in der Gasphase (siehe Kapitel 3.1)
[6] entsprechend dem 1. Kontinuum in der Gasphase (siehe Kapitel 3.1)
[7] technische Daten des Photomultipliers: Tabelle 2.4 in Kapitel 2.5

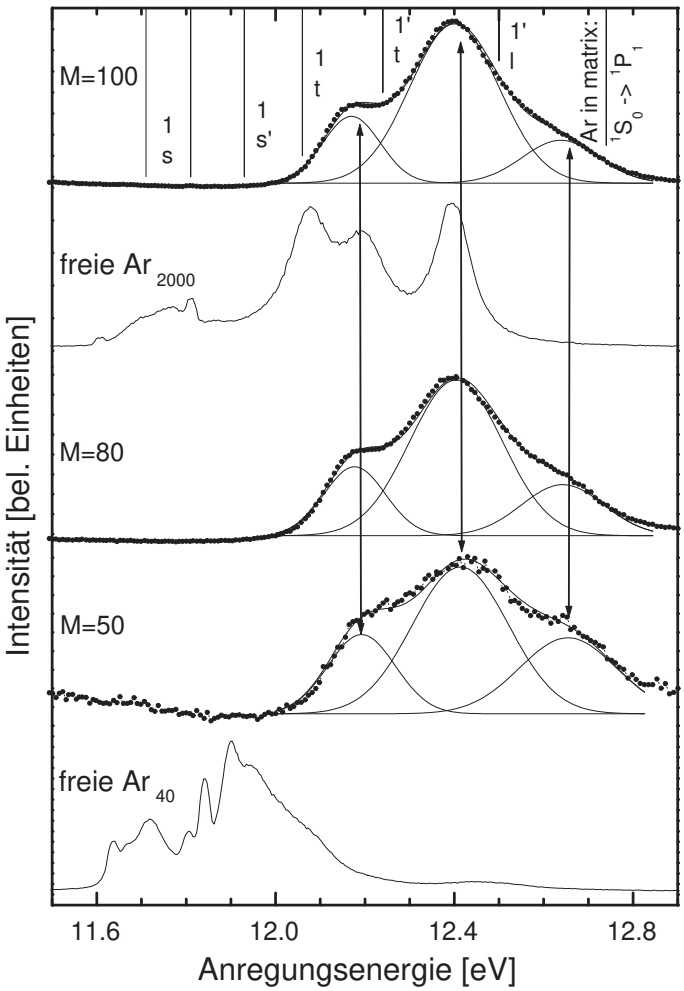

Abbildung 4.5: *Vergleich der VUV-Fluoreszenzanregungsspektren eingelagerter Ar_M-Cluster ($M = 50$, 80 und 100) und freier Ar_{40}- bzw. Ar_{2000}-Cluster*

In den Spektren eingelagerter Ar-Cluster lassen sich im Wesentlichen drei verschiedene VUV-Lumineszenzbanden unterscheiden. Die beiden niederenergetischen Banden können aus dem Vergleich mit der Messung an freien Ar_{2000}-Clustern eindeutig der transversalen und der longitudinalen Mode des 1'-Volumenexzitons zugeordnet werden. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang das Fehlen der 1s, s'-Oberflächenexzitonen in dotierten $Ar_M Ne_{7500}$-Clustern ($M < 100$), obwohl diese in freien Clustern mit nur wenigen Atomen das Absorptionsspektrum dominieren. Außerdem erscheint auf der höherenergetischen Seite des longitudinalen Exzitons eine zusätzliche, in freien Clustern nicht beobachtete, Absorptionsbande.

Die Messungen an dotierten Clustern lassen sich mit Hilfe der in Kapitel 4.1 gemachten Aussagen bezüglich der geometrischen Struktur dieser Cluster interpretieren. Im

Allgemeinen sind die relative Intensität und die energetische Lage der Oberflächenexzitonen in freien Edelgasclustern abhängig von der lokalen Umgebung der Anregung. Erstmals wurden diese speziellen elektronischen Zustände kondensierter Materie von Saile et al. [112] in optischen Transmissions- und Reflektionsexperimenten an dünnen Edelgasschichten (Ar, Kr und Xe) untersucht. Die Interpretation der erzielten Messergebnisse im Rahmen einer exzitonischen Anregung der Oberfläche basiert auf folgenden Beobachtungen:

- Die Messung des Einflusses der Schichtdicke im Bereich 5 - 100 Å auf die Intensität der Oberflächenanregung zeigt, dass der Anteil der Oberflächenanregung zur Transmission konstant bleibt, hingegen die Transmission der Volumenanregung mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

- Die Oberflächenexzitonen sind in den Experimenten nur unter UHV-Bedingungen zu beobachten. Eine Monolage Restgasmoleküle auf der Edelgasoberfläche führt zum Verschwinden der elektronischen Anregung.

- Wird die Oberfläche (beispielsweise Xe) systematisch mit verschiedenen dünnen Edelgasschichten bedeckt, verschwinden die Xe-Oberflächenexzitonen und entsprechende Oberflächenexzitonen der Deckschicht treten auf.

Analog zu diesen experimentellen Ergebnissen zeigt das Fehlen der 1s, s'-Exzitonen in den VUV-Fluoreszenzanregungsspektren dotierter $Ar_M Ne_{7500}$-Cluster ($50 < M < 100$), dass entsprechend der bisherigen Diskussion die Ar-Atome in erster Linie im Volumen eingelagert werden und von mindestens einer Monolage Ne-Atomen umgeben sind. Die lokale Umgebung der Oberflächenanregung ändert sich unter dem Einfluss der Ne-Deckschicht drastisch und man erwartet eine signifikante Verschiebung der Absorptionsenergie. Daher erscheint es sinnvoll, die bisher unbekannte Absorptionsbande auf der höherenergetischen Seite des 1l'-Exzitons als elektronische Anregung der Ar-Ne Grenzfläche zu interpretieren. Überraschend ist jedoch die große Energieverschiebung ($\approx 0,72$ eV) relativ zum 1s'-Exziton freier Ar_{40}-Cluster, sowie die relativ geringe Intensität dieser Bande verglichen mit den Volumenanregung.

In den folgenden Punkten (**1-5**) soll diese Zuordnung zunächst qualitativ diskutiert werden, indem von der elektronischen Struktur eines einzelnen absorbierenden Ar-Atom im Ne-Cluster ausgegangen wird, zu dem dann sukzessive weitere Atome hinzugefügt werden. Eine quantitative Analyse dieser "intermediären" Exzitonen erfolgt dann im anschließenden Kapitel 4.3.

1. **Ar-Atome im Ne-Cluster**

Wie bereits erwähnt, zeigen die VUV-Fluoreszenzanregungsspektren einzelner Ar-Atome

in der Ne-Matrix eine intensive Lumineszenzbande bei einer Photonenenergie von 12,74 eV [98]. Diese elektronische Anregung wird $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ Übergängen in gestörte atomare Zustände zugeordnet (senkrechte Markierung in Abbildung 4.5). Im Ne-Cluster kann man eine entsprechende Absorption erwarten, da die Energieverschiebung relativ zum Übergang im freien Ar-Atom nur von der Koordinationszahl des angeregten Atoms beziehungsweise der Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn abhängt[8].

2. **Eingelagerte Ar_M-Cluster**

Werden weitere Atome im Ne-Cluster eingelagert, kommt es durch schwache Wechselwirkung zwischen den Ar-Atomen (z. B. Polarisation) zur Aufspaltung der Energieniveaus. Durch einen resonanten Energietransfer tritt eine Kopplung der Zustände auf und es resultieren Linearkombinationen mit unterschiedlicher Energie. Der wesentliche Punkt ist nun, dass die Energieeigenwerte der Linearkombinationen davon abhängen, ob elektronische Zustände der Ar-Atome in der Grenzfläche oder im Volumen miteinander koppeln. Dies ist leicht einzusehen, da in der Ar-Ne Grenzfläche der Einfluss des Dielektrikums, des Kristallfelds sowie die Randbedingungen für die Elektronenwellenfunktion im Vergleich zum Volumen unterschiedlich sind [113]. Die Lumineszenzbande gestörter atomarer Zustände spaltet demnach für eingelagerte Cluster entsprechend Abbildung 4.5 in eine Volumen- und eine Grenzflächenkomponente auf.

3. **Longitudinal-transversal Aufspaltung**

Analog zu den freien Clustern spaltet die Volumenanregung desweiteren in eine longitudinale (1l') und eine transversale (1t') Komponente auf. Im Einklang mit der hier vorgestellten Interpretation stimmen die Absorptionsenergien der Ar-Volumenexzitonen eingelagerter Cluster mit denen freier Cluster in Abbildung 4.5 recht gut überein, da die elektronisch angeregten Zustände der Ar-Atome im Volumen nur unwesentlich von den Ne-Atomen beeinflusst werden.

4. **Ar-Ne-Grenzflächenanregung im Wanniermodell**

Die energetische Nähe der Grenzflächenanregung zur Ar $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ Absorption in der Ne-Matrix zeigt, dass die Theorie der Wannier-Exzitonen nicht zur Beschreibung der ersten angeregten Zustände in kleinen Ar-Clustern geeignet ist. Ersetzt man nämlich in diesem Modell zur Abschätzung der Energielage im Energiespektrum der Exzitonen $E(n, \vec{K})$ in Gleichung (3.1) in grober Näherung die Ar-Dielektrizitätskonstante ϵ_{Ar} durch $\frac{\epsilon_{Ar}+\epsilon_{Ne}}{2}$, müsste die Grenzflächenanregung zwischen den Oberflächen- und Volumenexzitonen freier Cluster liegen[9]. Dies wurde hier nicht beobachtet. Es ist daher anzunehmen, dass die Basis der ersten elektronischen Anregungen kleiner Ar Cluster in der Tat durch atomare Zustände gegeben ist.

[8] siehe Gleichung (3.2) in Kapitel 3.2

[9] da: $\epsilon_{Ar} > \frac{\epsilon_{Ar}+\epsilon_{Ne}}{2} > \frac{\epsilon_{Ar}+1}{2}$ mit $\epsilon_{Ar} = 1.66$ und $\epsilon_{Ne} = 1.24$ aus [74]

5. **Intensität der Grenzflächenanregung**

Einen zusätzlichen Hinweis auf die Richtigkeit der Zuordnung gibt die Betrachtung des Intensitätsverhältnisses zwischen Grenzflächen- und Volumenanregung als Funktion der Clustergröße. Kleine Cluster bestehen hauptsächlich aus Oberflächenatomen. Mit zunehmender Clustergröße steigt der relative Anteil der Volumenatome an. Unter der Annahme, dass die Oszillatorstärke der entsprechenden Absorptionen proportional zur Anzahl der Atome in den beiden Bereichen ist, sollte sich das Intensitätsverhältnis entsprechend dem geometrischen Verhältnis mit der Clustergröße verändern. Die geometrische Struktur der Edelgascluster wurde in molekulardynamischen Rechnungen untersucht. Im Größenbereich von 13 bis ca. 1000 Atomen zeigt die geometrische Struktur der Cluster eine fünfzähliger Symmetrie, die als Polyikosaederstruktur bezeichnet wird. Cluster bestimmter Größe N_z ("magischen Zahlen") zeigen eine besondere Stabilität. Dabei handelt es sich um Cluster mit abgeschlossenen Ikosaederschalen. Sei z die Zahl der Schalen und $N_{z,surf}$ die Anzahl der Oberflächenatome eines "magischen" Cluster, so gilt [114]:

$$N_z = \frac{1}{3} \cdot \left(10z^3 - 15z^2 + 11z - 3\right) \text{ und } N_{z,surf} = 10z^2 - 20z + 12 \tag{4.1}$$

In Abbildung 4.6 ist das Verhältnis zwischen Oberflächenatomen M_S und Clustergröße M als Funktion von M ($M < 1000$) dargestellt. Die "magischen Cluster" wurden mittels der Gleichungen (4.1) berechnet und die Zwischenbereiche in grober Näherung stetig angepasst.

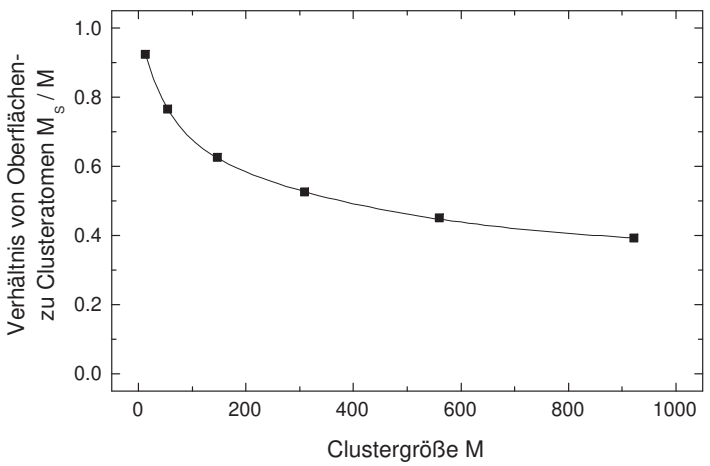

Abbildung 4.6: *Verhältnis der Oberflächenatome M_S zur Clustergröße M als Funktion der Clustergröße ($M < 1000$)*

Die Clustergröße, bei der die Polyikosaederstruktur in ein Gitter mit fcc-Symmetrie übergeht, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Die Simulationsergebnisse im Hinblick auf die energetisch günstigste Struktur liegen zwischen $M \approx 1500$ und $M \approx 10^4$ Atomen pro Cluster. [115–118]. Andererseits wurde kürzlich in EXAFS-Messungen[10] an freien Ar-Clustern im Molekularstrahl die fcc-Symmetrie in Clustern schon ab einer mittleren Größe von etwa 200 Atomen beobachtet [119]. Berücksichtigt man die speziellen Prozesse, die beim Clusterwachstum im Molekularstrahl auftreten, lässt sich diese Messung erklären. Strukturelle Isomere mit kubischer Symmetrie (insbesondere Defektstrukturen) wachsen während der Kondensation im Molekularstrahl schneller, und werden daher schon bei relativ kleinen Clustern beobachtet [120, 121]. Es ist anzunehmen, dass mit zunehmender Clustergröße Polyikosaeder den Kondensationskeim für das Wachstum größerer Cluster mit fcc-Symmetrie während der Expansion darstellen [122]. Die Polyikosaederstruktur kleiner Cluster konnte sowohl in Elektronenbeugungsexperimenten als auch mit massenspektrometrischen Methoden bestätigt werden [40, 123–125].

In erster Näherung kann man annehmen, das die eingelagerten Ar_M-Cluster in Polyikosaederstruktur kondensieren und sich deren geometrische Struktur entsprechend der Gleichungen (4.1) beschreiben lässt. In Abbildung 4.7 wird das Intensitätsverhältnis der Grenzflächenanregung I_G relativ zur Ar-Gesamtabsorption I_{total} als Funktion der eingelagerten Clustergröße ($M < 100$) mit dem entsprechende Ausschnitt der geometrischen Verhältnisse zwischen Oberflächenatomen M_S und Clustergröße M aus Abbildung 4.6 verglichen.

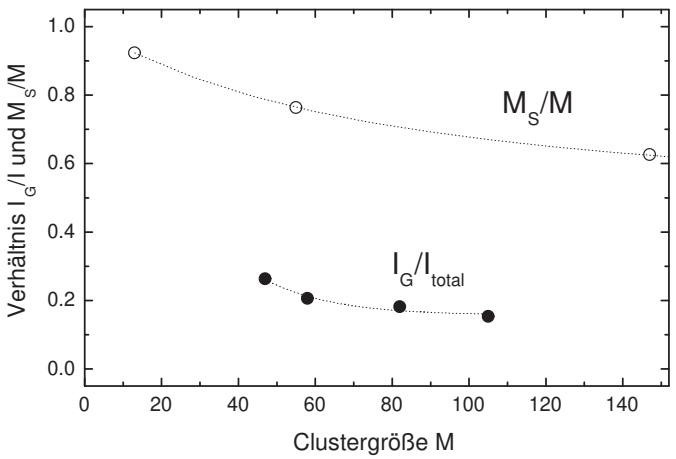

Abbildung 4.7: *Verhältnis der Oberflächenatome M_S relativ zur Clustergröße M sowie das Verhältnis der Intensitäten der Grenzflächenanregung I_G relativ zur Gesamtabsorption I_{total} als Funktion der Clustergröße ($M < 100$)*

[10] **EXAFS**: **E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**ructure

Es lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Mit zunehmender Clustergröße reduziert sich die relative Intensität der Grenzflächenanregung entsprechend der relativen Abnahme der Ar-Oberflächenatome. Dies unterstützt die Interpretation einer Oberflächen-korrelierten Anregung.

- Das Intensitätsverhältnis ist für alle Clustergrößen deutlich kleiner als das geometrische Verhältnis. Die mittlere effektive Dicke $\overline{d}$ der Oberflächenschicht eingelagerter Ar-Cluster, die einen Beitrag zur Ar-Ne Grenzflächenanregung liefert, liegt daher unterhalb der Dicke einer Monolage ($\approx 3,75$ Å).

In einem stark vereinfachten Bild kann die mittlere effektive Dicke der Oberflächenschicht $\overline{d}$ aus dem Intensitätsverhältnis der Volumenabsorption zur Gesamtabsorption ($\frac{I_{Vol}}{I_{Ges}}$) berechnet werden. In sogenannten Kontinuumsmodell wird der Cluster als homogene Kugel mit dem Radius R_{Cl} betrachtet. Der Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenbereich der Dicke $\overline{d}$ trägt zur Grenzflächenanregung bei und der Volumenbereich mit dem Radius $R_{Cl} - \overline{d}$ trägt zur Volumenanregung bei. Entspricht das Intensitätsverhältnis von Volumenanregung I_{Vol} zur Gesamtintensität I_{Ges} den geometrischen Verhältnissen, so ergibt sich für die mittlere effektive Dicke $\overline{d}$ folgender Zusammenhang [126]:

$$\frac{I_{Vol}}{I_{Ges}} = \frac{(R_{Cl} - \overline{d})^3}{R_{Cl}^3} \Rightarrow \overline{d} = R_{Cl} \cdot \left(1 - \left(\frac{I_{Vol}}{I_{Ges}}\right)^{\frac{1}{3}}\right) \tag{4.2}$$

Diese grobe Abschätzung ergibt: $\overline{d} \approx 0,54 \pm 0,06$ Å. Für freie Ar-Cluster im Größenbereich (25-100 Atome/Cluster) führt die Berechnung der effektiven Dicke d^* der Oberflächenschicht, die hier einen Beitrag zur Intensität der 1, 1'-Oberflächenexzitonen liefert, zu Werten im Bereich: 0,6 Å $< d^* <$ 0,95 Å [15].

Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der zur Oberflächenexzitonen- und Ar-Ne-Grenzflächenanregung beitragenden Schichtdicken freier und eingelagerter Cluster ($d^* \approx \overline{d}$) ist ein weiteres Indiz dafür, dass die 1s, 1s'-Exzitonen und die Grenzflächenanregung gleichen physikalischen Ursprungs sind. An dieser Stelle muss betont werden, dass die Analyse des Intensitätsverhältnisses zwischen Grenzflächenanregung und Gesamtabsorption eingelagerter Ar-Cluster nur qualitativ zu bewerten ist, da die hier verwendeten Modelle deutliche Schwächen aufweisen:

- Die Kondensation der Ar-Atome im Ne-Cluster in Polyikosaederstruktur ist nicht experimentell bestätigt.

- Die stetige Anpassung der Größenbereiche zwischen den "magischen Clustern" in Abbildung 4.6 und 4.7 ist besonders im Bereich kleiner Cluster eine starke Vereinfachung.

- Das Kontinuums-Modell sphärischer Cluster zur Bestimmung der effektiven Schichtdicken ist gerade für kleine Cluster kaum anwendbar.

Trotz dieser Vereinfachungen scheint das Modell den beobachteten Trend zu erklären.

Sowohl die Volumenexzitonen (1t', 1l') als auch die Ar-Ne Grenzflächenanregung zeigen mit zunehmender Größe des eingelagerten Ar-Clusters eine Energieverschiebung zu niedrigeren Anregungsenergien (siehe Abbildung 4.5). Dies ist sehr bemerkenswert vor dem Hintergrund, dass insbesondere die Volumenanregungen sich damit mit zunehmender Clustergröße von den Energielagen der entsprechenden Festkörperanregungen entfernen (senkrechte Markierungen [76]. Die energetische Position der Intensitätsmaxima in den VUV-Fluoreszenzanregungsspektren dotierter Cluster wurde durch Anpassungsrechnungen bestimmt, wobei zur Reduzierung der Anzahl freier Parameter die Halbwertsbreiten als nahezu konstant angenommen wurden (Δ FWHM = $\pm$ 5 %). Im folgenden Kapitel wird ein Modell vorgestellt, dass die Energieverschiebung der Absorptionsbanden quantitativ beschreibt.

4.3 Modell zur Beschreibung der Absorptionsenergien

In Abbildung 4.8 ist die Energieverschiebung $\Delta\nu$ des transversalen 1t'- und des longitudinalen 1l'-Exzitons dotierter $Ar_M Ne_{7500}$-Cluster ($M < 100$) im Bereich der charakteristischen Ar-Absorption als Funktion der Ar-Clustergröße M dargestellt. Außerdem ist die Energieverschiebung der Ar-Ne Grenzflächenanregung entsprechend der bisherigen Diskussion als Funktion der Oberflächenatome M_S relativ zum gestörten atomaren Ar $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ Übergang in der Ne-Matrix abgebildet. Die Anzahl der Atome in der Oberfläche wurde hier wiederum in grober Näherung aus der stetigen Anpassung der Gleichung (4.1) gewonnen. Trägt man die Energieverschiebung gegen den Logarithmus der an der Anregung beteiligten Atome M beziehungsweise M_S auf, ergeben sich Geraden ($\Delta\nu \sim \ln(M)$ bzw. $\sim \ln(M_S)$). Diese Art der Auftragung wird im Folgenden begründet. Hervorzuheben ist außerdem, dass sich die Absorption der Ne-Ar Grenzfläche mit der Anregungsenergie eines einzelnen lokalisierten Ar-Atoms in der Ne-Matrix in Beziehung setzen lässt.

In der Literatur findet man proportionale Abhängigkeiten physikalischer Größen vom Logarithmus der Atomanzahl pro Cluster in verschiedenen Systemen. Shalev et al. [127] haben beispielsweise die Veränderung der strahlenden Lebensdauer τ_r eines eingelagerten aromatischen Moleküls (9,10-Dichloranthracen) in Ar_N-Clustern ($N = 1 - 34$) relativ zu der Lebensdauer τ_r^0 des freien Moleküls als Funktion von N untersucht. Die Modifikation der Lebensdauer $\Delta\tau_r = \tau_r - \tau_r^0$ des molekularen Zentrums durch den Einfluss der umgebenden Atome hängt stark von der Größe des Ar_N-Wirtsclusters ab.

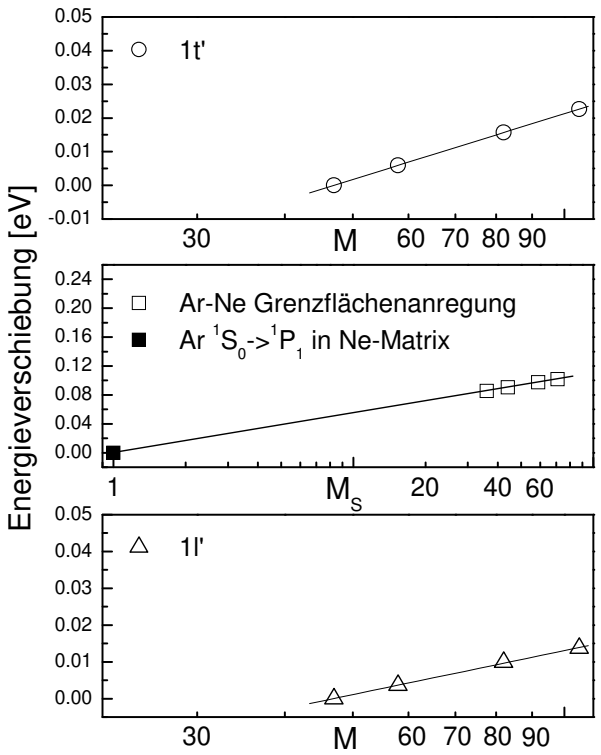

Abbildung 4.8: *Energieverschiebung $\Delta\nu(M)$ der VUV-Lumineszenzbanden eingelagerter $Ar_M Ne_{7500}$-Cluster ($M < 100$) als Funktion der Atome pro Ar-Cluster M bzw. Oberfläche M_S im Energiebereich der charakteristischen Ar-Absorption*

Nach Shalev et al. [127] muss man hier zwei Größenbereiche unterscheiden:

1. Im **molekularen Bereich** kleiner und mittlerer Cluster, deren Durchmesser deutlich kleiner ist als die Emissionswellenlänge, bewirken vor allem elektrostatische Effekte (Polarisierbarkeit der Nachbaratome, Struktur des Clusters und Ausrichtung des Moleküls im Cluster) die Veränderung der Lebensdauer. Nach der molekularen Theorie ist hier $\frac{\Delta\tau_r}{\tau_r^0} > 0$ [127, 128]. Die Abhängigkeit von der Clustergröße lässt sich näherungsweise beschreiben durch: $\frac{\Delta\tau_r}{\tau_r^0} \sim \ln(N)$ [73]

2. Im **elektrodynamischen Limit** sehr großer Cluster, deren Durchmesser vergleichbar oder größer ist als die Emissionswellenlänge , wird das Verhalten von $\frac{\Delta\tau_r}{\tau_r^0}$ durch elektrodynamische Prozesse bestimmt. In diesem Bereich gilt: $\frac{\Delta\tau_r}{\tau_r^0} < 0$ [129] (siehe auch Kapitel 3.2).

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die strahlende Lebensdauer τ_r erst im elektrodynamischen Limit großer Cluster (Bereich 2) gegen den entsprechenden Wert im Festörper konvergiert [127]. Im Gegensatz dazu konvergieren andere spektroskopi-

sche Größen wie beispielsweise die Energieverschiebungen und Breiten spektraler Linien bereits im molekularen Bereich (1) gegen den Festkörperwert.

In Untersuchungen der strahlenden Relaxationsprozesse in Xe_N^+-Cluster ($10 < N < 2200$) wird ebenfalls eine Abhängigkeit der Emissionsenergie im VIS/IR-Spektralbereich von der Clustergröße beobachtet [130,131]. Die strahlenden Übergänge können ionischen Xe_2^+-, Xe_3^+- und Xe_4^+-Zentren im Cluster zugeordnet werden, die zum entsprechenden atomaren $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ Übergang im Xe Ion korreliert sind. Für kleine Xe-Cluster ist die Energieverschiebung der Lumineszenz $\nu(N)$ proportional zum Logarithmus der Clustergröße: $\nu(N) \sim \ln(N)$. Diese Beobachtung kann im Rahmen des Frenkel-Exzitonen-Modells stark lokalisierter Zentren theoretisch beschrieben werden [131]. Im folgenden sollen entsprechende Überlegungen auf die Energieverschiebung der ersten angeregten Zustände der dotierten $Ar_M Ne_{7500}$-Cluster übertragen und das zugrunde liegende Modell erläutert werden.

Der entsprechende Wannier-Radius der 1, 1'-Exzitonen $r_1 = 1,9$ Å ist signifikant kleiner als der Abstand nächster Nachbarn $a = 3,75$ Å im Ar-Festkörper, so dass eine Interpretation im Bild intermediärer oder Frenkel-Exzitonen erfolgen muss (siehe Kapitel 3.1). Im Frenkel-Exzitonen-Modell ist die Übergangsenergie des freien Atoms $\Delta\epsilon_f$ aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand f der dominierende Term in der Gleichung für die Anregungsenergie $E_f(\vec{k})$ des Exzitons. Im Rahmen der Theorie erhält man folgenden Ausdruck [132]:

$$E_f(\vec{k}) = \Delta\epsilon_f + D_f + L_f(\vec{k}) \tag{4.3}$$

Hier ist $\vec{k}$ der Wellenvektor des Exzitons, D_f beschreibt die Energieverschiebung aufgrund des Einflusses aller umgebenden Atome (Matrix-Effekt), und $L_f(\vec{k})$ berücksichtigt die resonante Wechselwirkung des angeregten Atoms mit den Nachbaratomen. Der resonante Wechselwirkungsterm in Gleichung (4.3) ist gegeben durch:

$$L_f(\vec{k}) = \sum_{m=1}^{M} M_{nm}^f \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{m})], \tag{4.4}$$

wobei M_{nm}^f das Matrix-Element des resonanten Anregungstransfers zwischen den Atomen $\vec{n}$ und $\vec{m}$ ist[11]. Betrachtet man das elektronisch angeregte Ar-Atom als positiv geladenes Loch mit einem angeregten Elektron, lässt sich der Anregungstransfer anschaulich als "hopping" des Lochs zwischen den Clusteratomen aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung verstehen. Die Bewegung des Elektrons um den Kern ist erheblich

[11] $\vec{n}$ und $\vec{m}$ bezeichnen die jeweiligen Ortsvektoren der Ar-Atome

schneller als die Bewegung der positiven Ladung [133]. Demnach können Loch und Elektron als gemeinsame Anregung aufgefasst werden, die durch den resonanten Anregungstransfer die Gitterplätze wechselt. Man erhält für das Matrix-Element M_{nm}^f folgenden Ausdruck [131]:

$$M_{nm}^f = \frac{1}{(\vec{r}_{nm})^5} \cdot \left[(\vec{d}_n \vec{d}_m)(\vec{r}_{nm})^2 - 3(\vec{d}_n \vec{r}_{nm})(\vec{d}_m \vec{r}_{nm}) \right] \tag{4.5}$$

In dieser Gleichung ist der Abstandsvektor zwischen den Atomen mit den Ortsvektoren $\vec{n}$ und $\vec{m}$ durch $\vec{r}_{nm} = \vec{n} - \vec{m}$ gegeben. Die Vektoren $\vec{d}_n$ beziehungsweise $\vec{d}_m$ beschreiben die Übergangsdipolmomente der entsprechenden Atome. Für die quantitative Analyse der Energieverschiebung $\delta\nu(M)$ der ersten angeregten Zustände der Ar-Cluster, ist nun die Clustergrößenabhängigkeit der einzelnen Terme in Gleichung (4.3) zu untersuchen:

1. $\Delta\epsilon_f$

Die Übergangsenergie des freien Atoms $\Delta\epsilon_f$ ist natürlich unabhängig von der Anzahl der eingelagerten Atome M.

2. D_f

Der elektronisch angeregte Zustand hat kein permanentes Dipolmoment und die Wechselwirkung mit allen umgebenden Atomen ist daher im Grund- und im angeregten Zustand nahezu identisch. Für den Matrixeffekt gilt daher näherungsweise: $\delta D_f(M) = 0$.

3. $L_f(\vec{k})$

Die spektrale Verschiebung der Absorptionsbanden $\delta\nu(M)$ ist demnach in erster Linie durch die Veränderung des resonanten Transferterms $\delta L_f(M)$ mit der Clustergröße bestimmt:

$$\delta\nu(M) = \delta L_f(M) = \delta \left(\sum_{m=1}^{M} M_{nm}^f \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_{nm}] \right) \tag{4.6}$$

Betrachtet man in grober Näherung die eingelagerten Ar_M-Cluster ($50 < M < 100$) als nahezu kugelsymmetrische Objekte mit dem Radius $R_{Cl} = r_0 \cdot M^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3}{4\pi \cdot \rho_{Cl}} \cdot M \right)^{\frac{1}{3}}$, deren Teilchenzahldichte ρ_{Cl}[12] unabhängig von der mittleren Clustergröße M ist, liegt der Radius im Bereich $7,7$ Å $< R_{Cl} < 9,7$ Å [13]. Die Cluster sind demnach deutlich kleiner als die Wellenlänge des anregenden Synchrotronlichts ($\lambda_{ex} \approx 100\ nm$). Es ist daher möglich, im molekularen Bereich die Summation der verschiedenen Beiträge des Matrixelements M_{nm}^f in Gleichung (4.6) durch eine Integration über den Ar-Cluster zu ersetzen.

[12] Teilchenzahldichte im Ar-Festkörper nach [53]: $\rho_{Cl} = 2,67 \cdot 10^{28}\ m^{-3}$

[13] In diesem Modell ist der Cluster aus Atomen mit dem Radius r_0 aufgebaut.

Die Rechnung ergibt [131]:

$$\delta\nu(M) = -\alpha\frac{d^2}{3\epsilon r_0^3} \cdot \ln(M), \tag{4.7}$$

mit der numerische Konstante $\alpha = 4,14$ [131]. In einer weiteren Näherung gilt für den Betrag der Dipolmomente $|\vec{d}_n| = |\vec{d}_m| = \frac{d}{\sqrt{\epsilon}}$ mit der statischen Dielektrizitätskonstante des Ar-Festkörpers $\epsilon = 1,66$.

Aus den Anpassungsrechnungen der experimentellen Daten in Abbildung 4.8 können mit Hilfe der Proportionalitätskonstanten in Gleichung (4.7) die Dipolmomente $d(1t')$, $d(1l')$ und d(Ar-Ne Grenzflächenanregung) der jeweiligen Übergänge aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Tabelle 4.2: *Aus den Steigungen der Geraden in Abbildung 4.8 und Gleichung (4.7) bestimmte Übergangsdipolmomente der ersten angeregten Zustände am Einsatz der Ar-Absorption in atomaren Einheiten (d. h. in Einheiten von e·a_0, mit e: Elementarladung)*

	$1t'$	$1l'$	*Ar-Ne Grenzflächenanregung*
Übergangsdipolmomente d [a.u.]	0,27	0,21	0,25

Vergleicht man die experimentellen Werte der Clusterabsorptionen mit theoretisch bestimmten Matrixelementen freier Ar_2-Moleküle bei relevanten Kernabständen, so zeigt sich im Rahmen des Modells eine bemerkenswerte Übereinstimmung. In Abbildung 4.9 sind die von Castex et al. berechneten Übergangsdipolmomente aus dem molekularen Grundzustand 0_g^+ in den angeregten Zustand 0_u^+ als Funktion des Kernabstands dargestellt[14] [134]. Dieser Übergang besitzt im Molekül die größte Oszillatorstärke. Der mittlere Abstand nächster Nachbarn im Ar-Festkörper $a = 3,75$ Å $\hat{=}$ 7,08 a_0 entspricht in etwa den Atomabständen im Cluster und ist senkrecht markiert.

Die in dieser Arbeit experimentell bestimmte Matrixelemente in Tabelle 4.2 der zum atomaren $^1P_1$-Zustand korrelierten transversalen und longitudinalen Clusterabsorption sowie der Ar-Ne Grenzflächenanregung liegen in der Größenordnung der von Castex et al. berechneten Werte für den molekularen $0_g^+ \rightarrow 0_u^+$ Übergang ($d \approx 0,57$ a. u. bei einem Kernabstand von 7,08 a_0). Die näherungsweise Übereinstimmung der Matrixelemente liefert einen weiteren Hinweis auf die atomare Basis der verschiedenen Clusteranregungen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass das vorgestellte Modell deutliche Schwächen aufweist.

[14] Der Kernabstand ist in Bohr'schen Radien $a_0 \approx 0,53$ Å angegeben.

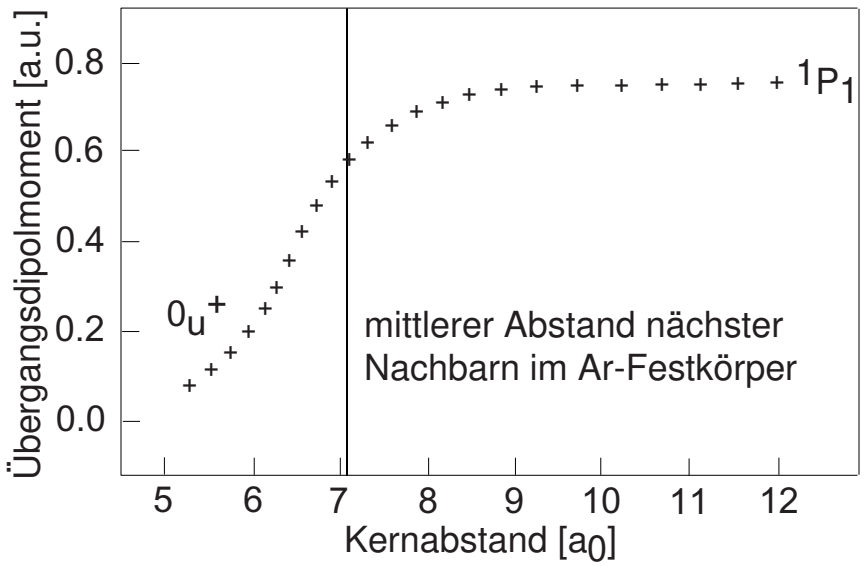

Abbildung 4.9: *Übergangsdipolmomente zwischen dem zum atomaren* $^1P_1$*-Zustand korrelierten angeregten* 0_u^+*-Molekülzustand und dem* 0_g^+*-Grundzustand in atomaren Einheiten (d. h. in Einheiten von e·*a_0*, mit e: Elementarladung) als Funktion des Kernabstands aus [134]*

Zu nennen sind dabei in erster Linie:

- Bei der Anlagerung weiterer Atome verändern sich die Elektronenwellenfunktionen und damit die Matrixelemente.
- Aufgrund der gestörten Umgebung müssen im Cluster elektronische Übergänge berücksichtigt werden, die im Molekül aufgrund der Auswahlregeln verboten sind (siehe Kapitel 3.1).
- Das Modell ist nur für kleine Cluster anwendbar, da die Integration der Gleichung (4.8) anstelle der Summation über alle Beiträge des Matrix-Elementes M_{nm}^f nur für $R_{Cl} << \lambda_{ex}$ eine gültige Näherung darstellt.

