

Ionisering af store molekyler

Af Klavs Hansen og Vitali Zhaunerchyk, Göteborgs Universitet

Ionisering er en fundamental proces i naturen. Overraskende nok dukker der stadig nye versioner af processen op. Denne artikel beskriver den sidste nye, som blev præsenteret for verden i begyndelsen af 2017.

Fotoionisation kan foregå via en antal mekanismer, nogle mere kendte end andre. Enhver fysikstudent har hørt om den fotoelektriske effekt som gav Einstein Nobelprisen [1]. Den fotoelektriske effekt gav, foruden det revolutionerende postulat om lysets kvantisering, også fremtidige forskere et spektroskopisk redskab af ekstrem vigtighed. Ud over at etablere en tærskellov for elektronudsendelse ved bestråling, giver postulatet om fotonen nemlig også mulighed for at studere de elektroner der udsendes med højere tærskler ved at benytte ligningen for elektronens kinetiske energi

$$E_k = h\nu - E_b, \quad (1)$$

hvor man – lidt overraskende – simpelt hen kan fortolke E_b som energien af den enkeltpartikeltilstand, elektronen kommer fra. Ved at optage spektra af kinetiske energier får man et meget hurtigt billede af atomets, molekylets eller nanopartiklens energiniveauer.

En anden type ionisering kan observeres, hvis man eksiterer molekyler og partikler, uden at det giver anledning til direkte ionisering. Så bliver energien deponeret i systemet som varme, dvs. en samling kaotiske eksitationer, mestendels vibrationelle. Hvis energien er tilstrækkelig høj, kan atomer eller små molekyler koge af, og hvis aktiveringsenergien for den type henfald er tilstrækkelig høj, kan alternative processer konkurrere, både varmestråling og termisk emission af elektroner. Elektronemissionen er småpartikelanalogen til det makroskopiske fænomen termionisk emission.

Imellem disse to ekstreme typer ionisering, direkte processer og termisk emission, fandt man så i begyndelsen af årtusindet endnu en ionisationsproces. Startskuddet var en simpel kalibreringsøvelse. Fullerenerne, de berømte fodboldformede kulmolekyler, var allerede på det tidspunkt så velkendte og så lette at håndtere, at de i udstrakt grad blev anvendt som test- og kalibreringsmolekyler for nye metoder og apparater. Det var hvad Hotop og hans kolleger gjorde i Kaiserslautern med et apparat, der skulle anvendes til at studere Penningionisation af molekyler. Som targetmolekyler valgte de C_{60} og C_{70} og som projektiler en række ædelgasatomer eksiterede til den metastabile tilstand med lang levetid, der findes i disse molekyler. Energierne af disse tilstande er fra 8 til 20 eV, og de har levetider, der måles i sekunder. Denne kombination af levetid og energi er meget usædvanlig for atomer og bevirker, at disse metastabilt eksiterede atomer fungerer som bærere af en meget veldefineret og meget høj energi, som de kan overføre til andre atomer eller molekyler i kollisioner, og bevirke, at det ramte molekyle ioniseres.

Det viste sig at ioniseringssandsynligheden steg med energien af den metastabile tilstand, nærmest eksponentielt, og endte med omkring 20% for helium [2]. Desuden fandt man meget overraskende ingen fragmenter i processen. Der er tilstrækkelig energi i de 20 eV til både at ionisere og fjerne i det mindste et enkelt C_2 molekyle fra fullerenen. Men kun ionisationen fandt altså sted. Der var lidt for meget systematik i de data til at man kunne, eller skulle, finde på en forklaring for hver enkelt ædelgasmolekyle. Ser man samme effekt med fem forskellige atomer, er en enkelt forklaring bedre end fem.

