

Kapitel 5

Photoelektronenspektroskopie angeregter Zustände

Eine umfassende Beschreibung von Clustern erfordert neben der Untersuchung ihrer elektronisch angeregten Zustände mit der REMPI-Spektroskopie (Abschnitt 4.2) auch die Untersuchung der ionischen Clusterzustände mit der Photoelektronenspektroskopie, da nur so die Informationen über das bei der Ionisierung entstehende Clusterkation zu erhalten sind¹.

Allgemein werden bei der Photoelektronenspektroskopie die Anzahl und die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen gemessen, die durch Photonen aus den verschiedenen Orbitalen des Moleküls entfernt werden. Die Ionisierungsenergie I_j für das Entfernen der Elektronen aus dem Zustand j ist dann die Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand des Moleküls und dem ionischen Endzustand. Die Ionisierungsenergie der einzelnen Zustände ist aus der Elektronenenergie $E_{kin,j}$ und der Energie der Photonen ($h\nu$) nach der folgenden Gleichung zu berechnen:

$$I_j = h\nu - E_{kin,j}$$

In den Grenzen des Koopmanns'schen Theorems lassen sich diese Energien den Orbitalenergien des Moleküls zuordnen. Die Moleküle wurden in den frühen sechziger Jahren, als die Methode verbreitet angewendet wurde, meist in einem Einphotonenprozeß mit einer He(I)-Lampe² ionisiert. Seit dieser Zeit wurden die wichtigsten organischen Moleküle mit der Einphotonen-Photoelektronenspektroskopie untersucht; die umfassenden Ergebnisse sind in verschiedenen Handbüchern [46, 47] zusammengefaßt.

Wie in den vorhergehenden Kapiteln 2.2 und 4 beschrieben wurde, müssen Cluster zur Untersuchung in einem resonanten Zweiphotonen-Prozeß ionisiert werden, um einen einzelnen Clustertyp aus der Vielfalt

¹Im Anhang B werden in der Abbildung B.1 die beiden Meßmethoden dieser Arbeit gegenübergestellt.

²Man nennt die Photoelektronenspektroskopie nach Ionisierung mit einem Vakuum-UV-Photon daher auch He(I)-Photoelektronenspektroskopie.

der im Strahl gebildeten Cluster auszuwählen. Im Unterschied zur klassischen Einphotonen-Photoelektronenspektroskopie wird hier das Photoelektron nach einem resonanten Mehrphotonenprozeß emittiert. Dabei wird nicht mehr der Grundzustand des Moleküls ionisiert, sondern der angeregter Zwischenzustand, über den der Cluster ausgewählt wurde. Man nennt diese Variante der Photoelektronenspektroskopie daher auch die Photoelektronenspektroskopie von angeregten Zuständen (*photoelectron spectroscopy of excited states*) [16] oder „*Multiphoton Ionization Photoelectron Spectroscopy*“ (MPI-PES) [48]. In der vorliegenden Arbeit wird die Photoelektronenspektroskopie von angeregten Zuständen in Analogie zu den Bezeichnungen bei der REMPI-Massenspektroskopie als 1C-R2PI-Photoelektronenspektroskopie oder kurz als R2PI-PES bezeichnet. In den Abbildungen 5.1 und 5.3 werden die Einphotonen- und die R2PI-Photoelektronenspektroskopie miteinander verglichen. Die Abbildung 5.1 zeigt einen schematischen Vergleich, die Abbildung 5.3 zeigt anhand der Spektren des Stickstoffmonoxids die Unterschiede auf. Die Anregung von Zwischenzustände erweitert, zusätzlich zur Auswahlmöglichkeit eines Clustertyps, die Anwendungsmöglichkeiten der Photoelektronenspektroskopie. Die Methode wird unter anderem zur Klärung der folgenden Sachverhalte angewendet:

- Die Zuordnung von höher angeregten Zuständen und die Beschreibung ihrer elektronischen Struktur. Man kann auch Zustände untersuchen, die für ein Einphotonexperiment verboten sind.
- Die Bildung von spezifischen ionischen Zuständen und ihre Beschreibung.
- Die selektive Anregung von autoionisierenden Zuständen und die Untersuchung ihrer Ionisierung.
- Die Untersuchung von kurzlebigen Produkten, die durch Dissoziation von angeregten oder ionischen Zuständen entstehen.

Die MPI-PES verbessert auch die Auflösung bei den Photoelektronenspektren, da nur noch ein oder wenige Zustände zum Photoelektronensignal beitragen. Daneben führt die Ionisierung eines angeregten Zustandes auch oft zu günstigeren Franck-Condon-Faktoren um den schwingungslosen Grundzustand eines Ions zu populieren (vergleiche Kapitel 4).