Trotz dieser Vereinfachungen scheint das Modell den beobachteten Trend zu erklären. Die Energieverschiebung der ersten angeregten Zustände kleiner Ar-Cluster mit der Clustergröße lässt sich sehr gut im Frenkel-Exzitonen-Modell stark lokalisierter Zentren beschreiben. Insbesondere die logarithmische Darstellung der Energieverschiebung als Funktion der Clustergröße wird in dieser Theorie richtig wiedergegeben. An dieser Stelle soll betont werden, dass nur durch die Einlagerung der Ar-Cluster in größere Ne-Cluster und

die dadurch hervorgerufene Unterdrückung der Oberflächenzustände, die geringen Energieverschiebungen der Volumenexzitonen in kleinen Clustern messbar sind. Die starke Überlagerung der dominierenden Oberflächenexzitonen mit den Volumenanregungen in freien Clustern und die daraus resultierende Schwierigkeit, die energetischen Positionen der Absorptionsmaxima exakt zu bestimmen, kann so vermieden werden.

Die Messungen zeigen außerdem, dass die Energielagen der transversalen und longitudinalen 1'-Exzitonen im molekularen Bereich nicht gegen die entsprechenden Werte im Festkörper konvergieren, sondern dies erst im elektrodynamischen Limit der Fall ist. Diese Beobachtung ist nicht einfach zu erklären, da die verschiedenen Exzitonenzustände für große freie Ar-Cluster kein einheitliches Verhalten zeigen. In Abbildung 4.10 sind die Anregungsenergien der 1t'- und 1l'-Volumenexzitonen freier Cluster mit bis zu 60.000 Atomen pro Cluster (≈ 80 Å) als Funktion des Clusterradius R_{Cl} dargestellt. Diese Messungen wurden von J. Wörmer durchgeführt und sind in seiner Dissertation ausführlich beschrieben [15]. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten eingelagerter Ar-Cluster ($7,7 < R_{Cl} < 9,7$ Å) sind in der Grafik integriert und mit offene Kreisen markiert.

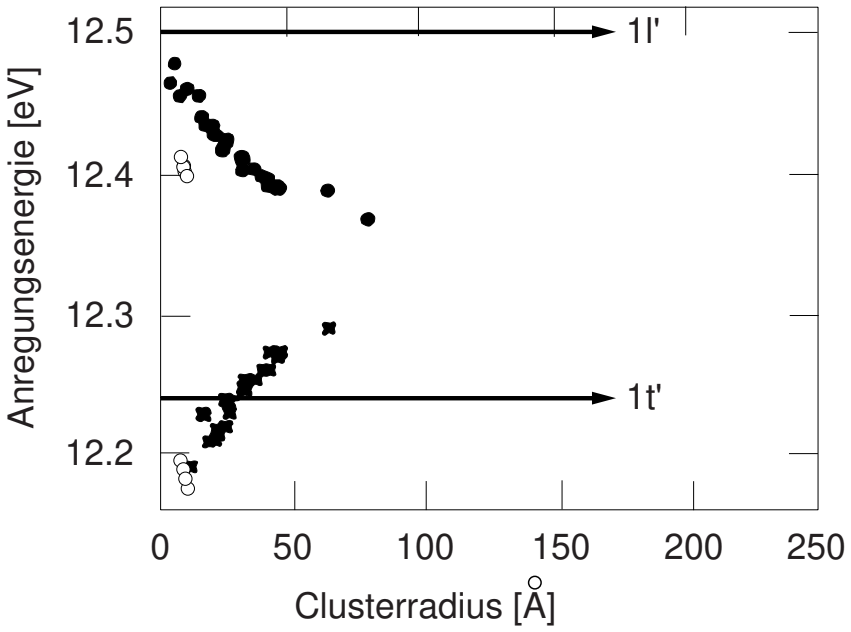

Abbildung 4.10: *Entwicklung der Energielagen der 1t'- und 1l'-Volumenexzitonen freier Ar-Cluster in Abhängigkeit vom Clusterradius aus [15]. Die entsprechenden Anregungsenergien im Ar-Festkörper (nach [76]) sind durch waagerechte Pfeile markiert. Die Messungen an eingelagerten Ar-Clustern sind mit offenen Kreisen gekennzeichnet.*

Die Energielage des 1l'-Exziton entfernt sich mit zunehmender Clustergröße vom entsprechenden Wert im Ar-Festkörper (waagerechter Markierung). Der in den Messungen

an eingelagerten Ar-Clustern beobachtete Trend setzt sich demnach für das longitudinale Exziton im Bereich großer freier Cluster fort. Auffällig ist jedoch, dass die entsprechenden Energielagen für eingelagerte Ar-Cluster bei deutlich kleineren Clusterradien liegen. Beispielsweise wird die 1l'-Absorption eines eingelagerten Ar_{100}-Clusters ($R_{Cl} \approx 10$ Å) bei einer Anregungsenergie von 12,4 eV beobachtet, hingegen freie Cluster erst bei Clusterradien von etwa 40 Å ($\approx$ 7000 Atome) bei dieser Photonenenergie eine entsprechende Absorptionsbande zeigen. Interessanterweise ist auch das bei eingelagerten Ar-Clustern beobachtete Intensitätsverhältnis zwischen longitudinaler und transversaler Komponente in Abbildung 4.5 in freien Clustern erst bei großen Clustern (5000-10000 Atome) realisiert [15]. Das bedeutet, dass bei eingelagerten Ar-Clustern sowohl die Oszillatorstärke als auch die energetische Position der longitudinalen Absorptionsbande scheinbar durch die umgebenden neutralen Ne-Atome beeinflusst wird. Einen Hinweis auf den zugrunde liegenden Mechanismus liefert die theoretischen Beschreibung der longitudinal-transversal Aufspaltung in Edelgasfestkörpern. Hier spielt insbesondere der langreichweitige Anteil der Coulomb-Wechselwirkung eine wichtige Rolle [82]. Dies führt dazu, das nicht nur die Wechselwirkung der elektronischen Anregung mit den nächsten Nachbarn, sondern auch mit weiter entfernten Atomen berücksichtigt werden muss. Möglicherweise ist dies eine Erklärung für das seltsame Verhalten der longitudinalen Absorptionsbande in eingelagerten Ar-Clustern.

Im Gegensatz dazu fügen sich die Energielagen der transversalen Exzitonen eingelagerter Ar-Cluster relativ problemlos in die Messungen an freien Clustern ein. Warum sich hier der Einfluss der umgebenden neutralen Ne-Atome nicht bemerkbar macht, ist jedoch bisher unverstanden. Weitere Messungen, wie beispielsweise die Untersuchung des Einflusses verschiedene Ne-Schichtdicken bei gleicher Größe des dotierten Ar-Clusters und insbesondere die Ausdehnung der hier vorgestellten Messungen auf größere eingelagerte Cluster, sind erforderlich, um das sehr komplexe Verhalten der ersten angeregten Zustände freier und dotierter Cluster zu verstehen.

Zum Schluss soll noch ein weiterer Effekt diskutiert werden, der bei einer vollständige Beschreibung der Abhängigkeit der elektronischen Struktur der Cluster von deren Größe berücksichtigt werden muss. Das 1t'-Exziton zeigt neben der bisher diskutierten "Rotverschiebung" im Bereich kleiner Cluster ($R_{Cl} < 10$ Å) für große Cluster eine starke "Blauverschiebung" der Absorption. Geht man davon aus, dass auch die Absorptionsbande des longitudinale Exzitons ab einer bestimmten Clustergröße zu höheren Energien in Richtung Festkörperabsorption verschoben wird, stellt sich die Frage nach dem Mechanismus dieser "Blauverschiebung" mit der Clustergröße. Einen Hinweis geben neue theoretische Arbeiten von Fugol et al. [110] zur elektronischen Struktur der ersten angeregten Zustände im Ne-Festkörper. Es ist anzunehmen, dass die Basis der ersten

elektronischen Anregungen in Ne-Clustern am Einsatz der Absorption analog zu den vorgestellten Ergebnissen der Ar-Cluster durch atomare Zustände gegeben ist, da auch in diesem System eine starke Kopplung zwischen Valenzbandloch und Leitungsbandelektron beobachtet wird[15] [53]. Man kann daher davon ausgehen, das sich die folgenden Aussagen zumindest qualitativ auf die Messungen an Ar-Cluster übertragen lassen.

Die Rechnungen von Fugol et al. zeigen, dass die Energielagen und Halbwertsbreiten der 1, 1'-Exzitonen im Ne-Festkörper signifikant von der Stärke der Exziton-Phonon Kopplung abhängen [110]. Die Kopplung an das Gitter führt zu einer lokalen Deformation und damit zu einer Mischung der Zustände freier und lokalisierter ("self-trapped") Exzitonen[16]. Die Potentialtiefe E_{LR} des lokalisierten Zustand ist in harmonischer Näherung für das Gitter linear bezüglich der Deformation und korreliert mit dem Exziton-Phonon Kopplungsparameter D über die Beziehung: $D = \sqrt{\hbar\omega \cdot E_{LR}}$, mit der charakteristischen Phononenenergie $\hbar\omega$ [110]. Der Kopplungsparameter D (statische Dispersion) beschreibt die Streuung der freien Exzitonen an Gitterstörungen und ist ein Maß für den Einfluss der lokalen Umgebung auf das Exziton [74]. In Abbildung 4.11 sind die berechneten Absorptionsbanden der 1t'-Exzitonen für verschiedene Kopplungsparameter D dargestellt (0,09 eV $< D <$ 0,2 eV) [110].

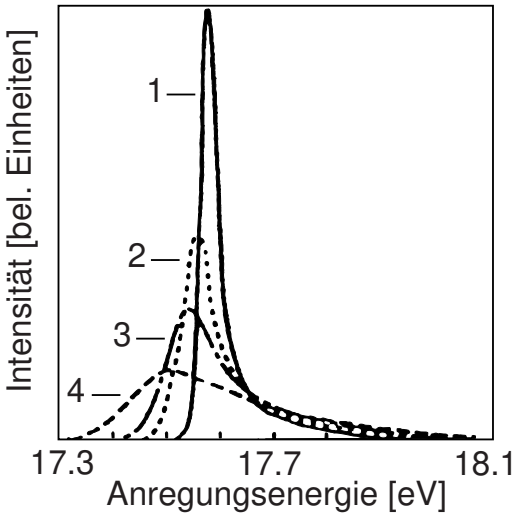

Abbildung 4.11: *Berechnete Absorptionsspektren des Ne 1t'-Exzitons für verschiedene Werte des Exziton-Phonon-Kopplungsparameters D: 1: 0,09 eV, 2: 0,12 eV, 3: 0,15 eV und 4: 0,20 eV aus [110]*

[15] Wannier-Radius: $r_1 = 1,1$ Å im Vergleich zum mittleren Abstand nächster Nachbarn im Ne-Festkörper: $a = 3,16$ Å

[16] Exziton-Vibron-Zustände (siehe Energietransferprozesse oberhalb der Anregungsenergie freier Ne-Exzitonen in Kapitel 4.1

Bei geringer Kopplung zwischen dem freien Exziton und dem Gitter verschiebt sie die Absorptionsbande zu höheren Energien ("Blauverschiebung") und die Halbwertsbreite nimmt ab. Interessanterweise wird auch in den VUV-Fluoreszenzanregungsspektren freier Ar-Clustern eine Verringerung der Halbwertsbreite (FWHM) des 1l'- und des 1t'-Exzitons mit der Clustergröße beobachtet [15]. Die entsprechenden experimentellen Ergebnisse sind Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: *Entwicklung der Halbwertsbreiten verschiedener Ar-Exzitonenzustände in Abhängigkeit der Clustergröße aus [15]*

Exzitonenzustand	*FWHM [meV]*	*Größenbereich [Atome/Cluster]*
$1l'$	$204 \rightarrow 77$	$10 \rightarrow 57000$
$1t'$	$130 \rightarrow 87$	$210 \rightarrow 57000$

Die geometrischen Struktur der Cluster verändert sich mit ihrer Größe von einem relativ ungeordneten System mit vielen Gitterfehlern bestehend aus wenigen Atomen hin zu einer über große Bereiche periodischen Struktur. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch die Gitterdeformation und dementsprechend die Exziton-Phonon Kopplung mit zunehmender Clustergröße geringer wird. Somit ließe sich in diesem Bild die Verschiebung der Absorptionsenergien zu höheren Energien in Abbildung 4.10 und die Veränderung der Halbwertsbreite der Banden entsprechend der Werte in Tabelle 4.3 mit zunehmender Clustergröße relativ einfach erklären. Völlig unklar ist dennoch in diesem Zusammenhang, warum die 1t'-Exzitonen trotzdem nicht gegen den Festkörperwert konvergieren (für $R_{Cl} \approx 30$ Å wird die Energielage der 1t'-Festkörperabsorption überschritten) und insbesondere wodurch das sehr unterschiedliche Verhalten der longitudinalen und der transversalen Komponente bestimmt wird. Weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen sind hier nötig, um das sehr komplexe Verhalten der ersten angeregten Zustände im Bereich großer Cluster zu verstehen.

Kapitel 5

Energiedissipation in dotierten Clustern mit Schalenstruktur

Energie- und Ladungstransfer, Schwingungsrelaxation, Desorption und strahlender Zerfall sind die Prozesse, die als Folge der Energiedissipation in Ar-dotierten Ne-Clustern auftreten können. Die im Kapitel 4 diskutierten VIS/IR-Fluoreszenzanregungsspektren haben einen deutlichen Hinweis auf einen starken Energietransfer vom Ne 1l'-Exziton auf den im Volumen eingelagerten Ar-Cluster gegeben. Im Folgenden wird dieser Prozess mit der Methode der energieaufgelösten VIS/IR-Fluoreszenzspektroskopie im Detail untersucht. Diese Methode liefert Informationen darüber, welche elektronisch angeregten Zustände als Folge des Energietransfers bei der strahlenden Relaxation besetzt werden.

In Abbildung 5.1 sind charakteristische energieaufgelöste VIS/IR-Fluoreszenzspektren dotierter $Ar_{50}Ne_{7500}$- und $Kr_{50}Ne_{7500}$-Cluster gezeigt. Die Anregungsenergie bei diesen Messungen beträgt 17,64 eV (Ne 1l'-Exziton). Der Spektrograph hat ein Auflösungsvermögen von ca. 10 meV bei 1,5 eV Emissionsenergie. Eine ausführliche Beschreibung der Detektorkomponenten und Messelektronik findet sich in den Kapiteln 2.5 und 2.6. Die Spektren sind auf die einfallende Intensität normiert. Die Größenskalierung der Cluster wurde mittels der in Kapitel 2.1 und 2.3 beschriebenen Skalierungsregeln durchgeführt. Die Fluoreszenzspektren bestehen aus vielen scharfen Linien, die freien atomaren Ar-Übergängen (4p, p' $\rightarrow$ 4s, s') beziehungsweise im Falle der $Kr_{50}Ne_{7500}$-Cluster freien atomare Kr-Übergängen (5p, p' $\rightarrow$ 5s, s') zugeordnet werden können [135]. Im Folgenden wird sich aus Gründen der Übersichtlichkeit zunächst auf die Diskussion der Messungen an eingelagerten Ar-Clustern beschränkt.

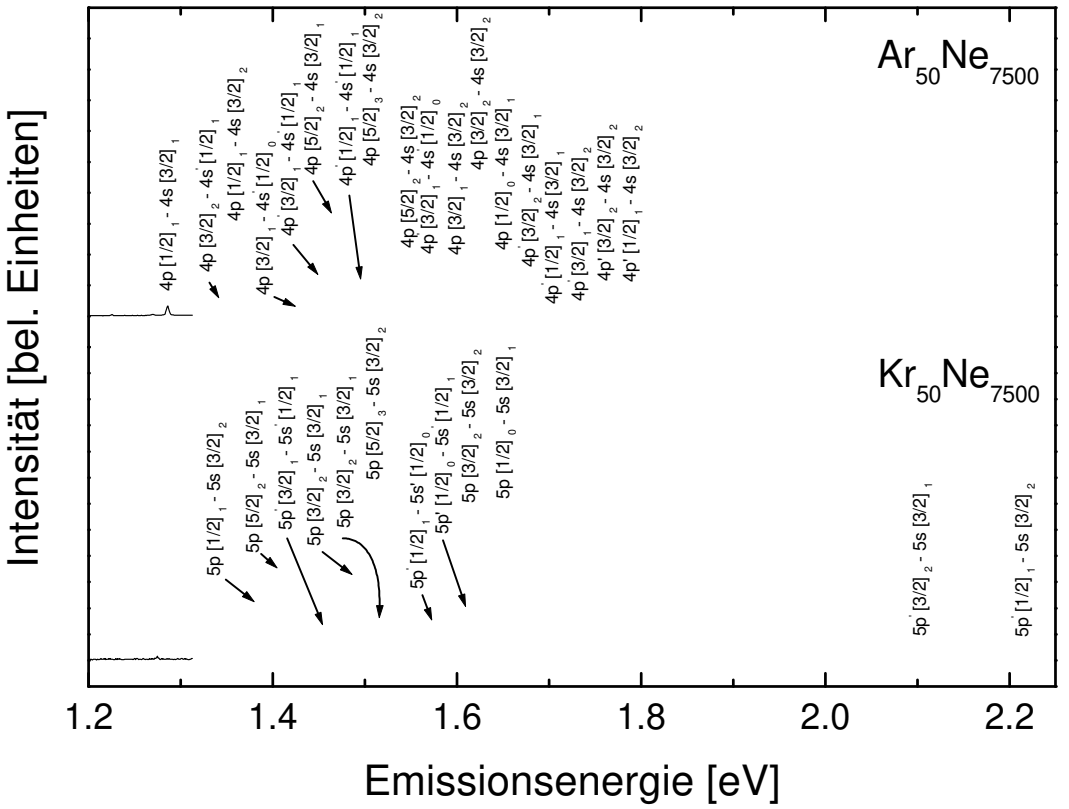

Abbildung 5.1: *Spektrale Analyse der VIS/IR-Fluoreszenz dotierter $Ar_{50}Ne_{7500}$- und $Kr_{50}Ne_{7500}$-Cluster bei einer Anregungsenergie von 17,64 eV (Ne 1l'-Exziton). Strahlende elektronische Übergänge freier Ar-Atome (4p, p' → 4s, s') bzw Kr-Atome (5p, p' → 5s, s') sind gekennzeichnet [135].*

Der im vorigen Kapitel beobachtete Energietransferprozess führt in erster Linie zur Desorption angeregter Ar-Atome (Ar*), die den Ne-Cluster verlassen und im Vakuum emittieren. Voraussetzung für die Desorption ist grundsätzlich eine Lokalisierung der Energie, sowie die Übertragung eines Teils der Energie auf die beteiligten Atome.

