Spektroskopie

Schnelle Bewegungen auf Oberflächen messen

Wie sich Atome und Moleküle auf kristallinen Oberflächen bewegen, bestimmt oft die Kinetik chemischer Reaktionen. Experimentelle Untersuchungen hierzu sind selten, da die verfügbaren Techniken oft auf wenige Systeme beschränkt sind. Eine Ausnahme ist die Helium-Spin-Echo-Spektroskopie.

Bisher war es vor allem mikroskopischen Techniken wie Rastertunnelmikroskopie vorbehalten, die Bewegung von Molekülen auf Oberflächen zu erfassen. Rastertunnelmikroskopie nimmt mikroskopische Bilder während der Bewegung der Moleküle auf. Allerdings sind hierfür üblicherweise besonders tiefe Temperaturen notwendig (um 20 K) – die Bewegung wird sozusagen eingefroren. Sie muss so verlangsamt werden, dass die Moleküle während der Erfassung des Bildes nicht verschwommen erscheinen.[1)] Zudem beeinflusst der Tunnelstrom fragile Moleküle wie Wasser.[2)]

Um die Bewegung von Molekülen auf einer Oberfläche zu ermitteln, gibt es eine relativ neue Technik: die experimentelle Helium-Spin-Echo(HeSE)-Spektroskopie.[3)] Sie basiert auf der Streuung von Heliumatomen mit einer Energie von wenigen Millielektronenvolt. Dadurch detektiert sie die Bewegung isolierter Wassermoleküle, ohne diese zu beeinflussen.

HeSE-Spektroskopie ist die momentan einzige verfügbare experimentelle Methode, die Molekülbewegungen auf Oberflächen innerhalb von Piko- bis Nanosekunden messen kann.[4,5)]

Geschwindigkeit messen

Beispiel für die Oberflächendiffusion von Molekülen ist die Bewegung von Wasser auf einer Oberfläche aus Graphen (Abbildung 1). Hier verbringt das Wassermolekül zirka 60 Pikosekunden im Zentrum eines Graphensechsecks, bevor es in das nächste Sechseck springt. Viel Zeit bleibt also nicht, um das Molekül abzubilden, und dies bei einer Temperatur von 125 K (etwa –150 °C).[6)]

Bei Zimmertemperatur würden sich diese Moleküle mit einer Geschwindigkeit von 130 $m \cdot s^{-1}$ fortbewegen, also etwa 500 $km \cdot h^{-1}$. Während sich makroskopische Objekte mit solchen Geschwindigkeiten einfach messen lassen, bedeutet dies für unser Experiment: Bei einer Probenoberfläche mit 1 cm Durchmesser bleiben zirka 10^{-4} Sekunden, bis das Molekül diese Strecke zurückgelegt hat.

Die Geschwindigkeit makroskopischer Objekte wird zum Beispiel mit Radartechnik bestimmt. Die HeSE-Spektroskopie nutzt einen ähnlichen Effekt, um Bewegungen auf atomarer Ebene mit Pikosekundenauflösung zu messen. Die Grundlage dafür liefert der Doppler-Effekt: Die Frequenz und damit Tonhöhe einer Schallquelle etwa eines Krankenwagens ändert sich, wenn sich dieser auf den Hörenden zubewegt.

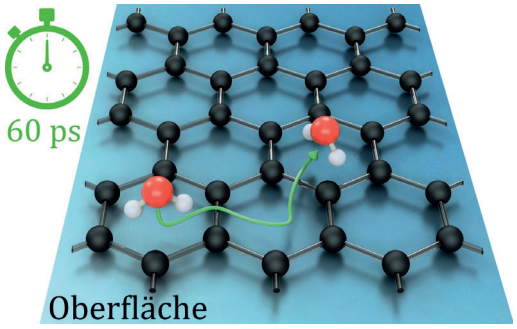

Abb. 1. Die Diffusion von Wassermolekülen auf einer Graphenoberfläche: Die Moleküle springen zwischen den Zentren der Sechserringe und verweilen zwischen den Sprüngen für rund 60 Pikosekunden.

