

Elektronenspektroskopie an freien Clustern

Electron spectroscopy on a free cluster jet

Hergenhahn, Uwe

Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching

Korrespondierender Autor

E-Mail: uwe.hergenhahn@ipp.mpg.de

Zusammenfassung

Es werden Experimente zur Photoionisation freier Cluster mit Synchrotronstrahlung beschrieben. Änderungen der elektronischen Struktur bei der Kondensation von Monomeren zu Clustern können durch Elektronenspektroskopie sichtbar gemacht werden. Nach der Photoionisation im Cluster zurückbleibende Energie kann durch Emission sekundärer Elektronen abgegeben werden, wozu ein ultraschneller Energieübertrag zwischen Atomen oder Molekülen im Cluster stattfindet.

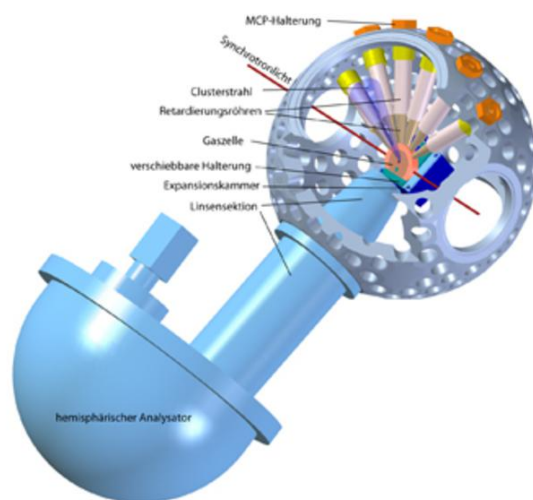
Summary

We describe experiments on photoionisation of a free cluster jet with synchrotron radiation. Electron spectroscopy allows to map changes of the electronic structure upon condensation of monomers to clusters. Energy remaining in the cluster after photoionization can be released via emission of a secondary electron, which proceeds by an ultrafast energy transfer between neighbouring atoms or molecules within the cluster.

Die elektronische Struktur bestimmt viele Eigenschaften der Materie unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen, denn sie ist verantwortlich dafür, dass sich aus einzelnen Atomen Moleküle und Festkörper bilden. Die elektronischen Bindungen, die für die Vereinigung einzelner Atome und für die Bildung von größeren Aggregaten aus einzelnen Molekülen verantwortlich sind, sind nicht immer sehr stark: Oft haben die durch sie zusammengehaltenen Gebilde eine flexible, zeitlich veränderliche Struktur. Beispiele sind die Wasserstoffbrücken bei der Bildung von flüssigem Wasser und die schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die die Form eines Proteins bestimmen.

Ein Labor für chemisch schwach gebundene Materie sind Cluster, d.h. Aggregate aus einigen bis zu einigen tausend Atomen oder jeweils stärker gebundenen Molekülen. Je nach Art der Bindung der einzelnen Untereinheiten gibt es auch stärker (kovalent) gebundene Cluster, zum Beispiel aus Metallatomen. Dieser Bericht konzentriert sich jedoch auf Cluster, die allein durch Wasserstoffbrücken oder Van - der - Waals - Wechselwirkung zusammenhalten. Beim Untersuchen von Clustern ist besonders interessant, dass man größenabhängig den Übergang vom einzelnen Atom oder Molekül zur unendlich ausgedehnten Flüssigkeit oder zum Festkörper studieren kann. Für kleine Cluster findet man manchmal aber auch interessante Variationen der Eigenschaften von einer Größe zu nächsten.

