

11. Atome, Moleküle, Cluster

Die konsequente Nutzung der Synchrotronstrahlung hat der Atom-spektroskopie neue, aufregende Möglichkeiten eröffnet. Die Ebene der einfachen Näherungen aus der Entstehungszeit der Quantentheorie wurde dabei schon seit langem verlassen. Jetzt geht es um die mannigfachen Wechselwirkungen und um das Zusammenspiel der einzelnen Elektronen im Atom. Die zugehörigen Experimente werden heute auf Seiten der Theorie von numerischen Rechnungen begleitet, die erst durch den Einsatz von Großrechnern möglich geworden sind. Es geht dabei nicht nur um die Wechselwirkungen innerhalb isolierter Atome, sondern auch um Moleküle und größere Aggregate. Mit spektroskopischen Methoden wird versucht, den weiten Brückenschlag von den Atomen über die Moleküle hin zur kondensierten Materie nachzuvollziehen. Bei diesem Brückenschlag verliert die Wechselwirkung der Elektronen ihren atomaren Charakter, dennoch verleugnen die Elektronen auch in der kondensierten Materie ihre atomare Herkunft nicht. Einige Facetten aus diesem weitgesteckten Feld sollen im folgenden skizziert werden.

Die vollständige Charakterisierung des Photoeffektes an freien Atomen und Molekülen

Ein besonderer Schwerpunkt beim Experimentieren mit Synchrotronstrahlung ist die Untersuchung der elektronischen Struktur von Materie vom Atom bis hin zum Festkörper. Da aber die Wechselwirkung der Elektronen miteinander, also die Verkopplung der Elektronen zu einem Gesamtsystem im allgemeinen sehr komplex ist, strebt man zunächst ein möglichst genaues quantitatives Verständnis von Atomen und einfachen Molekülen an. Dies ist dann der Ausgangspunkt für ein zumindest qualitatives Verständnis der aus Atomen aufgebauten größeren Aggregate

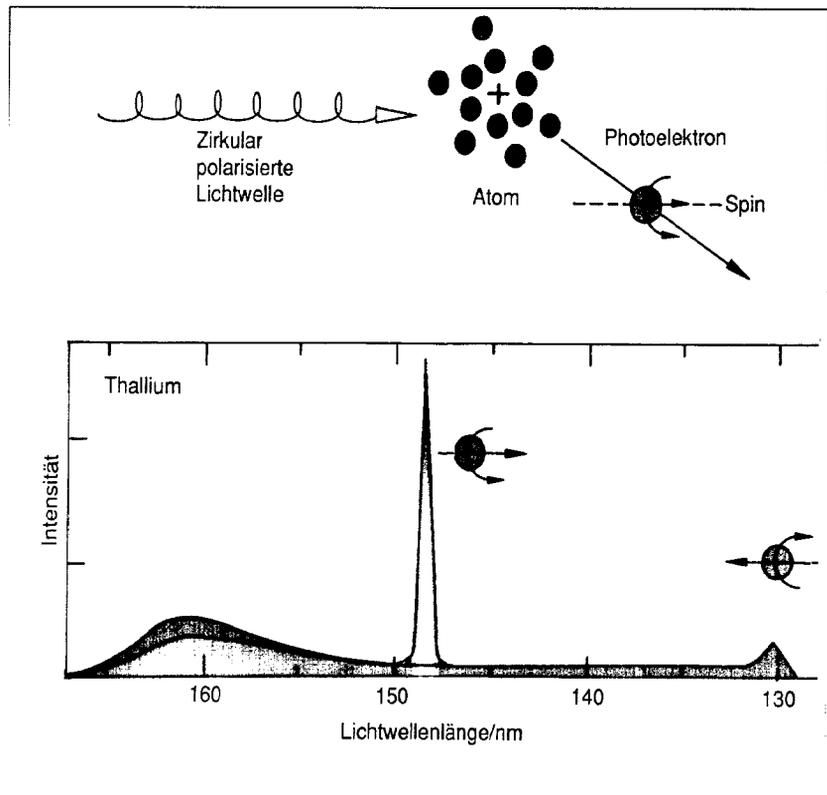


Bild 1: Im "vollständigen Photoemissionsexperiment" sind die Polarisation des einfallenden Lichtes, seine Photonenenergie $h\nu$ eindeutig einstellbar sowie die Richtung θ der emittierten Photoelektronen als auch ihr Spin. Man kann den Unterschied zwischen einem Experiment mit und ohne Spin-Analyse wie ein Farbphoto im Vergleich zu einem Schwarz-Weiß-Photo sehen. In dem unteren Beispiel der Photoemission am freien Thalliumatom wäre zwar die Struktur sichtbar, nicht aber die Aufteilung in blaue Bereiche rechtsdrehender Elektronen und in rote Bereiche linksdrehender Elektronen.

bis hin zum Festkörper. Selbst ein einzelnes mittelschweres Atom wie beispielsweise Mangan ist als Vielelektronensystem noch ein äußerst kompliziertes Gebilde. Obwohl die quantenmechanischen Grundlagen zur Beschreibung solcher Systeme bereits vor mehr als 50 Jahren gelegt wurden, verfügt man erst seit etwa 20 Jahren über die Großrechner, mit deren Hilfe derartige Rechnungen für bestimmte Atome auch wirklich durchgeführt werden können. Aufgrund der Beschränktheit selbst der größten zur Zeit verfügbaren Rechner müssen jedoch auch dafür Näherungsverfahren entwickelt werden, über deren Richtigkeit oder Fehler nur Experimente entscheiden können.