Forklaringen blev givet med en termisk proces af en speciel type, hvor kun var elektronerne var varme og kogte af. Ædelgasatomerne bærer elektroniske eksitationer hen til fullerenen og overfører energien til denne. Der er ikke noget niveau i ædelgasatomerne mellem den metastabile tilstand og grundtilstanden, så al energien bliver afleveret. Og den må vel meget naturligt afleveres til elektronerne i fullerenmolekylet. Som andre bundne elektroner har de en fart på typisk et par promille af lyshastigheden, hvilket gør, at de bevæger sig frem og tilbage i molekylet på en lille brøkdel af et femtosekund ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Det skal sammenlignes med de molekylære vibrationer, som har perioder på dusinvis eller sågar hundredevis af femtosekunder. Der er derfor tid nok til at elektronerne kan nå at leve deres eget liv før atomkernerne bliver sat i sving. Der er også tid nok til at kollideres indbyrdes og skabe en gas af elektroner der bedst kan karakteriseres som varm. Meget varm faktisk. Med den forsimplede antagelse, at C_{60} er en beholder for en elektrongas kan man vurdere, at den effektive temperatur efter absorption af 20 eV er af størrelsesordenen 1 eV, eller 10^4 K . Til sammenligning vil 20 eV varme C_{60} op med mindre end 1400 K, hvis energien bliver fordelt jævnt.

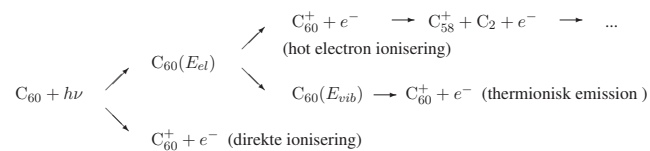
Disse tal forklarer både ioniseringseffektiviteten og fraværet af fragmenter i Penningioneringen. Med støtte i beregninger af den kvantemekaniske niveaustuktur for molekylet kan man finde en elektronudsendelseskonstant som funktion af dets eksitationsenergi. Med det eksperimentelt observerede, energiafhængige ioniseringsudbytte kan man så bestemme denne koblingstid. Et fit af data gav 240 fs, d.v.s. af samme størrelsesordenen som vibrationsperioderne i molekylet.

De foreløbige resultater var overbevisende nok til at overtale kolleger med kortpuls-lasere på Max Born Institutet i Berlin til at gennemføre et eksperiment hvor vi beskød C_{60} med korte pulser (35-2000 fs) af fotoner med energier på 1.6 eV. Den fotonenergi er meget mindre end ioniseringsenergien for molekylet på 7.6 eV

og forventes at være perfekte til at generere de varme elektroner. Forventningerne blev opfyldte, og der var oven i købet en bonus i form af et smukt og uventet ATI (Above Threshold Ionization) spektrum hvor fotonenergiene manifesterede sig som ækvidistante toppe i elektronspektret [3]. Hovedsagen var dog de kinetiske energispektre, som ved ikke alt for korte laserpulser gang på gang viste en eksponentiel opførsel med karakteristiske energier omkring 1 eV, d.v.s. ganske som forventet for emission af elektroner fra et system med temperatur af størrelsesordenen 10^4 K [4].