In der Arbeitsgruppe Elektronenspektroskopie bestehen die Voraussetzungen für die Untersuchung freier Cluster. Da die elektronische Struktur für die Clusterbildung verantwortlich ist, kann sie Aufschluss über viele Eigenschaften dieser faszinierenden Gebilde geben. Die etablierteste Methode für Untersuchungen der Elektronenhülle ist Photoelektronenspektroskopie, d.h. die Messung der Energie von Elektronen, die durch einzelne Photonen eines Lichtstrahls aus einem Material herausgelöst werden. Albert Einstein hatte 1905 gefunden, dass für diese Elektronen der Zusammenhang $h\nu = E_{kin} + E_b$ besteht. Die Photonenenergie $h\nu$ findet sich also zum einen Teil als kinetische Energie des Photoelektrons – die Messgröße – wieder, zum anderen Teil wird sie verwendet, um die Bindung des freiwerdenden Elektrons an die Materie zu überwinden. Diese Bindungsenergien sind die Größen, welche untersucht werden sollen. In Clustern mit sehr schwach gebundenen Elektronen, vor allem anionischen Clustern, ist dies sogar mit sichtbaren Photonen oder solchem im nahen Ultraviolett möglich. Zur Ionisation der meisten Cluster und für den Zugang zu stärker gebundenen Elektronen sind aber Photonenenergien im Vakuum-Ultraviolett (VUV) oder weichen Röntgenbereich notwendig. Licht dieser Wellenlängen kann in Gasentladungslampen oder Röntgenröhren erzeugt werden; die flexibelste und bis vor sehr kurzem intensivste Lichtquelle in diesem Bereich stellt aber die Synchrotronstrahlung dar. Dies ist die elektromagnetische Strahlung, die in Speicherringen beschleunigte relativistische Elektronen abgeben. (Neueste Entwicklungen zur Erzeugung noch größerer Röntgen-Strahlungsleistungen mit so genannten Freie-Elektronen-Lasern werden am Ende dieses Berichts kurz angerissen.) In der Arbeitsgruppe Elektronenspektroskopie werden daher Ionisationsexperimente an der Berliner Synchrotronstrahlungsquelle BESSY [siehe Link 1] durchgeführt, einer der modernsten Anlagen auf diesem Gebiet.

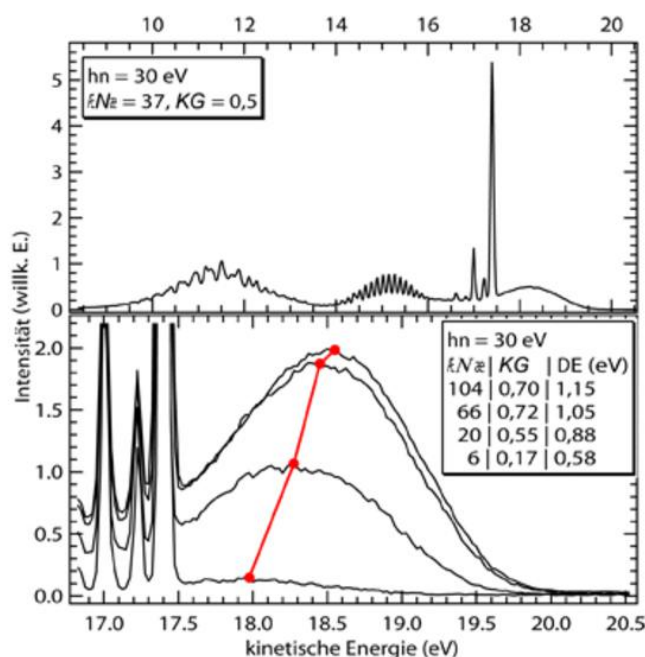


Apparatur für Elektronenspektroskopie und Elektron-Elektron-Koinzidenzspektroskopie mit Synchrotronstrahlung an einem freien Clusterstrahl. Unten im Vordergrund befindet sich ein hemisphärischer Elektronenanalysator zum Nachweis von Elektronen mit hoher kinetischer Energie. Vom Wechselwirkungszentrum aus nach oben zeigt man sechs Flugzeitspektrometer für langsame Elektronen.

© Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching

Wie der Name schon sagt, kann sich Licht im VUV-Bereich in einer normalen Atmosphäre nicht ausbreiten, und auch das Durchdringungsvermögen weicher Röntgenstrahlen ist klein. Alle Experimente an BESSY müssen daher unter Hochvakuum-Bedingungen durchgeführt werden. Eine Apparatur, die dies ermöglicht, zeigt **Abbildung 1**. In eine sphärische Vakuummehrkammer tritt horizontal die monochromatisierte Synchrotronstrahlung ein (im Bild von schräg hinten). In der Vakuummehrkammer kreuzt diese den Clusterstrahl, der in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Photonen erzeugt wird. In dieser Apparatur werden Cluster dadurch

erzeugt, dass ein Gas durch eine Düse in das Vakuum einer separaten Expansionskammer expandiert (im Bild nur ansatzweise dargestellt). Die Expansionskammer ist durch eine konische Blende von der Messkammer abgetrennt.



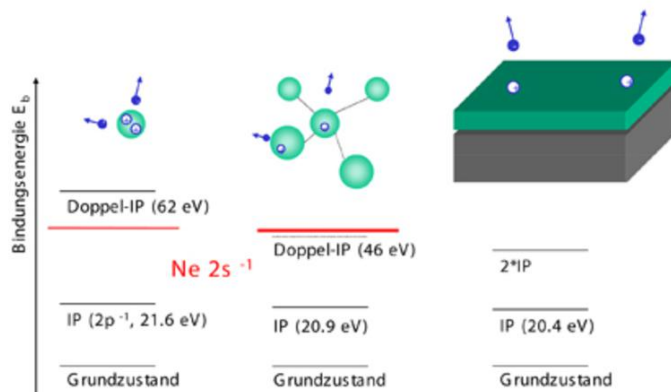
Oben: Photoelektronenspektrum (mit Licht von 30 eV, entsprechend 41,2 nm) eines Strahls aus freien Wasserclustern mit einer mittleren Größe von $N=37$ Molekülen. Die drei energetisch getrennten Bereiche entsprechen den drei äußeren Valenzorbitalen des Wassers in Clustern. Die überlagerten, energetisch scharfen Linien resultieren aus der Ionisation eines Anteils von molekularem Wasser im Jet, der nicht zu Clustern kondensiert ist. Im unteren Bild sind für Cluster verschiedener mittlerer Größe nur Photoelektronen aus dem obersten Valenzorbital (höchste kinetische Energie) dargestellt. Die Tabelle gibt Werte für die mittlere Clustergröße $\langle N \rangle$, den Kondensationsgrad KG und die Energieverschiebung ΔE des Maximums (rote Punkte) relativ zum Monomer.

© Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching

Ein typisches Photoelektronenspektrum, das mit dieser Apparatur aufgenommen wurde, zeigt **Abbildung 2**. Hier wurde ein Strahl aus freien Wasserclustern mit Licht von 30 Elektronenvolt Photonenenergie (Wellenlänge 41,3 Nanometer) bestrahlt. Im oberen Bild ist dargestellt, wie die verschiedenen Molekülorbitale im Photoelektronenspektrum sichtbar werden. Das untere Bild zeigt, wie sich solche Strukturen mit der mittleren Größe der Cluster ändern können. Grund für die größere kinetische Energie der Elektronen aus größeren Cluster ist die bessere Abschirmung der positiven Vakanz, die vom Photoelektron zurückgelassen wird, durch Polarisation der umliegenden Wassermoleküle. Man lernt aus diesen Spektren, wie viele Moleküle an der Abschirmung einer Ladung in flüssigem Wasser beteiligt sind. Der Grenzwert für flüssiges Wasser, ausgedrückt als Verschiebung ΔE zum molekularen Fall, liegt bei 1,45 Elektronenvolt [1].