Ein Radar für Moleküle

Die HeSE-Methode ähnelt der Spektroskopie von Molekülen in der Gasphase: Aufgrund der thermischen Bewegung entsteht hier ein Doppler-Effekt, der das Licht eines einzelnen Atoms oder Moleküls je nach Bewegungsrichtung rot- oder blau-verschiebt. Dieser Effekt, bekannt als Doppler-Verbreiterung und abhängig von der Temperatur, kommt auch bei der HeSE-Spektroskopie zum Tragen. Um die Bewe-

Anton Tamtögl, Jahrgang 1982, ist Gruppenleiter an der TU Graz, wo er sich vor allem mit der Oberflächendynamik- und chemie neuartiger Materialien beschäftigt. Er promovierte an der TU Graz und kehrte nach einem Postdoktorat an der University of Cambridge dorthin zurück. tamtoegl@tugraz.at

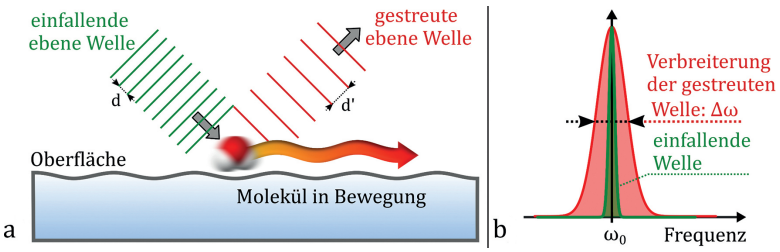

Abb. 2. Dopplerverbreiterung bei Streuung einer ebenen Welle an einem Molekül: a) In Analogie zum Dopplereffekt ändert sich die Frequenz der einfallenden Welle durch Streuung an dem sich bewegenden Molekül (Wasser) – hier etwas übertrieben durch den Abstand zwischen den Wellenfronten gezeigt. b) Die gestreute Welle wird im Vergleich zur einfallenden Welle um Δω (Halbwertsbreite) verbreitert.

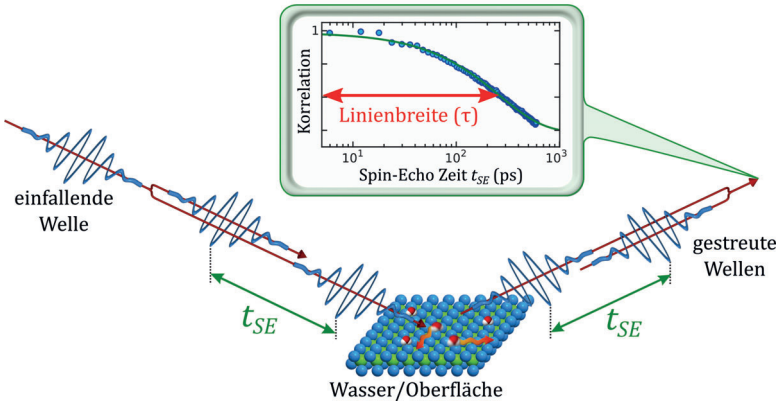

Abb. 3. Bewegung auf einer Probenoberfläche lässt sich mit der Streuung zweier Wellenpakete bestimmen, die mit einer zeitlichen Verzögerung t_{SE} auf die Probe treffen. Rekombination der beiden gestreuten Wellenpakete führt zu einem Verlust an gemessener Korrelation – aufgrund einer Dopplerverbreiterung, da die Streuung an sich bewegenden Molekülen erfolgt. Obere Tafel: Die Linienbreite τ, die aus den gemessenen Daten (blaue Punkte) bestimmt wird, entspricht der Zeitskala der Molekülbewegung.

gung von Teilchen auf einer Oberfläche zu messen, wird allerdings nicht Licht verwendet, sondern eine monochromatische Welle aus einem Helium-Atomstrahl.[4,5] Dieser lässt sich vereinfacht als ebene Welle beschreiben, die von der Oberfläche gestreut wird.

Abbildung 1a skizziert, wie ein sich bewegendes Wassermolekül eine ebene Welle streut. Da sich das Molekül im Beispiel von der einfallenden Welle wegbewegt, sind die Abstände zwischen den Wellenfronten nach der Streuung größer als zuvor. Aufgrund des Dopplereffekts ändert sich die Frequenz ω (Abstand zwischen den Wellenfronten). Weil sich Moleküle nach links und rechts bewegen, geschieht dies in beide Richtungen. Die Frequenz des einfallenden Strahls ω_0 wird verbreitert, wenn diese im Vergleich zur einfallenden Welle aufgetragen wird (Abbildung 2b). Die Größe der Verbreiterung (Halbwertsbreite Δω) um die mittlere Frequenz ω_0 ergibt sich aus der Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle bewegen: Je größer die Verbreiterung, desto schneller die Bewegung der Moleküle.

Frequenzänderung der gestreuten Welle

Für das Messprinzip ist die Frequenz oder sind die Änderungen der Frequenz möglichst genau zu bestimmen. Aspekte dieser Technik hängen eng mit dem für Neutronenstreuung entwickelten Spin-Echo-Prinzip[4,7] oder auch der Kernspinresonanz zusammen; man spricht deshalb von Helium-Spin-Echo(HeSE)-Spektroskopie.