Die Desorption und Lokalisation der Anregung wurde in Edelgasfestkörpern im Detail untersucht und soll hier kurz skizziert werden. Bei der Lokalisation werden die umgebenden Atome radial um das angeregte Atom aus ihrer Ruhelage verschoben, da die Austauschabstoßung durch den Überlapp mit den Wellenfunktionen der Nachbaratome gegenüber der Polarisationsanziehung überwiegt [136, 137]. Als Folge relaxiert die Gitterstruktur, indem die Nachbaratome gegenüber ihrer Ruhelage um etwa 1 Å radial ausgelenkt werden. Es kommt zur Bildung eines Hohlraums ("bubble", "cavity"). Nicht nur die erste Schale der 12 nächsten Nachbarn des angeregten Atoms ist von der Gitter-Relaxation betroffen, sondern die Auslenkung setzt sich auch auf weiter entfernte Nachbaratome fort, wobei sie allerdings immer geringer wird. Bei der Berechnung der

Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission der ersten angeregten Zustände im Ne-Festkörper berücksichtigten Leung et al. [137] Auslenkungen bis zur 13-ten Schale und erhielten so eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Die Gesamtenergie eines atomaren Zentrums besteht aus einem elastischen Anteil (einschließlich Oberflächenspannung) des Hohlraums und einem elektronischen Anteil aufgrund der Anregung. Da die Desorption eine oberflächenspezifische Relaxationsreaktion ist, erfolgt die Lokalisation demnach an der Oberfläche.

In dotierten Clustern ist die Situation etwas anders: Durch die repulsive Wechselwirkung mit den umgebenen neutralen Ar-Atomen bewegen sich die angeregten Ar-Atome durch den Ne-Cluster und emittieren im Vakuum. Dieser Prozess ist der Exzitonen-induzierten Desorption in reinen Edelgasfestkörpern sehr ähnlich, allerdings bewegt sich hier im Cluster das angeregte Atom vor dem strahlenden Zerfall durch die Neonschicht [138]. Im sogenannten "cavity-ejection" Mechanismus ist die Wechselwirkung zwischen dem angeregten Zentrum und den Matrix-Atomen (repulsiv oder attraktiv) mit dem Vorzeichen der Elektronenaffinität V_0 des entsprechenden Festkörpers korreliert. Dieser Mechanismus wurde von Coletti et al. vorgeschlagen und seine experimentelle Bestätigung gelang erstmals eindeutig im Rahmen der Dissertation von Kloiber [139, 140]. Detaillierte Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Korrelation nicht nur für reine sondern auch für dotierte Edelgasfestkörper gültig ist [7]. Hier ist die Elektronenaffinität V_0 definiert als die Differenz der Bandlückenenergie der Dotierung E_g^i und der Schwellenenergie E_{th}^i für die Emission von Photoelektronen im dotierten Edelgasfestkörper ($V_0 = E_g^i - E_{th}^i$) [74]. Eine repulsive Wechselwirkung zwischen dem angeregten Atom und der neutralen Umgebung wird für $V_0 > 0$ erwartet. In Tabelle 5.1 sind die Werte der Elektronenaffinität für die in der vorliegenden Arbeit relevanten Kombinationen der Dotierung und der Edelgasmatrix zusammengestellt [7].

Tabelle 5.1: *Korrelation zwischen der Elektronenaffinität V_0 und der Desorption reiner und dotierter Edelgasfestkörper (aus [7])*

System	$V_0[eV]$	*Desorption*
$Ne - Festkörper$	$+1,3$	Ja
Ar/Ne	$+1,1$	Ja
Kr/Ne	$+1,1$	Ja
$Ar - Festkörper$	$+0,4$	Ja
Kr/Ar	$+0,3$	Ja
$Kr - Festkörper$	$-0,3$	$Nein$

In Laufzeitmessungen an Ar-Festkörpern konnten desorbierte Ar*-Atome mit kinetischen Energien in der Größenordnung 0,04 eV nachgewiesen werden [141]. Das VIS/IR-Fluoreszenzspektrum dotierter $Ar_{50}Ne_{7500}$-Cluster in Abbildung 5.1 zeigt daher, dass der Ne-Cluster vermutlich eine relativ "weiche" Matrix darstellt[1], da die Ar*-Atome desorbieren, bzw. angeregte Ar*-Atome *nicht* im Ne-Cluster eingesperrt werden. Die wesentlichen Prozesse der Relaxationskaskade sind in Abbildung 5.2 skizziert und lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Resonante Anregung der Ne 1l'-Volumenexzitonen
2. Exzitonendiffusion und Energietransfer auf die eingelagerten Ar-Cluster
3. Lokalisation der elektronischen Anregung an der Ar_{50}-Oberfläche und anschließende Desorption
4. Bewegung angeregter Ar*-Atome durch die Neonschicht und Ar*-Emission im Vakuum

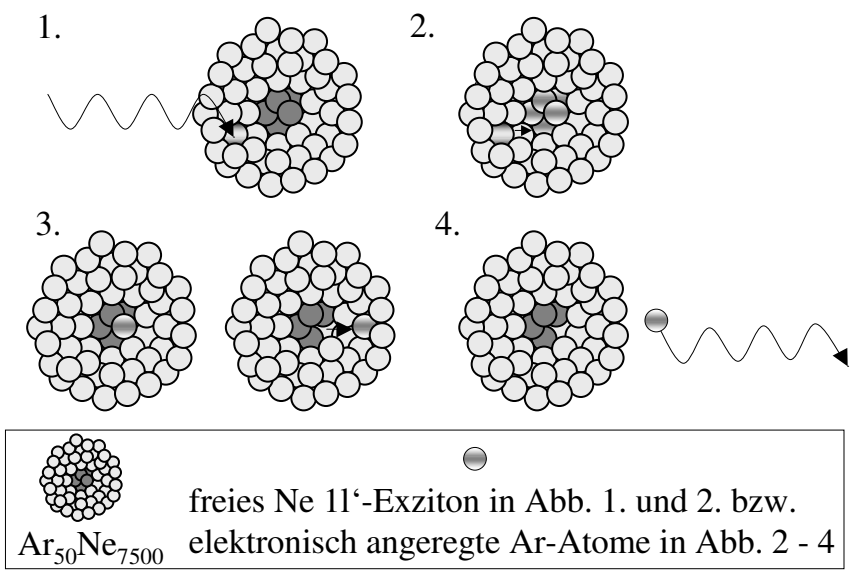

Abbildung 5.2: *Desorptionsprozess in $Ar_{50}Ne_{7500}$-Clustern*

Die interessante Frage ist nun, ob sich die Desorption verhindern lässt, wenn man ein anderes schwereres Edelgas als "Schutzhülle" um den Ar-Cluster legt.

Um das zu untersuchen, wird nach Abschluss der Kondensation eines Ar_{50}-Clusters im Inneren des Ne-Wirtsclusters eine definierte Anzahl von bis zu 40 Kr-Atomen auf

[1] siehe Bindungsenergie pro Atom im Ne-Festkörper in Kapitel 2.3 Tabelle 2.2

der Oberfläche des Ar-Clusters deponiert, bevor der $Ar_{50}Kr_KNe_{7500}$-Cluster die Wechselwirkungszone mit dem monochromatisierten Synchrotronlicht erreicht[2]. In Abbildung 5.3 sind energieaufgelöste VIS/IR-Fluoreszenzspektren von $Ar_{50}Ne_{7500}$-Clustern dargestellt, die in einem weiteren Schritt mit 10, 20 und 40 Kr-Atomen dotiert wurden. Die Anregungsenergie sowie das Auflösungsvermögen des Spektrographen entsprechen den Messungen in Abbildung 5.1[3].

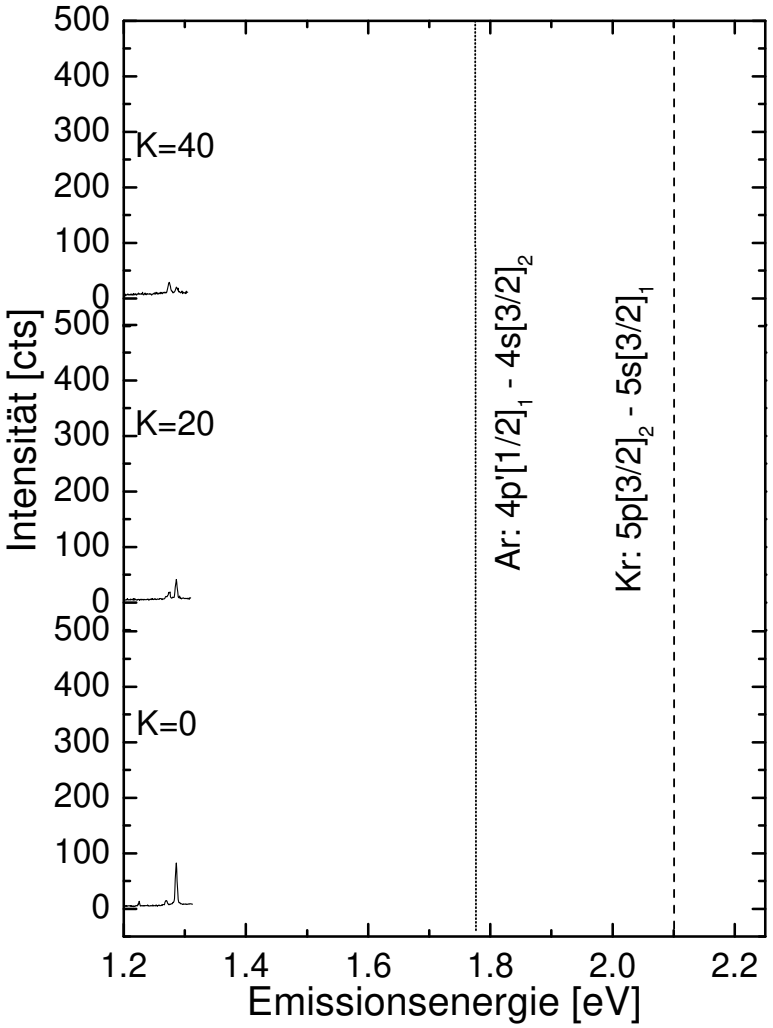

Abbildung 5.3: *Spektrale Analyse der VIS/IR-Fluoreszenz dotierter $Ar_{50}Kr_KNe_{7500}$-Cluster ($K < 40$) bei einer Anregungsenergie von 17,64 eV (Ne 1l'-Exziton). Als Beispiel sind strahlende elektronische Übergänge freier Ar- und Kr-Atome (Ar $4p'(1/2)_1 \rightarrow 4s(3/2)_2$ gepunktet bzw. Kr $5p(3/2)_2 \rightarrow 5s(3/2)_1$ gestrichelt) gekennzeichnet.*

[2]siehe sequentiellen "Pick-up"-Technik in Kapitel 2.3

[3]Die Größenskalierung der Cluster wurde mit den in Kapitel 2.1 und 2.3 beschriebenen Skalierungsregeln durchgeführt

Die Spektren zeigen, dass der Relaxationsprozess deutlich von der Anzahl der deponierten Kr-Atome auf der Oberfläche des eingelagerten Ar-Clusters abhängt. Folgende Effekte werden beobachtet:

- Die 4p, p' $\rightarrow$ 4s, s' Emissionen desorbierter freier Ar-Atome verschwinden.
- Strahlende 5p, p' $\rightarrow$ 5s, s' Übergänge freier Kr-Atome werden dominant.
- Zusätzlich treten neue breite Emissionsbanden in den VIS/IR-Fluoreszenzspektren dotierter $Ar_{50}Kr_KNe_{7500}$-Cluster ($K = 20$ und 40) auf.

Die freien atomaren Kr-5p, p' $\rightarrow$ 5s, s' Übergänge in den Fluoreszenzspektren zeigen, dass der Energietransfer auf die Kr-Schale auch zur Desorption angeregter Kr-Atome führt, obwohl dies nach dem "cavity-ejection"-Mechanismus aufgrund der negativen Elektronenaffinität in Kr-Festkörpern nicht möglich ist und auch dort nicht beobachtet wurde. In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass die Elektronenaffinität der Edelgascluster von ihrer Größe abhängt. So ist nach theoretischen Arbeiten auch $V_0 > 0$ für kleine Kr_K-Cluster ($K < 16$). Daher werden hier auch in kleinen Kr-Clustern starke Prädissoziations- und Desorptionsprozesse beobachtet [60].

Es gibt zwei Möglichkeiten, die abnehmende (Ar) beziehungsweise zunehmende Intensität (Kr) der atomaren Übergänge zu interpretieren.

1. Der Energieübertrag erfolgt vorzugsweise auf die Kr-Deckschicht.
2. Die Desorption von angeregten Ar-Atomen wird behindert.

Um dies zu klären, ist es hilfreich den breiten Untergrund zu untersuchen. In der Dissertation von S. Petersen konnten entsprechende Emissionsbanden von in Ne-Matrizen eingelagerten Ar- und Kr-Atomen beobachtet werden [142]. Diese waren relativ zu den freien atomaren Übergängen stark verbreitert und zu höheren Energien verschoben. Abbildung 5.4 zeigt die spektrale Verteilung der Fluoreszenz dotierter $Ar_{50}Ne_{7500}$-Cluster (untere Grafik) im Vergleich zu Clustern, die zusätzlich mit bis zu 40 Kr-Atomen dotiert wurden (mittlere Grafik). Im oberen Teil der Abbildung ist ist ein typisches Fluoreszenzspektrum von nur mit Kr-dotierten Ne-Clustern dargestellt. Ausgehend von den spektralen Verteilungen der ungestörten Ar- beziehungsweise Kr-Fluoreszenz sind außerdem um $\Delta E = 168$ meV verschobene als auch verbreiterte ($\Delta FWHM = 106$ meV) Spektren in der Abbildung integriert. In grober Näherung sollte die Austausch- und Polarisationswechselwirkung der angeregten Kr 5p, p'-Zustände aufgrund der ähnlichen elektronischen Struktur in der Größenordnung der angeregten Ar 4p, p'-Zustände liegen und daher zu entsprechenden Werten für die Matrixverschiebung und Linienverbreiterung führen.

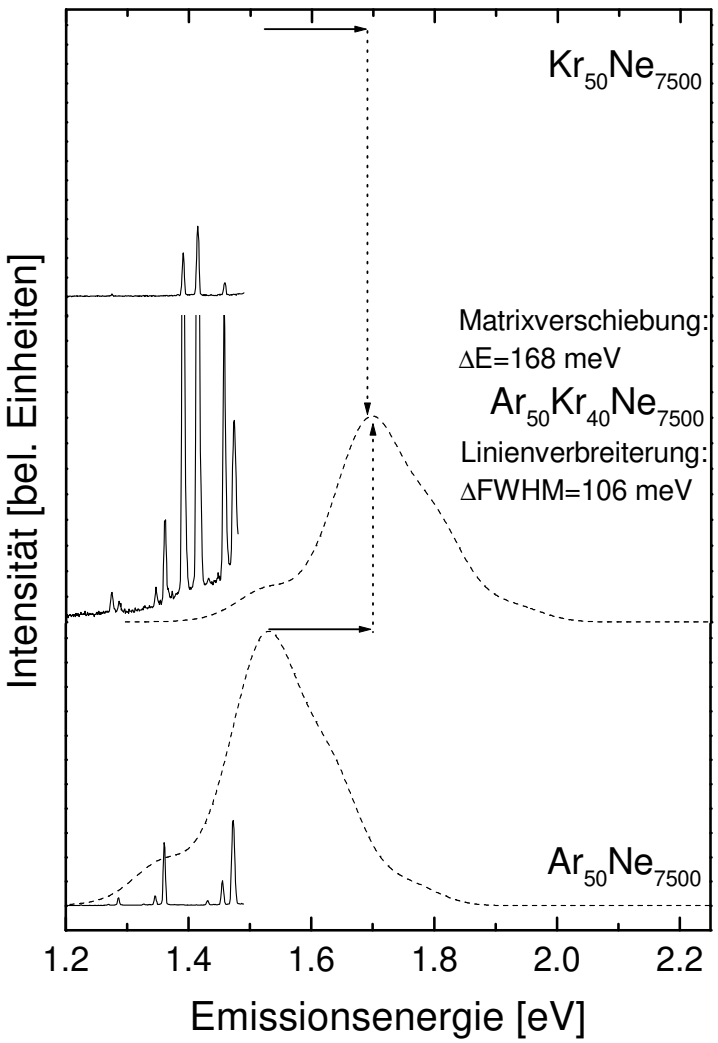

Abbildung 5.4: *Vergleich der spektralen Verteilung der VIS/IR-Fluoreszenz von $Ar_{50}Kr_{40}Ne_{7500}$-Clustern mit Messungen ohne Kr-Deckschicht (untere Grafik: $Ar_{50}Ne_{7500}$) bzw. ohne Ar-Deckschicht (obere Grafik: $Kr_{50}Ne_{7500}$).*

Die resultierenden Spektren reproduzieren qualitativ die unterliegende Struktur für Emissionsenergien unterhalb von ca. 1,9 eV. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Einfluss der umgebenen Atome auf die verschiedenen elektronischen 4p, p'- beziehungsweise 5p, p'-Zustände sicherlich nicht wie hier angenommen identisch ist. Die Annahme einer mittleren Energieverschiebung $\Delta E = 168$ meV und Linienverbreiterung $\Delta FWHM = 106$ meV stellt daher eine starke Vereinfachung dar. Die breiten Emissionsbanden im niederenergetischen Bereich in Abbildung 5.3 können also entweder Emissionen von Ar*- *oder* von Kr*-Atomen im Ne-Cluster zugeordnet werden.

Die offenen Fragen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Sind wir wirklich in der Lage mit der sequentiellen "Pick-up" Technik definierte Clusterschalen aufzubauen, das heißt werden die Kr-Atome tatsächlich gezielt auf der Oberfläche des eingelagerten Ar-Clusters deponiert?

2. Wird beim Transferprozess die Energie auf den Ar- und/oder auf den Kr-Cluster übertragen?

3. Sind die breiten Emissionsbanden im niederenergetischen Bereich ($<$ 1,9 eV) Übergängen aus gestörten elektronischen Ar 4p, p'- oder Kr 5p, p'-Zuständen zuzuordnen?