Ein faszinierendes Phänomen, bei dessen Untersuchung die Arbeitsgruppe Elektronenspektroskopie eine Vorreiterrolle hat, findet man bei der Autoionisation von Clustern statt. Unter Autoionisation versteht man allgemein die Relaxation eines hochangeregten atomaren oder molekularen Zustandes durch Emission eines Elektrons. Autoionisation entsteht häufig nach Photoionisation mit kurzwelligem Licht, weil der dadurch erzeugte Zustand mit einem Loch in einer stark gebundenen Elektronenschale bestrebt ist, Energie

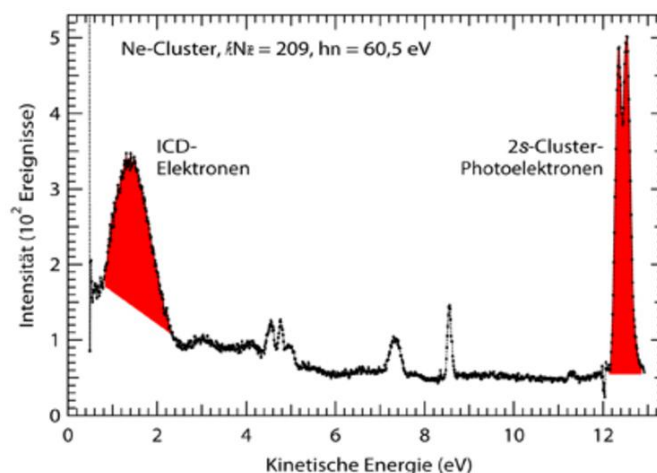
abzugeben. Im Allgemeinen steht sie in Konkurrenz zur strahlenden Relaxation (Fluoreszenz). In leichten Atomen und Molekülen ist Autoionisation jedoch ein sehr effizienter Prozess, der auch in Clustern vorkommt.



Energie von einfach und doppelt ionisierten Zuständen in Atomen, Clustern und Festkörpern am Beispiel von Neon (v. l. n. r.). In Festkörpern – hier kryogenisch hergestellte Neon-Filme – wird zur Doppelionisation (Doppel-IP) die zweifache Einfachionisationsenergie (Ionisationspotential IP) benötigt. In Atomen liegt das Doppel-IP deutlich über diesem Wert, weil zusätzlich die elektrostatische Abstoßungsenergie der beiden zurückbleibenden positiven Ladungen aufgebracht werden muss. In Clustern liegt der Wert zwischen den beiden Extremfällen. Durch die unterschiedlichen Werte des Doppel-IPs in Monomeren und Clustern ist es möglich, dass einfach ionisierten Zuständen, die im Monomer nur durch Fluoreszenz relaxieren können, im Cluster auch ein Zerfallskanal durch Autoionisation offensteht (ICD, siehe Text und Abb. 4).

© Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching

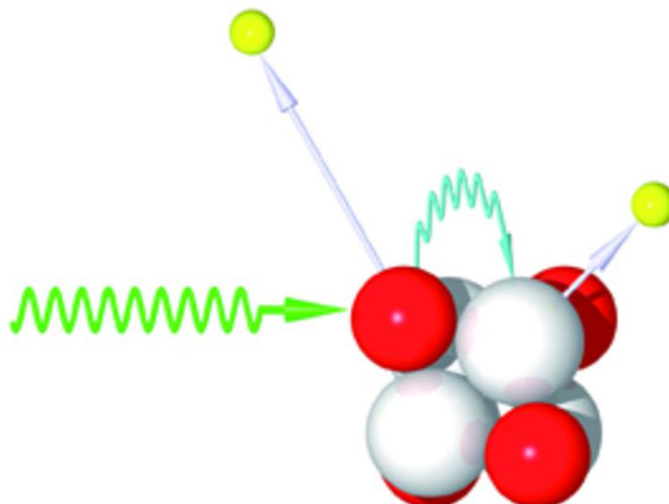
Für photoionisierte Cluster wurde vor einigen Jahren begonnen, einen neuartigen Autoionisationsprozess zu untersuchen, der durch eine quasi-gleichzeitige, koordinierte Änderung der Elektronenstruktur an zwei benachbarten Atomen oder Molekülen desselben Clusters abläuft. Als Beispiel sollen Neon-Cluster betrachtet werden (**Abb. 3**). Nach Ionisation eines $2s$ -Orbitals an einem Atom eines Neon-Dimers ist die Autoionisation in einen Zustand mit $2p$ -Löchern an beiden Seiten des Dimers energetisch möglich; insgesamt werden zwei Elektronen emittiert. Im Vergleich dazu hat ein isoliertes, doppelt geladenes Neon-Atom eine höhere Coulomb-Energie. Die durch $2s$ -Photoionisation ins System gebrachte Energie reicht dann für die Emission eines weiteren Elektrons nicht aus.