Ein typisches Experiment sieht folgendermaßen aus: Licht der Photonenenergie $h\nu$ trifft auf das zu untersuchende Atom und löst Photoelektronen aus. Die Differenz zwischen der Photonenenergie

$h\nu$ und der in einem Elektronenspektrometer meßbaren Bewegungsenergie der herausgeschlagenen Photoelektronen ist die elektronische Bindungsenergie. Alle vorkommenden Bindungsenergien eines Vielelektronensystems ergeben zusammen eine Beschreibung der Elektronenzustände des Atoms.

Im photoelektrischen Prozeß ist jedoch noch weitere Information enthalten, die besonders empfindliche Tests theoretischer Modellrechnungen ermöglicht. Eine dieser weiteren Größen ist der Spin der Elektronen, der auch als Drall bezeichnet werden kann. Eine Drehung des Elektrons bezüglich der Richtung des einfallenden Lichtquants rechts- oder linksherum ist eine zumindest gute, wenn auch nicht vollständig richtige Hilfsvorstellung. Regt man beispielsweise den Photoeffekt an Thalliumatomen (s. Bild 1) mit rechtszirkular polarisiertem Licht an (d. h. auch

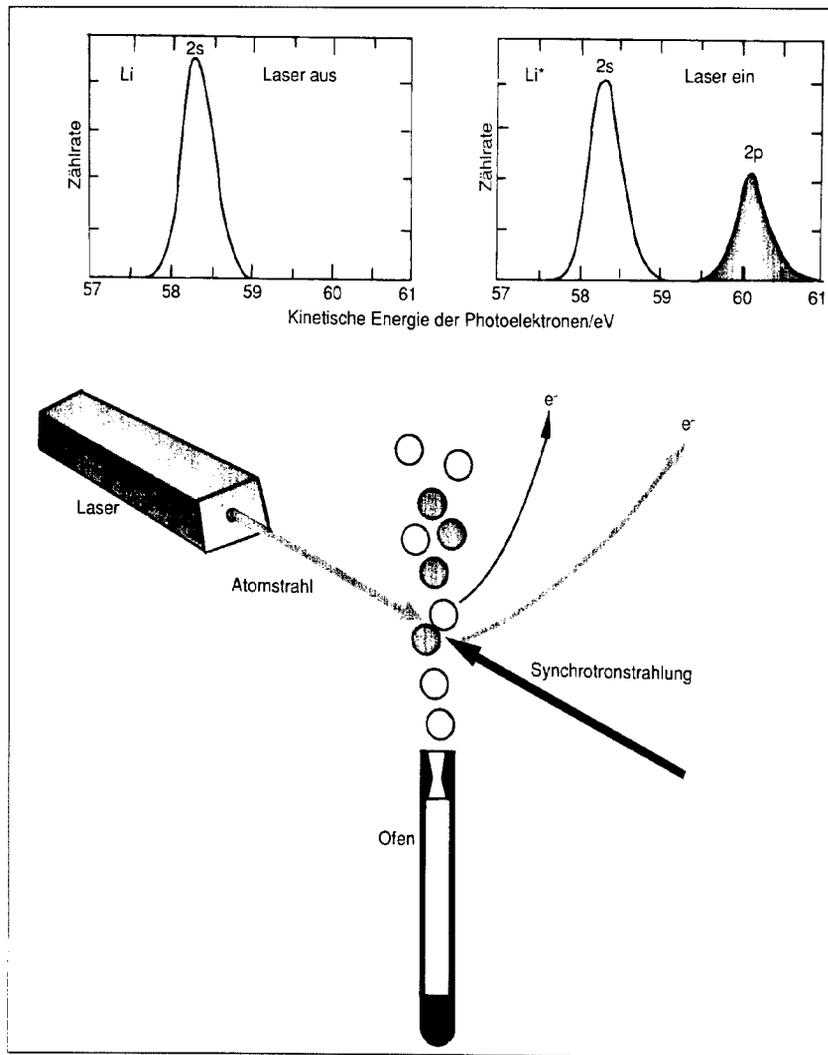


Bild 2: Durch Erhitzen eines Tiegels, der Lithiummetall enthält, wird ein Strahl von Lithiumatomen erzeugt. Der Atomstrahl kreuzt einen Laserstrahl und die Synchrotronstrahlung. Der Laser regt einen Teil der Atome aus dem Grundzustand $2s$ in den angeregten Zustand $2p$ (Li^*) an, die Synchrotronstrahlung ionisiert die beiden Atomsorten. In beiden Fällen wird ein Elektron vom Atom abgetrennt, die Bewegungsenergien der Elektronen unterscheiden sich gerade um die Photonenenergie des Lasers. Sehr viel aussagekräftigere, jedoch komplizierter darzustellende Ergebnisse erzielt man, wenn die Polarisation des Lasers und der Synchrotronstrahlung noch zusätzlich variiert werden.

die Lichtquanten haben einen Drall), dann kommen trotzdem die Photoelektronen aus unterschiedlich stark gebundenen Atomniveaus mit unterschiedlichem Drehsinn in den Detektor. Dies ist ein Phänomen, welches äußerst empfindlich auf die richtige theoretische Beschreibung der Kopplung der Elektronen im Atom reagiert.