4. Was ist die Ursache der signifikanten Abweichung im höherenergetischen Bereich (1,9 - 2,1 eV)?

Um zu verstehen, wie die Desorption beziehungsweise Relaxation abläuft, ist es sehr hilfreich, die Reihenfolge der Dotierung zu vertauschen. Die experimentellen Daten sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Hier sind energieaufgelöste, auf den Strahlstrom normierte VIS/IR-Fluoreszenzspektren von $Kr_{50}Ne_{7500}$-Clustern gezeigt, die in einem weiteren Schritt mit bis zu 40 Ar-Atomen (M) dotiert wurden. Die Anregungsenergie bei diesen Messungen beträgt analog zu den Messungen in Abbildung 5.3 wieder 17,64 eV (Ne 1l'-Exziton). Die Nomenklatur der dotierten Cluster in dieser Anordnung ist $Kr_KAr_MNe_N$ im Gegensatz zu den bisher untersuchten $Ar_MKr_KNe_N$-Clustern. Die Zahlen K, M und N beschreiben die mittlere Anzahl von Atomen pro Cluster beziehungsweise pro Schale. Die Größenskalierung wurde ebenfalls mittels der in Kapitel 2.1 und 2.3 beschriebenen Skalierungsregeln durchgeführt.

Entsprechend der Abbildung 5.1 besteht das Spektrum ohne Ar-Dotierung ($M = 0$) wiederum aus vielen scharfen Linien, die freien atomaren Kr Übergängen (5p, p' $\rightarrow$ 4s, s') zugeordnet werden können. Der Energietransferprozess vom Ne-Exziton auf den eingelagerten Kr_{50}-Cluster führt in erster Linie zur Desorption angeregter Kr-Atome (Kr^*), deren kinetische Energien in einer Größenordnung liegt, so dass der Ne-Cluster keinen "Käfig" darstellt. Es existieren keine Messungen der kinetischen Energieverteilungen desorbierender Kr^*-Atome an kleinen freien Kr-Clustern, mit denen man dieses Ergebnis vergleichen könnte. Die Spektren ändern sich drastisch, wenn in dieser Dotierreihenfolge bis zu $M = 40$ Ar Atome auf der Oberfläche des eingelagerten Kr_{50}-Clusters deponiert werden.

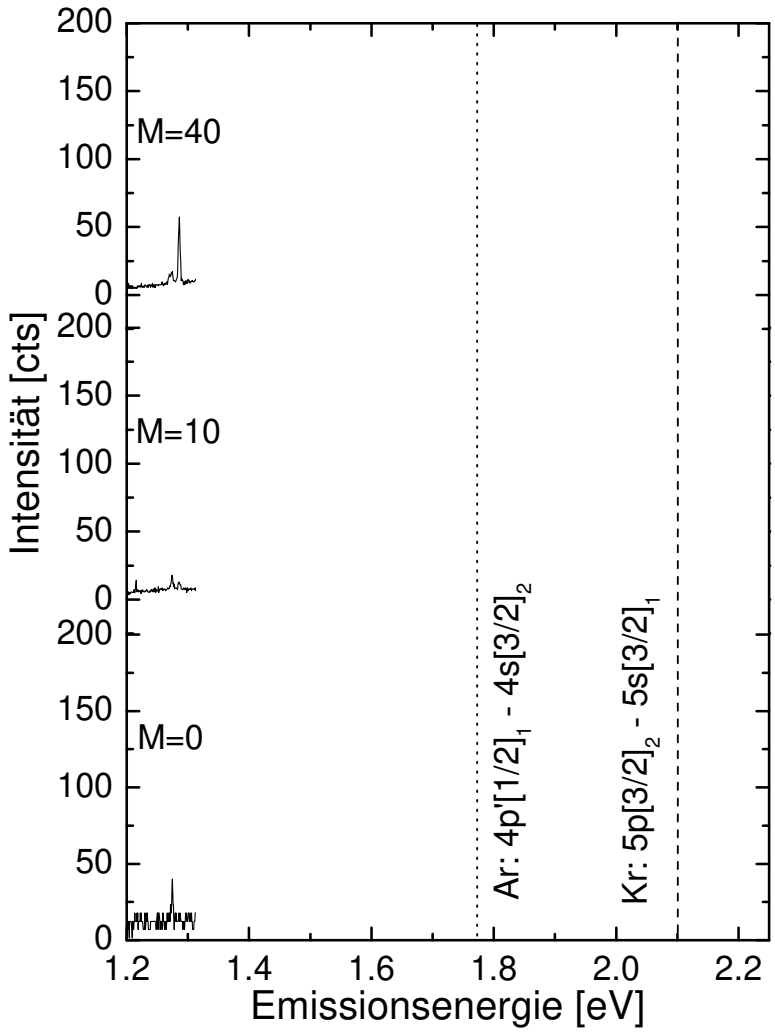

Abbildung 5.5: *Spektrale Analyse der VIS/IR-Fluoreszenz dotierter* $Kr_{50}Ar_M Ne_{7500}$*-Cluster (Anregungsenergie: Ne 1l'-Exziton 17,64 eV). Als Beispiel sind einige strahlende elektronische Übergänge freier Ar- und Kr-Atome (Ar: 4p, p' → 4s, s' gepunktet und Kr: 5p, p' → 5s, s' gestrichelt) markiert.*

Folgende Effekte werden nun beobachtet:

- Die 5p, p' → 5s, s' Emissionen desorbierter freier Kr-Atome verschwinden (gestrichelte Linie in Abbildung 5.5).
- Strahlende 4p, p' → 4s, s' Übergänge freier Ar-Atome werden dominant (gepunktete Linie in Abbildung 5.5).
- Die zusätzliche Emissionsbande im höherenergetischen Bereich (1,9 - 2,1 eV) ist nun deutlich sichtbar, *weil*

- im niederenergetischen Bereich wiederum breite Emissionsbanden in den VIS/IR-Fluoreszenzspektren dotierter $Kr_{50}Ar_MNe_{7500}$-Cluster ($M < 40$) auftreten, die denen in $Ar_{50}Kr_KNe_{7500}$-Clustern ($K < 40$) aus Abbildung 5.3 sehr ähnlich sind, *aber*

- eine Emissionsbande (ca. 1,75 - 1,9 eV) fehlt.

Die fehlende Emissionsbande wird im Vergleich der Fluoreszenzspektren von $Kr_{50}Ar_{40}Ne_{7500}$- und $Ar_{50}Kr_{40}Ne_{7500}$-Clustern in Abbildung 5.6 besonders deutlich.

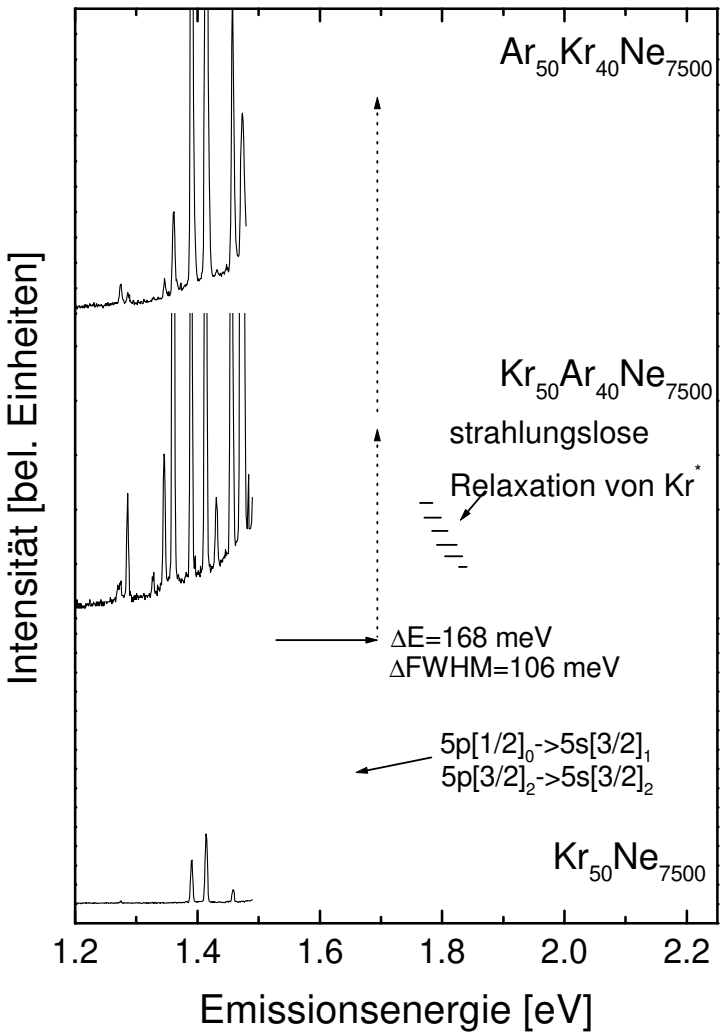

Abbildung 5.6: *Vergleich der VIS/IR-Fluoreszenz in verschiedenen Dotierreihenfolgen*

Die Tatsache, das sich die Spektren unterscheiden ist der experimentelle Beleg, dass die Kondensation der dotierten Atome tatsächlich in definierten Clusterschalen erfolgt. Hätte man im sequentiellen "Pick-up" Prozess aus einem diffusen Gasgemisch in

den Ne-Cluster vollkommen ungeordnete ArKr-Cluster eingelagert, sollte die VIS/IR-Fluoreszenz unabhängig von der Dotierreihenfolge sein. Die detaillierte Analyse der fehlenden Emissionsbande (ca. 1,75 - 1,9 eV) sowie der Emissionsbande im höherenergetischen Bereich (1,9 - 2,1 eV) im weiteren Verlauf dieser Arbeit klärt den Ursprung des breiten Untergrunds sowohl in Abbildung 5.5 als auch Abbildung 5.3 und gibt zusätzliche Informationen zur Energiedissipation in dotierten Cluster mit Schalenstruktur.

In Abbildung 5.6 ist das matrix-verschobene und verbreiterte Spektrum ausgehend von der ungestörten Kr-Fluoreszenz in der Grafik integriert. Die Übergänge aus gestörten atomaren Kr-Zuständen, die hier einen Beitrag zur fehlenden Emissionsbande liefern würden ($5p[1/2]_0 \rightarrow 5s[3/2]_1$ und $5p[3/2]_2 \rightarrow 5s[3/2]_2$), sind gekennzeichnet. Das *nur* diese elektronischen Kr-Zustände strahlungslos entvölkert werden und nicht etwa entsprechende gestörte Ar-Zustände[4], lässt sich relativ einfach erklären. Dazu sind in Abbildung 5.7 die Grotrian-Diagramme der atomaren Ar- und Kr-Zustände dargestellt. Aus den Energieabständen der einzelnen Niveaus lassen sich Rückschlüsse auf den Konkurrenzprozess zwischen strahlender und nicht-strahlender Relaxation der jeweiligen Zustände ziehen. Strahlende Übergänge (Ar: 4p, p' $\rightarrow$ 4s, s' bzw. Kr: 5p, p' $\rightarrow$ 5s, s') sind durch gestrichelte Pfeile markiert.

Für die Übergangsrate strahlungsloser Prozesse W_{if} im Grenzfall niedriger Temperaturen ($T \rightarrow 0$) wurde Ende der 60er Jahre eine exponentielle Abhängigkeit von der Energiedifferenz ΔE_{if} der an der Relaxation beteiligten elektronischen Zustände i und f gefunden, die als "energy-gap law" bekannt ist [143, 144]:

$$W_{if} = W_{if}(T \rightarrow 0) \cdot \exp\left(-\alpha \cdot \frac{\Delta E_{if}}{\hbar \cdot \omega_{Ph}}\right) \tag{5.1}$$

Hier ist $W_{if}(0)$ ein für $T \rightarrow 0$ konstanter Vorfaktor, der das elektronische Übergangsmatrixelement sowie die Kopplung der elektronischen Zustände an das Gitter enthält, $\hbar \cdot \omega_{Ph}$ beschreibt die typische Phononenenergie des Gitters und α ist ein materialabhängiger Faktor, der von der Kopplung abhängt.

Das Energieschema in Abbildung 5.7 zeigt, dass *nur* die elektronischen Kr-$5p[1/2]_0$ und $5p[3/2]_2$ Niveaus einen starken Energieüberlapp mit den benachbarten Ar-$4s[3/2]_2$ beziehungsweise $4s[3/2]_1$ Zuständen haben[5]. Die hohe Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Entvölkerung dieser Zustände lässt sich demnach entsprechend Gleichung (5.1) erklären. Zu beachten ist jedoch, dass sich die elektronische Struktur der im Ne-Cluster gefangenen Kr*-Atome als auch die elektronische Struktur der auf der Oberfläche des eingelagerten Kr-Clusters deponierten Ar-Atome durch den Einfluss der nächsten Nachbarn verändert[6]. Daher lässt sich diese Interpretation sicherlich nur als eine grobe Beschrei-

[4] siehe verschobene und verbreiterte Ar-Emissionsbande bei ca. 1.8 eV in Abbildung 5.4

[5] Die Energiedifferenz ΔE_{if} liegt in der Größenordnung der Phononenenergie $\hbar \cdot \omega_{Ph}$

[6] siehe beispielsweise Abbildung 3.3 in Kapitel 3.2

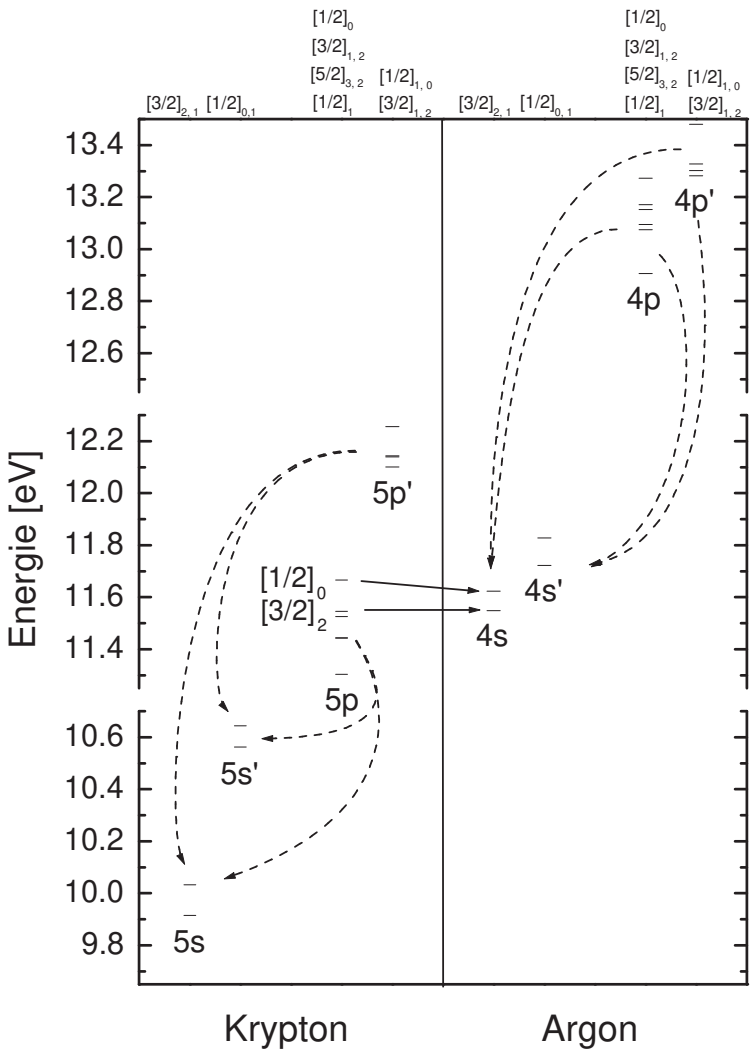

Abbildung 5.7: *Grotrian-Diagramme der elektronischen Zustände in Ar- und Kr-Atomen. Strahlende Übergänge (Ar: 4p, p' → 4s, s' bzw. Kr: 5p, p' → 5s, s') sind durch gestrichelte Pfeile markiert. Strahlungslose Relaxationsprozesse in dotierten $Kr_{50}Ar_M Ne_{7500}$-Clustern sind mit durchgezogenen Pfeilen gekennzeichnet.*

bung der zugrunde liegenden Prozesse betrachten.

Wir können also unsere Messergebnisse in einem geometrischen Bild erklären. In diesem Bild werden die vom eingelagerten Kr-Cluster desorbierten Kr*-Atome daran gehindert, die Ne-Clusteroberfläche zu erreichen aufgrund von inelastischen Stößen mit den auf der Oberfläche deponierten Ar-Atomen. Die Kr*-Atome werden abgebremst, im Ne-Cluster eingesperrt und emittieren Fluoreszenzlicht aus gestörten elektronischen 5p, p'-Zuständen. Da die Kr $5p[1/2]_0$- und $5p[3/2]_2$-Zustände sehr effektiv durch benachbarte Ar-Atome in der Deckschicht strahlungslos entvölkert werden, ist die entsprechende

Fluoreszenz der im Ne-Cluster eingesperrten Kr*-Atome stark unterdrückt. Analoges geschieht bei eingelagerten Ar-Clustern in umgekehrter Dotierreihenfolge. Nur werden dort aufgrund des geringen elektronischen Überlapps keine angeregten Zustände desorbierender Ar-Atome strahlungslos durch Kr-Atome in der Deckschicht entvölkert. Insbesondere zeigt der Unterschied in der unterliegenden breiten Emissionsbande in Abbildung 5.6 das tatsächlich ein Energietransfer von der Deckschicht auf den eingelagerten Cluster in der jeweiligen Konfiguration beobachtet wird. Bezüglich des Verzweigungsverhältnisses lässt sich aber an dieser Stelle keine Aussage machen. Die Atome der Deckschicht hingegen, entweder Ar oder Kr desorbieren, da der Ne-Cluster nur einen "weichen Käfig" darstellt.

Um die Ursache der signifikanten Abweichung im höherenergetischen Bereich (1,9 - 2,1 eV) in den Abbildungen 5.4 und 5.6 zu untersuchen, wurden in diesem Energiebereich hochaufgelöste VIS/IR-Fluoreszenzmessungen durchgeführt[7]. In Abbildung 5.8 ist ein entsprechendes Spektrum dotierter $Ar_{50}Kr_{40}Ne_{7500}$-Cluster für die Emission im Bereich 1,925-1,985 eV gezeigt[8].