Elektronenspektrum eines freien Strahls aus Neon-Clustern. Deutlich ist die Photoionisation von 2s-Orbitalen zu erkennen. Jeder dieser Prozesse führt weiterhin zur Emission eines sekundären ICD-Elektrons. Die weniger intensiven Linien gehören zu Mehr-Elektronen-Prozessen bei der Photoionisation. Der Anteil von unkondensiertem Neon zur Elektronenemission wurde in diesem Bild abgezogen.

© Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching

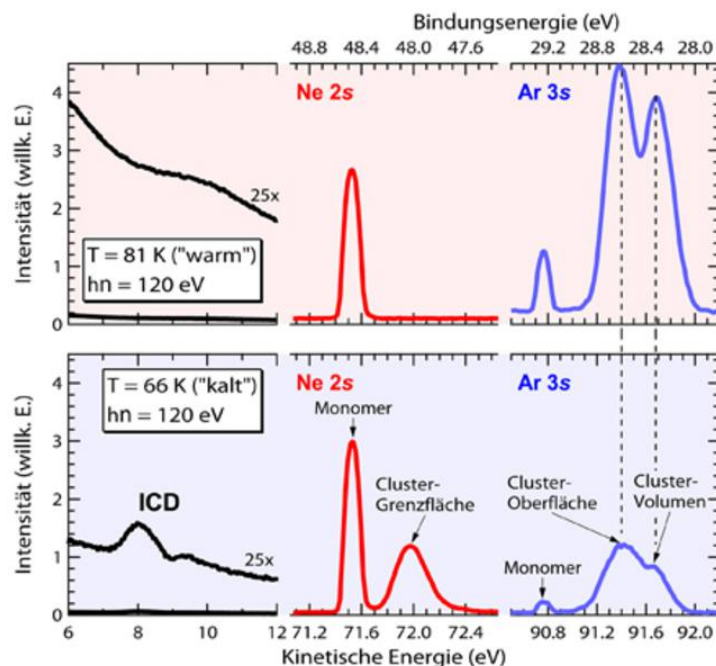
Die nur in Clustern mögliche Autoionisation in verteilte Zwei-Loch-Zustände wurde 1997 theoretisch vorhergesagt und interatomarer bzw. intermolekularer Coulomb-Zerfall (ICD) genannt [2]. Im Jahr 2003 konnte in der Arbeitsgruppe Elektronenspektroskopie der erste experimentelle Hinweis auf diesen Prozess gefunden werden [3]. Wir wissen heute, dass ICD in diesen Systemen ein ultraschneller Prozess ist. Relaxation der 2s-Vakanz in Neon, Energieübertrag auf ein benachbartes Atom und Elektronenemission geschehen innerhalb von weniger als 10 Femtosekunden. Ein aktuelles Ergebnis ist in **Abbildung 4** gezeigt. Aus einer Anzahl solcher Graphen konnte der Schluss gezogen werden, dass die Effizienz von ICD jedenfalls in Neon-Clustern bei Eins liegt, das heißt, alle 2s-ionisierten Zustände zerfallen durch ICD [4].