Die Analyse des Photoeffekts in bezug auf den Spin der Photoelektronen und eine weitere Klasse von Experimenten, bei denen die Richtung der Elektronen,

in der sie das Atom verlassen, analysiert werden unter dem Sammelbegriff "vollständiges Experiment" zusammengefaßt. Diese Experimente erlauben eine vollständige Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften eines Atoms oder Moleküls. Bei BESSY arbeiten mehrere Forschungsgruppen an derartigen Experimenten. Dabei sind die Spektrometer, mit denen die Elektronen nach Energie, Richtung und Spin analysiert werden, äußerst raffiniert und weltweit einzigartig.

Spektroskopie an "Atomen aus der Retorte"

Bei Photoemissionsexperimenten, wie sie oben beschrieben wurden, hat man die Atome normalerweise so hinzunehmen, wie die Natur sie präsentiert. Um aber das Wechselspiel der Elektronen untereinander noch tiefer verstehen zu können, ist es erforderlich, das Elektronensystem eines Atoms gezielt zu verändern. Jede elektronische Anregung (z. B. durch zusätzliche Absorption von Laserlicht) ist eine solche Veränderung. Meist nur kurzzeitig entsteht dabei ein neues, quasi ein künstliches Atom, das z. B. ganz andere chemische Eigenschaften hat als das Atom im Normalzustand. Ein krasses Beispiel ist ein Edelgasatom. Im Normalzustand ist es äußerst reaktionsträge, im künstlich manipulierten Zustand aber ähnlich reaktiv wie ein Alkaliatom!

Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung war es in den letzten Jahren möglich, den Photoeffekt an Elektronen aus inneren Schalen von Atomen im Atomstrahl so präzise zu untersuchen, daß hierbei sogenannte "Korrelationseffekte" und "Konfigurationswechselwirkungen" deutlich sichtbar werden. Diese Prozesse können wie folgt veranschaulicht werden: während ein aus dem Atominneren stammendes Elektron die Wolke äußerer Elektronen durchquert, stellen sich diese neu auf die zurückbleibende positive Ladung ein. Sie beeinflussen wiederum vermittels ihrer elektrischen Felder das emittierte Elektron. Die Information über dieses Wechselspiel wird dem Spektrum der Bewegungsenergie der im Experiment nachgewiesenen Elektronen aufgeprägt und kann in Form zusätzlicher sogenannter "Satellitenlinien" beobachtet werden. Hierbei treten Resonanzen auf, d. h. je nach Wellenlänge der Synchrotronstrahlung haben diese Prozesse eine große oder eine kleine Wahrscheinlichkeit.

Es ist naheliegend, die äußere Elektronenwolke gezielt zu verändern, um der Natur dieser Resonanzen auf den Grund zu gehen. Ein besonders vielversprechendes Atom in diesem Zusammenhang ist das

Lithiumatom, da es nur ein einziges Elektron in der äußeren Elektronenwolke hat, so daß das Wechselspiel mit dem herausfliegenden Elektron also besonders einfach durchschaubar sein sollte. Zur Durchführung eines solchen Experiments bedarf es einer Kombination von Laser- und Synchrotronstrahlung. Mit dem Laserstrahl werden die Atome gezielt manipuliert. Diese "Atome aus der Retorte" haben allerdings nur eine kurze Lebensdauer, so daß zeitgleich mit der Laseranregung die Synchrotronstrahlung eingestrahlt werden muß, die für die Innerschalenanregung sorgt. Derartige Experimente werden mit großem Erfolg bei BESSY durchgeführt. Als Parameter kann man nicht nur die Wellenlängen, sondern auch noch die Polarisations-eigenschaften der Laser- und der Synchrotronstrahlung frei wählen. Es lassen sich gezielt Resonanzen in den "Photoionisationspektren" "ein- oder ausschalten". Darüber hinaus lassen sich mit dieser Methode Zustände spektroskopisch erfassen, die mit einer Einzelanregung (entweder Laser- oder nur Synchrotronstrahlung) auf Grund streng gültiger Auswahlregeln der Quantentheorie nicht erfaßt werden können. Die Kombination von Laser- und Synchrotronstrahlung hat noch einen zusätzlichen Aspekt. Sie weist auf einen erfolgversprechenden Weg hin, mittels Synchrotronstrahlung typische Laserexperimente in einen Spektralbereich zu übertragen, in dem es keine Laser gibt.

