

Enkeltfoton termisk ionisering af store molekyler

Ionisering mellem Einstein og Boltzmann

Ionisering er en fundamental proces i naturen. Den findes i flere varianter. Den sidst opdagede, som beskrives her, forener en-foton absorption med termiske processer.

Af Klavs Hansen, Tianjin Universitet, Tianjin, Kina, Institutionen för Fysik, Göteborgs Universitet og Vitali Zhaunerchyk, Institutionen för Fysik, Göteborgs Universitet

Den mest kendte fotoionisationsproces er nok den fotoelektriske effekt, der gav Einstein Nobelprisen [1]. Foruden prisen og det revolutionerende postulat om lysets kvantisering gav postulatet om fotonen også mulighed for at studere de elektroner, der udsendes med højere tærskler ved at benytte ligningen for elektronens kinetiske energi, E_k :

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

hvor man kan fortolke E_b som energien af den enkeltpartikel-tilstand, elektronen kommer fra. Ved at optage spektra af kinetiske energier får man et meget hurtigt billede af atomets, molekylets eller nanopartikkels energiniveauer, som er det tætteste, vi kommer på et kvantemekanisk fingeraftryk af systemet.

En anden type ionisering kan observeres, hvis energien deponeres som varme i et molekyle. Med tilstrækkelig høj energi kan atomer eller små molekyler frigøres termisk. Hvis aktiverings-energien for den type henfald er tilstrækkelig høj, kan alternative processer konkurrere. Det gælder både varmestråling og termisk emission af elektroner i de molekylære analoger til planckstråling og makroskopisk elektronudsendelse (termionisk emission).

Quasi-termisk sub-picosekund elektronudsendelse

Imellem den fotoelektriske effekt og termionisk emission fandt man i begyndelsen af årtusindet endnu en ioniseringsproces.

Den blev observeret i eksperimenter, hvor C_{60} blev eksponeret for korte laserpulser (35-2.000 femtosekunder, $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) af fotoner med energier på 1.6 eV, dvs. væsentligt lavere end molekylets ioniseringsenergi på 7.6 eV.

Ved ikke alt for korte laserpulser viser elektronspektrene gang på gang en eksponentiel opførsel med karakteristiske energier omkring 1 eV, hvilket præcist svarer til emission af elektroner fra et system med temperatur af størrelsesordenen 10^4 K [2]. Desuden forekommer der ikke nogen fragmentation

af molekylet, selv ved pulsenergier der producerer dobbelt- og sågar trippelioniserede molekyler. Der forekommer heller ikke nogen termionisk emission i sædvanlig forstand. Gentager man eksperimenterne med C_{70} og andre tilstrækkeligt store molekyler, ser man samme opførsel.

Alt dette var et radikalt brud med alt, som tidligere er blevet observeret for fotofysikken af C_{60} .

Forklaringen er eksistensen af en termisk proces af en speciel type, hvor kun elektronerne er varme og kan koge af. Som andre bundne elektroner har valenselektronerne i C_{60} en fart på typisk et par promille af lyshastigheden, hvilket betyder, at de bevæger sig frem og tilbage i molekylet på en lille brøkdel af et femtosekund.

Det skal sammenlignes med de molekylære vibrationer, som har perioder på dusinvis eller 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.

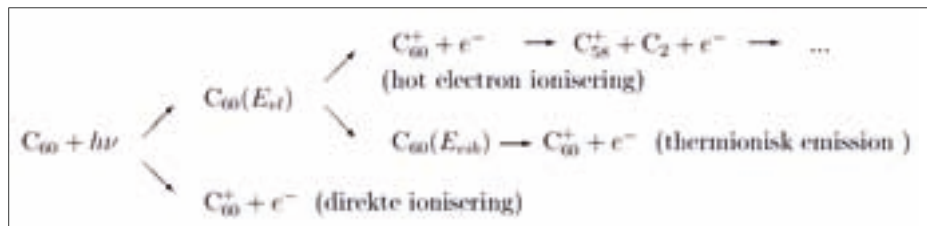
Den effektive temperatur efter absorption af 20 eV er af størrelsesordenen 1 eV, eller 10^4 K , hvilket netop svarer til den observerede typiske værdi i de eksponentielle spektre. Til sammenligning vil 20 eV varme C_{60} op med mindre end 1400 K, når energien bliver fordelt jævnt.