Verwendet wird das Heliumisotop ^{3}He. Der ungepaarte Kernspin dient als Hilfsmittel, um winzige Frequenzänderungen zu messen, welche die Streuung an den sich bewegenden Molekülen kennzeichnen. Der Kernspin von ^{3}He ist sozusagen eine Stoppuhr, die zeitliche Veränderungen im Piko- und Nanosekundenbereich erfasst.

Das Prinzip ist in Abbildung 3 illustriert: Anstatt der Streuung einer einzelnen Welle, deren Frequenz schwierig zu bestimmen ist, wird der Verlust an Korrelation zwischen zwei gestreuten Wellenpaketen gemessen. Mit dem ^{3}He-Strahl erzeugt man ein Wellenpaket. Dessen zwei Komponenten werden so getrennt, dass sie mit einem Zeitunterschied t_{SE} auf der Oberfläche auftreffen (t_{SE} ist die Spin-Echo Zeit).

Bleibt die Oberfläche unverändert, dann streuen beide Wellenpakete genau gleich. Werden die Wellenpakete nach der Streuung also wieder zusammengeführt, ergibt sich nach der Streuung derselbe Zustand wie davor. Bei Veränderung an der Oberfläche, also wenn sich Moleküle über die Oberfläche bewegen, streuen die beiden zu unterschiedlichen Zeiten auftreffenden Wellenpakete ebenfalls unterschiedlich. Werden diese danach wieder kombiniert, hat die Korrelation verglichen mit dem Ausgangszustand des einfallenden Wellenpakets abgenommen.

Der zeitliche Abstand zwischen den Wellenpaketen (t_{SE}) lässt sich nun durchstimmen; die nach der Streuung gemessenen Datenpunkte (blaue Punkte) zeigt die obere Tafel in Abbildung 3. Mit zunehmendem t_{SE} nimmt die gemessene Korrelation stetig ab: Die Moleküle an der Oberfläche bewegen sich mit zunehmender Zeit immer weiter von ihrem Ausgangsort weg. Die Linienbreite (roter Doppelpfeil in der oberen Tafel in Abbildung 3) gibt

an, nach welcher Zeit die Korrelation auf einen Bruchteil gesunken ist. Wie die Halbwertsbreite der gestreuten Welle $\Delta\omega$ wird die Linienbreite τ durch die charakteristische Zeitskala bestimmt, mit der sich die Moleküle auf der Oberfläche bewegen. Das Messprinzip erfasst so Änderungen im Piko- bis Nanosekundenbereich.

Wasser auf Oberflächen

Vom Messprinzip zurück zur Bewegung von Wasser: Bei der Wechselwirkung von Wasser mit Oberflächen ist nach wie vor vieles unklar. Das Verhalten von Wasser auf atomarer Ebene zu verstehen, bleibt eine Herausforderung auch wenn man die Bewegung einzelner Wassermoleküle beobachten möchte. Denn die mikroskopische Bewegung von Molekülen auf Oberflächen dauert eben nur Pikosekunden.

Diese Prozesse mit einem Heliumstrahl zu untersuchen, bietet mehrere Vorteile. Zum einen ist der chemisch, elektrisch und magnetisch inerte Heliumstrahl oberflächensensitiv, er dringt also nicht in das Material ein und wird direkt an der Oberfläche gestreut.[8] Verglichen mit Wasser hat Helium einen großen Streuquerschnitt sowohl für Wasser- als auch für Sauerstoff,[3,9] sodass sich auch Systeme mit wenigen Wassermolekülen studieren lassen (bis zu einer relativen Bedeckung von etwa 1 Prozent der Oberfläche mit Molekülen) und sich dennoch zeigt, was intermolekulare Wechselwirkungen auslösen. Zudem beeinflusst der Heliumstrahl das System nicht, da seine Energie weniger als 10 meV beträgt.

Diffusion von Wasser auf einem topologischen Isolator

Mi HeSE-Spektroskopie lassen sich die Mechanismen, die der Bewegung des Wassers zugrunde liegen, identifizieren und mit Vorhersagen über die Adsorptionsgeometrie und Energielandschaft für die Bewegung vergleichen. Die Bewegung von Wasser auf einem topologischen Isolator[3] – also einem Kristall, der an der Oberfläche leitend und im Inneren nichtleitend ist, etwa Bi_2Te_3 – weist auf abstoßende Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen hin. Dies widerspricht der Erwartung, dass anziehende Kräfte das Verhalten und die Aggregation von Wasser dominieren.[10]

Der Energietransfer zwischen den Wassermolekülen und der Oberfläche, auf der sich diese bewegen, lässt sich qualitativ bewerten. Die Energietransferrate wird üblicherweise als Reibung auf atomarer Ebene behandelt, und zwar in Analogie zur Reibung im makroskopischen Maßstab, welche Bewegung behindert oder etwa im Winter bei Glatteis durchaus erwünscht ist. Die Oberfläche eines topologischen Isolators ist hier besonders interessant, da Reibungsmechanismen durch den elektronischen Charakter des Substrats unzulässig sind.

Auf dem topologischen Isolator Be_2Te_3 bewegen sich die Wassermoleküle relativ wenig zwischen den einzelnen Oberflächenplätzen, dennoch treten immer wieder weite Sprünge auf.[3]

Dieses Phänomen ist im Sinne von Kramers Theorie gut verstanden. Diese Theorie trifft Aussagen darüber, wie schnelle eine Reaktion abläuft, also in diesem Fall wie schnell oder wie oft ein Molekül unter Überwindung der Diffusionsbarriere von Oberflächenplatz A nach Oberflächenplatz B springt. Aufgrund der geringen Energietransferrate vom Substrat zum Wassermolekül erhält das Molekül nur selten genügend Energie, um von einer Position zum Nachbarplatz zu springen: Das Molekül muss zunächst die Diffusionsbarriere überwinden (Abbildung 4). Gleichzeitig ist der Energietransfer vom Molekül zurück zum Substrat ebenfalls gering, sobald dieses genügend Energie aufgenommen hat, um die Barriere zu überqueren. Das Molekül bleibt also vergleichsweise lange im angeregten Zustand, und es besteht eine Wahrscheinlichkeit, dass es weiter wandert und einen weiteren Sprung macht als bis zum Nachbarplatz (Abbildung 4). «

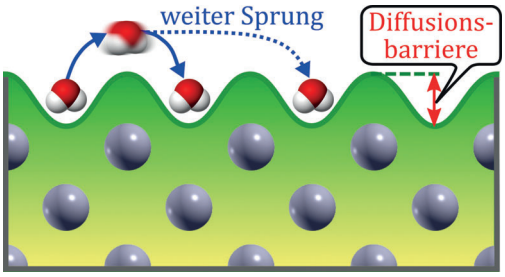

Abb. 4. Das Wassermolekül muss eine Diffusionsbarriere überwinden, um von einer Position an der Oberfläche zum Nachbarplatz zu springen. Die Energietransferrate erlaubt in dem Beispiel auch Sprünge, die weiter als bis zum nächsten Nachbarplatz gehen.

1) *C. Bertram, W. Fang, P. Pedevilla, A. Michaelides, K. Morgenstern,* Nano Lett. *2019,* 19, *3049.*
2) *J. Guo, X.-Z. Li, J. Peng, E.-G. Wang, Y. Jiang,* Prog. Surf. Sci. *2017,* 92, *203*
3) *A. Tamtögl, M. Sacchi, N. Avidor et al.,* Nat. Commun. *2020,* 11, *278*
4) *A. P. Jardine, H. Hedgeland, G. Alexandrowicz, W. Allison, J. Ellis,* Prog. Surf. Sci. *2009,* 84, *323*
5) *A. P. Jardine, S. Dworski, P. Fouquet et al.,* Science *2004,* 304, *1790*
6) *A. Tamtögl, E. Bahn, M. Sacchi et al.,* arXiv:*1810.00650 2019*
7) *H. Hedgeland, P. Fouquet, A. P. Jardine et al.,* Nat. Phys. *2009,* 5, *561*
8) *A. Tamtögl, D. Campi, M. Bremholm et al.,* Nanoscale *2018,* 10, *14627*
9) *E. Bahn, A. Tamtögl, J. Ellis, W. Allison, P. Fouquet,* Carbon *2017,* 114, *504*
10) *J. Carrasco, A. Hodgson, A. Michaelides,* Nat. Mater. *2012,* 11, *667*

AUF EINEN BLICK

Moleküle bewegen sich auf Oberflächen bei Raumtemperatur auf einer Zeitskala von Piko- bis Nanosekunden.

Um diese schnelle Bewegung messen zu können, nutzt die Helium-Spin-Echo-Spektroskopie die Streuung eines Atomstrahls von der Probenoberfläche, zum Beispiel bei Wasser auf Graphen.

Die Methode ist wie ein Radar für Moleküle: Sie erlaubt, die Bewegung der Moleküle im Bereich von Pikosekunden zu messen.