

Zerfall im Verbund

Wissenschaftler beobachten einen ultraschnellen, intermolekularen elektronischen Zerfall, wenn energiereiche Strahlung auf Wasser trifft.

Schäden durch Röntgenstrahlung entstehen in Materie dadurch, dass die absorbierten Röntgenquanten Elektronen aus inneren elektronischen Schalen herausschlagen. Die auf diese Weise gebildeten Innerschalenlöcher sind hochangeregte Zustände, die meist in einer Kaskade von Zerfallsprozessen relaxieren. Bei schweren Elementen wie Gold zerfällt ein Loch in der 1s-Schale im ersten Schritt bevorzugt durch spontane Emission eines Röntgenphotons. Bei leichteren Elementen wie Kohlenstoff oder Sauerstoff dominiert jedoch der als Auger-Effekt bezeichnete elektronische Zerfallsprozess, bei dem ein Elektron emittiert wird (Abb. 1a,b). Der Auger-Zerfall ist bei Innerschalenlöchern von der Energieerhaltung her stets möglich und findet auf einer Zeitskala von Femtosekunden statt. Im Allgemeinen ist er damit schneller als beispielsweise molekulare Dissoziation. Da Auger-Elektronen kinetische Energien im Bereich von hunderten von Elektronenvolt haben, lassen sie sich bei Experimenten in der Gasphase

oder an Oberflächen von kondensierter Materie leicht nachweisen.

In grundlegenden theoretischen Arbeiten untersuchten Lorenz Cederbaum und seine Mitarbeiter an der Universität Heidelberg Szenarien, bei denen das Loch nicht in einer tiefen, inneren Schale entsteht, sondern in einer der Valenzschalen, die für die chemische Bindung wichtig sind [1, 2]. Dabei zeigten sie, dass unter gewissen Umständen *ausschließlich* die chemische Umgebung, in die das ionisierte Atom bzw. Molekül eingebettet ist, den elektronischen Zerfall ermöglicht. Dies gilt insbesondere für Wasser. Bei einem einzelnen, isolierten Wassermolekül liegt die Energie der Einfachionisierung für den gesamten Valenzbereich unterhalb der niedrigsten Doppelionisierungsenergie (Abb. 2). In einem isolierten Wassermolekül kann ein Valenzloch daher nicht elektronisch zerfallen. Daher war es überraschend, dass sich die Situation in einem gebundenen System aus zwei oder mehr Wassermolekülen drastisch ändert. Für solche Wassercluster fällt die niedrigste Doppelionisie-

rungsenergie knapp unterhalb des Intervallenzbereichs. Die Ursache dieses Phänomens liegt darin, dass sich in Clustern die beiden Löcher im doppelionisierten Zustand auf zwei verschiedenen Wassermolekülen befinden können und die Loch-Loch-Abstoßung daher weniger Energie kostet. Elektronischer Zerfall ist daher nicht nur energetisch erlaubt, er ist auch, für die zur Verfügung stehenden Zerfallskanäle, zwingend intermolekular! Abb. 1c,d zeigt diesen als ICD („intermolecular Coulombic decay“) bezeichneten Mechanismus.

Die Theorie sagt für die ICD-Elektronen in Wasser kinetische Energien unterhalb von 10 eV voraus, mit einem Maximum in der Verteilung bei verschwindender Energie. In bisherigen Experimenten sind solche Elektronen allerdings übersehen worden, vermutlich weil bei Photoemissionsexperimenten an ausgedehnter molekularer Materie stets ein Untergrund von niederenergetischen, durch mehrfache inelastische Stöße abgebremsten Photoelektronen vorliegt. In zwei aktuellen Experimen-