Molekulare Strukturen mit Schraubensinn

Im strukturellen Aufbau von biologischen Makromolekülen spielt der Schraubensinn von Molekülgerüsten eine wichtige Rolle. Darin begründet liegt die optische Aktivität von rechts- oder linksdrehenden Aminosäuren oder Zuckermolekülen. Die natürlich vorkommenden Aminosäuren sind praktisch alle linksdrehend. Zum besseren Verständnis dieser Phänomene bei Makromolekülen ist es besonders aufschlußreich, den Einfluß der Schraubenhändigkeit von Molekülstrukturen auf physikalische Meßgrößen schon bei einfachen Molekülen mit Schraubensinn zu untersuchen. Eine wichtige Methode hierzu ist der

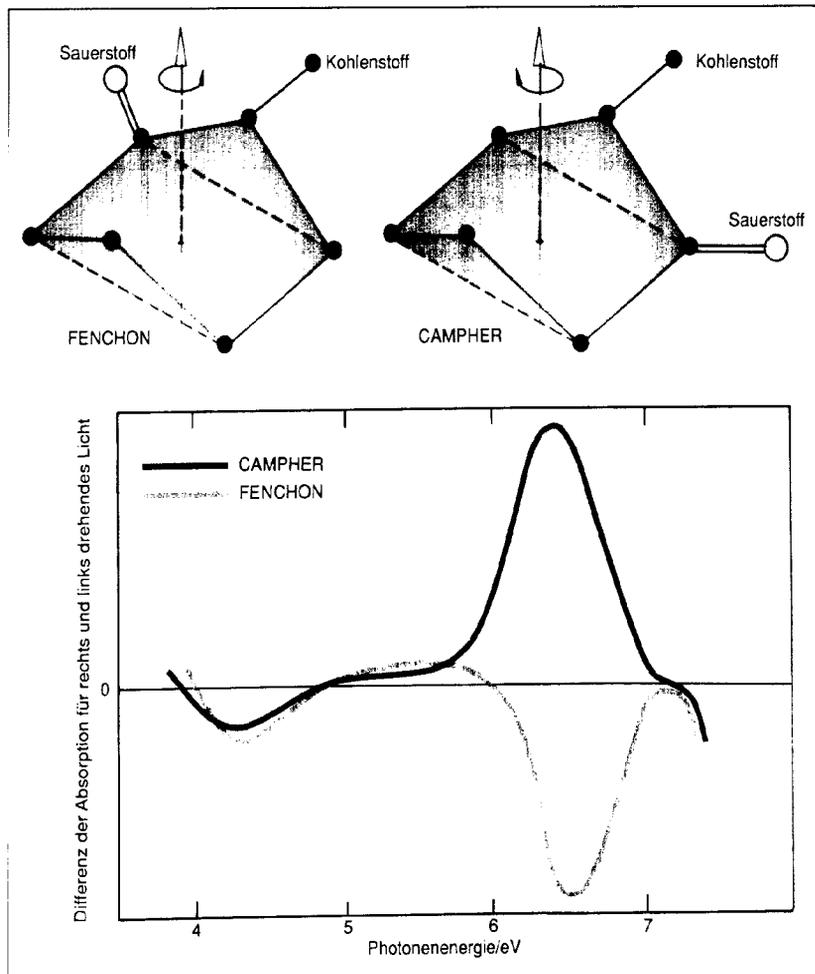


Bild 3: Zu den einfachsten Molekülen mit Schraubensinn gehören Campher und Campherderivate. Das obere Teilbild zeigt den Molekülaufbau von Campher und dem Derivat Fenchon schematisch. Die schwarzen Punkte stellen jeweils ein Kohlenstoffatom dar, an dem noch hier nicht gezeichnete Wasserstoffatome angehängt sind. Alle Kohlenstoffatome bilden zusammen das dargestellte Gerüst, die Linien entsprechen der chemischen Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. Besonders beachtenswert ist das Dach auf dem abgeknickten Sechsering. Campher und Fenchon unterscheiden sich nur in der Position des Sauerstoffatoms relativ zu dem zusätzlichen Kohlenstoffatom. Während beim Campher das Dach, das Kohlenstoffatom und das Sauerstoffatom eine Rechtsschraube bilden, sind diese beim Fenchon in einer Linksschraube angeordnet. In den Spektren zeigt sich nun, daß bei bestimmten Lichtenergien die Absorption von rechtsdrehendem Licht durch den rechtsdrehenden Fenchonmolekül größer ist als die Absorption von linksdrehendem Licht. Die Verhältnisse kehren sich bei dem linksdrehenden Campher um. Somit kann man aus der unterschiedlichen Lichtabsorption (Fachausdruck "zirkularer Dichroismus") die Schraubenhändigkeit der Molekülstruktur direkt ablesen. Die Polarisations-eigenschaften der Synchrotronstrahlung prädestinieren diese als besonders geeignete Sonde nicht nur zur Untersuchung des Schraubensinns von Molekülsystemen, sondern vor allem auch zur Aufklärung der für das optisch asymmetrische Verhalten verantwortlichen Molekülzustände.

"zirkuläre Dichroismus". Dabei wird die unterschiedliche Absorption von rechts- bzw. linksdrehendem Licht ("Zirkularpolarisation") durch ein Molekül mit Rechtsschraube bzw. Linksschraube quantitativ untersucht. Messungen dieser Art werden mit Synchrotronstrahlung an freien Molekülen und an auf Festkörperoberflächen adsorbierten Molekülen vorgenommen. Als Beispiel zeigen wir das Verhalten der komplementären Moleküle Campher und Fenchon.

