

DISS. ETH NO. 23438

Photoelectron Velocity Map Imaging of Neutral Nanoscale Clusters and Aerosol Particles

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
ADAM HAROLD COLIN WEST
MChem, University of Oxford
born on 12.02.1987
citizen of Great Britain

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. R. Signorell, examiner
Prof. Dr. F. Merkt, co-examiner

2016

Abstract

A photoelectron imaging spectrometer for the investigation of size-dependent properties of weakly-bound neutral clusters and aerosol particles is presented. The instrument is characterised, calibrated, and tested in our laboratory on a range of model systems. It fulfils two key aspects that are required for quantitative studies on neutral systems. First, accurate size distributions are obtained *in situ* via the sodium doping method. Second, the experimental setup is optimised to provide accurate and artefact-free photoelectron angular distributions.

Pure clusters of $(\text{NH}_3)_n$ and $(\text{CH}_3\text{OCH}_3)_n$ are studied in the size range from the monomer up to clusters containing a few thousand molecules (<10 nm diameter). From the size evolution of the photoelectron spectra, we track the structural changes in the clusters marking the first steps towards condensation in weakly-bound molecular systems. The ionisation energies are found to decrease with increasing cluster size before reaching a plateau region, indicating possible structural convergence within a given size range. The photoelectron angular distribution, characterised by the β parameter, remains isotropic for $(\text{CH}_3\text{OCH}_3)_n$, whilst for $(\text{NH}_3)_n$ β decreases markedly across the studied size range.

The main focus of this work is on the photoelectron imaging of sodium in water, methanol, ammonia, and dimethyl ether clusters. Here, the aim is to gain a molecular level understanding of electron solvation in metal-solvent nanosolutions, using our imaging technique to probe the character and location of the unpaired electron as a function of solvent and cluster size. Our experimental studies, supported by *ab initio* calculations,

indicate that the unpaired electron resides exclusively at the surface of the cluster over the size range studied (one to several hundred solvent molecules). Hydrogen bonding in the clusters is also identified as the main factor determining the sodium-solvation behaviour, which strongly influences the ionisation energies. ‘Magic numbers’ for the photoelectron anisotropy are also identified, where the symmetry of the highest occupied molecular orbital leads to β values close to its maximum value of +2 at certain cluster sizes. The electron kinetic energy dependence of β is also studied, the only noticeable change being the decrease in β at or near zero electron kinetic energy for small clusters. Our imaging studies on neutral sodium-doped clusters show that these systems are strongly influenced by the presence of the counter-cation, which fundamentally alters the behaviour of both the solvent and the unpaired electron, so that internally solvated electrons are not formed.

The influence of sodium concentration is also explored for clusters containing more than a single sodium atom. An extra high-energy plateau emerges in the photoelectron spectra, which we ascribe to structural isomers where at least one sodium atom resides at the surface of the cluster. The lower energy feature in the spectra comes from a variety of different structural isomers (singlets or triplets), where the sodium atoms are internally solvated, either in close proximity or separated by solvent molecules. Understanding the behaviour of these clusters is important in the context of metal-ammonia solutions, where the molecular-level details of the transition to the metallic state are still under debate.

Finally, electron transport phenomena in size-selected potassium chloride (KCl) aerosol particles in the 75-300 nm diameter size range are investigated. By comparing our photoelectron images obtained as a function of size at different photon energies with a phenomenological model developed within the group, we extract estimates of the inelastic electron mean free path in KCl of ~ 1 nm at 1 eV electron kinetic energy, and ~ 0.5 nm at 2.5 eV electron kinetic energy. These low values suggest that electron scattering is expected to be an important process influencing the photoelectron angular distribution even in clusters containing only a few molecules.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein neues Photoelektronen-Abbildungs-Spektrometer zur Analyse und Charakterisierung von grössenabhängigen Eigenschaften von schwach gebundenen, neutralen Clustern und Aerosolen vorgestellt. Das Instrument wurde an einer Gruppe von Modellsystemen weitläufig charakterisiert, kalibriert und getestet. Indem vorgestellten Instrument werden zwei ausschlaggebende Aspekte erfüllt ohne die eine Studie von neutralen Systemen nicht möglich ist: Erstens, wird die exakte Bestimmung der neutralen Cluster Grössenverteilung mithilfe der Natrium-Dotierungs Methode *in situ* durchgeführt. Zweitens ist der experimentelle Aufbau für die Messung genauer winkelabhängiger und artefaktfreier Photoelektronen Verteilungen optimiert.