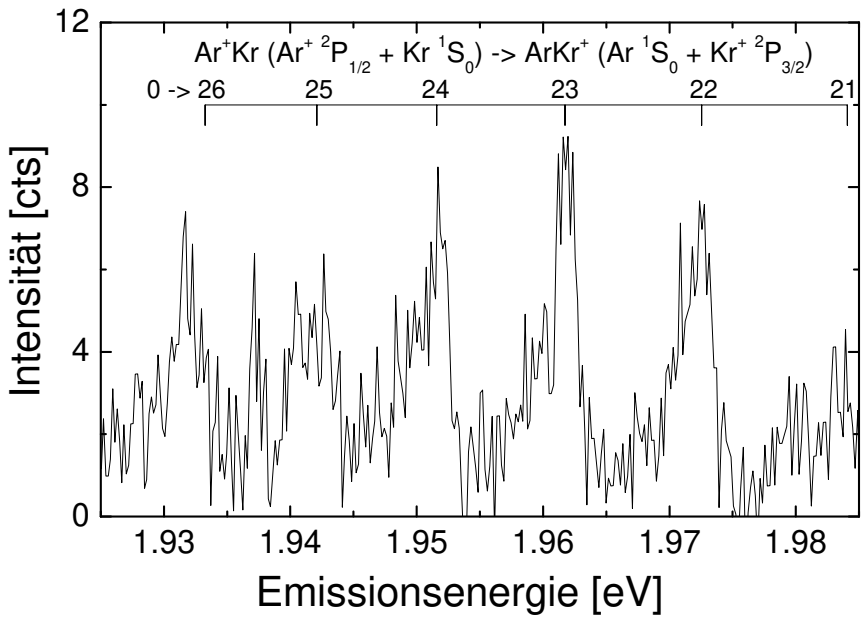

Abbildung 5.8: *Hochaufgelöste VIS/IR-Fluoreszenz dotierter $Ar_{50}Kr_{40}Ne_{7500}$-Cluster im Emissionsenergiebereich 1,925-1,985 eV bei einer Anregungsenergie von 17,64 eV (Ne 1l'-Exziton). Die vertikalen Linien kennzeichnen strahlende Ladungstranferübergänge $Ar^+Kr \rightarrow ArKr^+ + h\nu$ zwischen verschiedenen Vibrationsniveaus der Molekül-Ionen.*

Man beobachtet eine scharfe Vibrationsstruktur. Diese zusätzliche Emissionsbande

[7] Auflösungsvermögen des Spektrographen bei einer Emissionsenergie von 1,5 eV: 1 meV

[8] Anregungsenergie: Ne 1l'-Exziton 17,64 eV

kann eindeutig Ladungstransferübergängen zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus in ArKr-Molekülionen zugeordnet werden [145]:

$$Ar^{+}Kr\ (Ar^{+}\ ^{2}P_{1/2} + Kr\ ^{1}S_{0}) \rightarrow ArKr^{+}\ (Ar^{1}S_{0} + Kr^{+}\ ^{2}P_{3/2}) + h\nu$$

Diese Emissionen von Ladungstransferübergängen in Edelgasgemischen wurden 1975 von Tanaka et al. in der Gasphase beobachtet [146].

Im Prinzip ist es nicht überraschend, dass ionische Relaxationskanäle bei der Energiedissipation in $Ar_{50}Kr_{K}Ne_{7500}$-Clustern eine Rolle spielen, denn:

1. Die Anregungsenergie der Ne 1l'-Exzitonen (17,64 eV) liegt oberhalb des angeregten ionischen $^{2}P_{1/2}$-Zustands (15,937 eV) von Ar.

2. Die Untersuchung des Energietransferprozesses vom Ne-Cluster auf den eingelagerten Ar-Cluster in Kapitel 4.1 bei dieser Anregungsenergie hat gezeigt, dass inelastische Stoßprozesse freier Exzitonen den dominierenden Beitrag zum Energieübertrag liefern.

So gesehen ist die Fluoreszenz von neutralem Ar beziehungsweise Kr nach primärer Anregung eines Ne-Clusters sogar überraschend, da die Ionisation von Ar beziehungsweise Kr unter diesen Bedingungen sehr effektiv sein sollte. Dies legt den Schluss nahe, dass die an der Ar_{50}-Clusteroberfläche lokalisierten beziehungsweise desorbierenden atomaren 4p, 4p'-Zentren in erster Linie über die Rekombination von Elektronen und Löchern bevölkert werden. Diese Interpretation ist konsistent mit kürzlich von Belov et al. [147] publizierten Untersuchungen der Relaxations- bzw. Rekombinationsprozesse bei der Bildung strahlender 3p, p'-Zentren in Ne-Festkörpern. In diesen Messungen wurde eine signifikante Zunahme der VIS/IR-Lumineszenzausbeute (Ne 3p, p' $\rightarrow$ 3s, s') mit der Probentemperatur T = 2 - 10 K beobachtet. Dieses experimentelle Ergebnis lässt sich durch die erhöhte Mobilität der Elektronen im im Ne-Festkörper mit zunehmender Temperatur und dementsprechend einer effektiveren Bevölkerung des Rekombinationskanals erklären. Der zugrunde liegende Mechanismus wird als dissoziative Rekombination von lokalisierten Löchern mit Elektronen bezeichnet [147]:

$$Ne_{2}^{+} + e \begin{cases} \rightarrow X(3p, p') \rightarrow Ne^{*}(3p, p') \\ \rightarrow Ne^{*}(3p, p') \end{cases}$$

Hier beschreibt X(3p, p') das zu den atomaren 3p, p'-Zuständen korrelierte Exzitonenband mit p-Symmetrie und Ne^{*} die lokalisierten atomaren Zentren im Ne-Festkörper [147].

Die Frage, inwieweit sich diese Ergebnisse der Untersuchungen an reinen Ne-Festkörpern direkt auf die hier vorgestellten Messungen dotierter $Ar_{50}Kr_{K}Ne_{7500}$-Cluster

übertragen lassen ist sicherlich schwierig zu beantworten, da wahrscheinlich eine Vielzahl von Zwischenzuständen an der Relaxationskaskade teilnehmen und die Struktur der entsprechen Potentialflächen kompliziert ist. Die Ergebnisse machen aber in jedem Fall plausibel, wie neutrale Fragmente entstehen können.

Die wesentlichen Prozesse der Relaxationskaskade in dotierten Edelgasclustern mit Schalenstruktur nach Anregung der Ne 1l'-Volumenexzitonen sind zusammenfassend am Beispiel der $Ar_{50}Kr_{40}Ne_{7500}$-Cluster in Abbildung 5.9 illustriert.

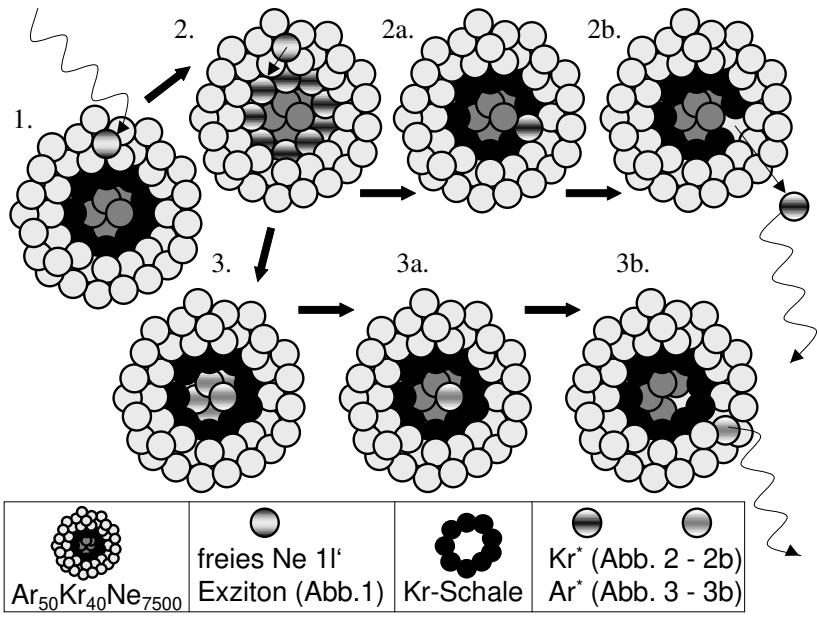

Abbildung 5.9: *Relaxationskaskade in $Ar_{50}Kr_{40}Ne_{7500}$-Clustern*

Folgende Prozesse konnten beobachtet werden:

1. Resonante Anregung der Ne 1l'-Volumenexzitonen
2. Exzitonendiffusion und Energietransfer auf die Kr-Schale
   und sowohl:
   (a) Lokalisation der elektronischen Anregung in der Kr-Schale
   (b) Desorption bzw. Bewegung angeregter Kr-Atome durch die Neonschicht mit Kr*-Emission im Vakuum

als auch:

3. Energietransfer von der Kr-Schale auf den eingelagerten Ar-Cluster

   (a) Energielokalisation an der Ar-Clusteroberfläche

   (b) Unterdrückte Desorption bzw. Ar*-Emission im Ne-Cluster

Um zusätzliche Informationen zur unterdrückten Desorption angeregter Atome bei den verschiedenen Dotierreihenfolgen (zuerst Ar oder Kr) zu erhalten, wurden die Fluoreszenzspektren in Abbildung 5.3 und 5.5 im Detail analysiert. Abbildung 5.10 zeigt den Anteil der angeregten Ar-Atome, die in dotierten $Ar_{50}Kr_KNe_{7500}$-Clustern die Ne-Clusteroberfläche erreichen und im Vakuum emittieren als Funktion der deponierten Kr-Atome (K) (geschlossene Kreise). Dazu wurden die Linienintensitäten der freien Ar* 4p, p' → 4s, s' Emissionen integriert. Außerdem wurde dieses Auswerteverfahren auch für die vertauschte Dotierreihenfolge angewandt. Der Anteil der Kr* Atome, die in dotierten $Kr_{50}Ar_MNe_{7500}$-Clustern im Vakuum emittieren ist daher ebenfalls in Abbildung 5.10 dargestellt und durch offene Kreise gekennzeichnet.

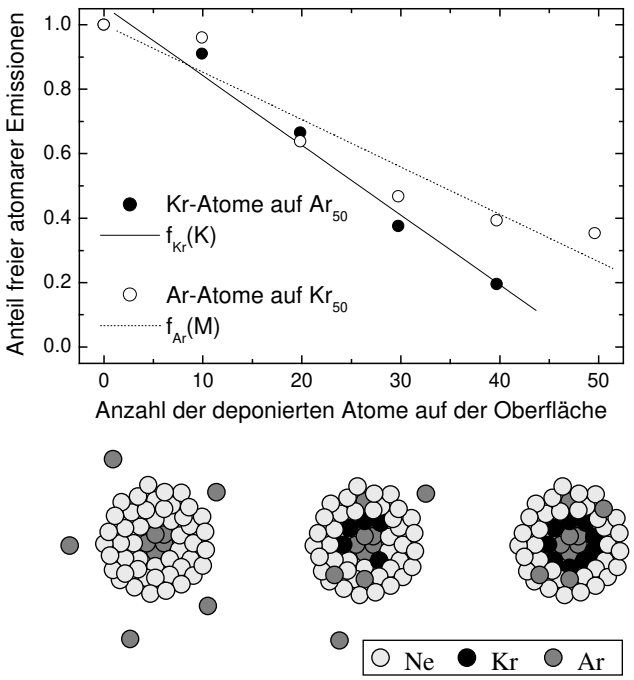

Abbildung 5.10: *Anteil freier Ar*- (geschlossene Kreise) und Kr*- (offene Kreise) Übergänge (4p, p' → 4s, s' bzw. 5p, p' → 5s, s') nach Photo-induzierter Desorption. Die Darstellung beinhaltet außerdem lineare Anpassungsrechnungen f_{Kr} bzw. f_{Ar} an die experimentellen Daten (f_{Kr}: durchgezogene Linie bzw. f_{Ar}: gepunktete Linie).*

In grober Näherung ist die in der zweiten "Pick-up"-Phase bedeckte Oberfläche des eingelagerten Clusters, von der die Desorption unterdrückt wird, proportional zur Anzahl der in dieser Phase deponierten Atome. Dieser Trend der experimentellen Daten wird durch lineare Funktionen $f_{Kr}(K)$ und $f_{Ar}(M)$ wiedergegeben. Aus der Extrapolation dieser Funktionen erhält man die Anzahl der benötigten Kr-Atome $K_C = 48$ beziehungsweise Ar-Atome $M_C = 68$ für einen vollständigen "cage-effect", mit anderen Worten für $K > K_C$ und $M > M_C$ erreichen die angeregten Atome nicht mehr die Ne-Clusteroberfläche, und der Anteil freier atomare Emissionen in Abbildung 5.10 ist Null. Da Ar-Atome kleiner und leichter als Kr-Atome sind, werden mehr Ar-Atome benötigt, die Oberfläche vollständig zu bedecken ($M_C > K_C$), und die Unterdrückung der Desorption ist weniger effektiv. Aus diesem Grund verläuft $f_{Ar}(M)$ in Abbildung 5.10 insgesamt flacher. Andererseits ist die Zahl der Atome deutlich kleiner als eine komplette Deckschicht für einen Cluster aus 50 Atomen. Hierfür werden etwa 100 Atome benötigt[9].

Die Ergebnisse in Abbildung 5.10 zeigen daher, dass die Desorption stärker abnimmt, als man es in einem einfachen Bild erwarten würde, dass nämlich eine vollständig geschlossene Oberflächenschale der Polyikosaeder benötigt wird, um die Desorption der darunterliegenden Atome komplett zu unterdrücken. Dies ließe sich erklären, wenn *ein* Atom in der Deckschicht auf einem der bei kleinen Clustern häufigen Dreieckseinbauplätzen die Desorption der *drei* darunterliegenden Atome verhindert. Es kann nur allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die Desorptionsrate abnimmt, weil die Anregung in der Deckschicht hängenbleibt, beziehungsweise sich das Verzweigungsverhältnis von Energielokalisation in der Deckschicht und Energietransfer auf den eingelagerten Cluster mit zunehmender Schichtdicke verändert.

[9] siehe Gleichung (4.1) "magische Zahlen" in Kapitel 4.2

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Bildung, die elektronischen Eigenschaften sowie die Relaxationsdynamik von kleinen Ar_M-Clustern ($M < 100$) untersucht, die in großen Ne_N-Clustern ($N = 7500$) eingelagert sind. Die dotierten Cluster wurden mit einer "Pick-up" Technik hergestellt, die es erlaubt, die mittlere Anzahl der eingelagerten Atome in einfacher Weise zu kontrollieren. Dies gelang durch die Entwicklung eines Verfahrens, dass es ermöglicht, Cluster aus drei Materialien mit einer **Schalenstruktur** herzustellen und sie mit Hilfe von Synchrotronstrahlung zu charakterisieren. Die durchgeführten Simulationsrechnungen zur Bestimmung der Anzahl eingelagerter Atome bilden die Grundlage der Interpretation der experimentellen Daten.

Der erste Teil stellt die Ergebnisse der Fluoreszenzanregungsspektroskopie im Vakuum-ultravioletten (VUV) sowie im sichtbaren und nah-infraroten (VIS/IR) Spektralbereich vor. Reine Ne-Cluster emittieren nach elektronischer Anregung am Einsatz der Ne-Absorption keine VIS/IR-Photonen. Daher belegen die gemessenen VIS/IR-Anregungsspektren in diesem Bereich einen starken **Energietransferprozess** auf den eingelagerten Ar-Cluster. Interessanterweise führt die Anregung der Ne-Oberflächenexzitonen nicht zur VIS/IR-Lumineszenz. Dies lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass die Ar-Atome hauptsächlich im Inneren der Ne-Cluster kondensieren. Eine detaillierte Analyse der Anregungsspektren ermöglicht es, zwischen zwei verschiedenen Transfermechanismen in Abhängigkeit der Anregungsenergie zu unterscheiden. Im niederenergetischen Bereich erfolgt die Übertragung der Energie nach der Förster-Dexter-Theorie mittels eines resonanten Transferprozesses von lokalisierten Exzitonen auf die Dotierung. Im höherenergetischen Bereich führen inelastische Stöße freier Exzitonen mit dem eingelagerten Ar-Cluster zum Energietransfer. Dieser Prozess lässt sich im Rahmen eines Exzitonen-Diffusionsmodells beschreiben.

Im Energiebereich der charakteristischen Absorption der Ar-Cluster werden einige äußerst bemerkenswerte Phänomene beobachtet. Die Oberflächenexzitonen eingelager-

ter Ar-Cluster verschwinden. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Bildung der Ar-Cluster im Inneren der Ne-Cluster stattfindet. An Stelle der Oberflächenexzitonen freier Ar-Cluster treten neue Absorptionsbanden auf der höherenergetischen Seite des longitudinalen Exzitons auf. Diese Banden lassen sich **Exzitonen an der Grenzfläche** zwischen dem Ar-Cluster und dem Ne-Cluster zuordnen und sind zum entsprechenden atomaren Ar $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ Übergang einzelner Atome in der Ne-Matrix korreliert. Die Energielagen der Absorptionsbanden verschieben sich zu kleineren Energien mit der Clustergröße. Die beobachtete logarithmische Abhängigkeit der Energieverschiebung von der Anzahl der an der Anregung beteiligten Atome kann im Rahmen des Frenkel-Exzitonen-Modells stark lokalisierter Zentren beschrieben werden. Aus der Analyse der Energieverschiebung lassen sich die Übergangsdipolmomente d der jeweiligen Absorption (longitudinal, transversal und Grenzfläche) experimentell bestimmen (d = 0,27; 0,21 und 0,25 a. u.). Die Matrixelemente liegen in der Größenordnung des berechneten Wertes ($d = 0,57$ a. u.) für den entsprechenden molekularen Ar_2 $0_g^+ \rightarrow 0_u^+$ Übergang.

Um die Energiedissipation photo-angeregter Ar_MNe_N-Cluster im Detail zu untersuchen, wurden im zweiten Teil der Arbeit die Ergebnisse energieaufgelöster VIS/IR-Fluoreszenzspektroskopie diskutiert. Es zeigt sich, dass der beobachtete Energietransfer von den Ne-Volumenexzitonen auf den eingelagerten Ar-Cluster zur Desorption elektronisch angeregter Ar-Atome führt. Die Atome bewegen sich durch den Ne-Cluster, desorbieren und emittieren VIS/IR-Photonen im Vakuum (Ar 4p, p' $\rightarrow$ 4s, s'). Die Ergebnisse belegen, dass Ne eine relativ weiche Matrix darstellt, die die **Desorption** nicht unterdrückt und die angeregten Ar-Atome nicht daran hindert, den Ne-Cluster zu verlassen. Wird dagegen auf dem eingelagerten Ar-Cluster ein Deckschicht von bis zu 40 Kr-Atomen aufgebracht, können die elektronisch angeregten Ar-Atome am Verlassen des Clusters gehindert werden. In den VIS/IR-Fluoreszenzspektren Kr-dotierter $Ar_{50}Ne_{7500}$-Cluster verschwinden die Ar-Linien, und stattdessen werden freie atomare Kr 5p, p' $\rightarrow$ 5s, s' Übergänge dominant. Zusätzlich treten neue breite Emissionsbanden auf, die sich Übergängen aus gestörten atomaren Ar 4p, p'-Zuständen im Ne-Cluster zuordnen lassen. In diesem Bild werden die desorbierenden elektronisch angeregten Ar-Atome durch inelastische Stöße mit den Kr-Atomen in der Deckschicht daran gehindert, die Ne-Clusteroberfläche zu erreichen. Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse konnte bestätigt werden, indem die Reihenfolge der Dotierung vertauscht wurde. In diesen Messungen konnte ein im ersten Schritt eingelagerter Kr_{50}-Cluster in einem weiteren "Pick-up" Prozess mit bis zu 40 Ar-Atomen dotiert werden. Die Messungen zeigen außerdem, dass weniger Kr-Atome in der Deckschicht benötigt werden, um die Desorption der angeregten Ar-Atome vollständig zu unterdrücken, als umgekehrt. Kr-Atome sind schwerer und größer als Ar-Atome und daher ist der **Einsperreffekt** weniger effektiv.