Selektive Fragmentierung von Molekülen nach ortsspezifischer Anregung

Es ist seit langem bekannt, daß die Bindungsenergie der Elektronen auf inneren Schalen deutlich von der chemischen Umgebung der Atome abhängt. Darauf basiert beispielsweise die ESCA-Methode

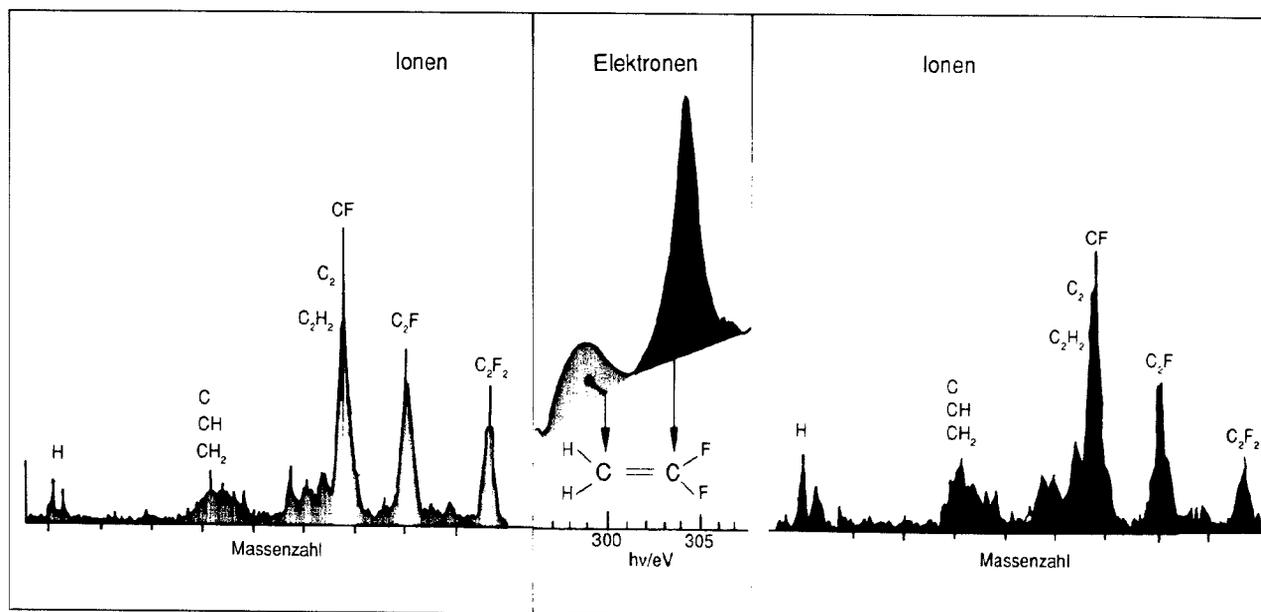


Bild 4: Photoemission und Photofragmentation des Moleküls Difluoräthylen. Durch geeignete Wahl der Photonenenergie der weichen Röntgenstrahlung ist es möglich, gezielt ein stark gebundenes Elektron von einem Kohlenstoffatom mit der Wasserstoffumgebung oder von einem Kohlenstoffatom mit der Fluorumgebung abzutrennen. Dies zeigt der mittlere Teil der Abbildung. Anschließend überträgt sich die auf diese Weise lokal deponierte Energie über innermolekulare Relaxationsprozesse auf die Valenzelektronen, die für die chemische Bindung des Moleküls verantwortlich sind. Dies führt zur Fragmentation des Moleküls. Die hier gezeigten Massenverteilungen der entstehenden Ionen zeigen in den Unterschieden zwischen dem rechten und linken Teilbild, daß die Häufigkeit der gebildeten Ionen davon abhängt, an welcher Stelle das Molekül primär angeregt wurde. Man beachte hierzu beispielsweise die Massen H und C_2F_2 .

(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), mit deren Hilfe man aufklären kann, in welcher chemischen Umgebung sich ein Atom in einer Verbindung befindet. Diese Frage ist von besonderer Bedeutung bei organischen Molekülen, bei denen das Kohlenstoffatom in ganz unterschiedlichen Bindungsverhältnissen vorkommen kann.

Die Anregung eines Elektrons aus der innersten Schale des Kohlenstoffatoms ("C 1s") bei ca. 300 eV ist in hervorragender Weise mit der weichen Röntgenstrahlung eines Speicherrings realisierbar, so daß über die ESCA-Methode hinausgehend viel gezieltere Fragestellungen aufgegriffen werden können. So ist es durch geschickte Wahl der Anregungswellenlänge möglich, in einem größeren Molekül die Anregung ortsspezifisch an einem ausgesuchten Atom zu deponieren. Nach einer solchen Anregung laufen dann innermolekulare Relaxationsprozesse ab, bei denen Atome oder Atomgruppen in Bewegung geraten. Wegen der relativ großen Trägheit der Atome sind diese Relaxationsprozesse vergleichsweise langsam (typische Zeitkonstanten liegen bei 10^{-13} s).