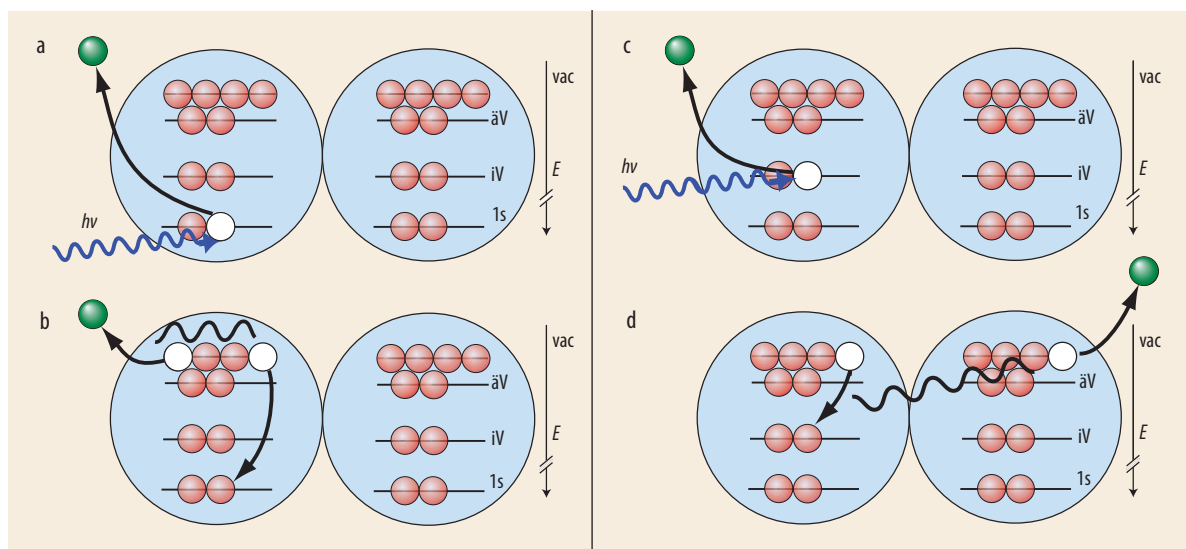


Abb. 1 Beim Auger-Effekt z. B. in Wasser schlägt ein Röntgenphoton zunächst ein Elektron aus der Sauerstoff-1s-Schale eines der Wassermomere (a). Der hochangeregte Lochzustand koppelt dann durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung an Endzustände, in denen zwei

äußere Valenzlöcher (äV) auf dem gleichen Molekül und ein freies Elektron (das Auger-Elektron) vorliegen (b). Beim Intermolecular Coulombic Decay (ICD) in Wasser entsteht das Loch in der Innervalenzschale (iV, c). Dieses wird von einem Elektron aus der äußeren Valenz-

schale desselben Monomers gefüllt. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung überträgt die freiwerdende Energie an ein benachbartes Wassermolekül, an dem ein ICD-Elektron freigesetzt wird (d).

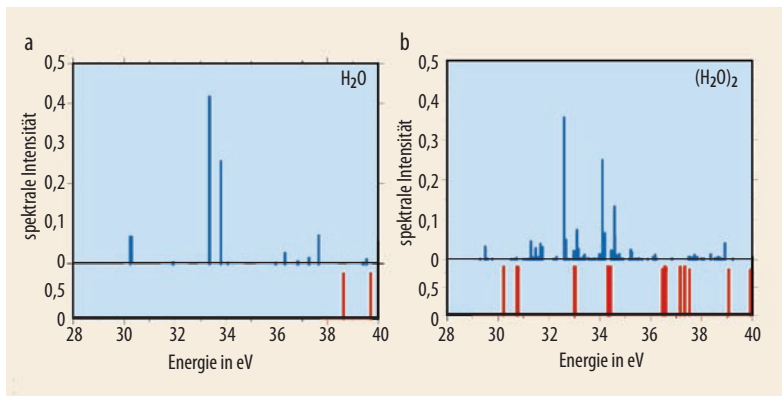


Abb. 2 Energiespektren für einfache (blau) bzw. doppelte Ionisierung (rot) eines Monomers (a) bzw. Dimers (b) von Wasser. Gezeigt ist nur der Innervalenzbereich. Die Ionisierungsenergien beziehen sich jeweils auf den neutralen Grundzustand. In den Spektren, die mit

hilfe von Vielteilchenmethoden für feste Kernpositionen berechnet wurden, entspricht jede der senkrechten Linien einem spezifischen elektronischen Zustand des einfach bzw. doppelt geladenen Systems (nach [2]).

ten ist es nun an der Berliner Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II gelungen, den ICD-Mechanismus in Wasser nachzuweisen [3, 4]. Koinzidenztechniken haben es dabei ermöglicht, den Untergrund niederenergetischer Photoelektronen zu unterdrücken.

Reinhard Dörner und Mitarbeiter an der Universität Frankfurt beobachteten ICD nach Innervalenzionisierung von Wasserdimeren [3]. Aufgrund der starken Coulomb-Abstoßung der beiden durch ICD erzeugten H_2O^+ -Ionen bricht das Dimer in einem als Coulomb-Explosion bezeichneten Prozess auseinander. Aus der kinetischen Energie der beiden H_2O^+ -Ionen, die ebenso wie das Photoelektron und das ICD-Elektron detektiert wurden, ergibt sich, dass ICD beim Gleichgewichtsabstand der beiden Wassermoleküle im neutralen Dimer stattfindet. Der ICD ist also so schnell, dass sich die Kerngeometrie während des Zerfalls praktisch nicht ändert.

