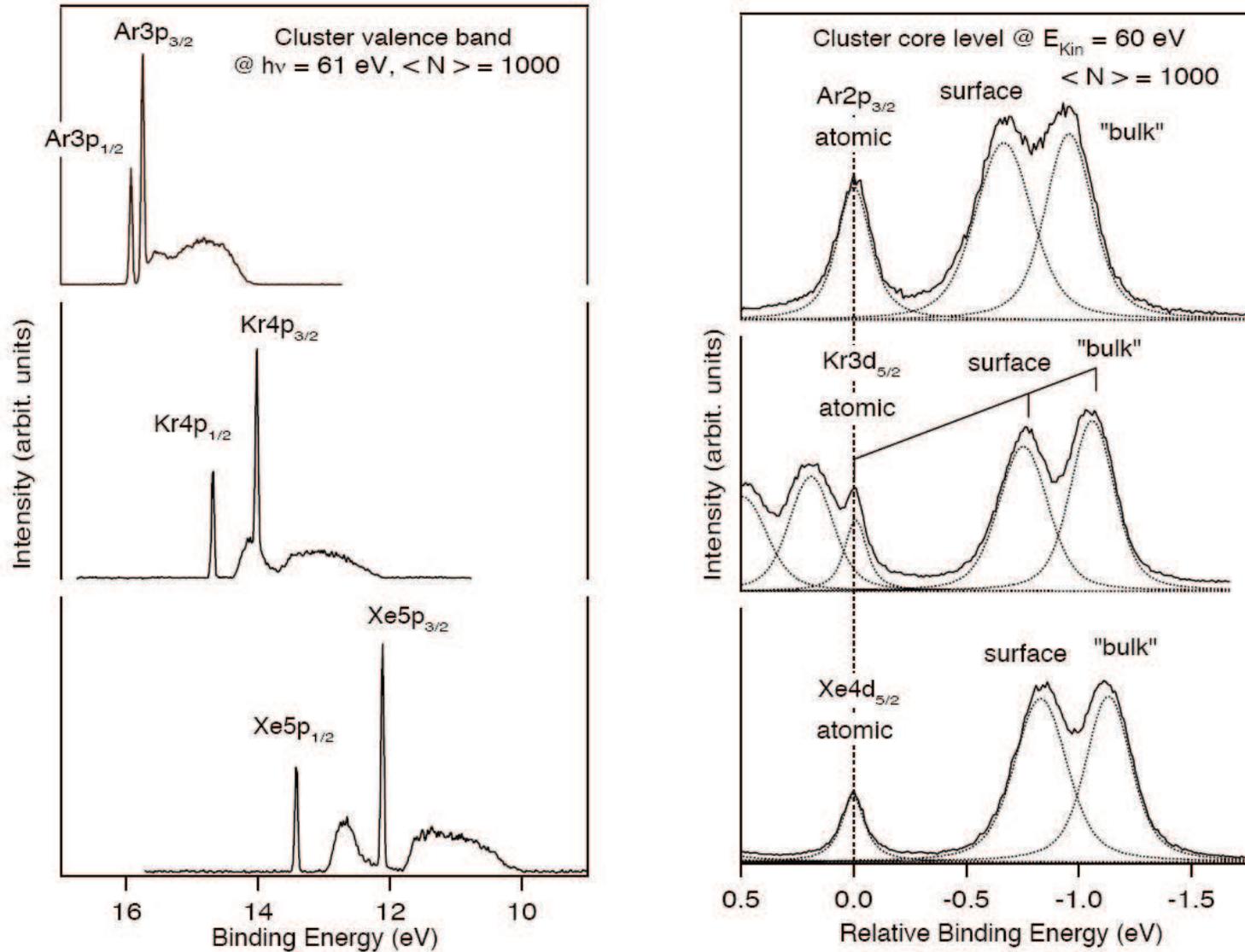
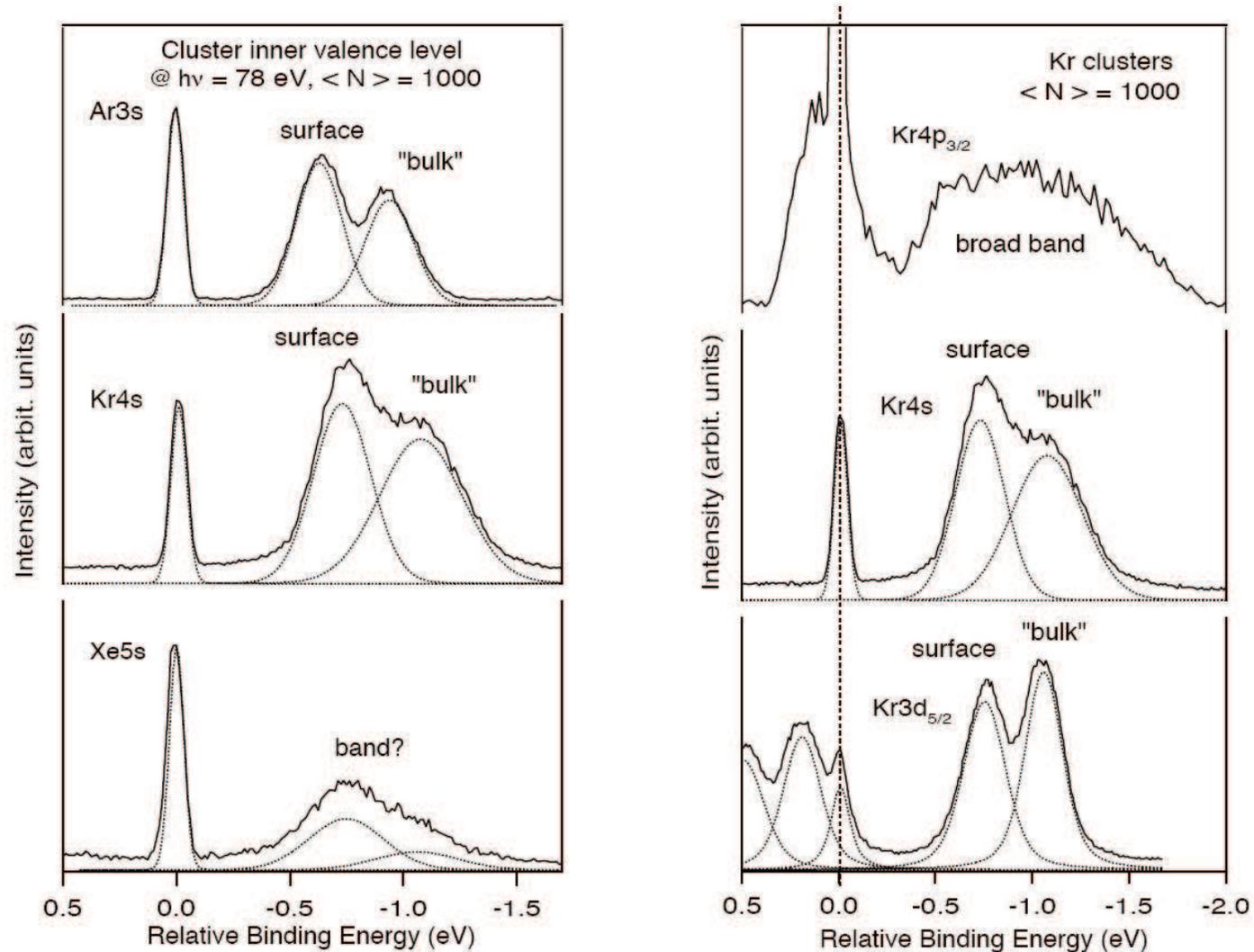


Rumpfniveauspektroskopie an Clustern

- Ein wichtiger Aspekt im Bereich der Clusterphysik ist die Inbetriebnahme des freien Elektronen Lasers (FEL) FLASH bei DESY im Jahr 2006
- Damit ist direkte Rumpfniveauphotoelektronenspektroskopie an massenselektierten Clustern möglich geworden
- Aber warum ist das eigentlich so interessant ?