Ein sehr wichtiges Ergebnis der Rela-

xationsprozesse ist die Fragmentierung. Hierbei gerät ein Molekül nach dem plötzlichen Herausschlagen eines Elektrons aus einer inneren Schale so in Unordnung, daß es schließlich in diverse Bruchstücke zerplatzt. Die Bruchstücke können mit Hilfe massenspektroskopischer Methoden nachgewiesen werden. In einem typischen Experiment dieser Art wird zunächst in einer Vakuumkammer ein gerichteter Molekülstrahl erzeugt und dann mit der durchstimmbaren Synchrotronstrahlung gekreuzt. Einen Treffer an dem gewünschten Ort des Moleküls erkennt man am Auftreten eines Photoelektrons mit einer charakteristischen Bewegungsenergie. Dieses Elektron benutzt man zur Auslösung des Massennachweises, d. h. die Molekülbruchstücke werden in Koinzidenz mit dem Photoelektron gemessen.

In kürzlich durchgeführten Untersuchungen hat sich nun gezeigt, daß Moleküle eine Art "Gedächtnis" haben können, d. h. das Fragmentationsverhalten hängt davon ab, an welcher Stelle des Moleküls das Innerschalenelektron entfernt wurde. Damit besteht im Prinzip die Möglichkeit, mit Hilfe einer ortsspezifischen Anregung

gezielt Bindungen aufzubrechen.

Vom einzelnen Atom zum Festkörper: systematischer Aufbau der kondensierten Materie

Klassische Spektroskopie erlaubt nicht nur die chemische Analyse von Materie auf ihre Bestandteile hin, sondern gestattet auch in systematischen Studien die elektronische Struktur immer größer werdender Atomverbände bis hin zum Festkörper zu verfolgen. Von besonderem Interesse ist hierbei, wie sich die elektronische Struktur der kondensierten Materie aus der atomaren Struktur entwickelt.

Der Brückenschlag vom isolierten Einzelatom bis zum Festkörper ist auf zweierlei Wegen möglich, einmal über Schichtstrukturen als Adsorbate auf Festkörperoberflächen, das andere Mal über Atomhaufen (Cluster), die immer größer werden. In beiden Fällen stellt sich heraus, daß die Festkörpereigenschaften keineswegs in direkter Weise kontinuierlich aus den Atomeigenschaften hervorgehen. Adsorbatstrukturen und Cluster haben

ganz besondere und jeweils spezifische Eigenschaften. Bei Adsorbaten spielt beispielsweise die Wechselwirkung mit der Unterlage eine wichtige Rolle, bei freien Clustern zeigt sich der hohe relative Anteil von Oberfläche zu Volumen.

Bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Clustern wurde in jüngster Zeit durch Nutzung der Synchrotronstrahlung ein entscheidender Durchbruch erzielt. Hier ist die Rede von Edelgasclustern, wobei die Zahl der Atome pro Cluster von einigen wenigen Atomen bis zu einigen 100000 Atomen, d. h. über viele Größenordnungen variieren kann.

Bei Edelgasclustern weiß man beispielsweise, daß die Atome hochsymmetrisch angeordnet sein können, jedoch in Symmetriestufen, die im Festkörper selbst nicht auftreten, obwohl die Bindungskräfte jeweils dieselben sind. Eine andere faszinierende spezifische Eigenschaft ist die Existenz "magischer Zahlen" bei Edelgasclusterionen. So sind z. B. 13, 19, 25, ... Xe-Atome besonders fest gebunden.

Zur geometrischen Struktur, zu Ionisation und Fragmentierung von Edelgasclustern existiert bereits eine Fülle experimenteller und theoretischer Arbeiten. Über die gebundenen elektronischen Anregungszustände war bisher nichts bekannt. Seit kurzem werden am HASYLAB Experimente durchgeführt, bei denen spektral zerlegte VUV-Strahlung mit einem Edelgasclusterstrahl gekreuzt wird. Absorption in gebundene Anregungszustände führt mit hoher Effizienz zu Fluoreszenz. Es zeigt sich, daß diese Fluoreszenz eine empfindliche Sonde zum Nachweis der optischen Absorption ist. Durch geschickte

Wahl der Anregungswellenlänge kann man gezielt zwischen Anregungen an der Oberfläche oder im "Inneren" von Clustern unterscheiden.

Hierdurch werden einzigartige Möglichkeiten zur Untersuchung der Dynamik angeregter Cluster erschlossen. Es wurden bereits Serien wasserstoffähnlicher gebun-