Die Gruppe um Uwe Hergenhahn am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik hat den gleichen Mechanismus in größeren Wasserclustern mit im Mittel 40 Monomeren nachgewiesen [4]. Dazu haben sie das ICD-Elektron in Koinzidenz mit einem nicht durch inelastische Stöße abgebremsten Innervalenz-Photoelektron detektiert. Die gemessene kinetische Energieverteilung der ICD-Elektronen

ist konsistent mit der Theorie. Wie erwartet treten in isolierten Wassermonomeren keine ICD-Elektronen auf.

Dieser neue Zerfallsmechanismus in Wasser hat potenzielle Konsequenzen für Strahlenschäden in Zellen oder anderen biologischen Materialien. Zum einen setzt jedes absorbierte Photon mehr Elektronen frei als bisher erwartet. Zum anderen haben die zusätzlichen Elektronen eine niedrige Energie, sodass sie vermutlich eine wichtige Rolle beim Aufbrechen von DNA-Strängen durch dissoziative Elektronenanlagerung spielen [5, 6].

Bei diesem Prozess, der für niederenergetische Elektronen besonders wahrscheinlich ist, bildet sich bei der Kollision eines Elektrons mit einem Molekül ein elektronisch metastabiler Komplex, der innerhalb seiner Lebensdauer in ein Anion und ein oder mehrere neutrale Fragmente zerbricht. In weiteren Experimenten mit Wasser gilt es nun, die tatsächliche ICD-Lebensdauer zu bestimmen, die z. B. in großen Clustern deutlich kürzer sein sollte als im Dimer. Noch offen ist auch die Dynamik der beiden durch ICD produzierten Löcher in ausgedehnten Systemen, sowie die Frage, ob ICD als Teil einer Zerfallskaskade nach Innerschalenionisierung anzutreffen ist [7, 8].

Robin Santra

- [1] L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778 (1997)
- [2] I. B. Müller und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **125**, 204305 (2006)
- [3] T. Jahnke et al., *Nature Physics* **6**, 139 (2010)
- [4] M. Mucke et al., *Nature Physics* **6**, 143 (2010)
- [5] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels und L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000)
- [6] G. Hanel et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 188104 (2003)
- [7] R. Santra und L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153401 (2003)
- [8] Y. Morishita et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 243402 (2006)

KURZGEFASST

■ Eingeschränkte Suche

Das Higgs-Boson gilt für Physiker als Heiliger Gral. Die Theorie sagt zwar all seine Parameter voraus, nur die Masse nicht. Nachdem bisherige Experimente die mögliche Masse des Higgs-Bosons bereits stark eingegrenzt hatten, ist es den D0- und CDF-Kollaborationen beim Tevatron am Fermilab nun gelungen, den Massenbereich um $160 \text{ GeV}/c^2$ auszuschließen. Dazu nutzten sie ausgefeilte neuronale Netze, um mögliche Signale von Higgs-Bosonen aus dem Untergrund anderer Zerfallsprozesse herauszufischen. Nach dem Standardmodell bleibt nun nur noch eine Masse zwischen 115 und $150 \text{ GeV}/c^2$ übrig. Ob es das Higgs gibt und welche Masse es hat, sollen Experimente am LHC in den nächsten Jahren klären.

T. Aaltonen et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 061803 und 061802 (2010); V. M. Abazov et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 061804 (2010)

■ Uhren außer Takt

Je stärker das Gravitationsfeld, umso langsamer läuft eine Uhr. So lautet eine Vorhersage Einsteins. Nun ist es gelungen, diese Gravitationsrotverschiebung mit einer Präzision von 7×10^{-9} und damit 10 000-Mal genauer zu bestimmen als bislang. Dazu nutzte das deutsch-amerikanische Team, dem der Nobelpreisträger und US-Energieminister Steven Chu angehört, zehn Jahre alte Daten zur Messung der Erdbeschleunigung g . Bei dem Experiment brachten Laserpulse Cäsium-Atome in die Überlagerung zweier Wurfparabeln, deren obere Umkehrpunkte um $0,1 \text{ mm}$ auseinander liegen. Aufgrund des Gravitationsunterschieds ist die atomare Grundfrequenz (der „Uhrentakt“) auf beiden Bahnen geringfügig anders, was sich mit einem Interferometer nachweisen ließ.

H. Müller et al., *Nature* **463**, 926 (2010)

Prof. Dr. Robin Santra, Argonne National Laboratory und University of Chicago, 9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA