

# Moderne Molekülphysik

## Clusterphysik

SS 2012

Michael Martins

michael.martins@desy.de

- Folien werden im WWW bereitgestellt
- <http://www.hASYLAB.de/> → Science → Teaching

- Vorlesung im Diplom und Masterstudiengang
- Insgesamt 5 LP
- 2 SWS Vorlesung, Mittwoch
- 2 SWS Übung, Mittwoch, PC Pool

# Einleitung

- 1 Was sind Cluster
- 2 Molekül- und Clusterquellen
- 3 Massenspektroskopie, Fallen und Detektoren
- 4 Elektronische Struktur von Molekülen und Clustern
- 5 Molekülsymmetrie und Gruppentheorie

# Clusterphysik

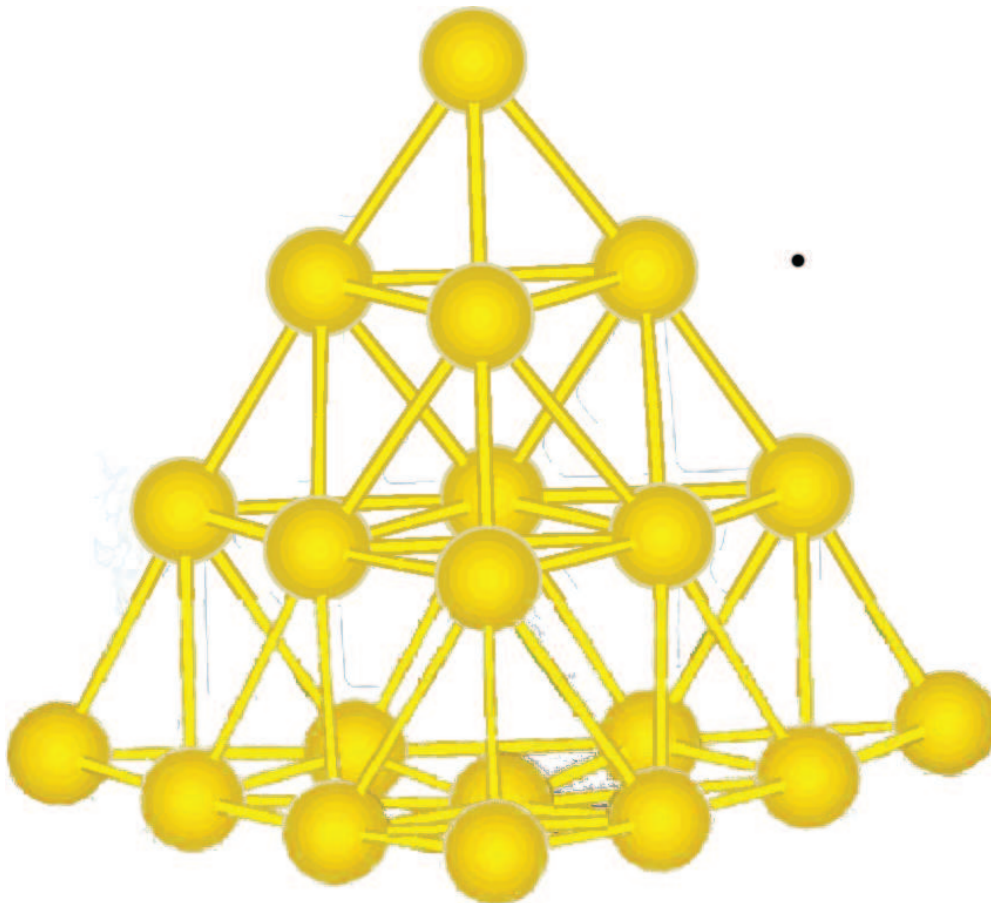
- ① van-der-Waals Moleküle und Cluster
- ② Strukturbestimmung
- ③ Alkalimetallcluster
- ④ Übergangsmetallcluster
  - Magnetismus
  - Katalyse
- ⑤ Kohlenstoffcluster (Fullerene und Nanotubes)
- ⑥ Halbleitercluster
- ⑦ Deponierte Cluster
- ⑧ Rumpfniveauspektroskopie an Clustern und Molekülen

# Teil 1

## **Einleitung**

# Was ist ein Cluster

- Ansammlung von N Atomen oder Molekülen
- Abzählbare Anzahl N zwischen 3 und  $\approx 10^5$
- Im allgemeine chemisch reaktiv



