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 $Ar_M Ne_N$-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.