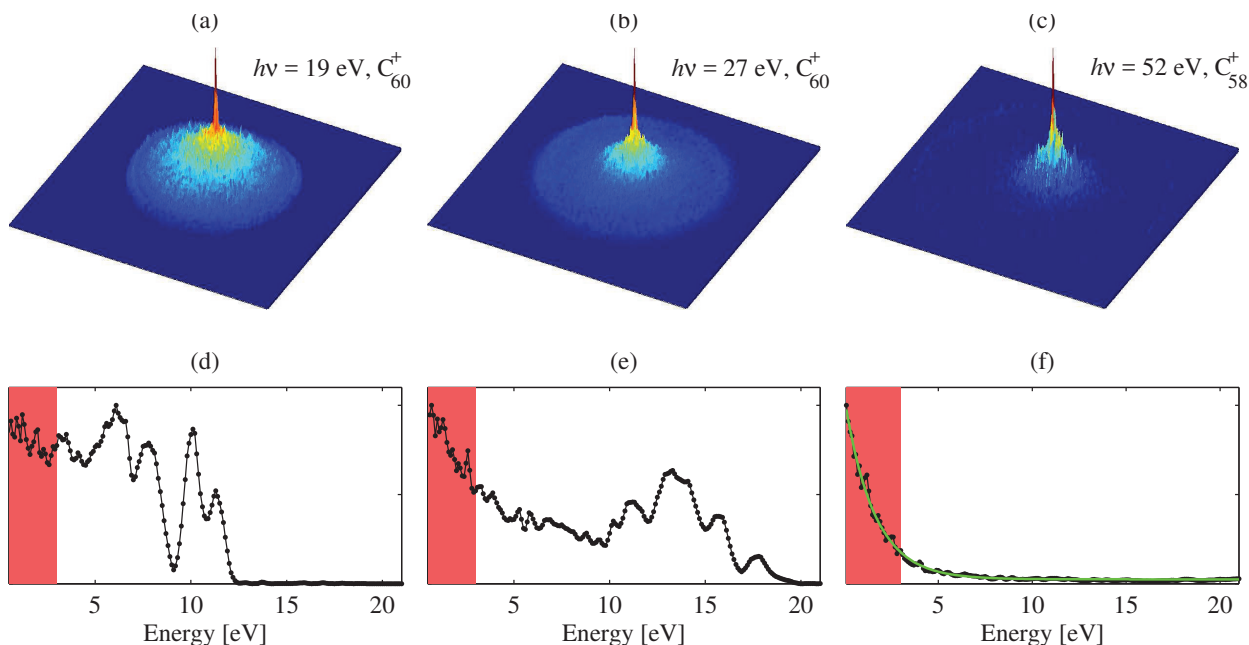
Hvorum processen utvivlsomt er til stede og velforstået, kan man med rette indvende, at hele situationen er lidt kunstig. Den kræver, at en større håndfuld nær-infrarøde fotoner inden for en brøkdel af et picosekund bliver absorberet af et molekyle. Et nærliggende spørgsmål er, om man kan se samme proces uden en halv million kroners optik bag en endnu dyrere laser, ved absorption af blot en enkelt foton med tilstrækkelig energi.

Og ja, det kan man, hvis man tyr til et apparatur, der er tre størrelsesordener dyrere end laseren, nemlig en synkrotronring, der leverer fotonerne, og en kilde med C_{60} . Hvad man leder efter, er elektroner, der *ikke* opfører sig ifølge ligning 1. Nogle vil uværgeligt gøre det, så reaktionsskemaet bliver ikke helt simpelt:



hvor E_{el} og E_{vib} angiver, at eksitationsenergien fortrinsvis er elektronisk og vibrationel. Der er tre processer der producerer elektroner i dette skema. Processen, vi betragter, er reaktionen langs den øverste kant af skemaet. De tre ioniseringsprocesser identificeres ved hjælp af elektronernes kinetiske energier. Den direkte ionisering giver toppe, der flytter sig opad med fotonenergien, termionisk ionisering giver termiske spektre, ligesom 'hot electron' ioniseringen, men med meget lavere temperaturer, typisk blot mellem 3000 og 3500 K for fullerenerne. 'Hot electron' ionisering giver som nævnt spektre med temperaturer på 1 eller 2 eV. Det er i øvrigt grunden til den decideret udanske betegnelse 'hot electron'. 'Varme elektroner' virker ikke helt dækkende for femcifrede elektrontemperaturer.

Data fra dette eksperiment ved ringen Elettra ved Trieste er vist i figur 1 og 2 [5]. De er optaget med Velocity Map Imaging (VMI) teknikken, der optager elektronernes impuls-komponent parallelt med en positionsfølsom detektor. Billederne man optager er todimensionale, men med polariseret lys tillader symmetrien omkring polarisationsaksen, at man kan rekonstruere hele impulsfordelingen.