- Photoelektronenspektren von (großen) Edelgasclustern



- Verhalten der Rumpfniveaus in Clustern

Rumpfniveauspektroskopie von Clustern

- Mit Hilfe der Rumpfniveauspektroskopie können die unterschiedlichen “Sites” eines Clusters unterschieden werden
Oberfläche – Bulk – Interface . . .
- Strahlung im weichen Röntgenbereich mit einer Photonenenergie von mindestens einigen 10 eV erforderlich
- Direkte Messungen waren bis vor kurzem nur bei **nicht** massenselektierten Clustern möglich
- Warum ?

Cluster Rumpf-PES Zählrate

- Zählrate, die man an massenselektierten Clustern in einem Photoemissionssexperiment erwarten kann

Cluster		Photonen	
Strom I_{Cl}	0.1 nA	Photonen / s N_p	10^{12}
kin. Energie E_{kin}	100 eV	Wechselwirkungszone	
Cross section/Atom σ_A	5.0 Mbarn		
Atommasse M_A (Ge)	73 amu	Fläche A	1 mm ²
Clustergröße N	10	Länge l	1 mm
		Druck p_g	10^{-10} mbar
		Restgas σ_g	5.0 Mbarn

Cluster Rumpf-PES Zählrate

Restgasdichte $n_g = \frac{N_A}{22.4 \cdot 10^6} \cdot \frac{p[\text{mbar}]}{1000} \quad 2689 \text{ mm}^{-3}$

Cluster Geschwindigkeit $v_{Cl} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{kin} \cdot e}{N \cdot M_A \cdot m_p}} \quad 5123 \text{ m/s}$

Clusterdichte $n_{Cl} = \frac{I_{Cl}}{A \cdot e \cdot v_{Cl}} \quad 121.8 \text{ mm}^{-3}$

Erzeugte Clusterionen $N_{Cl} = n_{Cl} \cdot \sigma_{Cl} \cdot N_p \cdot l \cdot N$

Erzeugte Restgasionen $N_g = n_g \cdot \sigma_g \cdot N_p \cdot l$

Clusterzählrate $N_{Cl} \cdot P$

Restgaszählrate $N_g \cdot P$

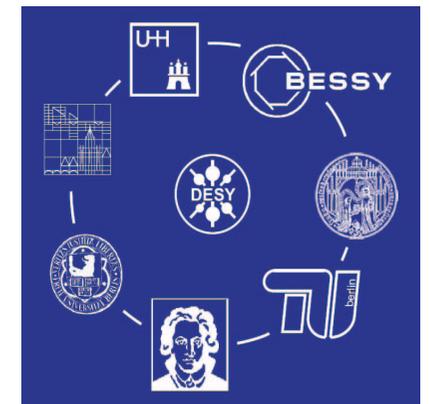
	Synchrotron	FEL
N_P	$10^{12} s^{-1}$	$10^{13} / \text{Puls}$
P	-	bis zu $1000 s^{-1}$
$N_{Cl} \text{ 1/s}$	0.6	6000
$N_g \text{ 1/s}$	1-100	13000

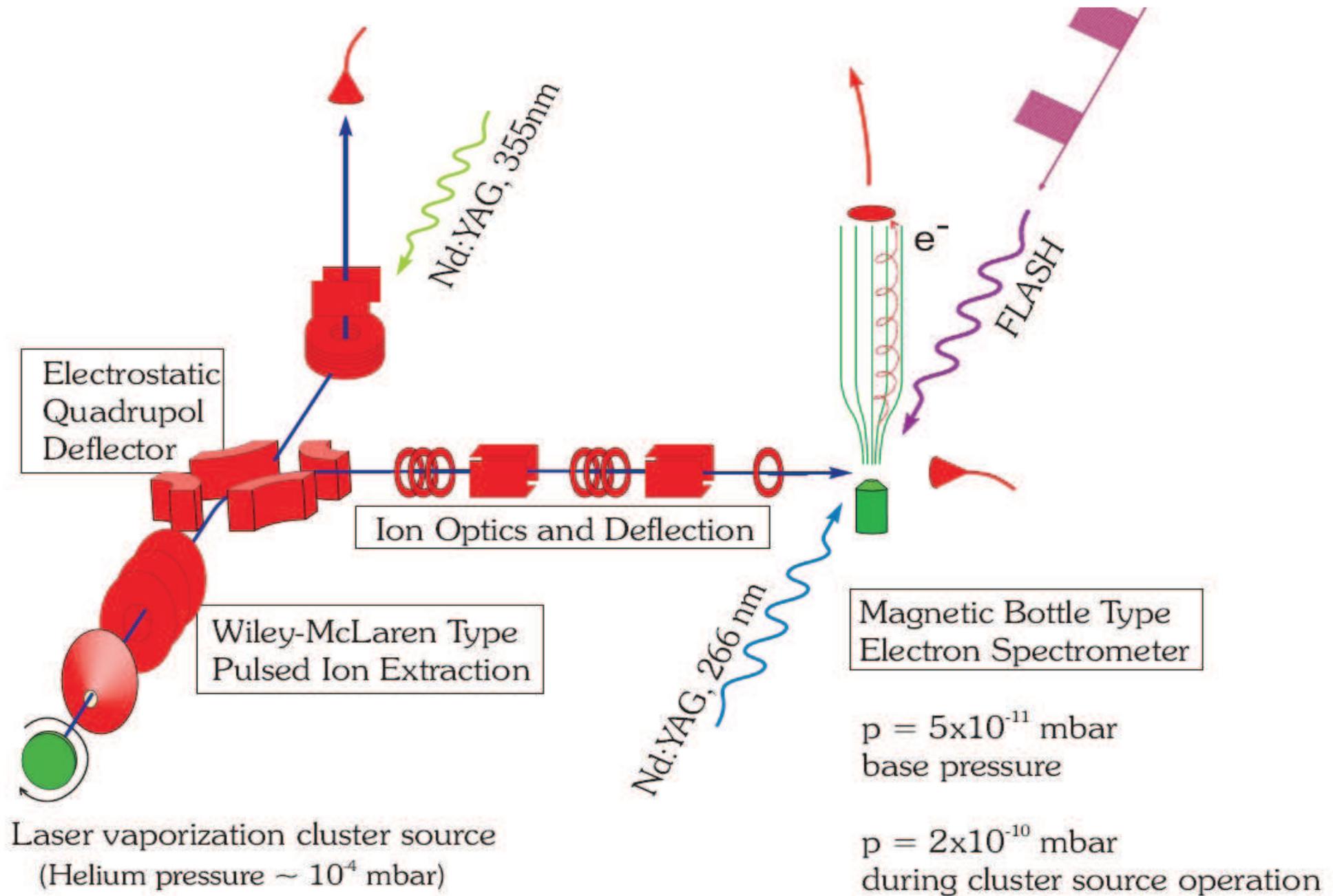
- Ein normales Synchrotron ist eine quasi CW Quelle
 - Es werden immer Elektronen gemessen, was die Restgaszählrate entsprechend erhöht
 - Quellen für massenselektierte Cluster sind häufig gepulst, so daß nur ein Teil der Photonen genutzt werden kann
- Freie Elektronen Laser (FEL)
 - Die Zahl der Photonen ist um Größenordnungen höher als bei einem Synchrotron
 - Der FEL ist gepulst, so daß nur in einem kurzen Zeitpunkt Elektronen nachgewiesen werden müssen. Dadurch kann der Anteil des Restgases, der immer da ist unterdrückt werden

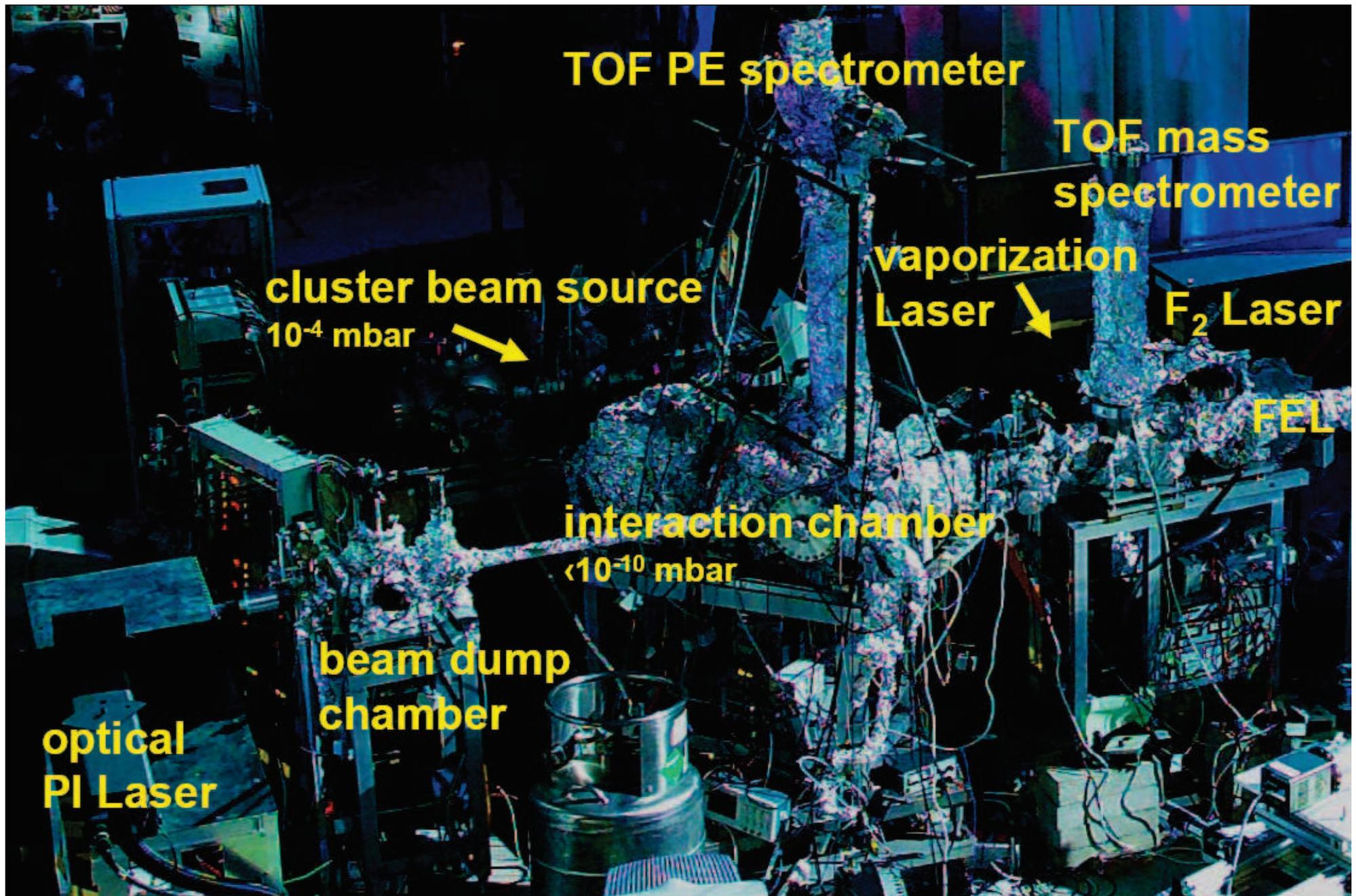
FLASH – Cluster

Clusterexperiment für Rumpfniveauspektroskopie mit FLASH

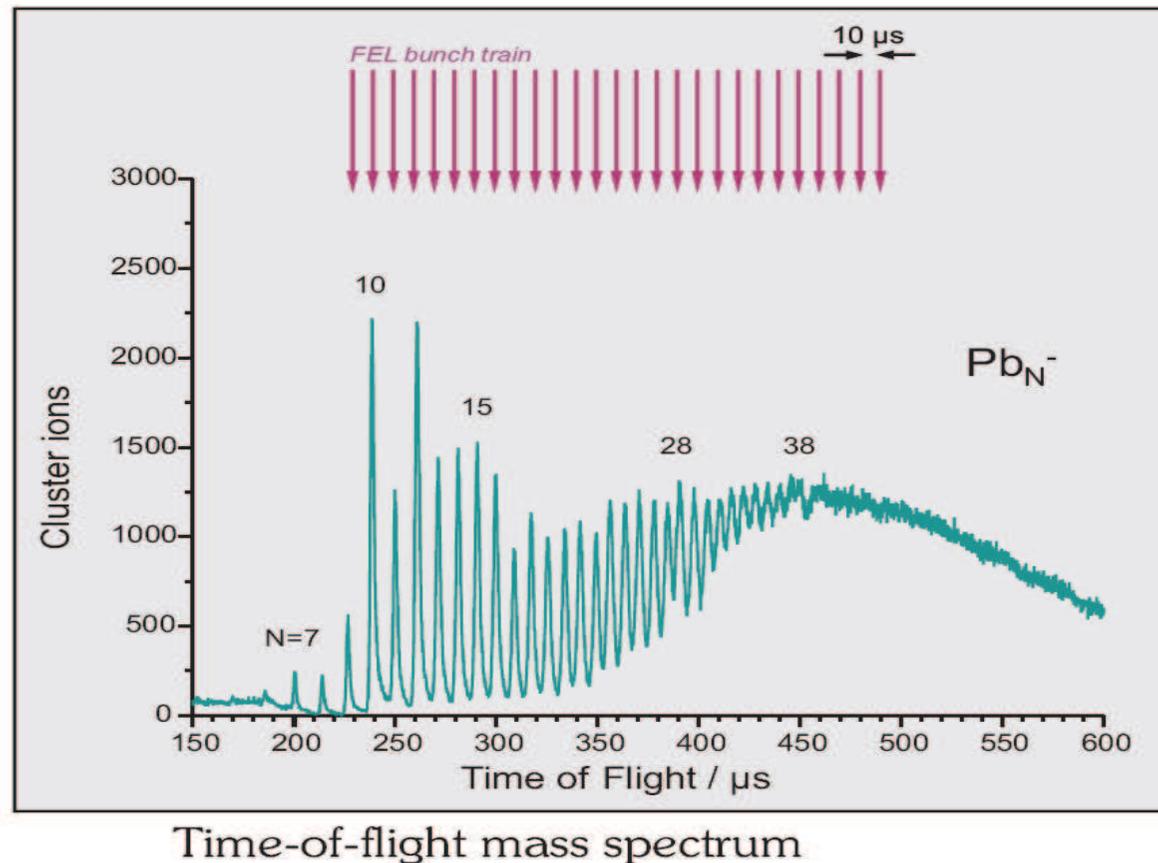
- Laserverdampfungsquelle
- Massenselektion (Dipolmagnet oder TOF)
- UHV-Analysekammer mit $p < 1 \cdot 10^{-10}$ mbar
- 7 Gruppen (Uni Rostock, Uni Hamburg, TU Berlin, FU Berlin, BESSY, Uni Konstanz, Uni Frankfurt)
- Erste Experimente
 - Photoelektronenspektroskopie an Blei-Clustern
 - Au Cluster







Synchronisation FLASH – Cluster



- FLASH: “Ungewöhnliche” Bunchstruktur
- “Gleichzeitige” Messung unterschiedlicher Massen