Reine $(\text{NH}_3)_n$ und $(\text{CH}_3\text{OCH}_3)_n$ Cluster wurden über einen breiten Grössenbereich von Monomer bis einige tausend Moleküle pro Cluster (< 10 nm Durchmesser) untersucht. Durch die grössenabhängige Entwicklung der Photoelektronen Spektren kann man strukturelle Veränderungen der Cluster verfolgen, welche die ersten Schritte des Kondensationsprozesses in schwach gebunden molekularen Systemen darstellen. Die Ionisationsenergien sinken mit steigender Clustergrösse bis zum Erreichen einer Plateauregion, welche durch eine mögliche strukturelle Konvergenz der Cluster erklärt werden kann. Die durch den β -Parameter winkelabhängige Photoelektron Verteilung bleibt isotrop für $(\text{CH}_3\text{OCH}_3)_n$; dagegen sinkt der β -Parameter deutlich für $(\text{NH}_3)_n$ im untersuchten Grössenbereich.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Photoelektronen-Abbildung von Natrium-dotierten Wasser, Methanol, Ammoniak und Dimethylether Clustern mit dem Hauptziel, ein Verständnis auf molekularer Ebene für die Löslichkeit von Elektronen in Metall-Lösungsmittel Nanolösungen zu erhalten. Hierfür wird unsere Photoelektronen-Abbildungs-Methodik benutzt, um den Charakter und die Position des ungepaarten Elektrons als Funktion des Lösungsmittels und der Clustergrösse zu messen. Die experimentellen Resultate deuten an, dass sich das ungepaarte Elektron ausschliesslich auf der Oberfläche der Cluster im untersuchten Grössenbereich (eins bis einigen hundert Lösungsmittelmolekülen) aufhält, was mittels *ab initio* Rechnungen unterstützt ist. Die Wasserstoffbrückenbindung in den Cluster wurde als einer der Hauptfaktoren identifiziert, welche die Ausprägung der Natrium-Lösungsmittel Wechselwirkung bestimmen, die wiederum die Ionisationsenergie stark beeinflusst. Für die Photoelektronen Anisotropie werden magische Zahlen ermittelt, in welcher die Symmetrie des höchstbesetzten Molekülorbitals einer bestimmten Clustergrösse einen Wert nahe dem maximalen β von +2 ergibt. Die Abhängigkeit von β von der kinetischen Energie des Elektrons wurde ebenfalls untersucht, wobei der einzige nennenswerte Effekt der Abfall von β nahe null kinetische Energie für kleine Cluster ist. Unsere Experimente mit neutralen Natrium-dotierten Clustern zeigen, dass die Systeme stark von der Anwesenheit eines Gegenkations beeinflusst werden, welches fundamental das Verhalten des Lösungsmittels und des ungepaarten Elektrons verändert und dazu führt, dass kein intern gelöstes Elektron gebildet wird.

Der Einfluss der Natrium Konzentration wurde für Cluster untersucht, die mehr als ein Natrium enthalten. Die Photoelektronen Spektren zeigen ein Plateau bei hoher Energie, welches auf strukturellen Isomere zurückgeführt wird, in welchen mindestens ein Natrium an der Oberfläche des Clusters sitzt. Das spektrale Merkmal bei tiefen Energien kommt von diversen strukturellen Isomeren (Singletts und Triplets), in welchen das Natrium intern solvatisiert ist; entweder im direkten Kontakt oder räumlich durch Lösungsmittelmoleküle getrennt. Das Verständnis solcher Cluster ist im Zusammenhang

mit Metall-Ammoniak Lösungen wichtig, wo molekulare Details zum metallischen Phasenübergang unklar sind.

Des Weiteren wurde der Elektrontransport in grössenselektierten Kaliumchlorid (KCl) Aerosolteilchen mit Durchmessern 75-300 nm untersucht. Die Photoelektronen-Abbildungen wurden als Funktion der Grösse und der Photonenergie gemessen und mit einem phänomenologischen Modell verglichen, das innerhalb der Gruppe entwickelt wurde. Daraus wurden abgeschätzt, dass die inelastisch mittlere freie Weglänge in KCl für eine kinetische Energie des Elektrons von 1 eV etwa 1 nm beträgt und für 2.5 eV kinetische Energie etwa 0.5 nm. Diese tiefen Werte legen deuten an, dass die Streuung von Elektronen auch bei Clustern mit nur einigen Molekülen die Photoelektronen Winkelverteilung einen wichtigen Einfluss haben kann.