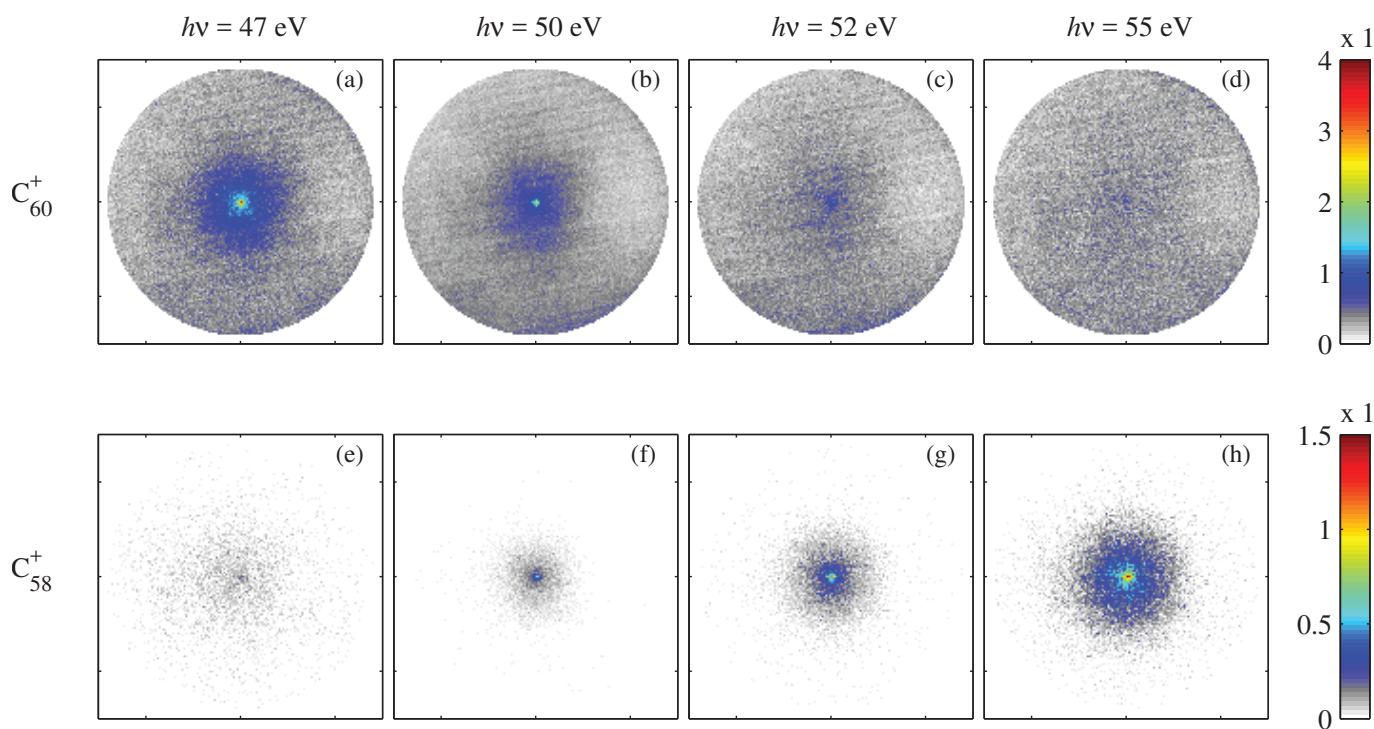
Figur 1: De tre øverste tredimensionale figurer viser rådata med impulsfordelingerne fra ionisering af C_{60} med de angivne fotonenergier. Den højeste impuls, der kan detekteres med disse indstillinger på detektoren, svarer til knap 30 eV. De to første figurer er optaget i koïncidens med C_{60} ioner detekteret med det tilsluttede massespektrometer. Den sidste figur viser impulsfordelingen i koïncidens med fragmentproduktet C_{58}^+ . De tre nedeste rammer viser energispektrene, der ekstraheres fra rådata. Tendensen til at de lavenergetiske elektroner bliver udsendt i stadig højere grad med en Boltzmannfordeling for stigende fotonenergi ses tydeligt. (Figureerne er baserede på data publiceret i Hansen *m.fl.* [5]).

VMI-spektrometeret er monteret med ryggen til et flyvetidmassespektrometer, som måler massen af den producerede ion. Alle begivenheder optages individuelt, og elektrontællinger accepteres kun, hvis de kommer i koincidens med en ion af en relevant masse. Denne koincidensteknik tillader, at kun de begivenheder, vi er interesserede i, bliver inkluderet i spektrene.