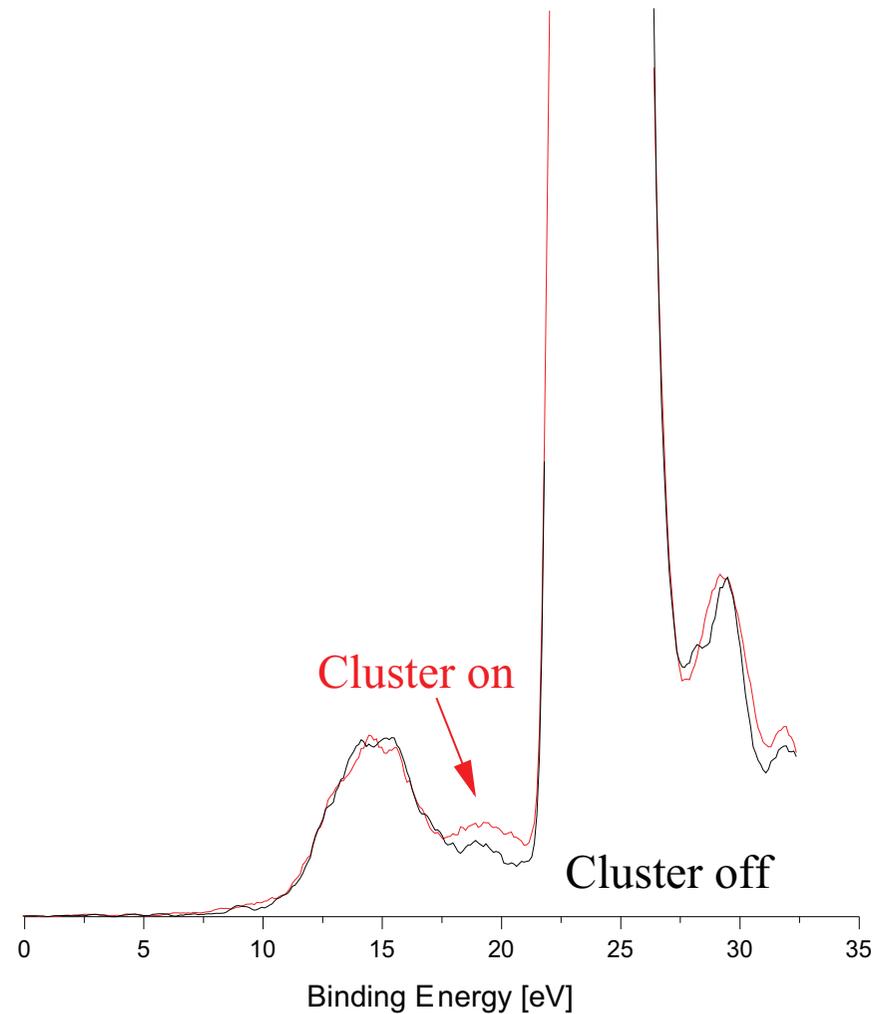
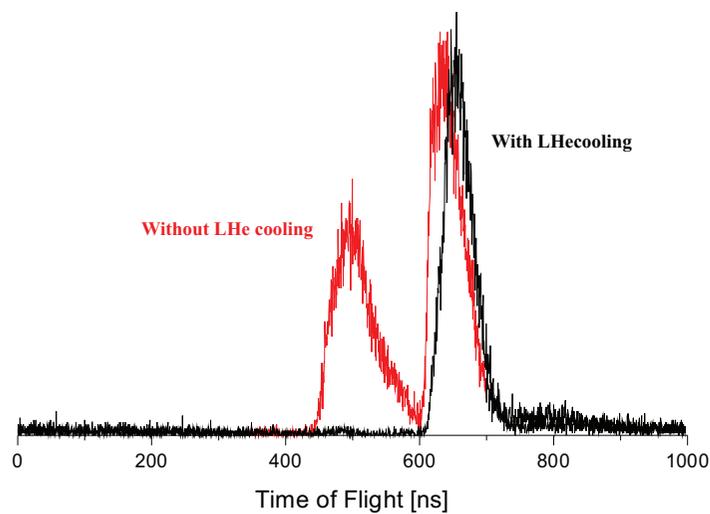
FLASH Cluster – Die ersten Ergebnisse

Pb_n Photoemission

Pb $5d_{3/2}$ - $5d_{5/2}$ states

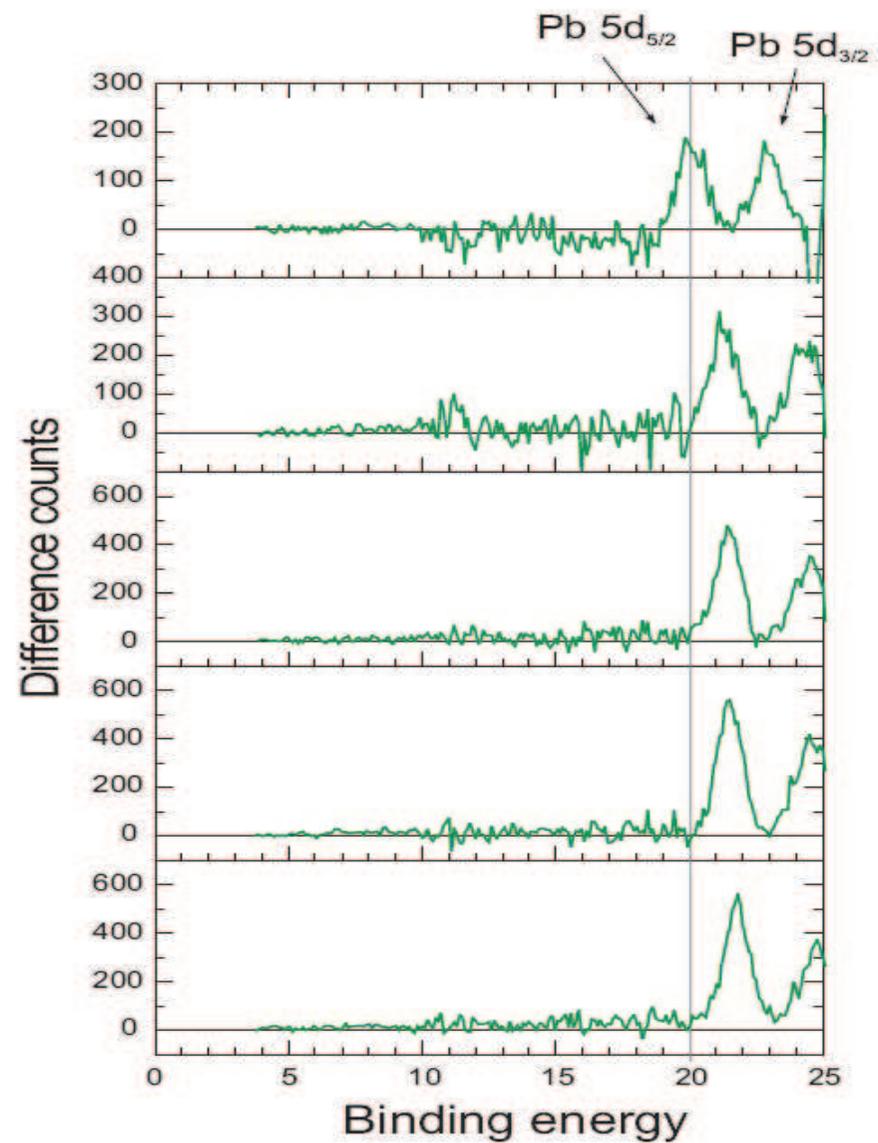
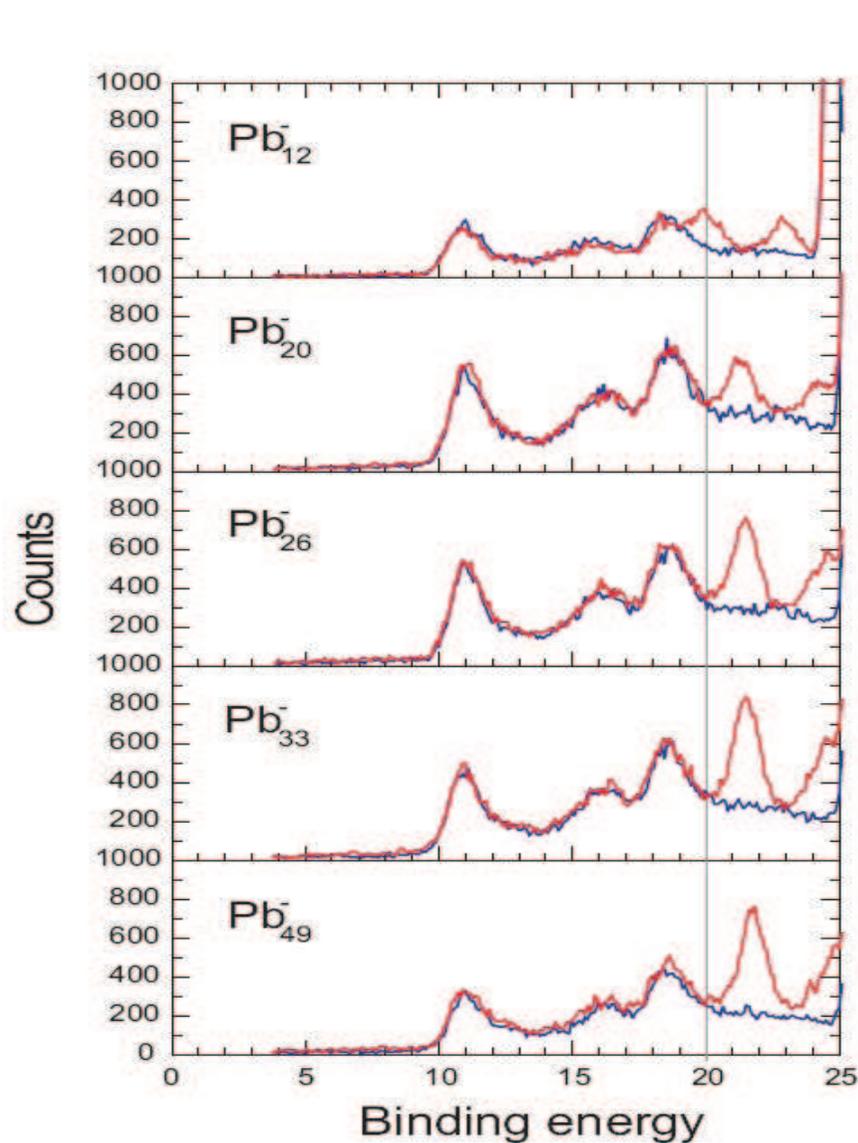
5d binding energy 18 eV