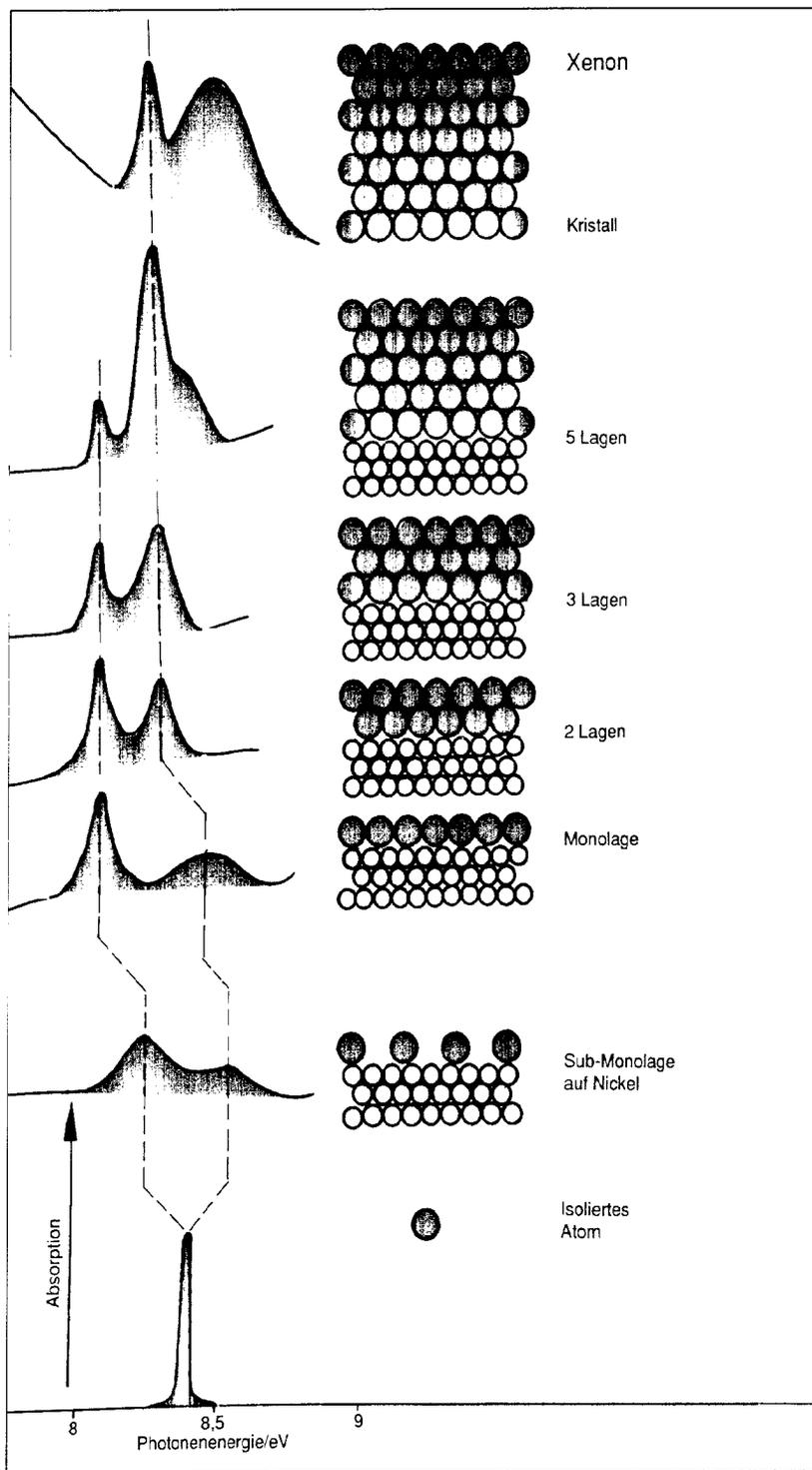


Bild 5: Aus einer einzelnen Absorptionslinie beim isolierten Xenon-Atom, die einem wohlbekanntem atomaren Übergang entspricht, werden zwei Absorptionslinien bei einer noch nicht voll ausgeprägten Schicht auf einer Nickel-Unterlage (Submonolage), die sich beim Übergang zur vollen Schicht verschieben. Der Übergang zu mehreren Schichten verändert die beiden Absorptionslinien weiter. Der allmähliche Aufbau eines Xenonkristalls aus mehreren Schichten kann quantitativ mit der Absorptionsspektroskopie verfolgt werden, wie die Spektren zeigen. Eine aus der atomaren Absorptionslinie aufgespaltene Linie im Adsorbat verschwindet beim Xenonkristall, während die übriggebliebene Linie, die im Festkörper als "Exziton" interpretiert wird, der ursprünglichen im freien Atom energetisch sehr nahe kommt.