Allerede i de rå data kan man se, at direkte ionisering nok ikke er hele historien, først og fremmest på grund af det store signal ved små energier i centrum af billederne, et signal der bliver relativt stærkere med øget fotonenergi. En robust konklusion kræver dog at spektrene bliver inverterede, så energispektrene ses direkte. Dette er gjort i spektrene under de tre rådataplots. Tendensen til, at elektronspektrene bliver mere og mere lig Boltzmannfordelinger, ses klart. En andet interessant signatur er spektrenes symmetri for laveenergielektronerne, hvor man ser, at intensiteten ikke afhænger af vinklen omkring spektrometerets akse. Det svarer til kuglesymmetriske impulsfordelinger og er en ikke-triviell observation. Direkte processer kan også give den opførsel, men normalt kun for bestemte fotonenergier og i afgrænsede elektronenergiintervaller.

Det afgørende signal for hot electron ioniseringen er den permanente tilstedeværelse af de lavenergetiske elektroner i spektrene med den kuglesymmetriske impulsfordeling, uanset hvilken fotonenergi, vi beskyder med, over tærsklen på ca. 25 eV.

Fotonenergier over ca. 50 eV giver et specielt rent signal for hot electrons. Udsendelse af en elektron med en energi på et par eV giver sammen med ioniseringsenergien af C_{60} på 7.6 eV en restenergi i ionen på mere end 40 eV. Denne energi dissiperes altså i vibrationerne på mindre end et picosekund. Tiden, det tager at accelerere ionen i flyvetidmassespektrometret, er meget længere og tilstrækkelig til, at ionerne kan reagere videre, denne gang i en mere sædvanlig reaktion af den type kemikerne kalder unimolekylær, d.v.s. fordampning af et fragment. Fragmentet er altid et neutralt C_2 for fulleren af denne størrelse og ladningstilstand, og ved at analysere koincidensen med ioner af typen C_{58}^+ og C_{56}^+ ser man et elektronenergispektrum som er næsten frit for baggrundstællinger, hvilket letter analysen betragteligt. Overkrydsningen fra koincidens med C_{60}^+ til C_{58}^+ er vist i figur 2.



Figur 2: Rådata for elektroner optaget i koincidens med $C_{60,58}^+$, for høje fotonenergier. Data er af samme type som vist i de øverste tre rammer i figur 1. Opkomsten af C_{58}^+ fragmentproduktet samtidigt med at C_{60}^+ forsvinder ses klart. (Figureerne er baserede på data publiceret i Hansen *m.fl.* [5]).

Disse resultater er alle opnået med C_{60} . Der er ikke megen tvivl om, at fænomenet også er til stede i andre molekyler og i klynger. Specielt er metalklynger med deres delokaliserede valenselektroner et godt bud på andre små systemer, der kan ionisere på den beskrevne måde. Men det er en historie der må fortælles en anden gang.

*

Referencer

1. A. Einstein, Zur Elektrodynamik bewegter Körper. *Annalen der Physik* **322**, 891–921 (1905).
2. J. Weber, K. Hansen, M.-W. Ruf, H. Hotop, Penning ionization of C_{60} and C_{70} . *Chemical Physics* **239**, 271–286 (1998).

3. E. Campbell, K. Hansen, K. Hoffmann, G. Korn, M. Tchapyguine, M. Wittmann, I. Hertel, From above threshold ionization to statistical electron emission: the laser pulse-duration dependence of C 60 photoelectron spectra. *Physical Review Letters* **84**, 2128–2131 (2000).
4. K. Hansen, K. Hoffmann, E. Campbell, Thermal electron emission from the hot electronic subsystem of vibrationally cold C 60. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 2513–2522 (2003).
5. K. Hansen, R. Richter, M. Alagia, S. Stranges, L. Schio, P. Salén, V. Yatsyna, R. Feifel, V. Zhaunerchyk, The title of the work. *Physical Review Letters* **118**, 103001–103005 (2017).



Klavs Hansen er uddannet ved Niels Bohr Institutet med en PhD grad fra 1991. Han er nu professor i nanofysik ved universitetet i Tianjin, Kina, og forsker i termiske og kvantemekaniske effekter i partikler af endelige størrelser.



Vitali Zhaunerchyk er født i Hviderusland, hvor han studerede fysik. Han fik sin PhD fra Stockholms Universitet i 2008 og er nu ansat ved Institutionen för Fysik, Göteborgs universitet hvor han arbejder eksperimentelt med dynamik og strukturer af store molekyler.