Spin orbit splitting ≈ 2 eV



FLASH Cluster – Der nächste Versuch

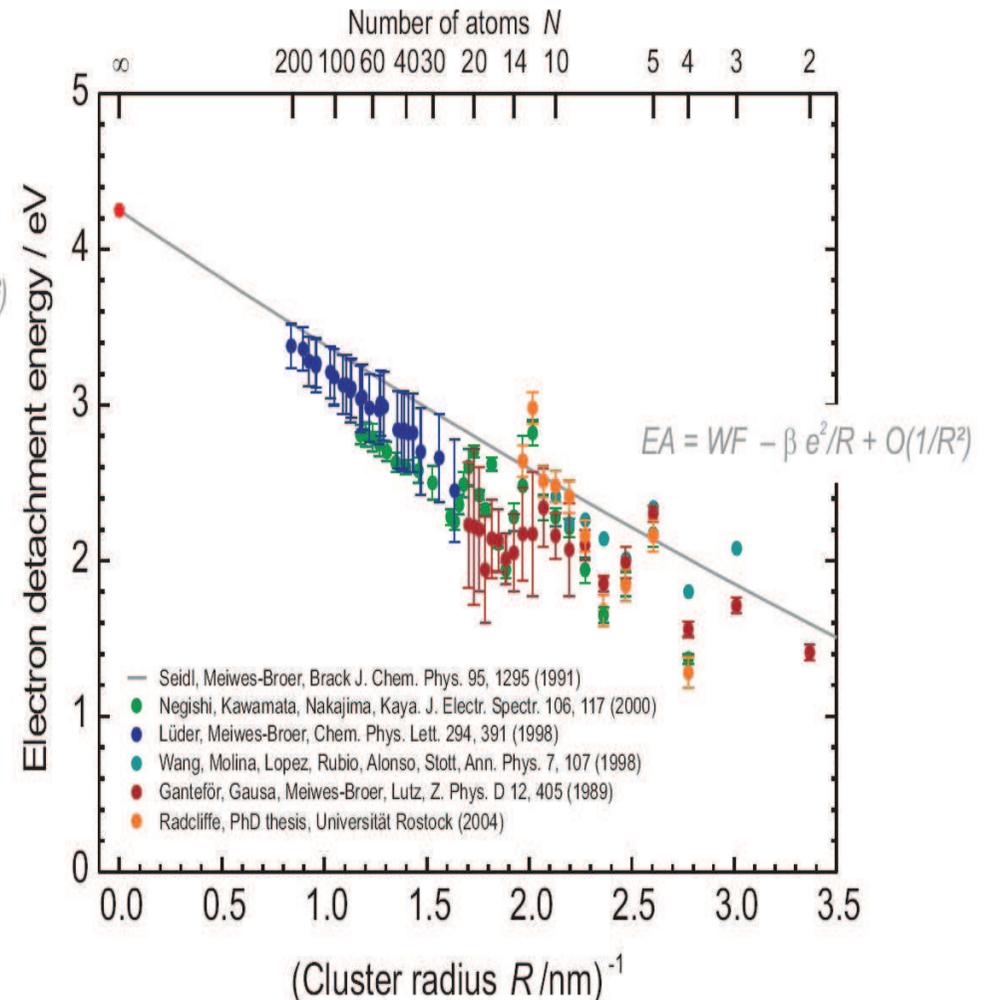
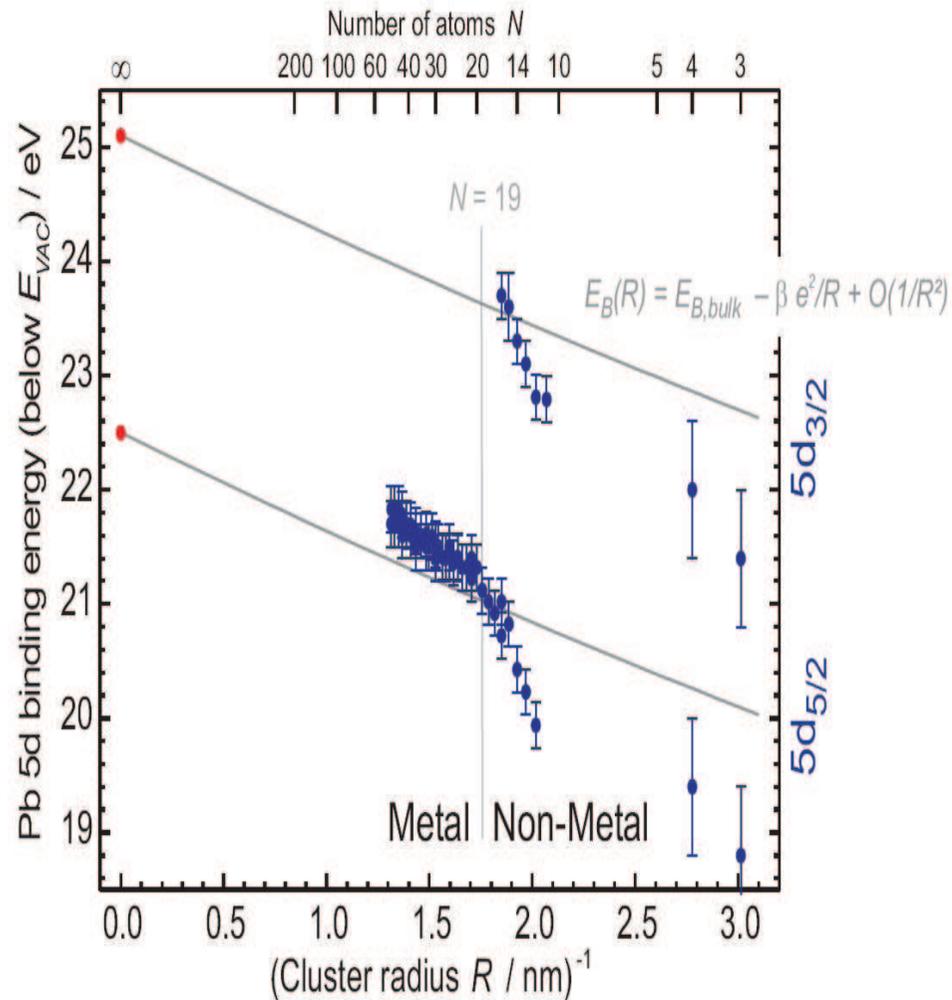
- Es geht auch besser