Mit der in dieser Arbeit vorgestellten sequentiellen "Pick-up" Technik war es erstmals möglich, eine Schale aus einem schwereren Edelgas um einen Cluster aus einem leichteren Edelgas herum aufzubauen. Dies ist mit anderen bekannten Präparationsmethoden, wie beispielsweise Koexpansion eines Ar/Kr-Gasgemisches oder etwa Dotierung freier Ar-Cluster mit Kr-Atomen nicht möglich. Während der Koexpansion dringen die schwereren Kr-Atome in den Ar-Cluster ein oder dienen als Kondensationskeim für die Ar-Cluster oder kondensieren zu freien Kr-Clustern, aber sie bilden keine Schale um den Ar-Cluster. Dies geschieht in der Tat nur aufgrund der stabilisierenden Wirkung der umgebenden Ne-Clusteratome.

Für die Zukunft ist insbesondere wünschenswert, die Untersuchung auf größere eingelagerte Cluster auszudehnen, da das sehr unterschiedliche Verhalten der longitudinalen und transversalen Komponente der Volumenexzitonen in großen Edelgasclustern bisher nahezu unverstanden ist. Grundsätzlich eröffnet die erfolgreiche Präparation von definierten Clusterschalen weitreichende Möglichkeiten zur Spektroskopie Cluster-isolierter chemischer Reaktionen. Beispielsweise konnten mit dieser Technik erste erfolgreiche Untersuchungen zu unterdrückten Prädissoziationsprozessen von Wasser-Molekülen in ArNe-Clustern mit Schalenstruktur durchgeführt werden.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Schematische Darstellung eines eingelagerten Clusters 8
1.2 Schematische Darstellung dotierter Edelgascluster mit Schalenstruktur . . 9

2.1 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus 12
2.2 Isentrope Düsenstrahlexpansion im Phasendiagramm 13
2.3 Seitenansicht der Apparatur CLULU 15
2.4 Clusterdotierung 17
2.5 Skalierungsgeraden der eingelagerten Clustergrößen 22
2.6 Clusterdotierung 23
2.7 Schematische Darstellung der Messanordnung 29
2.8 Experimenteller Aufbau zur Messung der Emissionsspektren 30

3.1 Potentialkurvenschema der schweren Edelgasdimere 33
3.2 Fluoreszenzanregungsspektrum von Ar_N-Clustern ($3<N<5{\cdot}10^5$) 37
3.3 Experimentell bestimmte strahlende und nichtstrahlende elektronische Relaxationskaskaden und Zeitkonstanten von Ar in Ne im Konfigurationskoordinatendiagramm nach Anregung der n=1, 1' und n=2 "Impurity"-Exzitonen sowie atomare Ar-Energieniveaus mit einigen Lebensdauern für den strahlenden Zerfall. 41

4.1 Absorption freier Ne_{7500}-Cluster sowie VIS/IR-Lumineszenzausbeute dotierter $Ar_{80}Ne_{7500}$-Cluster als Funktion der Anregungsenergie 44
4.2 Energietransfer als Funktion der Anregungsenergie 47
4.3 Potentialkurven freier und lokalisierter Exzitonen in Abhängigkeit der Konfigurationskoordinaten und Absorption freier Ne_{7500}-Cluster und VIS/IR-Lumineszenzausbeute dotierter $Ar_{50}Ne_{7500}$-Cluster als Funktion der Anregungsenergie 48
4.4 Energieaufgelöste VUV-Lumineszenz freier Ar_N-Cluster für unterschiedliche Clustergrößen N nach Anregung des 1'l-Exzitons (12,4 eV) 50

4.5 Vergleich der VUV-Fluoreszenzanregungsspektren eingelagerter Ar_M-Cluster ($M = 50$, 80 und 100) und freier Ar_{40}- bzw. Ar_{2000}-Cluster 52
4.6 Verhältnis der Oberflächenatome M_S zur Clustergröße M als Funktion der Clustergröße ($M < 1000$) 55
4.7 Verhältnis der Oberflächenatome M_S relativ zur Clustergröße M sowie das Verhältnis der Intensitäten der Grenzflächenanregung I_G relativ zur Gesamtabsorption I_{total} als Funktion der Clustergröße ($M < 100$) 56
4.8 Energieverschiebung $\Delta\nu(M)$ der verschiedenen VUV-Lumineszenzbanden eingelagerter $Ar_M Ne_{7500}$-Cluster ($M < 100$) als Funktion der Atome pro Ar-Cluster M bzw. Oberfläche M_S im Energiebereich der charakteristischen Ar-Absorption 59
4.9 Übergangsdipolmomente zwischen dem zum atomaren $^1P_1$-Zustand korrelierten angeregten 0_u^+-Molekülzustand und dem 0_g^+-Grundzustand in atomaren Einheiten als Funktion des Kernabstands 63
4.10 Entwicklung der Energielagen der 1t'- und 1l'-Volumenexzitonen freier Ar-Cluster in Abhängigkeit vom Clusterradius 64
4.11 Berechnete Absorptionsspektren des Ne 1t'-Exzitons für verschiedene Werte des Exziton-Phonon-Kopplungsparameters D: 1: 0,09 eV, 2: 0,12 eV, 3: 0,15 eV und 4: 0,20 eV 66

5.1 Spektrale Analyse der VIS/IR-Fluoreszenz dotierter $Ar_{50}Ne_{7500}$- und $Kr_{50}Ne_{7500}$-Cluster bei einer Anregungsenergie von 17,64 eV (Ne 1l'-Exziton) 70
5.2 Desorptionsprozess in $Ar_{50}Ne_{7500}$-Clustern 72
5.3 Spektrale Analyse der VIS/IR-Fluoreszenz dotierter $Ar_{50}Kr_K Ne_{7500}$-Cluster ($K < 40$) bei einer Anregungsenergie von 17,64 eV (Ne 1l'-Exziton) 73
5.4 Vergleich der spektralen Verteilung der VIS/IR-Fluoreszenz von $Ar_{50}Kr_{40}Ne_{7500}$-Clustern mit Messungen ohne Kr-Deckschicht ($Ar_{50}Ne_{7500}$) bzw. ohne Ar-Deckschicht ($Kr_{50}Ne_{7500}$) 75
5.5 Spektrale Analyse der VIS/IR-Fluoreszenz dotierter $Kr_{50}Ar_M Ne_{7500}$-Cluster (Anregungsenergie: Ne 1l'-Exziton 17,64 eV) 77
5.6 Vergleich der VIS/IR-Fluoreszenz in verschiedenen Dotierreihenfolgen . . . 78
5.7 Grotrian-Diagramme der elektronischen Zustände in Ar- und Kr-Atomen . 80
5.8 Hochaufgelöste VIS/IR-Fluoreszenz dotierter $Ar_{50}Kr_{40}Ne_{7500}$-Cluster im Emissionsenergiebereich 1,925-1,985 eV bei einer Anregungsenergie von 17,64 eV (Ne 1l'-Exziton) 81
5.9 Relaxationskaskade in $Ar_{50}Kr_{40}Ne_{7500}$-Clustern 83

5.10 Anteil freier Ar*- und Kr*-Übergänge (4p, p' → 4s, s' bzw. 5p, p' → 5s, s') nach photo-induzierter Desorption. Die Darstellung beinhaltet außerdem lineare Anpassungsrechnungen f_{Kr} bzw. f_{Ar} an die experimentellen Daten. 84

Tabellenverzeichnis

2.1 Vergleichende Darstellung der Lennard-Jones-Potentialtiefen homo- und heteronuklearer Moleküle. 18
2.2 Bindungsenergien pro Atom im Festkörper 20
2.3 Bandpass der anregenden Strahlung am Experiment CLULU 24
2.4 Photomultiplier zum Nachweis der VUV-Lumineszenzausbeute 26
2.5 Photomultiplier zum Nachweis der VIS/IR-Lumineszenzausbeute 26
2.6 Sekundärmonochromator und CCD-Detektor zum Nachweis der spektral zerlegten VIS/IR-Fluoreszenz 28

3.1 Einige Eigenschaften der atomaren Zustände von Ne, Ar und Kr 32

4.1 Umrechnungsfaktor zwischen Clustergröße N und Radius R_{Cl} 46
4.2 Experimentell bestimmte Übergangsdipolmomente der ersten angeregten Zustände am Einsatz der Ar-Absorption in atomaren Einheiten a. u. . . . 62
4.3 Entwicklung der Halbwertsbreiten verschiedener Ar-Exzitonenzustände in Abhängigkeit der Clustergröße 67

5.1 Korrelation zwischen der Elektronenaffinität V_0 und der Desorption reiner und dotierter Edelgasfestkörper 71

Literaturverzeichnis

[1] R. von Pietrowski, M. Rutzen, K. von Haeften, S. Kakar and T. Möller, *Fluorescence excitation spectroscopy of Xenon doped Neon clusters: size and site effects, and cluster melting*, *Z. Phys. D.* **40** (1997) 22.

[2] G. Scoles and K. K. Lehmann, *Nanomatrices Are Cool*, *Science.* **287** (2000) 2429.

[3] K. Nauta and R. E. Miller, *Formation of Cyclic Water Hexamer in Liquid Helium: The Smallest Piece of Ice*, *Science* **287** (2000) 293.

[4] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies and A. Vilesov, *Rotationally Resolved Spectroscopy of SF_6 in Liquid Helium Clusters: A Molecular Probe of Cluster Temperature*, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 1566.

[5] J. Wörmer, R. Karnbach, M. Joppien and T. Möller, *Evolution of excitonic energy levels in Ar_N clusters: Confinement of bulk, surface and deep valence shell excitons*, *J. Chem. Phys.* **104(21)** (1996) 8269.

[6] M. A. Ratner, E. T. Verkhovtseva and A. M. Ratner, *Size dependences of electronic spectra of rare-gas clusters*, *J. Lum.* **68** (1996) 255.

[7] M. Runne, J. Becker, W. Laasch, D. Varding, G. Zimmerer, M. Liu and R. E. Johnson, *Exciton-induced desorption and surface-type luminescence of Kr atoms from Kr-doped solid Ar*, *Nucl. Instr. and Meth. B* **82** (1993) 301.

[8] T. Möller, A. R. B. de Castro, K. von Haeften, A. Kolmakov, T. Laarmann, J. O. Löfken, C. Novak, F. Picucci, M. Riedler, C. Rienenecker, A. Wark and M. Wolff, *Electronic structure and excited state dynamics of clusters*, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **101** (1999) 185.

[9] M. Briant, M. A. Gaveau, J. M. Mestdagh and J. P. Visticot, *Cluster isolated reaction (CICR) spectroscopy: Ba atoms and $Ba(CH_4)_n$ complexes on large neon clusters*, *J. Chem. Phys* **112** (2000) 1744.

[10] T. Laarmann, K. von Haeften, H. Wabnitz and T. Möller, *Electronic energy dissipation processes in doped rare gas clusters with a shell-like structure*, *Surf. Rev. Lett. im Druck* (2001).

[11] J. Stapelfeldt, J. Wörmer and T. Möller, *Evolution of Electronic Energy Levels in Krypton Clusters from the Atom to the Solid*, *Phys. Rev. Lett* **62** (1989) 98.

[12] J. Wörmer, V. Guzielski, J. Stapelfeldt and T. Möller, *Fluorescence Excitation Spectroscopy of Xenon Clusters in the VUV*, *Chem. Phys. Lett.* **159** (1989) 321.

[13] T. Möller and G. Zimmerer, *Fluorescence spectroscopy as a Probe of Electronic Structure and the Dynamics of Rare-Gas Clusters*, *Journal of the optical Society of America B* **6** (1989) 1062.

[14] J. Stapelfeld, *CLULU: Ein neues Experiment für Fluoreszenzuntersuchungen an Edelgas-Clustern vom Dimer bis zum Mikrokristall*, Dissertation, Universität Hamburg, (1990).

[15] J. Wörmer, *Untersuchung der elektronischen Anregungen von Krypton- und Argonclustern mit fluoreszenzspektroskopischen Methoden*, Dissertation, Universität Hamburg, (1990).

[16] T. Möller, *Optical Properties and electronic excitations in rare gas clusters*, *Z. Phys. D.* **20** (1991) 1.

[17] T. Möller, *Electronic Excitations in Rare Gas Clusters: The Evolution of Energy Levels from the Atom to the solid*, *Habilitationsschrift, interner Bericht DESY, HASYLAB* **91-01** (1991).

[18] R. Karnbach, *Strahlender Zerfall und Relaxation von Edelgasclustern untersucht mit Methoden der Lumineszenzspektroskopie*, Dissertation, Universität Hamburg, (1993).

[19] R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeld and T. Möller, *CLULU: An Experimental Setup for Luminescence Measurement on Van-der-Waals Clusters with Synchrotron radiation*, *Rev. Sci. Instr.* **64** (1993) 2838.

[20] R. Karnbach, M. Joppien and T. Möller, *Excitation and decay processes in helium clusters studied by fluorescence spectroscopy*, *Z. Phys. D.* **26** (1993) 175.

[21] M. Joppien, R. Müller, J. Wörmer and T. Möller, *Observation of cluster-specific excitations in Xe_N clusters*, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 12984.

[22] M. Joppien, R. Karnbach and T. Möller, *Electronic Excitations in Liquid Helium: The Evolution from Small Clusters to Large Droplets*, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2654.

[23] M. Joppien, *Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen der elektronischen Anregungen von Helium- und Neon-Clustern*, Dissertation, Universität Hamburg, (1994).

[24] K. von Haeften, A. R. B. de Castro, M. Joppien, L. Moussavizadeh, R. von Pietrowski and T. Möller, *Discrete Visible Luminescence of Helium Atoms and Molecules Desorbing from Helium Clusters: The Role of Electronic, Vibrational and Rotational Energy Transfer*, *Phys. Rev. Lett.* **78(23)** (1997) 4371.

[25] K. von Haeften, *Struktur und Energierelaxation elektronisch angeregter ^{3}He- und ^{4}He-Cluster*, Dissertation, Universität Hamburg, (1999).

[26] K. von Haeften, T. Laarmann, H. Wabnitz and T. Möller, *Observation of Atomiclike Electronic Excitations in Pure ^{3}He and ^{4}He Clusters Studied by Fluorescence Excitation Spectroscopy*, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 153403.

[27] M. Lengen, M. Joppien, R. Müller, J. Wörmer and T. Möller, *Site-Specific Excitation and Decay Processes in $XeAr_N$ Clusters*, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2362.

[28] M. Lengen, M. Joppien, R. von Pietrowski and T. Möller, *Assignment of impurity states in xenon-doped argon clusters. Perturbed atomic Rydberg states versus impurity Wannier excitons and the implications for doped rare gas solids*, *Chem. Phys. Lett* **229** (1994) 362.

[29] K. von Haeften, T. Laarmann, H. Wabnitz and T. Möller, *A time resolved VUV fluorescence study of hydrogen clusters: Evidence of a liquid phase*, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **106** (2000) 199.

[30] A. V. Kanaev, L. Museur, T. Laarmann, S. Monticone, M. C. Castex, K. von Haeften and T. Möller, *Dissociation and suppressed ionization of H_2O molecules embedded in He clusters: The role of the cluster as a cage*, *J. Chem. Phys. im Druck* (2001).

[31] R. von Pietrowski, M. Lengen, L. Moussavizadeh, L. Museur, A. Kanaev, M. Castex and T. Möller, *Photochemical processes in doped rare gas clusters studied with luminescence spectroscopic methods*, *Faraday Discussions* **108** (1997) 175.

[32] L. Moussavizadeh, K. von Haeften, R. von Pietrowski, L. Museur, A. Kanaev, M. Castex and T. Möller, *Photochemistry with fast sample renewal using cluster beams: The formation of rare gas halides in charge-transfer reactions in NF_3 doped rare gas clusters*, *Chem. Phys. Lett.* **305** (1999) 327.

[33] L. Museur, A. Kanaev, M. Castex, L. Moussavizadeh, R. von Pietrowski and T. Möller, *Photochemistry in cluster beams: charge-transfer reactions in $Kr_N(NF_3)_M$ clusters*, *Eur. Phys. J. D* **7** (1999) 73.

[34] H. Wabnitz, *Photochemische Prozesse in Argonclustern dotiert mit molekularem Sauerstoff*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, (1999).

[35] T. Möller, A. Kolmakov, K. von Haeften, T. Laarmann, J. O. Löfken, C. Novak, F. Picucci, R. von Pietrowski, C. Rienenecker, M. Riedler and M. Wolff, *Photochemistry and cluster formation in rare gas clusters*, *Europ. J. Phys. D* **9** (1999) 5.

[36] D. R. Miller, *Free jet expansion* (in [148], p. 14).

[37] O. F. Hagena, *Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows*, *Surf. Sci* **106** (1981) 101.

[38] O. F. Hagena, *Condensation in free jets: Comparison of Rare Gases and Metals*, *Z. Phys. D* **4** (1987) 291.

[39] U. Buck and R. Krohne, *Cluster Size Determination from Diffractive He Atom Scattering*, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 5408.

[40] J. Farges, M. F. Feraudy, B. Rault and G. Torchet, *Noncristalline Strukture of Argon Clusters. II. Multilayer Icosahedral Structure of Ar_N Clusters, $50 < N < 750$*, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 3491.

[41] *Cryovac Gesellschaft für Tieftemperaturtechnik mbH & Co. KG, Heuserweg 14, 53842 Troisdorf, Kryostat.*

[42] *LakeShore Cryo-Technics, Breslauer Straße 25, 64572 Büttelborn, Temperatur Diode DT-470.*

[43] *LakeShore Cryo-Technics, Breslauer Straße 25, 64572 Büttelborn, Cryocontroller 300.*

[44] P. Gürtler, E. Roik, M. Pouey and G. Zimmerer, *SUPERLUMI: A High Flux VUV Spectroscopic Device for Luminescence Measurement*, *Nucl. Instr. and Meth.* **208** (1983) 835.

[45] T. E. Gough, M. Mengel, P. A. Rowtree and G. Scoles, *Infrared spectroscopy at the surface of clusters: SF_6 on Ar*, *J. Chem. Phys.* **83(10)** (1985) 4958.

[46] S. Goyal, D. L. Schutt and G. Scoles, *Vibrational Spectroscopy of Sulfur Hexafluoride Attached to Helium Clusters*, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 933.