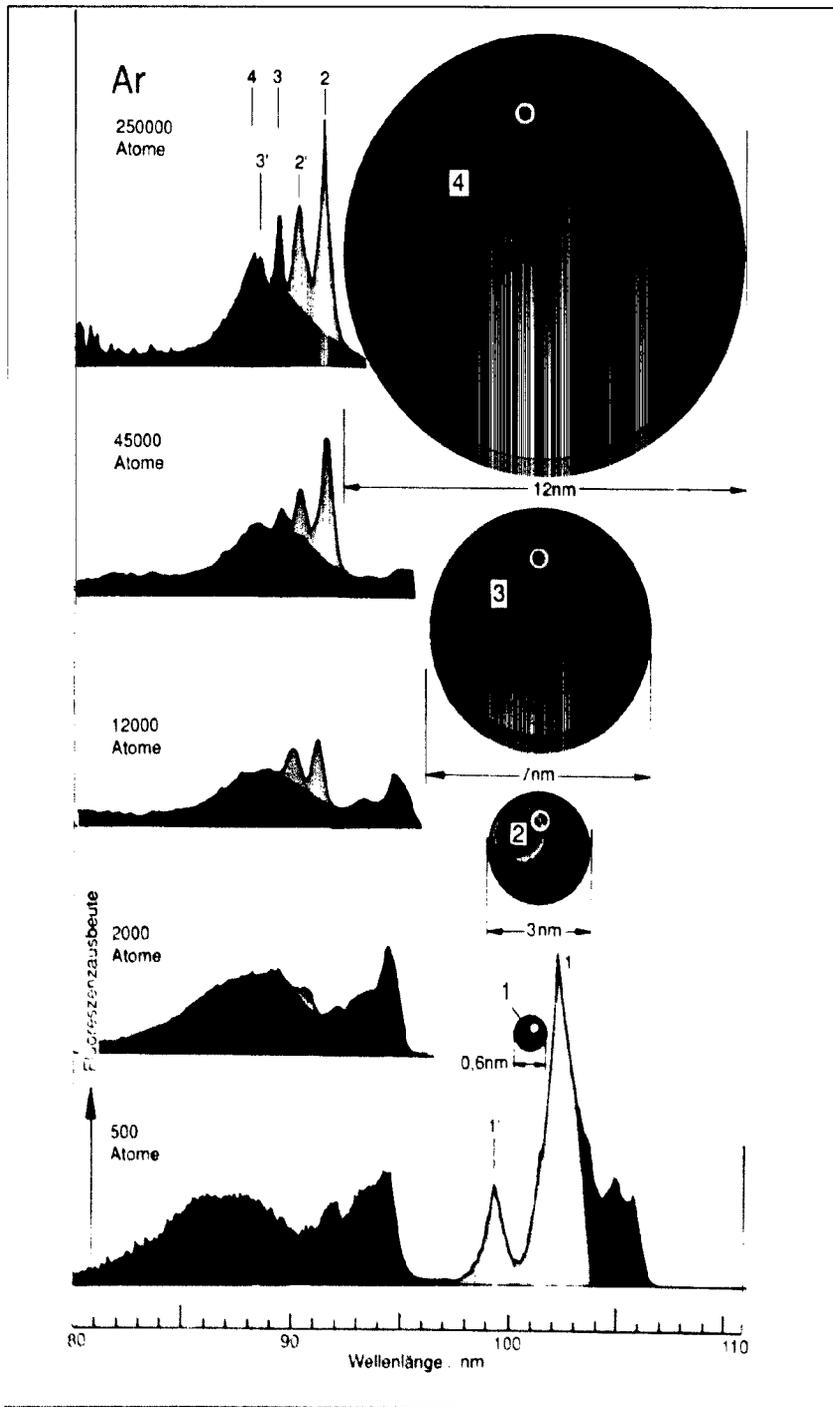


Bild 6: Argon-Cluster bilden sich in einem durch die rasche Expansion unterkühlten Dusenstrahl. Dieser wird im Experiment mit einem Photonenstrahl gekreuzt. Die Fluoreszenzausbeute dient als Maß für die Absorption. Durch geeignete Wahl von Druck und Temperatur im Dusenstrahl ist es möglich, die Zahl der Atome im Cluster in weiten Grenzen zu variieren. Die Spektren zeigen Anregungen einer dünnen Oberflächenschicht entsprechen (dunkelblau markiert). Diese werden mit zunehmender Clustergröße immer mehr von Anregungen im Inneren des Clusters dominiert (hellblau gezeichnet). Außerdem zeigen sich scharfe Linienstrukturen, die gebundenen Paaren von Elektronen und Löchern analog zum Bohrschen Atommodell entsprechen. Diese Anregungen benötigen mit zunehmender Quantenzahl 1, 2, 3, 4, ... immer mehr Platz. So erkennt man, daß es abhängig von der Quantenzahl kritische Clustergrößen gibt, unterhalb derer die Anregung nicht existieren kann.

dener Elektron-Loch-Paare (analog zu den Exzitonen der Festkörper) identifiziert. Es werden dabei ausgeprägte "Größeneffekte" beobachtet. Diese kann man als direkte Messungen der Durchmesser dieser Anregungen interpretieren. Die bisherigen Ergebnisse sprechen dafür, daß Cluster eine eigenständige Form von Materie sind, die zwischen Molekülen auf der einen Seite und dem massiven Festkörper auf der anderen Seite eingeordnet werden muß.

Literatur

- ↳ Heinzmann, U.: Angle-, Energy- and Spin-Resolved Photoelectron Emission Using Circularly Polarized Synchrotron Radiation. *Physica Scripta* Vol. T17 (1987) 77
- ↳ Schiller, J.; Lagier, H.; Klein, A.; Hormes, J.; Vögtle, F.; Aigner, A.; Thomassen, R.: Circular Dichroism Measurements of Thiophenophanes and Binaphthyl-Descendants in the VUV-Region with a Recent Facility at HASYLAB. *Physica Scripta* Vol. 35 (1987) 463
- ↳ Stapelfeldt, J.; Wörmer, J.; Möller, T.: Evolution of Electronic Energy Levels in Krypton Clusters from the Atom to the Solid. *Phys. Rev. Letters* 62 (1989) 98