Probleme bei der Core-Level Photoemission

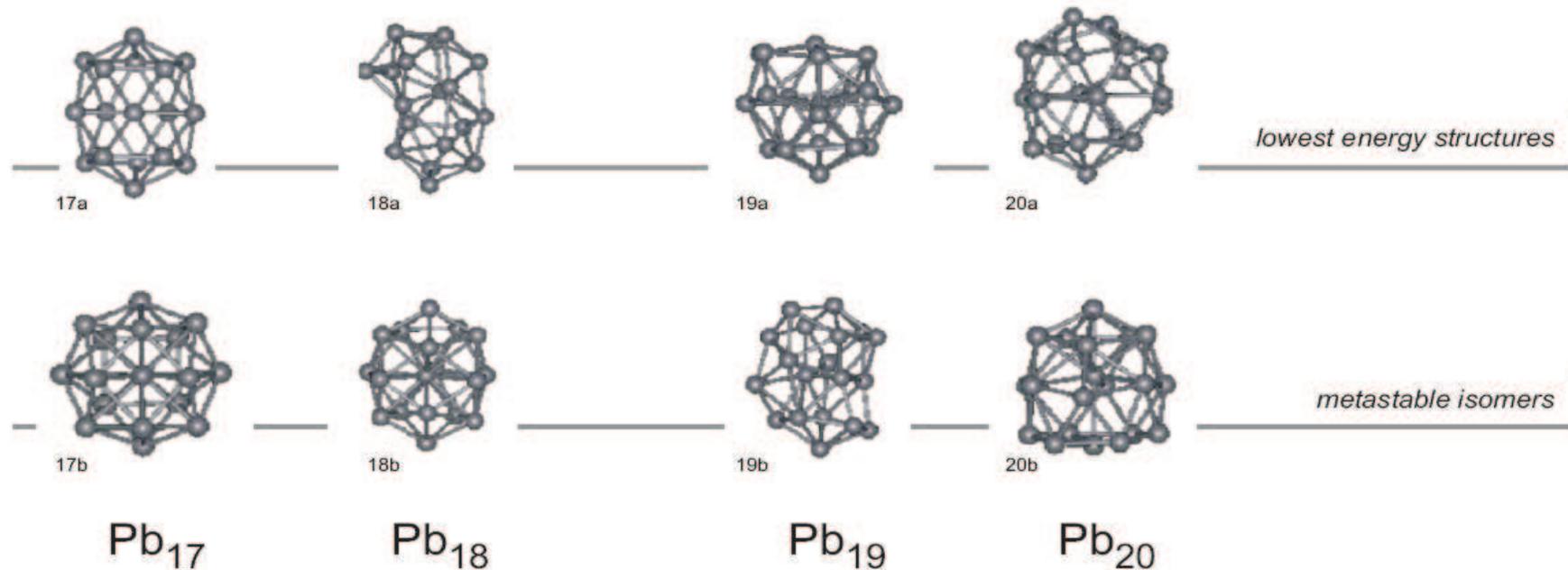
- Es gibt mehr Relaxationskanäle als bei der Valenzspektroskopie
- Auger Zerfall des Rumpflochs führt zu weiteren Linien
- Inelastische Streu-Prozesse erzeugen ein Untergrundsignal
 - ⇒ Streuung der Photoelektronen
 - ⇒ Anregung von Vibrationen im Cluster
 - ⇒ Aufheizen des Clusters

FLASH Cluster – Ergebnisse



- Metall – Nicht-Metall Übergang im Bereich von $N=19$?
- Nicht sichtbar in der Elektronenaffinität

Metall – Isolator Übergang ?



- DFT Rechnungen

Wang et al. Phys.Rev.A 71, 033201 (2005)

- Struktureller Übergang von einer prolaten, geschichteten Struktur in eine kompakte (fcc) Struktur für N=14-22

Dynamik

- In den letzten Jahren hat sich die Dynamik von Molekülen und Clustern als ein sehr interessantes Gebiet entwickelt
- Was ist darunter zu verstehen und wie wird es untersucht ?
 - Pump-Probe Spektroskopie mit fs Lasersystemen
 - Anregung eines Moleküls oder Clusters mit einem ersten Laserpuls und
 - Abfragen des Zustandes mit der Verzögerung Δt mittels eines zweiten Laserpulses
- Entsprechende Experimente sind auch bei FLASH geplant

Dynamik

Was ist damit nun möglich ?

- **Elektronendynamik**

Wie ändert sich zeitabhängig die elektronische Struktur der Cluster nach einer Anregung

- **Kerndynamik**

Beobachtung der Bewegung der Atome des Clusters

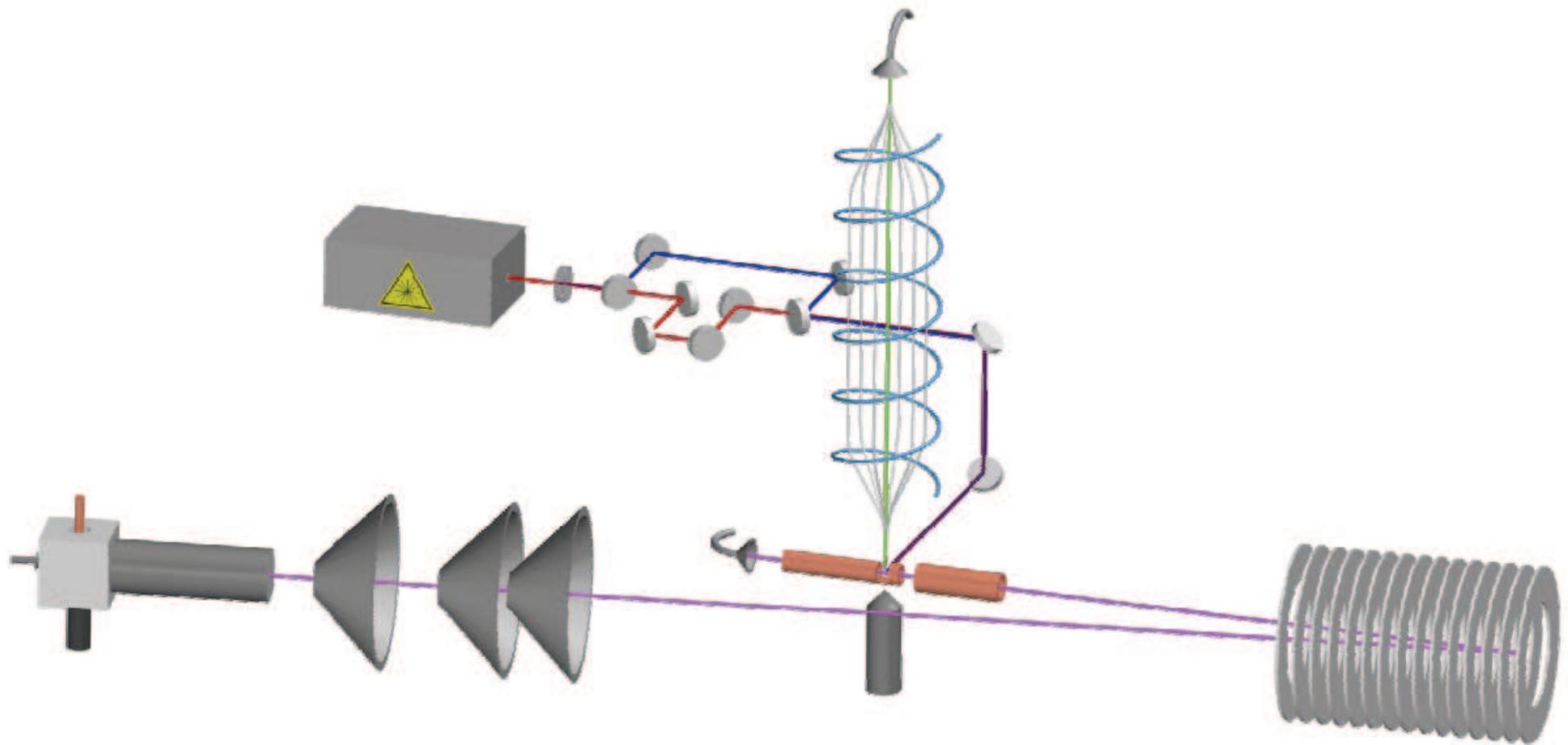
Wie desorbiert/adsorbiert ein Molekül, Wie läuft eine chemische Reaktion ab