# Was ist das interessante an Clustern

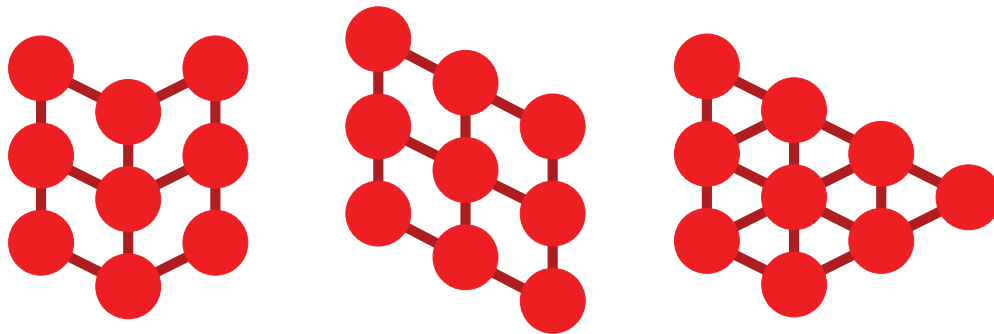
- Physikalische und Chemische Eigenschaften unterscheiden sich grundsätzlich von denen von Atomen und Festkörpern
- Eigenschaften ändern sich stark mit der Anzahl der Atome  $N$
- Cluster sind **klein genug** um leistungsfähige, theoretische Methoden anzuwenden und sie sind **groß genug**, um **komplexe Phänomene** zu zeigen

## Ziele

- Verstehen, wie sich die Eigenschaften ändern
- Maß geschneiderte neuen Materialien mit speziellen, an eine Anwendung angepassten Eigenschaften
  - Einfluß der Größe – Zahl der Atome, Adsorbate an den Clustern
  - Einfluß der Form – z.B. Kette, Ellipsoid, Kugel, Quader, ...

# Einteilung von Clustern

- Mikrocluster:  $N = 3 - 12$   
Es gibt nur Oberflächen Atome.
- Kleine Cluster:  $N = 13 - 100$   
Es gibt viele isomere Strukturen mit vergleichbarer Energie



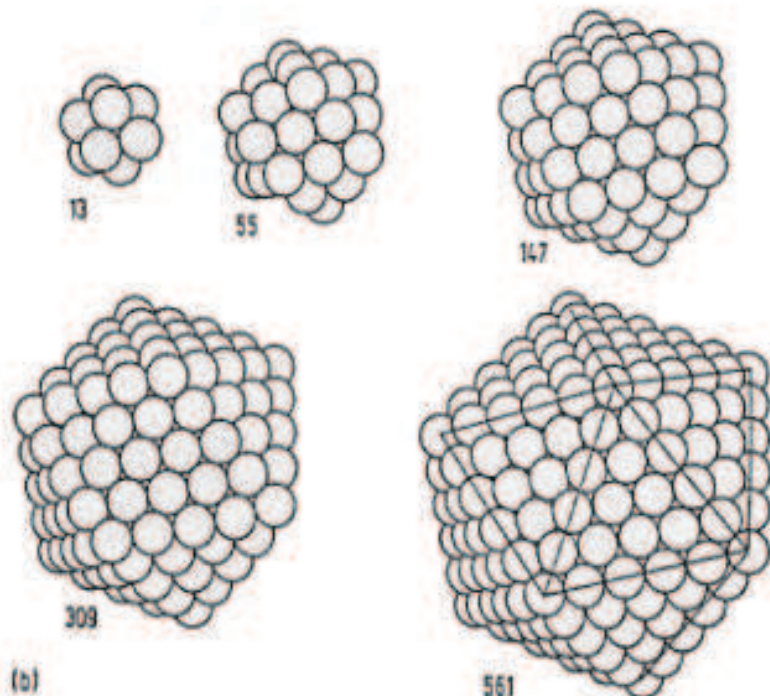
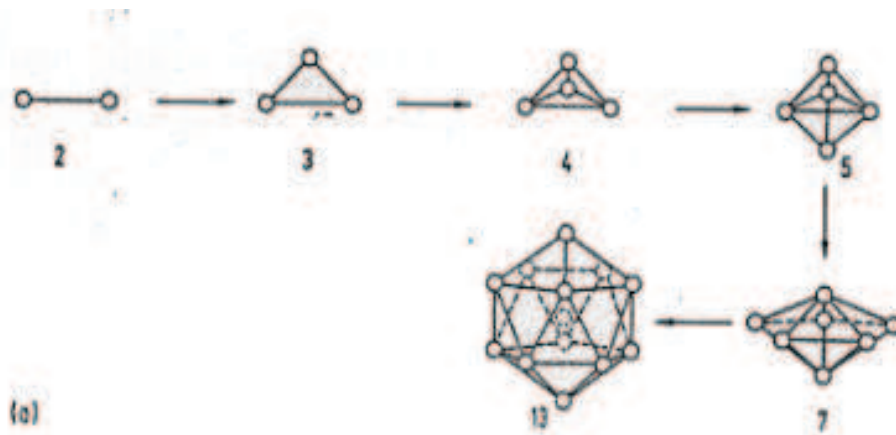
- Große Cluster:  $100 > N > 1000$   
Langsamer Übergang zum Festkörper
- Mikrokristallite:  $N > 1000$   
kleiner Festkörper