Die Auflösung wird sowohl bei der klassischen Einphotonen-Photoelektronenspektroskopie, wie auch bei der in dieser Arbeit verwendete R2PI-Photoelektronenspektroskopie durch den Elektronenenergieanalysator limitiert. Im Laufe der Zeit wurden die verschiedensten Analysatoren entwickelt, doch man findet nur sehr wenige Beispiele für eine bessere Energieauflösung als 10 meV (80 cm^{-1}) in der Literatur. Damit ist eine

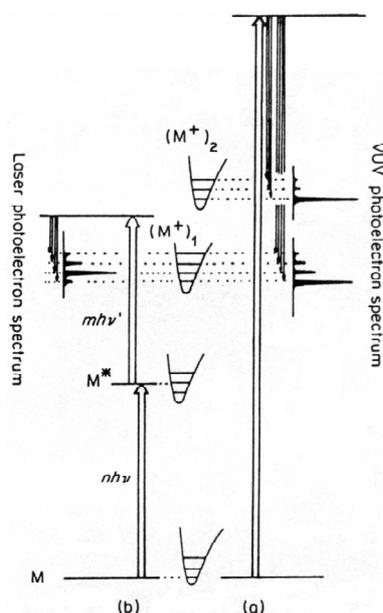


Abbildung 5.1: Vergleich der Einphotonen-Photoelektronenspektroskopie (a) mit der 1C-R2PI-Photoelektronenspektroskopie (b). Die Abbildung zeigt die Zuordnung der Photoelektronenspektren zu den ionischen Zuständen und stellt die unterschiedliche Intensitätsverteilung in den Photoelektronenspektren in Abhängigkeit der ionisierten Zustände dar. Die Abbildung wurde aus [16] entnommen.

Messung der Photoelektronenspektren nicht mit einer für die Zuordnung von Rotationszuständen und intermolekularen Clustermoden ausreichenden Auflösung möglich. Als eine Methode zur Messung von Photoelektronenspektren mit sehr hoher Auflösung wurde von Müller-Dethlefs et al. [15] die ZEKE-Spektroskopie³ entwickelt. Hier werden die Moleküle durch gepulste Feldionisation von hochliegenden ($n=150-200$) Rydbergzuständen ionisiert. Die Auflösung wird dann nur noch durch den Anregungslaser begrenzt ($> 0.1 \text{ cm}^{-1}$). Das Meßverfahren wird in dieser Arbeit jedoch nicht angewendet, da die Gefahr besteht, daß durch die Unterschiede beim Ionisierungsverfahren die Photoelektronenspektren nicht mehr mit den REMPI-MS-Daten verglichen werden können⁴. Die Bestimmung des gesamten Photoelektronenspektrums eines Clusters ist mit diesem Verfahren

³ *High-Resolution Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy*

⁴ Beer, Buma und de Lange haben am Beispiel des HCl gezeigt, daß sich die Photoelektronenspektren bei den beiden Methoden stark unterscheiden [49]. In dieser Arbeit wird auch beschrieben, wie man die ZEKE-Spektroskopie mit einem „magnetic-bottle“-Spektrometer kombinieren kann, welches auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Allerdings wird der damit verbundene Intensitätsgewinn durch eine Verschlechterung der Auflösung auf etwa 6 cm^{-1} erkauft.

auch sehr aufwendig, da für jeden Meßpunkt eine einzelne Flugzeitmessung durchgeführt werden muß, während bei der R2PI-PES mit *einem* Laserpuls bereits das ganze Photoelektronenspektrum vorliegt.

Die Grundlagen der R2PI-Photoelektronenspektroskopie

Die R2PI-PES ergibt die folgenden Informationen über das untersuchte System. Man erhält

- die Energie und die Besetzung der ionischen Zustände,
- die Schwingungsstruktur des Ions und kann
- den ionisierten Teil des Clusters zuordnen und
- die Spin-Bahn-Koppelung zeigen.