→ Katalyse Beispiel $\text{CO} + \text{Au}_8$

Gewünscht wären zeitaufgelöste Experimente sowohl zur elektronischen (PES) als auch zur geometrischen (Beugung → TIED) Struktur.

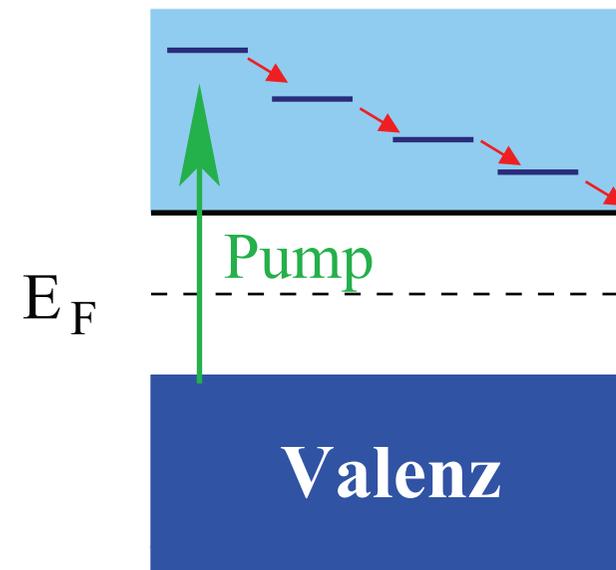
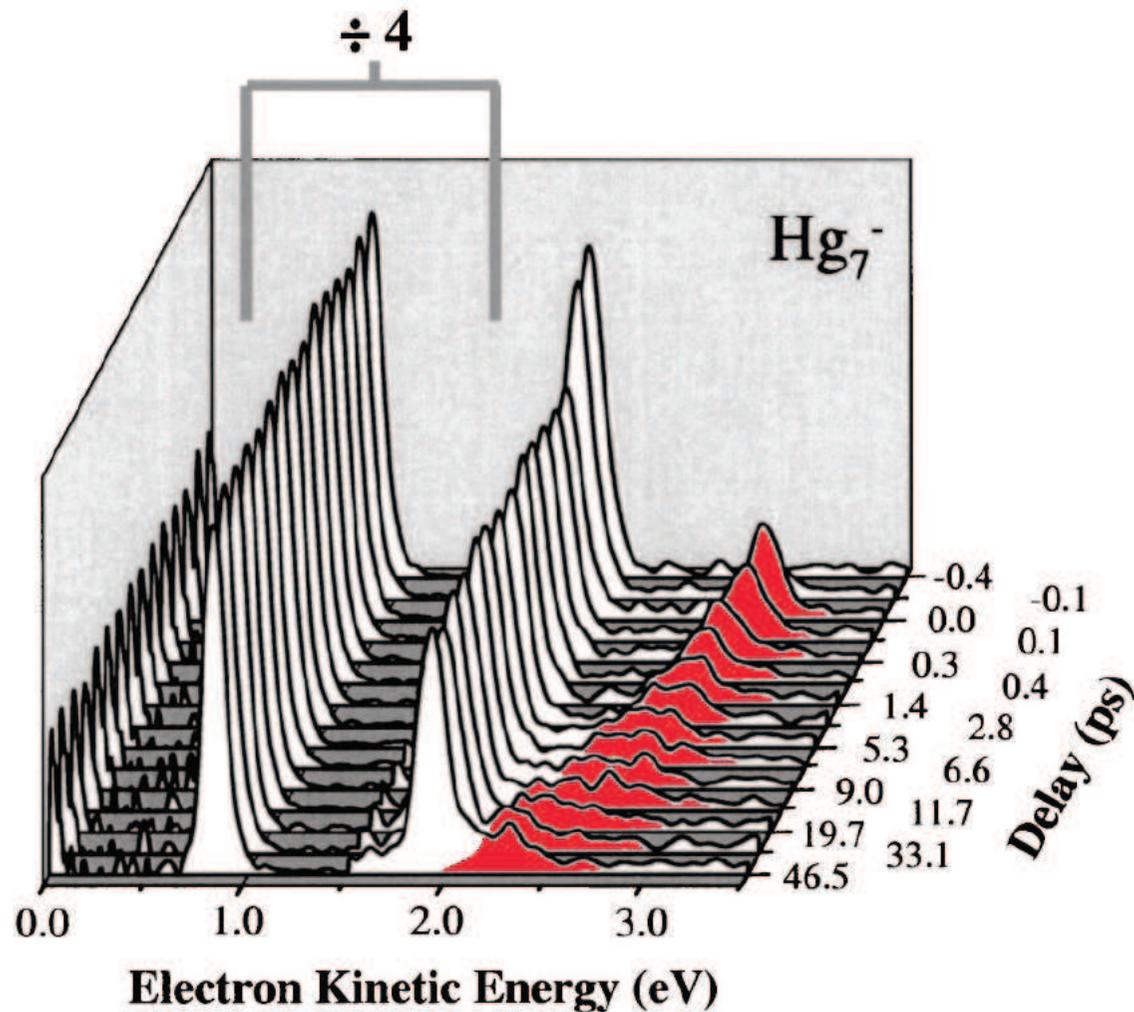
Bis jetzt gibt es nur Experimente mittels Elektronenspektroskopie.