# Aus welchen Materialien werden Cluster erzeugt

- Edelgase – van der Waals Bindung
- Metalle – metallische Bindung durch delokalisierte Elektronen  
Cluster aus Materialien, die als Festkörper metallische Eigenschaften haben werden i.A. als Metallcluster bezeichnet. Sie müssen aber nicht zwangsläufig metallische Eigenschaften (Leitfähigkeit etc.) haben.
- Halbleiter – kovalente Bindung
- Alkalihalogenide – ionische Bindung
- Wasser und organische Substanzen – Wasserstoffbrückenbindung

# Struktur einfacher Cluster



- Cluster sind so klein, daß ein erheblicher Anteil der Atome an der Oberfläche ist
- Bis  $n=12$  gibt es nur Oberflächenatome
- Wie ist das Verhältnis von Oberflächen zur Gesamtzahl der Atome ?

# Struktur einfacher Cluster

- Volumen eines Clusters

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = N \left( \frac{4}{3}\pi r^3 \right) \quad (1)$$

$r$ : Atomradius,  $N$ : Zahl der Atome

- Clustergröße

$$R = rN^{1/3} \quad (2)$$

- Zahl der Oberflächenatome  $N_{sur}$  ergibt sich aus der Oberfläche  $S$  und der Fläche eines Atoms an der Oberfläche  $s$

$$N_{sur} \approx \frac{S}{s} \approx 4 \left( \frac{R}{r} \right)^2 \approx 4n^{2/3} \text{ mit } S = 4\pi \cdot R^2, s \approx \pi \cdot r \quad (3)$$

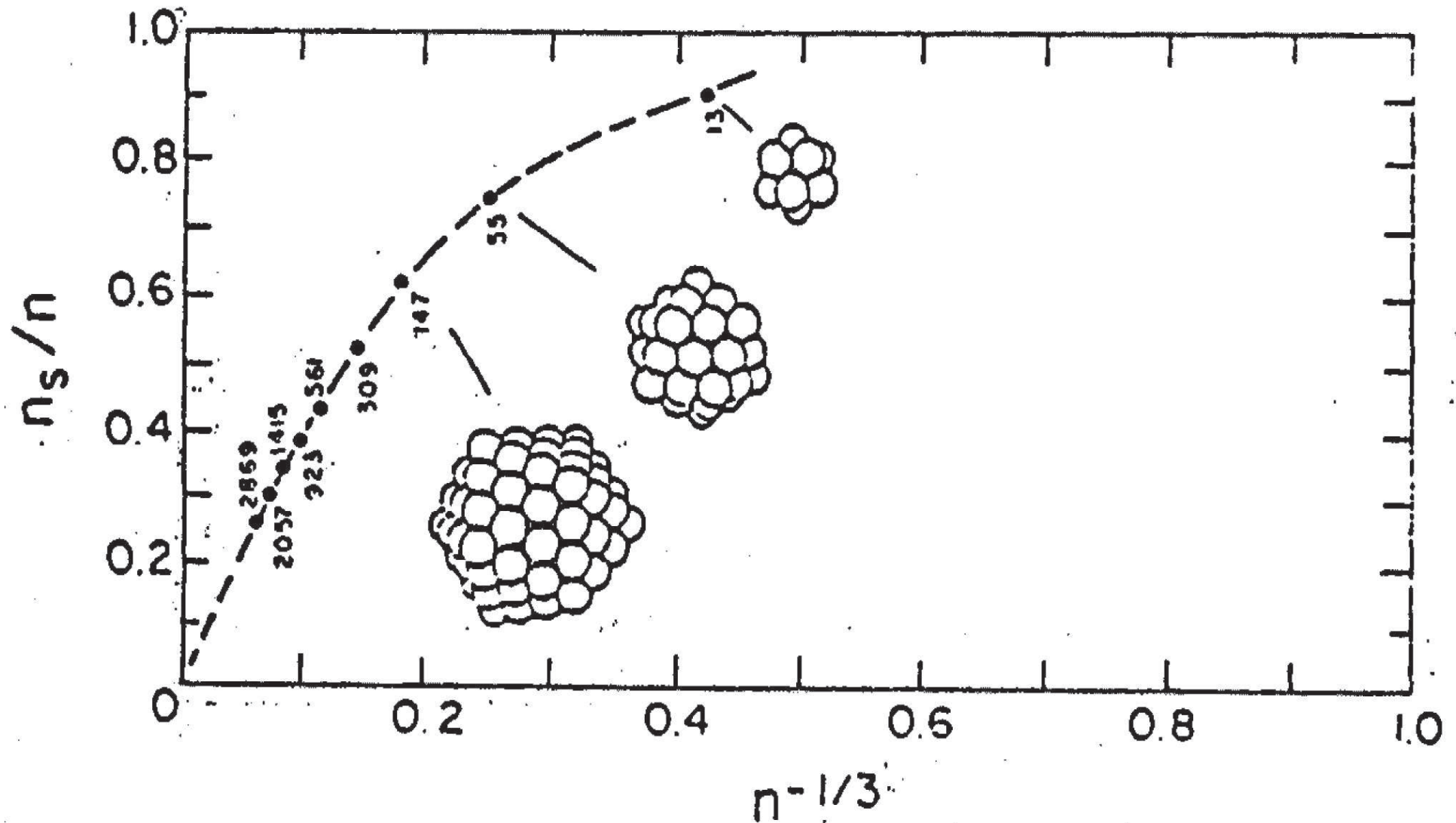
- Das Verhältnis von Oberflächenatomen zur Gesamtzahl ist damit dann

$$\frac{N_{sur}}{N} \approx 4 \cdot N^{-1/3} \quad (4)$$

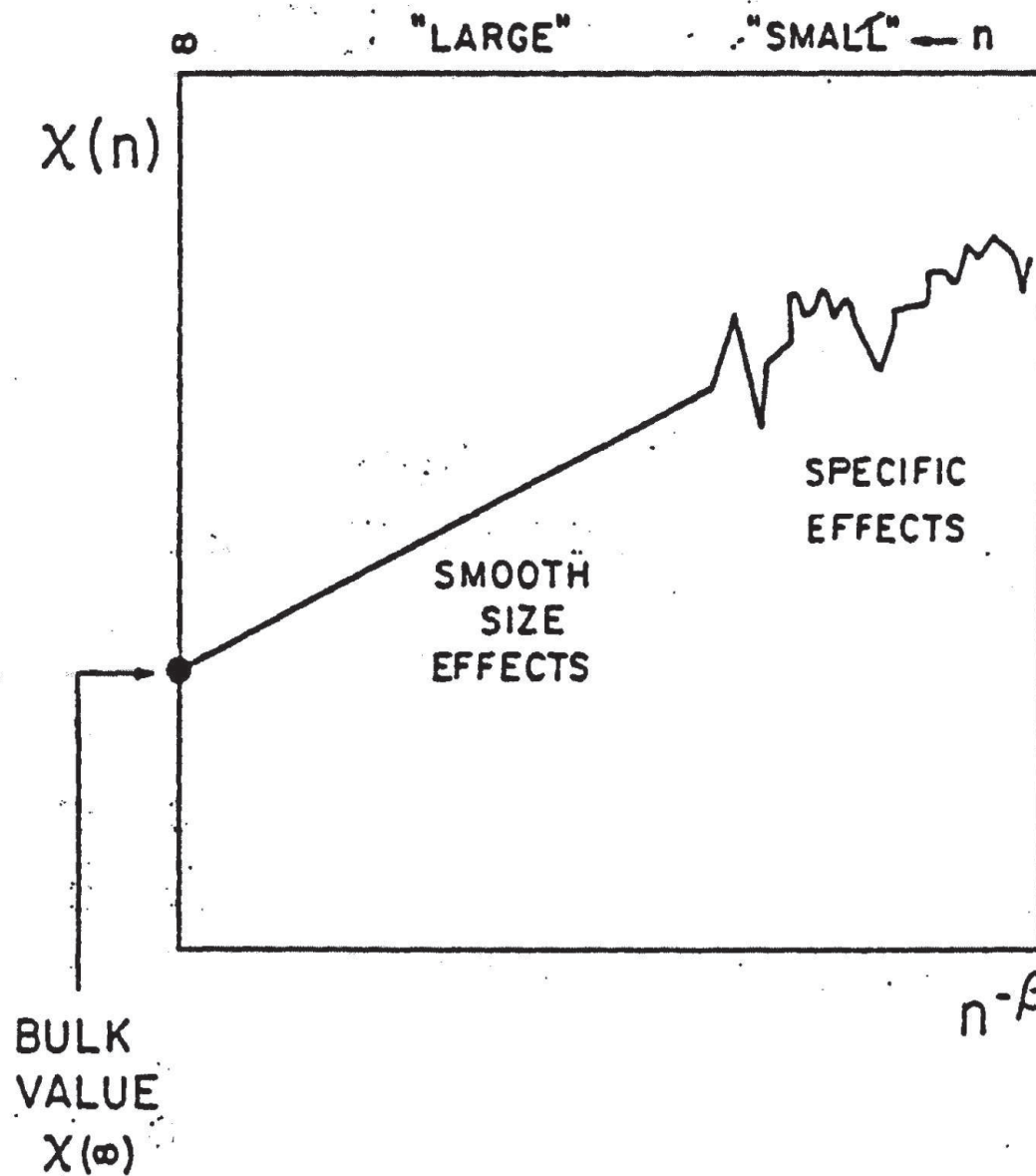
# Verhältnis Oberfläche – Volumen

Radius (nm)	$N$	$N_{sur}$	$N_{sur}/N$	
1	125	100	0.8	
2	$10^3$	400	0.4	
10	$10^5$	$\approx 10^4$	0.08	
100	$10^8$	$\approx 10^6$	0.008	
$10^7$	$10^{23}$	$\approx 10^{16}$	$10^{-7}$	Bulk

# Verhältnis Oberfläche – Volumen



# Universelle Größenabhängigkeit

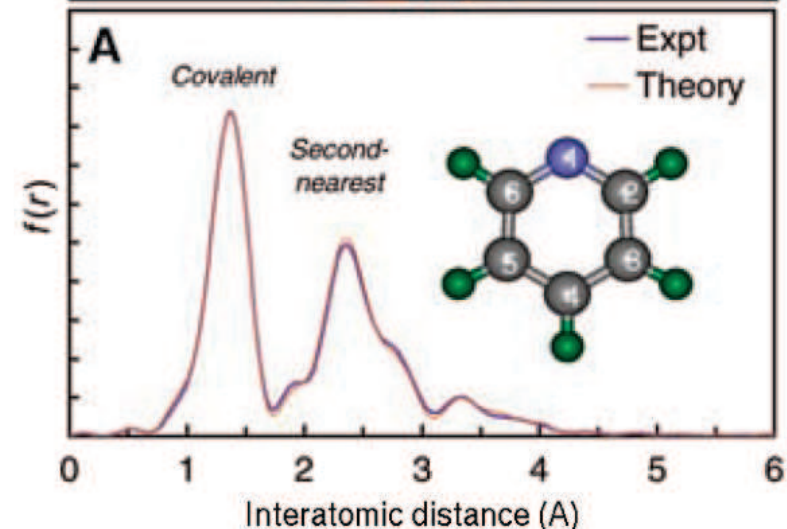
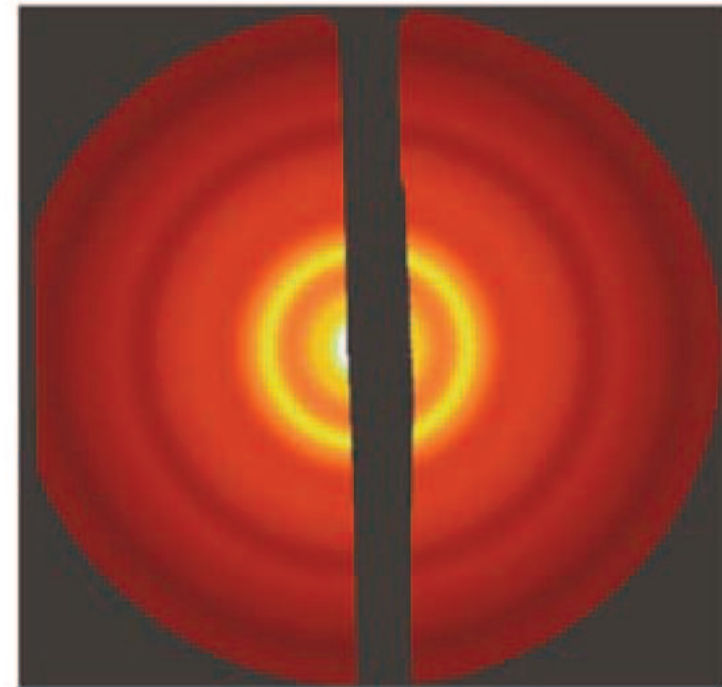


# Experimentelle Beispiele

- Geometrische Struktur von Molekülen und Clustern
- Katalytische Eigenschaften von Cluster
- Magnetismus von Clustern
- Supraleitung

# Beispiel: Geometrische Struktur 1

- Elektronenbeugung kann genutzt werden, um die geometrische Struktur von Materialien zu messen
- Festkörper: LEED (Low Energy Electron Diffraction)
- Experimente können auch an freien Molekülen durchgeführt werden
  - UED (Ultrafast Electron Diffraction)
  - Zewail Gruppe
  - Zeitaufgelöst