Anschauliche Darstellung des Interatomaren Coulomb-Zerfalls in einem gemischten (Ne_4Ar_4) Cluster. Photoionisation (grüne Linie) führt zur Emission eines Photoelektrons aus einem Neon-Atom (gelb, links). Die anschließende Relaxation im ionisierten Neon geht einher mit einem Energieübertrag auf ein benachbartes Argon-Atom. Dieser kann vereinfacht als virtuelles Photon (blaue Linie) aufgefasst werden. Vom Argon-Atom wird ein weiteres Elektron emittiert (gelb, rechts).

© Barth, S., S.P. Marburger, S. Joshi, V. Ulrich, O. Kugeler and U. Hergenbahn, *Physical Chemistry and Chemical Physics* 8, 3218 - 3222 (2006).

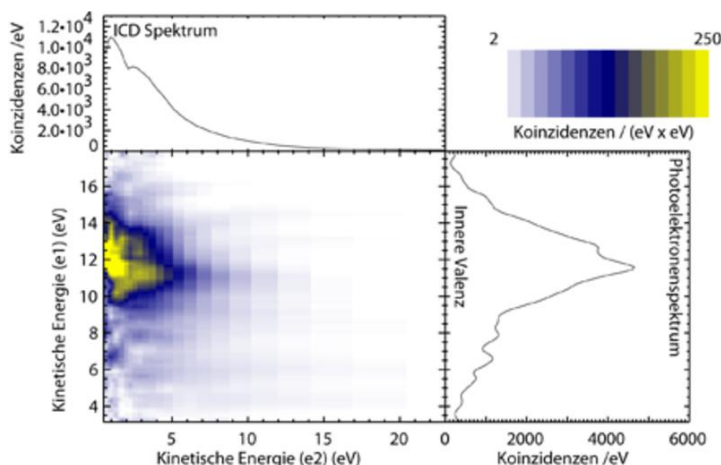
Ein interatomarer Coulomb-Zerfall kann auch in heteroatomaren Clustern stattfinden, zum Beispiel in gemischten Neon-Argon-Clustern (**Abb. 5**). Da in gemischten Clustern andere Endzustände vorliegen als in homogenen Clustern aus einer der beiden Substanzen, werden sich auch die ICD-Energien in einer Mischung ändern. Letzteres kann durch Variation der Expansionsbedingungen eingestellt werden (**Abb. 6**). Diese Abhängigkeit des ICD von der Struktur der beobachteten Cluster hoffen wir in Zukunft einzusetzen, um Nachbarschaftsbeziehungen in schwach gebundenen Gebilden – zum Beispiel dotierten Wasser-Clustern – zu untersuchen, die mit anderen Methoden nur schwer zugänglich sind.



Spektren der Photoelektronen und ICD-Elektronen aus gemischten Neon-Argon-Clustern. Durch Einstellen der Düsentemperatur enthält man entweder reine Argon-Cluster, die durch unkondensierte Neon-Atome gekühlt werden (Temperatur $T=81$ K, oben) oder gemischte Cluster, die aus einem Argon-Kern und einer äußeren Neon-Lage bestehen ($T = 66$ K, unten). Interatomarer Coulomb-Zerfall findet nur in den gemischten Clustern statt (linke Bildreihe) und kann deswegen als Sonde für die Mischungszusammensetzung unbekannter Systeme verwendet werden. Die Ergebnisse sind konsistent mit Photoelektronenspektren der Valenzniveaus (mittlere und rechte Bildreihe).

© Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching

Die Voraussetzungen für einen Intermolekularen Coulomb-Zerfall sind Vorhersagen nach [2] in vielen Systemen gegeben. Eindeutige Ergebnisse wurden bisher aber nur für Edelgas-Cluster gefunden. In molekularen Clustern sind die Experimente schwieriger, weil den ICD-Elektronen eine größere Anzahl von Endzuständen zur Verfügung stehen und die Spektren daher breiter und weniger strukturiert werden. In **Abbildung 7** sind die ersten experimentellen Hinweise auf ICD in Wasser abgebildet, die in unserer Arbeitsgruppe mit einer Elektron-Elektron-Koinzidenzmethode gefunden wurden.



Elektronenspektren nach Photoionisation von freien Wasser-Clustern. Die farbkodierte Karte zeigt die Anzahl von Ereignissen, bei denen ein primäres Photoelektron und ein sekundäres Elektron in Koizidenz nachgewiesen wurden. Oben und seitlich rechts sind die Summen über alle kinetischen Energien des jeweils anderen Elektrons dargestellt. Photoionisation aus dem inneren Valenzniveau des Wassers führt offenbar zur Emission von langsamen Sekundärelektronen, die mit ICD (interatomarer Coulomb Zerfall) identifiziert werden können. Ein unbekannter Anteil von koizidenten Ereignissen, bei denen ein sekundäres Elektron durch Elektronenstoß emittiert wird, kann allerdings nicht separiert werden.

© Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching

Ein Manko fast aller bisherigen Photoionisationsexperimente an Clustern ist die breite Größenverteilung der untersuchten Systeme. Diese ist durch die stochastische Anzahl von Stößen bei der Überschallexpansion bedingt. Eine nachträgliche Massenselektion der Cluster würde die Systeme aber in einem Maße verdünnen, das eine Untersuchung unmöglich macht. Quellen für sehr viel intensivere Röntgenstrahlen sind aber in den letzten Jahren auf Grundlage des Freie-Elektronen-Laser-Prinzips (FEL) entwickelt worden und erreichen um Größenordnungen höhere Werte für den Photonenfluss. Erste Experimente an massenselektierten Clustern am weltweit ersten betriebsfähigen FEL für den VUV-Bereich in Hamburg haben stattgefunden [siehe Link 2] und eine Untersuchung von ICD an kationischen Wasserclustern unter Beteiligung der Arbeitsgruppe Elektronenspektroskopie ist für 2008 geplant.

Originalveröffentlichungen

[Nach](#) [Erweiterungen](#) [suchen](#)[Bilderweiterung](#)[Channelticker](#)[Dateiliste](#)[HTML-Erweiterung](#)[Jobticker](#)[Kalendererweiterung](#)[Linkerweiterung](#)[MPG.PuRe-Referenz](#)[Mitarbeiter](#) (Employee Editor)[Personenerweiterung](#)[Publikationserweiterung](#)[Teaser](#) mit [Bild](#)[Textblockerweiterung](#)[Veranstaltungstickererweiterung](#)[Videoerweiterung](#)[Videolistenerweiterung](#)[YouTube-Erweiterung](#)

[1] **Winter, B., R. Weber, W. Widdra, M. Dittmar, M. Faubel and I. V. Hertel:**

Full Valence Band Photoemission from Liquid Water Using EUV Synchrotron Radiation

Journal of Physical Chemistry **A 108**, 2625 - 2632 (2004).

[2] **Cederbaum, L.S., J. Zobeley, and F. Tarantelli:**

Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters

Physical Review Letters **79**, 4778 - 4781 (1997).

[3] **Marburger, S., O. Kugeler, U. Hergenbahn, and T. Möller:**

Experimental evidence for Interatomic Coulombic Decay in Ne clusters

Physical Review Letters **90**, 203401 (2003).

[4] **Barth, S., S. Marburger, O. Kugeler, V. Ulrich, S. Joshi, A. M. Bradshaw, and U. Hergenbahn:**

The efficiency of Interatomic Coulombic Decay in Ne clusters

Chemical Physics **329**, 246 - 250 (2006).