Die Energie der ionischen Zustände ist über die **Energie** der Photoelektronen zugänglich. Die am Signalmaximum gemessene kinetische Energie E_{kin} der Elektronen ergibt sich dabei wie folgt:

$$E_{kin} = E_{exc} + nh\nu - E_{ion}$$

E_{exc} ist die Energie des angeregten Zwischenzustandes über den die Ionisierung erfolgt, $nh\nu$ beschreibt die Energie der n anregenden Photonen und E_{ion} die Energie des ionischen Zustandes. Die verschiedenen Größen sind zum besseren Verständnis in einem Energieniveaudiagramm in der Abbildung 5.2 dargestellt. Die Energie des Ions ist die Summe aus der Energie des Ionengrundzustandes $E_{ion,0}$ und der Energie ΔE_{ion} (Schwingungs- und Rotationszustände) des Ions. Für Moleküle könnten diese Informationen auch mit der klassischen Photoelektronenspektroskopie gewonnen werden, wenn die gleichen ionischen Zustände beteiligt sind (siehe auch Abbildung 5.1.). Für Cluster ist diese Informationen aufgrund der mangelnden Selektivität nicht aus der Einphotonenspektroskopie zugänglich. Bei der R2PI-PES kann zusätzlich die Innere Energie ΔE_{exc} des Zwischenzustandes variiert werden. E_{exc} ist dann die Summe aus der Energie ($E_{exc,0}$) des 0-0-Überganges zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand und der Inneren Energie ΔE_{exc} des angeregten Zustandes. Aufgrund der Auswahlregeln werden die so angeregten Zustände selektiv ionisiert (siehe auch Abbildung 5.3). Zusammenfassend gesagt, kann man mit der R2PI-Photoelektronenspektroskopie neue Informationen über den Zwischenzustand des Moleküls gewinnen, wenn der ionische Zustand bekannt ist und neue Informationen über das Ion, wenn der Zwischenzustand bekannt ist.

Die **Besetzung der ionischen Zustände** und damit die Intensität des Photoelektronensignals hängt stark von dem angeregten Zustand ab, der zur

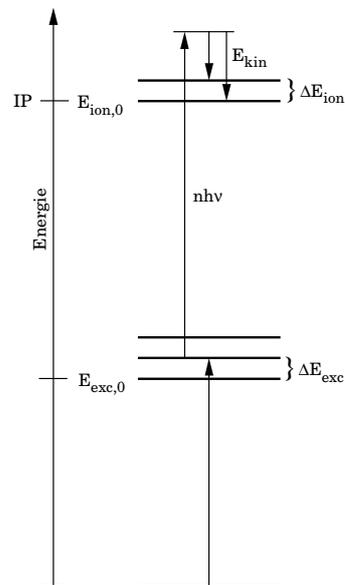


Abbildung 5.2: Schematisches Energieniveaudiagramm für die R2PI-PES.

Ionisierung ausgewählt wurde. Die Übergangswahrscheinlichkeit kann man wie folgt formulieren:

$$P \propto \langle \Psi_{e''} | M | \Psi_{e'} \rangle | \langle \Psi_{v''} | \Psi_{v'} \rangle |^2 \quad (5.1)$$

$\Psi_{e''}$ und $\Psi_{v''}$ sind die elektronische und die Schwingungswellenfunktion des Ausgangszustandes, $\Psi_{e'}$ und $\Psi_{v'}$ sind die Funktionen des Endzustandes. Der elektronische Anteil $\langle \Psi_{e''} | M | \Psi_{e'} \rangle$ hängt vom resonant angeregten Zustand ab, auf den die elektronische Auswahlregel angewendet wird. Die Abbildung 5.3 zeigt die unterschiedliche Intensitätsverteilung im Photoelektronenspektrum nach der Ionisierung des Grundzustandes und eines angeregten Zustandes. Der Anteil der Schwingungswellenfunktion $| \langle \Psi_{v''} | \Psi_{v'} \rangle |^2$ ist der Franck-Condon-Faktor, er beschreibt die Unterschiede der Gleichgewichtsgeometrie zwischen den Zuständen. Insgesamt unterscheiden sich die Ionisierungsquerschnitte von denen bei der Einphotonenspektroskopie.

Die **Schwingungsstruktur** des untersuchten Systems kann bei der Photoelektronenspektroskopie aus der Intensitätsverteilung der Photoelektronen erhalten werden. Die Intensität des Übergangs ist immer dann am größten, wenn die Kernpositionen des Zielzustandes dem des Ausgangszustandes gleichen. Der Übergang ist dabei ein vertikaler Prozeß (ein Franck-Condon-Übergang, siehe auch vorhergehenden Absatz). Wenn die Gleichgewichtsgeometrie des ionischen Zustandes gleich der des neutralen, angeregten Zustandes ist, dominiert der Übergang mit $\Delta\nu = 0$ bei der Ionisierung. Unterscheidet sich die Geometrie des Ions erheblich vom neutralen Zustand, so zeigt das Photoelektronenspektrum eine auffällige Schwingungsprogression.