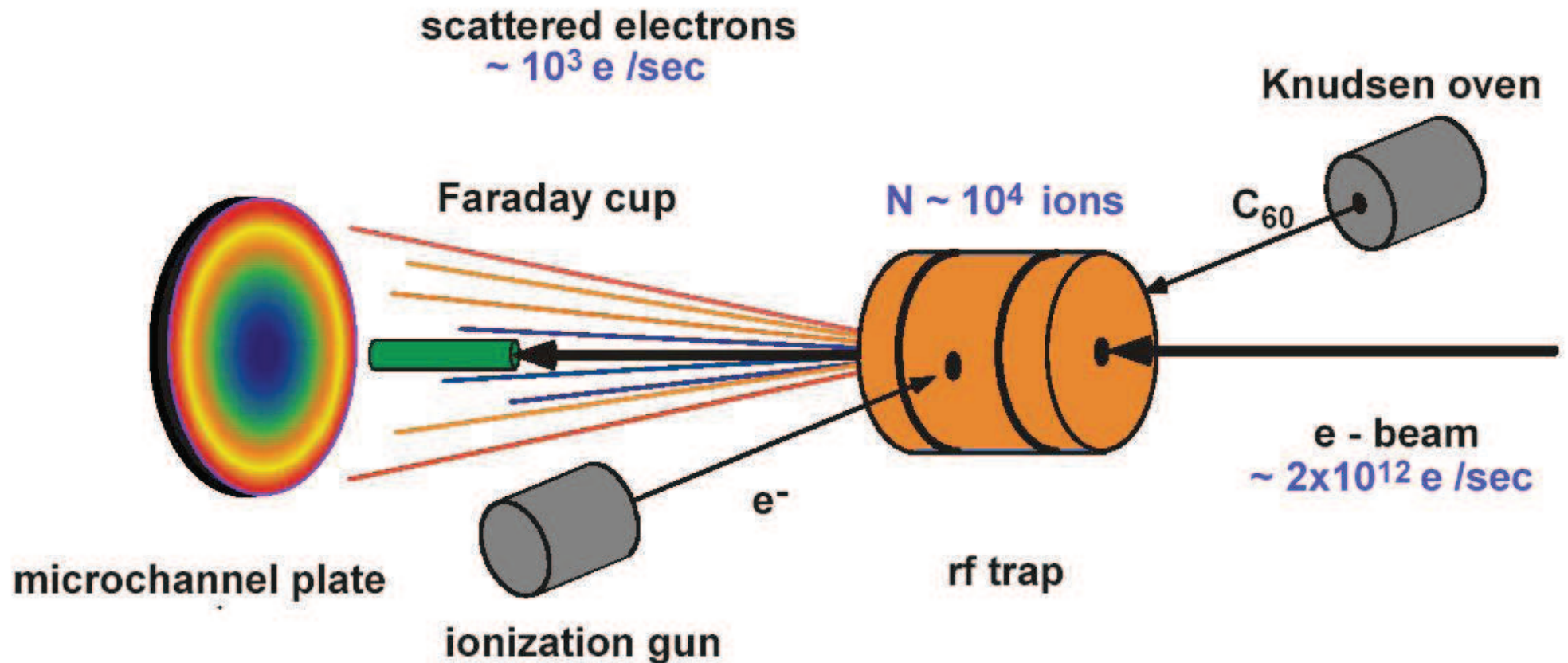


Ihee et al. *Science* **291**, 458 (2001), Shrinivasan et al., *Science* **307**, 558 (2005)



# Beispiel: Geometrische Struktur 2

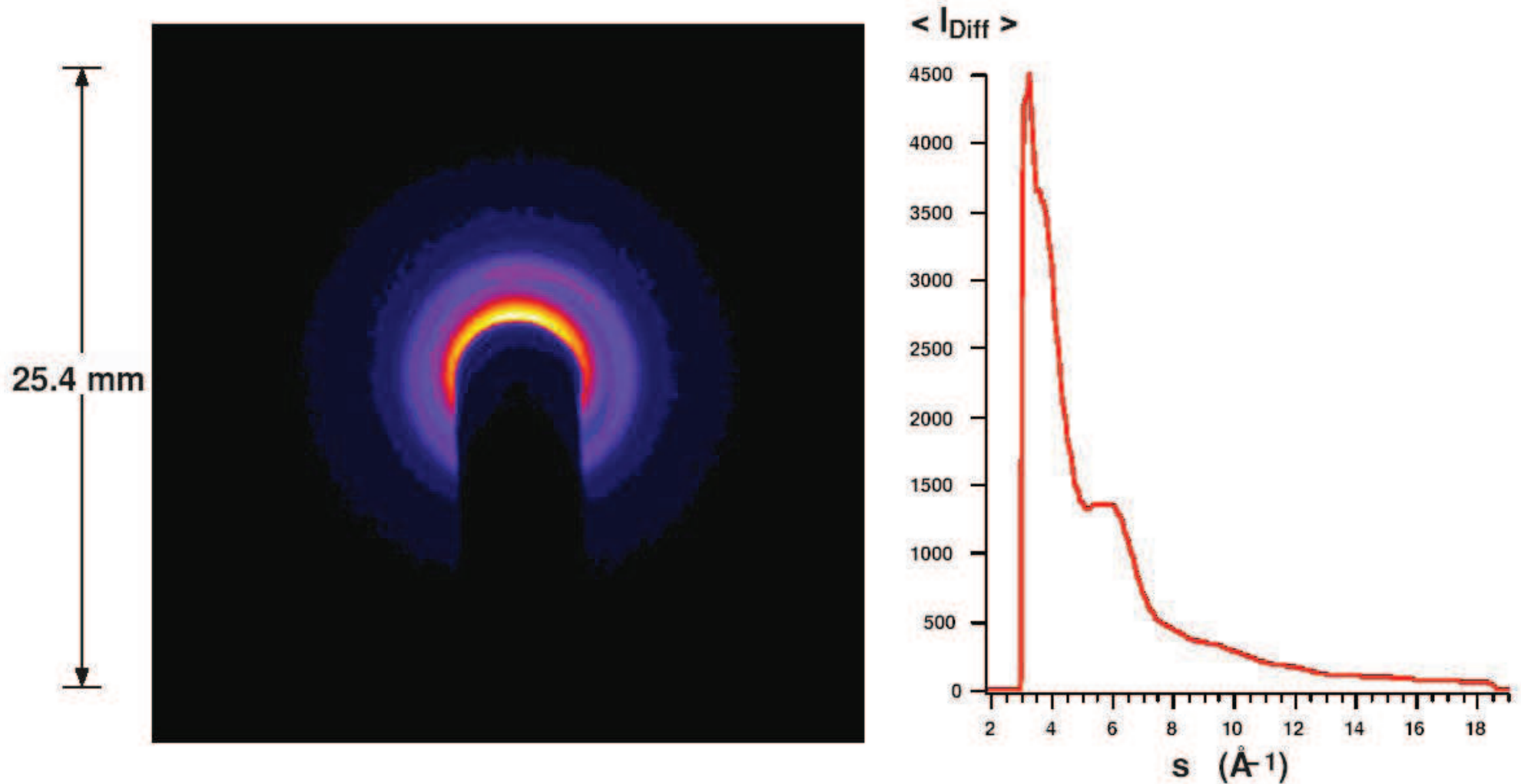
- Experiment kann auch an freien Clustern durchgeführt werden