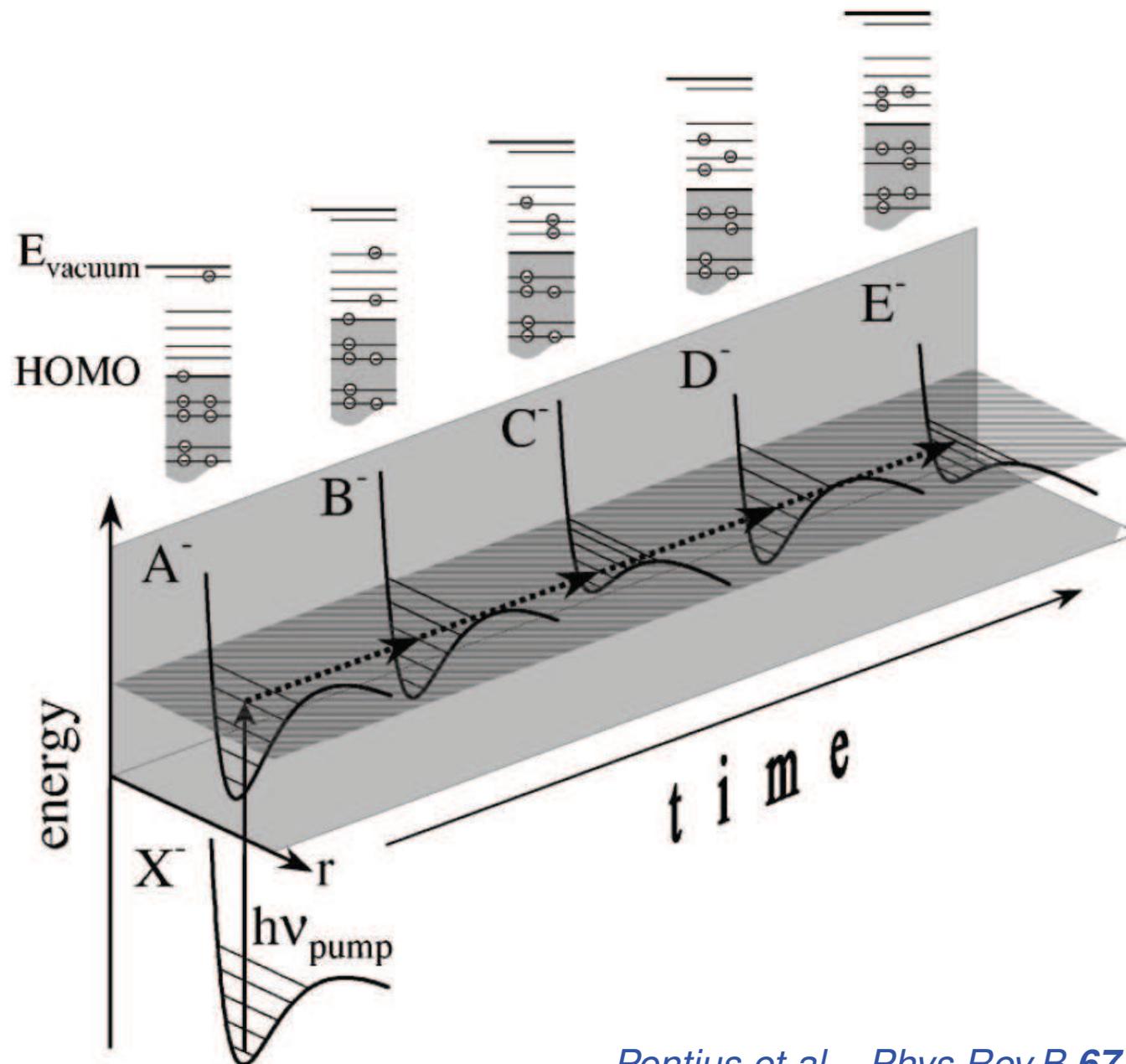
Dynamik



Elektronendynamik von Clustern

- Durch das Pumpen mit einem Laser werden zuvor unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi-Energie besetzt
- Diese Zustände zerfallen dann auf einer ps Zeitskala

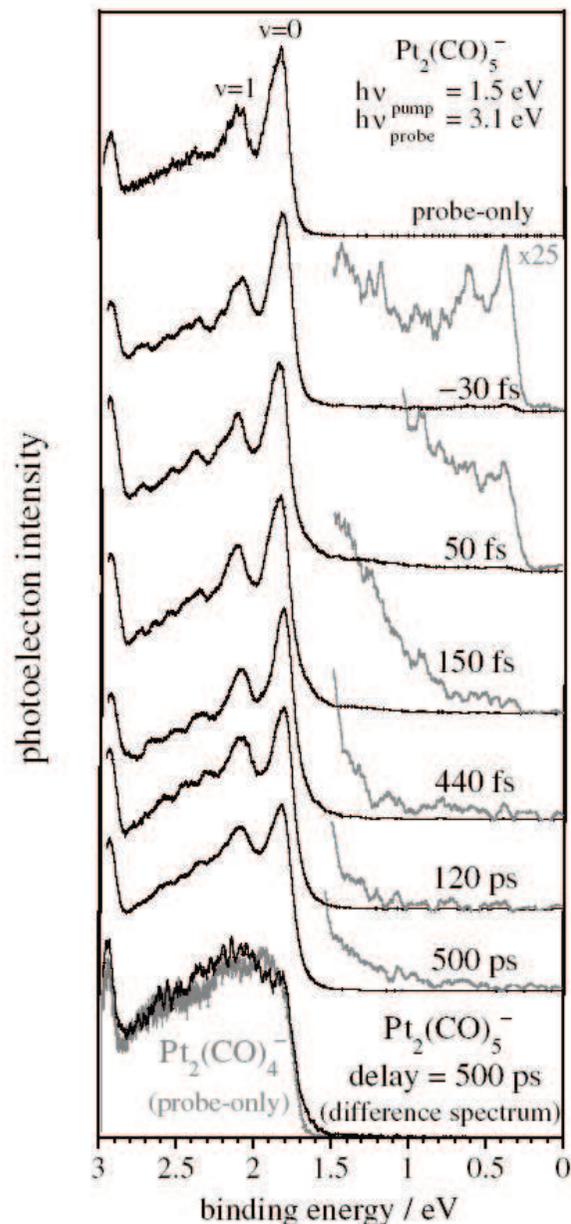




Pontius et al. , *Phys.Rev.B* **67**, 035425 (2003)



Zeitaufgelöste Desorption



- Zeitaufgelöste CO Photodesorption von kleinen Pt_n Clustern
- Zeitliche Änderung der elektronischen Struktur während einer
- Elektronenspektren zeigen eine sequentielle Energiedissipation durch Prozesse wie
 - Elektronenstreuung
 - Elektronische-Vibronische Relaxation
- Für $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ wird eine Desorptionszeit von 3 ps gefunden
Für $\text{Au}_2(\text{CO})_5^-$ liegt sie bei nur 500 fs

Lüttgens et al. Phys.Rev.Lett. 88, 076102 (2002)

Ausblick

Was gibt es weiterhin für Arbeiten an Clustern ?

- **Molekulare Cluster**

$(H_2O)_n$, $H^+(H_2O)_n$, $(NaCl)_n$, $Na^+(H_2O)_n$, ...

Modellsysteme für Chemie in Lösungen

- **Infraskopie von Clustern**

Mittels IR-Spektroskopie können die Vibrationsmoden von Clustern gemessen werden, aus denen dann Aussagen über die Geometrie der Cluster gewonnen werden können

- **Cluster in starken EM Feldern**

Cluster dienen hier als Modellsysteme für Plasmen
Coulomb-Explosion

- ...

- An kleinen Clustern adsorbierte Moleküle
 - Dynamik: Wie laufen chemische Reaktionen ab ?
 - Molekülentstehung im Weltall
- Zusammenhang zwischen der geometrischen und elektronischen Struktur
 - Phasenübergänge
- Elektronenkorrelationen in kleinen Systemen
 - Ab welcher Clustergröße können die Festkörpereffekte (Supraleitung, Kondo-Effekt, ...) beobachtet werden
 - Metall – Isolator Übergänge
- Cluster auf Oberflächen:
 - Wie ändert die Oberfläche die Eigenschaften der Cluster ?
 - Wie sehen die Cluster auf Oberflächen aus
- Magnetismus von Clustern
 - Legierungen, Orbitale und Spin-Momente, Nichtkollineare Strukturen

Cluster und Nanosysteme sind “*anders*”.
Jedes System muß einzeln betrachtet werden

Interesse ?