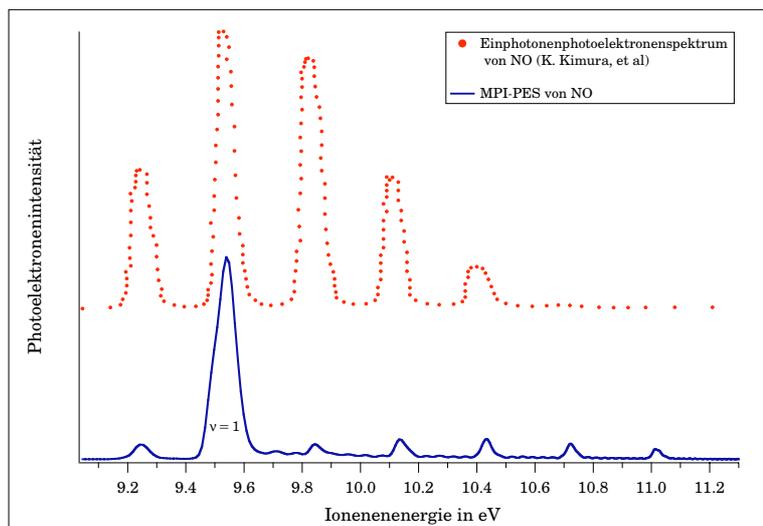
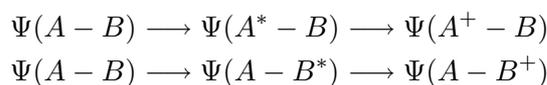


Abbildung 5.3: Vergleich der Photoelektronenspektren des Stickstoffmonoxids (NO) nach Einphotonenionisation und resonanter Mehrphotonenionisation.

Das Einphotonen-Photoelektronenspektrum wurde [47] entnommen. Das Spektrum nach resonanter Mehrphotonenionisierung wurde in einem (2+2)-Prozess über den $A \ ^2\Sigma^+(\nu = 1)$ -Zwischenzustand vom Autor dieser Arbeit gemessen.

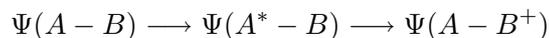
Bei einer direkten Ionisierung ist die Schwingungsstruktur im Photoelektronenspektrum charakteristisch für den resonant angeregten Zustand, aus dem die Ionisierung heraus erfolgt. Man kann daher auch kurzlebige Zwischenzustände nachweisen. Die Messung von Photoelektronenspektren von verschiedenen Schwingungszuständen des elektronisch angeregten Zustandes ergibt Informationen über die Schwingungszustände des Ions und die Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Zustandes.

Bei der Untersuchung eines Clusters ist es für die Zuordnung der Signale wichtig zu wissen, welches der **ionisierte Teil des Cluster** ist. Für einen Cluster ($A - B$) aus zwei Komponenten bestehen beispielsweise zwei Ionisierungsmöglichkeiten:



Der Cluster wird über den Teil des Clusters ionisiert, der vorher resonant angeregt wurde. Eine Ionisierung nach dem folgenden Schema findet nicht statt⁵:

⁵Allerdings berichtet de Lange über die Wechselwirkung zwischen hochangeregten Rydbergzuständen bei kleinen Molekülen [50]. Es findet hier eine Schwingungskoppelung zwi-



Diese selektive Ionisierung wurde von K. Kimura et al. am Beispiel des Argon-NO-Clusters gezeigt [51]. Für die vorliegende Arbeit ist es wichtig, daß man nicht nur einen Cluster selektiv im Strahl auswählen, sondern auch einen Clusterbestandteil selektiv ionisieren kann. Damit ist es möglich, den Einfluß der Aggregation auf ein Molekül zu untersuchen.

Auch die **Spin-Bahn-Aufspaltung** kann durch die MPI-Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden. Ein Beispiel ist die Untersuchung von Eisenatomen, die aus Eisenpentacarbonyl freigesetzt wurden. Nähere Informationen findet man unter [52]. Für die Untersuchung von Clustern ist aufgrund der Größe der Systeme diese Information weniger wichtig.

schen mehreren angeregten Zuständen statt, so daß ionische Zustände erreicht wurden, deren entsprechender Zwischenzustand nicht angeregt wurde. Über eine entsprechende Koppelung von Zuständen zwischen den verschiedenen Moleküle in einem Cluster ist bisher jedoch nichts bekannt.