Krü

et al, PRL **85**, 4493 (2000)

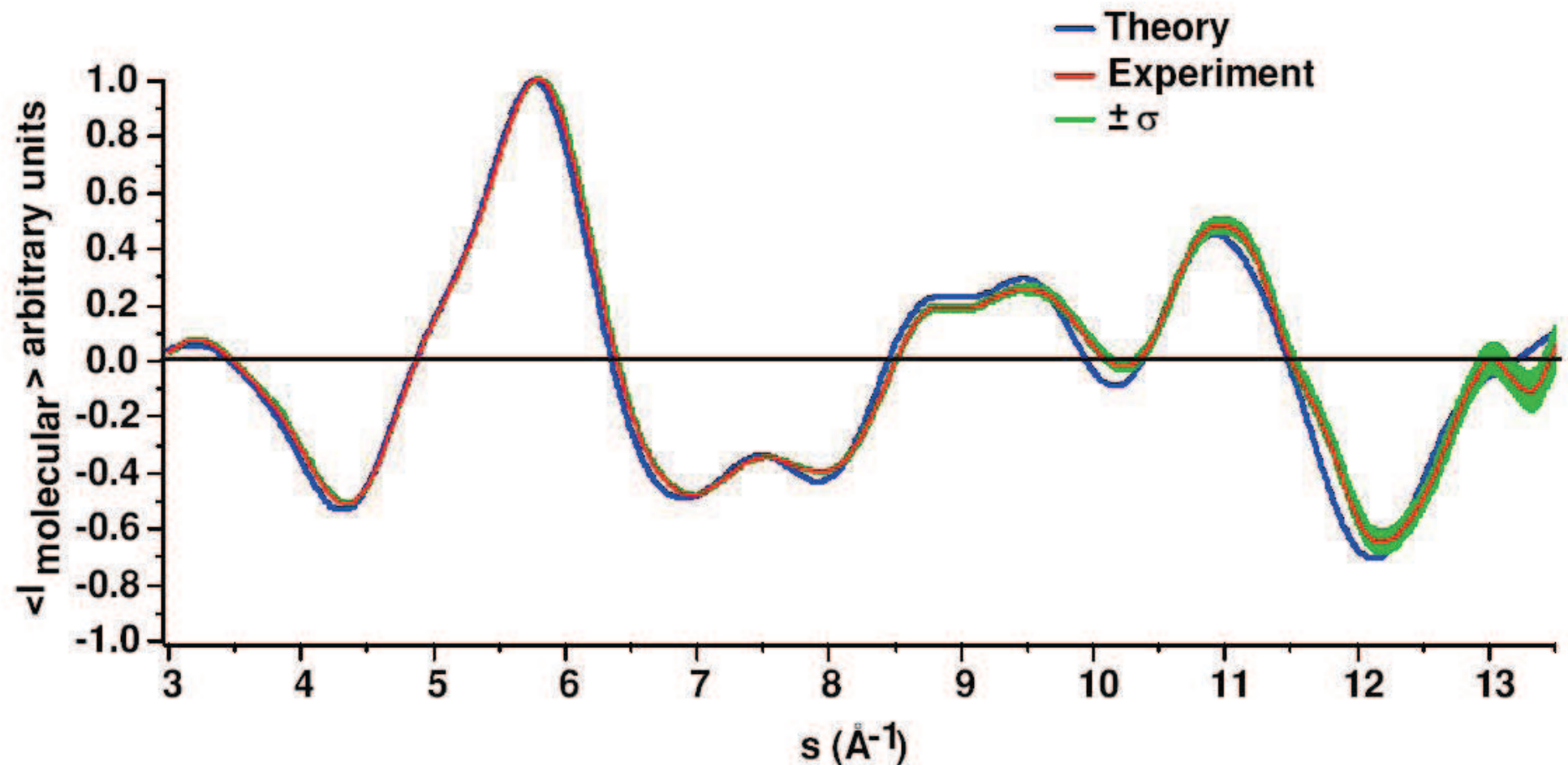
# Beispiel: Geometrische Struktur 3



- Beugungsbild von freien Clustern

# Beispiel: Geometrische