Disse tal forklarer både ioniseringseffektiviteten og fraværet af fragmenter i ioniseringen. Med støtte i beregninger af den kvantemekaniske niveaustruktur for molekylet, kan man finde en elektronudsendelseskonstant som funktion af dets eksitationsenergi. Med det eksperimentelt observerede, energifafhængige ioniseringsudbytte kan man så bestemme denne koblings-tid. Et fit af data giver 240 fs, dvs. samme størrelsesorden som vibrationsperioderne i molekylet [2].

En-foton picosekund elektronudsendelse

Et nærliggende spørgsmål var nu, om man ville se samme proces ved absorption af blot en enkelt foton med tilstrækkelig energi. For at se dette, leder man i eksperimenter (hvor man eksponerer molekyler for højenergtiske fotoner) efter emission af elektroner, der *ikke* opfører sig ifølge ligning (1). Nogle vil uvægerligt gøre det, ligesom også senere fragmentationsprocesser kan forekomme.

Reaktionsskemaet bliver derfor ikke helt simpelt:

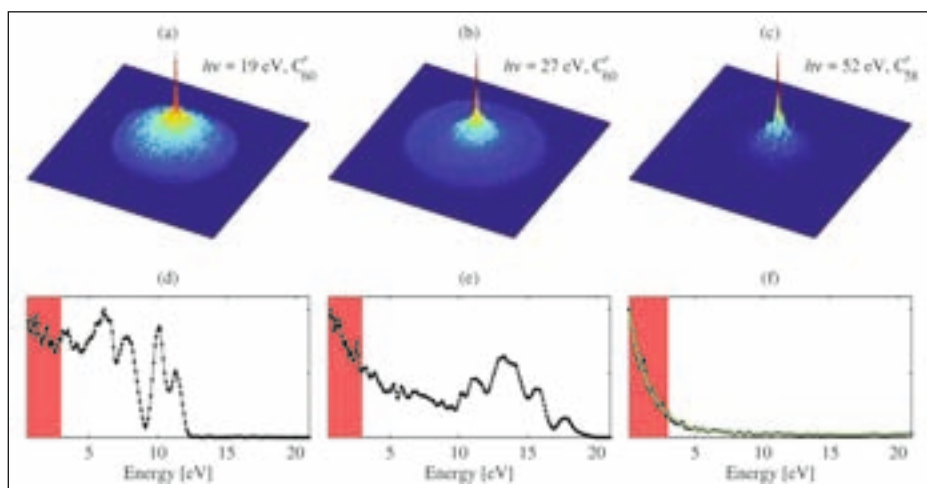


hvor E_{el} og E_{vib} angiver, om eksitationsenergien fortrinsvist er elektronisk eller vibrationel.

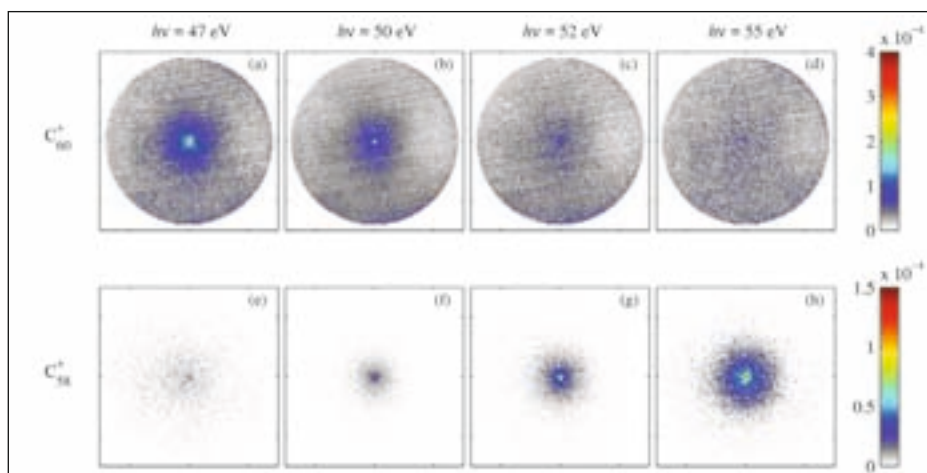
Der er tre processer, der producerer elektroner i dette skema. Processen vi betragter, er reaktionen langs skemaets øverste kant. De tre ioniseringsprocesser identificeres ved hjælp af elektronernes kinetiske energier. Den direkte ionisering giver toppe, der flytter sig opad med