[47] S. Goyal, D. L. Schutt and G. Scoles, *Noble gas clusters as matricec for infrared spectroscopy. From small clusters to the bulk limit: SF_6Ar_n, SF_6Kr_n, and SF_6Xe_n with $100<n<10000$*, *J. Chem. Phys.* **102(6)** (1995) 2302.

[48] G. D. Mistro and A. J. Stace, *Cluster-molecule collisions: a molecular dynamics analysis of a "pick-up" experiment*, *Chem. Phys. Lett.* **196** (1992) 67.

[49] I. Fugol, *Excitons in Rare Gas Solids*, *Adv. Phys.* **27** (1978) 1.

[50] M. Lewerenz, B. Schilling and J. P. Toennies, *Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters*, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 8191.

[51] M. Lewerenz, B. Schilling and J. P. Toennies, *Response to "Comment on: Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters"*, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 5787.

[52] O. F. Hagena, *Gasdynamics:molecular beams and low density gasdynamics* (P. P. Wegener and M. Dekker, New York, 1974).

[53] G. Zimmerer, *Creation, Motion and Decay of Excitons in Rare-Gas Solids* (U. M. Grassano and N. Terzi, Soc. Italiana di Fisca, Bologna, 1987).

[54] M. Rutzen, S. Kakar, C. Rienecker, R. von Pietrowski and T. Möller, *Cluster aggregation: A new method for producing atomic and molecular clusters*, *Z. Phys. D* **38** (1996) 89.

[55] N. Bronstein und K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, 25. Auflage (B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Moskau, 1991).

[56] H. Wilke, W. Böhmer, R. Haensel and N. Schwentner, *High flux and high resolution VUV beamline for luminescence spectroscopy*, *Nucl. Instr. and Meth.* **208** (1983) 59.

[57] D. V. O'Connor and D. Phillips, *Time-correlated Single Photon Counting* (Academic Press, 1984).

[58] J. A. R. Samson, *Techniques of Vacuum-Ultraviolett Spectroscopy* (Wiley, London, New York, Sidney, 1967).

[59] L. Moussavizadeh, *Untersuchung der photochemischen Prozesse in mit NF_3 dotierten Edelgasclustern mit Methoden der Fluoreszenzspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, (1996).

[60] T. Laarmann, *Untersuchung der Zerfallsprozesse von Edelgasclustern mit Hilfe der Infrarot-Fluoreszenzspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, (1998).

[61] E. Roick, *Relaxationsprozesse in festen Edelgasen untersucht mit Energie- und Zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie*, Dissertation, Universität Hamburg, (1984).

[62] G. Racah, *On a new type of vector coupling in complex spectra*, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1942) 537.

[63] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, 35th edition (National Bureau of Standards Ref. Data Series NSRDS-NBS, Wachington D.C., 1971).

[64] T. Mayer-Kuckuck, *Atomphysik, Eine Einführung*, 3. Auflage (Teubner Studienbücher, Stuttgard, 1985).

[65] M. L. Klein and J. A. Venables, *Rare Gas Solids*, volume 1 (Academic Press, London, 1976).

[66] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 7. Auflage (R. Oldenburg-Verlag, München, Wien, 1988).

[67] M. C. Castex, *Electronic Properties of Rare Gas Molecules*, 4th edition (A. DEEPAK Publishing, Hampton, Virginia, USA, 1987).

[68] R. Brodmann, *Untersuchung der Vakuum Ultraviolett-Fluoreszenz von gasförmigen Edelgasen bei monochromatischer Anregung mit Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Universität Hamburg, (1977).

[69] R. Brodmann and G. Zimmerer, *Vacuum Ultraviolet Fluorescence under Monochromatic Excitation and Collision Processes in Gaseous Kr and Xe*, *J. Phys. B* **10** (1977) 3395.

[70] F. Hund, *Zur Deutung einiger Eigenschaften in Molekülspektren*, *Zeitschrift für Physik* **36** (1927) 657.

[71] H. Haberland, *Cluster* (in [149]).

[72] H. Haberland, *Cluster of Atoms and Molecules*, volume 52 (Springer Series in Chemical Physics, Berlin, 1994).

[73] J. Jortner, *Cluster size effects*, *Z. Phys. D* **24** (1992) 247.

[74] N. Schwentner, E. E. Koch and J. Jortner, *Electronic excitations in condensed rare gases* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).

[75] U. Rössler, *Band Structure and Excitons* (in [65], p. 505).

[76] V. Saile, *One- and Two-Photon Spectroscopy with Rare-Gas Solids*, *Appl. Opt.* **19** (1980) 4115.

[77] J. Hermanson and J. C. Phillips, *Pseudopotential Theory of Exciton and Impurity States*, *Phys. Rev.* **150** (1966) 652.

[78] J. Hermanson and J. C. Phillips, *Exciton and Impurity States in Rare-Gas Solids*, *Phys. Rev.* **150** (1966) 660.

[79] L. Resca, R. Resta and S. Rodriguez, *Nonstructural theory of the exciton states in solid rare gases*, *Phys. Rev.* **18** (1978) 696.

[80] L. Resca, R. Resta and S. Rodriguez, *Core excitons in solid rare gases: Nonstructural theory*, *Phys. Rev.* **18** (1978) 702.

[81] V. Saile, R. Reininger, P. Laporte, I. T. Steinberger and G. L. Findley, *Quantum-defect method and valence excitons in rare-gas solids*, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 10901.

[82] R. S. Knox, *Theory of Excitons* (Academic Press, New York, 1963).

[83] B. W. van der Waal, *Defect-fcc structural models for argon clusters* Ar_n $n>500$ (in [150], p. 131).

[84] B. W. van der Waal, *Icosahedral, decahedral fcc and defect-fcc structural models for* Ar_N *clusters,* $N \geq 500$*: How plausible are they?*, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 4909.

[85] S. Kakar, O. Björneholm, J. Weigelt, A. R. B. de Castro, L. Tröger, R. Frahm, T. Möller, A. Knop and E. Rühl, *Size-dependent K-edge EXAFS study of the structure of free Ar clusters*, *Phys. Rev. Lett* **78** (1996) 1675.

[86] J. Wörmer, V. Guzielski, J. Stapelfeldt, G. Zimmerer and T. Möller, *Optical Properties of Argon Clusters in the VUV*, *Phys. Scr.* **41** (1990) 490.

[87] S. Yokojima, T. Meyer and S. Mukamel, *Density-matrix-electronic-oscillator representation of optical spectroscopy of semiconductor nanocrystals*, *J. Chem. Phys.* **106(10)** (1997) 3837.

[88] Y. Kayanuma, *Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape*, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 9797.

[89] V. A. Apkarian and V. E. Bondybey, *Photophysics of matrix-isolated molecules*, *Chem. Phys.* **189** (1994) 137.

[90] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult and G. Torchet, *Structure and temperature of rare gas clusters in a supersonic expansion*, *Surface Sci.* **106** (1981) 95.

[91] K. Nauta and R. E. Miller, *Nonequilibrium Self-Assembly of Long Chains of Polar Molecules in Superfluid Helium*, *Science* **283** (1999) 1895.

[92] G. Baldini, *Trapped Excitons in Diluted Rare-Gas Alloys*, *Phys. Rev.* **137(2A)** (1965) 508.

[93] R. Reininger, I. T. Steinberger, S. Bernstorff, V. Saile and P. Laporte, *Extrinsic Photoconductivity in Xenon-Doped Fluid Argon and Krypton*, *Chem. Phys.* **86** (1984) 189.

[94] R. Reininger and V. Saile, *XI. Molecular crystal symposium Lugano*, *Book of Abstacts* (1985) 249.

[95] M. Runne, *Dynamik angeregter Edelgasatome auf der Oberfläche Edelgas-dotierter Edelgasfestkörper*, Dissertation, Universität Hamburg, (1997).

[96] W. Laasch, *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Ar-, Kr- und Xe- dotierten Edelgasmatrizen*, Dissertation, Universität Hamburg, (1997).

[97] A. Goldberg, A. Heidenreich and J. Jortner, *Deep Impurity states in Molecular Clusters. Site-Specific Electronic Spectroscopy of Surface and Interior States in $XeAr_N$ Clusters*, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 2662.

[98] U. Hahn and N. Schwentner, *Radiativ and Nonradiativ Lifetimes in Excited States of Ar, Kr, Xe Atoms in a Ne Matrix*, *Chem. Phys.* **48** (1980) 53.

[99] W. Laasch, H. Hagedorn, T. Kloiber and G. Zimmerer, *Fine Structure of Luminescence of Solid Neon and Its Relation to Exciton Trapping and Desorption Induced by Excitonic Excitation*, *physica status solidi (b)* **158** (1990) 753.

[100] V. Saile and E. E. Koch, *Bulk and surface excitons in solid neon*, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 784.

[101] V. Saile (in [74], p. 44).

[102] J. Jortner, *Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, 1st edition (E. E. Kock, R. Haensel, C. Kunz, Braunschweig, F. R. Germany: Pergamon Press, 1974).

[103] T. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen* (Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951).

[104] T. Förster, *Faraday Discussions* **27** (1959) 7.

[105] N. Schwentner and E. E. Koch, *Competition between electronic energy transfer and relaxation in Xe-doped Ar and Ne matrices studied by photoelectron spectroscopy*, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 4687.

[106] N. Schwentner, G. Martens and H. W. Rudolf, *Free Exciton Energy Transfer in Kr-Au Sandwiches*, *Phys. Status Solidi B* **106** (1981) 183.

[107] B. Herkert, A. Schrimpf, K. Göttsche, T. Bornemann and H.-J. Stöckmann, *Excitonic energy transfer in Au-doped and undoped Kr solids*, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 15763.

[108] I. Fugol, *Free and self-trapped excitons in cryocrystals: kinetics and relaxation processes*, *Adv. Phys.* **37** (1988) 1.

[109] A. M. Ratner, *Manifestations of the free-two-site exciton mixing in luminescence excitation spectra of doped crystals*, *Physics Letters A* **265** (2000) 411.

[110] I. Fugol, *Formation and trapping of electron excitations in neon cryocrystals*, *Low Temp. Phys.* **25** (1999) 713.

[111] E. T. Verkhovtseva, E. A. Bondarenko and Y. S. Doronin, *Cluster size effects in VUV radiation spectra of argon and krypton supersonic jets*, *Chem. Phys. Lett.* **140** (1987) 81.

[112] V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann, P. Gürtler, E. E. Koch and A. Kozevnikov, *Observation of Surface Excitons in Rare-Gas Solids*, *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 305.

[113] V. Chandrasekharan and E. Boursey, *n=1 surface excitons an LO-TO splittings of bulk excitons in solid rare gases*, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 3299.

[114] M. R. Hoare, *Structure and Dynamics of Simple Microclusters*, *Adv. Chem. Phys.* **40** (1979) 49.

[115] B. M. Smirnov, *Structures of large Morse clusters*, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 7412.

[116] B. W. van der Waal, *Stability of face-centered cubic and icosahedral Lennard-Jones cluster*, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 3407.

[117] J. Xie, J. A. Northby, D. L. Freeman and J. D. Doll, *Theoretical studies of the energetics and structures of atomic clusters*, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 612.

[118] J. W. Lee and G. D. Stein, *Structure Changes with Size of Argon Clusters Formed in a Laval Nozzle Beam*, *J. Chem. Phys.* **91** (1987) 2450.

[119] S. Kakar, O. Björnholm, J. Weigelt, A. R. B. de Castro, L. Tröger, T. Möller, A. Knop and E. Rühl, *Size-dependent K-edge EXAFS study of the structure of free Ar clusters*, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1675.

[120] B. W. van der Waal, *An atomic-scale model of fcc crystal-growth*, *Z. Phys. D* **20** (1991) 349.

[121] B. W. van der Waal, *Icosahedral, decahedral, fcc, and defect-fcc structural models for Ar_N clusters, $N \geq 500$: How plausible are they?*, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 4909.

[122] B. W. van der Waal, *No evidence for size-dependent icosahedral $\rightarrow$ fcc structural transition in rare-gas clusters*, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1083.

[123] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult and G. Torchet, *Noncrystalline Structure of Argon Clusters. I. Polyicosahedral Structure of Ar_N Clusters, $20 < N < 50$*, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 5067.

[124] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult and G. Torchet, *Atomic Structure of Small Clusters: The Why and How of the Five-Fold Symmetry* (in [151], p. 15-24).

[125] W. Miehle, O. Kandler, T. Leisner and O. Echt, *Mass Spectrometric Evidence for Ikosahedral Structure in Large Rare Gas Clusters: Ar, Kr, Xe*, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 5940.

[126] J. Wörmer and T. Möller, *On the nature of bulk and surface excitations in Argon clusters*, *Z. Phys. D* **20** (1991) 39.

[127] E. Shalev, N. Ben-Horin and J. Jortner, *Radiative lifetimes of van der Waals heteroclusters*, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 147.

[128] A. Penner, A. Amirav, J. Jortner and A. Nitzan, *Solvation effekts on molecular pure radiative lifetimes and absorption oscillator strenth in clusters*, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 147.

[129] J. Knoester and S. Mukamel, *Intermolecular forces, spontaneous emission and superradiance in a diellectric medium: polariton-mediated interactions*, *Phys. Rev. A* **40** (1989) 7065.

[130] T. Laarmann, A. Kanaev, K. von Haeften, H. Wabnitz, R. von Pietrowski and T. Möller, *Evolution of the Charge Localisation Process in Xenon Cluster Ions: From Tetramer to Dimer Cores as a Function of Cluster Size*, *J. Chem. Phys. im Druck* (2001).

[131] A. V. Kanaev, M. C. Castex, L. Museur, R. von Pietrowski and T. Möller, *Observation of Visible and Infrared Luminescence of Xenon Cluster Ions: Role of Radiative Processes in the Formation of Cluster Ions and their Size and Temperature Dependence*, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 2674.

[132] A. S. Davidov, *Theory of Molecular Exzitons* (Plenum, New York, 1971).

[133] I. Last and T. F. George, *Charge motion effects in ionic clusters*, *Chem. Phys. Lett.* **183** (1991) 547.

[134] M. C. Castex, M. Morlais, F. Spiegelmann and J. P. Malrieu, *Comparison between experimentally and theoretically determined curces of the Ar_2^* lowest states*, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 5006.

[135] A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, Tokyo, 1985).

[136] P. L. Kunsch and F. Coletti, *Lattice relaxation model of the n=1 exciton emission in solid Neon*, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 726.

[137] C. H. Leung, L. Emery and K. S. Song, *Self-trapped exciton and rare-gas impurity centres in solid neon*, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3474.

[138] M. Runne and G. Zimmerer, *Excitonic excitations and desorption from rare-gas solids*, *Nucl. Instr. and Meth. B* **101** (1995) 156.

[139] F. Coletti, J. M. Debever and G. Zimmerer, *Electron stimulated desorption of argon via exciton creation*, *Journal de Physique Lettres* **45** (1984) 467.

[140] T. Kloiber, *Erosion fester Edelgase durch Photonenstimulierte Desorption neutraler Edelgasatome und -moleküle*, Dissertation, Universität Hamburg, (1989).

[141] T. Kloiber and G. Zimmerer, *Recent Results from Photon Stimulated Desorption of Rare Gas Solids Excited with Synchrotron Radiation*, *Phys. Scripta* **41** (1990) 962.

[142] S. Petersen, *Characterisierung von ionischen Zentren in Edelgasmatrizen mit Lumineszenz- und Photoelektronenspektroskopie*, Dissertation, Universität Hamburg, (2000).

[143] M. J. Weber, *Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in* Y_2O_3, *Phys. Rev.* **171** (1968) 283.

[144] L. A. Riseberg and H. W. Moos, *Multiphonon Orbit-Latice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals*, *Phys. Rev.* **174** (1968) 429.

[145] F. Holland, K. P. Huber, A. R. Hoy and R. H. Lipson, *The Emission Spectrum of* $ArKr^+$*, and a Discussion of Spectroscopic Observations Characterizing the Heteronuclear Rare Gas Dimer Ions*, *J. Mol. Spectrosc.* **145** (1991) 164.

[146] Y. Tanaka, K. Yoshino and D. E. Freeman, *Emission spectra of heteronuclear diatomic rare gas positive ions*, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 4484.

[147] A. G. Belov, G. M. Gorbulin, I. Y. Fugol and E. M. Yurtaeva, *Relaxation and recombination channels of formation of luminescent states in a neon crystal: Evidence of electron self-trapping*, *Low Temp. Phys.* **23** (1997) 322.

[148] G. Scoles, *Atomic and Molecular beam methods*, volume 1 (Oxford University Press, Oxford, New York, 1988).

[149] Bergmann-Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: "Vielteilchen-Systeme"*, Band 5 (Walter de Gruyter, Berlin, 1992).

[150] P. Jena, *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals*, 1st edition (Academic Publishers, Dodrecht, Boston, London, 1992).

[151] P. Jena, B. K. Rao and S. N. Khanna, *Physics and Chemistry of Small Clusters* (1987).

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Priv. Doz. Dr. Thomas Möller, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit in seiner Forschungsgruppe anzufertigen. Die von ihm geprägte Atmosphäre erlaubte es, eine eigenverantwortliche und selbstständige Arbeitsweise zu entwickeln. Dies habe ich sehr geschätzt.

Danken möchte ich besonders auch Herrn Dr. Klaus von Haeften. Er hat mich mit vielen Ratschlägen und freundschaftlicher Hilfe in der Anfangsphase dieser Arbeit sehr unterstützt.

Hervorheben möchte ich auch die große Hilfsbereitschaft innerhalb der gesamten Arbeitsgruppe und so gab es für nahezu jedes Problem einen "Experten". Ich möchte mich daher bei Colm, Hubertus, Sorin, Joachim, Anja und Ralph bedanken.

Herrn Prof. Dr. Georg Zimmerer und Herrn Dr. Peter Gürtler danke ich für zahlreiche interessante Diskussionen und natürlich der gesamten SUPERLUMI-Crew für deren Hilfe.

Großen Anteil am Gelingen der Experimente haben auch die Mitarbeiter der mechanischen Werkstätten des Instituts für Experimentalphysik, DESY und HASYLAB, von denen ich Herrn J. Brehling, Herrn M. Spiwek, Herrn J. Weber und Herrn J. Römmert erwähnen möchte. Ihnen, den Mitarbeitern der elektrotechnischen Werkstatt, Herrn D. Michael und Herrn H. Zink sowie dem Hallenmeister Herrn N. Witt danke ich.

Frau O. Wulf danke ich für die Literaturrecherche vieler Artikel sowie Herrn O. Beimgraben, Herrn T. Kracht und Herrn H. Schulz, die Rechner, Programme und Netzwerk am HASYLAB betreut haben.

Für das Korrekturlesen der Arbeit bedanke ich mich bei Herrn Dr. Colm Mc Ginley und Herrn Sebastian Vielhauer.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht haben. Meiner Freundin Silke möchte ich herzlich dafür danken, dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite steht.