fotonenergien, termionisk ionisering giver termiske spektre, ligesom "hot electron"-ioniseringen, men med betydeligt lavere temperaturer, typisk blot mellem 3000 og 3500 K for fullerenerne.

"Hot electron"-ionisering giver som nævnt spektre med temperaturer på en eller to eV. Det er i øvrigt grunden til den deciderede udanske betegnelse "hot electron". "Varmer elektroner" virker



Figur 1. De tre øverste tredimensionale figurer viser rådata med impulsfordelingerne fra ionisering af C_{60} med de angivne fotonenergier. De to første figurer er optaget i koinkidens med C_{60}^+ detekteret med det tilsluttede massespektrometer. Den sidste figur viser impulsfordelingen i koinkidens med fragmentproduktet C_{58}^+ . De tre nederste rammer med energispektrene viser tydeligt tendensen til, at de lavenergetiske elektroner bliver udsendt i stadig højere grad med en Boltzmann-fordeling for stigende fotonenergi (figurerne er baseret på data publiceret i [3]).



Figur 2. Rådata for elektroner optaget i koinkidens med $C_{60,58}^+$, for høje fotonenergier. Data er af samme type som vist i de øverste tre rammer i figur 1. Fremkomsten af C_{58}^+ fragmentproduktet samtidigt med, at C_{60}^+ forsvinder, ses klart. (Figureerne er baseret på data publiceret i [3]).

ikke helt dækkende for femcifrede elektrontemperaturer.

Data fra et eksperiment ved synchrotronstrålingen Elettra ved Trieste er vist i figur 1 og 2 [3]. De er optaget med Velocity Map Imaging (VMI)-teknikken, der optager elektronernes impuls-komponent parallel med en positionsfølsom detektor.

Rådata er inverterede, så energispektrene ses direkte. Dette er gjort for den nederste række spektre, hvor man ser, at elektronspektrene bliver mere og mere lig Boltzmann-fordelinger med stigende fotonenergi. En anden signatur for hot electron-fænomenet er spektrenes symmetri for lave energier, hvor man ser, at intensiteten ikke afhænger af vinklen omkring spektrometerets akse, svarende til kuglesymmetriske impulsfordelinger. Direkte processer kan også give den opførsel, men normalt kun i begrænset omfang. Det afgørende signal for hot electron-ioniseringen er den permanente tilstedeværelse af de lavenergetiske elektroner i spektrene med den kuglesymmetriske impulsfordeling. Det er uanset, hvilken fotonenergi der beskydes med, så længe fotonenergien er over 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 forårsager unimolekylær fragmentation af den dannede ion, før den accelereres i flyvetidsmassespektrometeret. Fragmentationsprodukterne er C_{58}^+ og C_{56}^+ , og ser man på elektronspektre fra disse ioner, er de næsten fri for baggrundstællinger. Skiftet fra detektion af C_{60}^+ til C_{58}^+ er vist i figur 2.

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.

E-mail:

Klavs Hansen: KlavsHansen@tju.edu.cn

Referencer

1. A. Einstein, *Ann. Phys. (Berlin)* **322**, 132 (1905).
2. K. Hansen, K. Hoffmann and E.E.B. Campbell, *J. Chem. Phys.* **119**, 2513 (2003).
3. Klavs Hansen, Robert Richter, Michael Alagia, Stefano Stranges, Luca Schio, Peter Salén, Vasily Yatsyna, Raimund Feifel, and Vitali Zhaunerchyk, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 103001 (2017).