Struktur 4

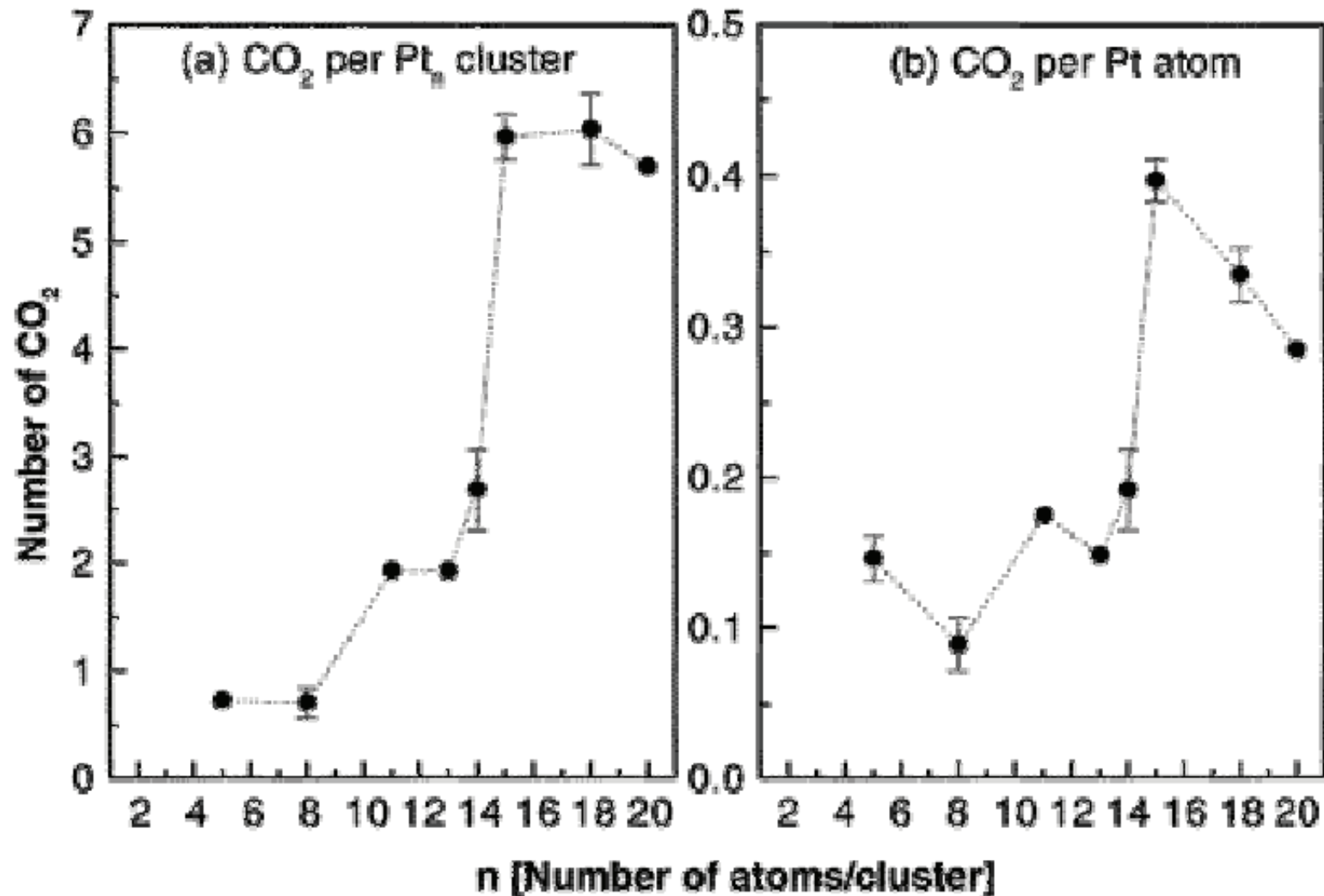
- Beispiel  $C_{60}$  Buckyball (Cluster)
- Bestimmung der Struktur durch Vergleich mit der Theorie möglich



# Beispiel: Katalyse

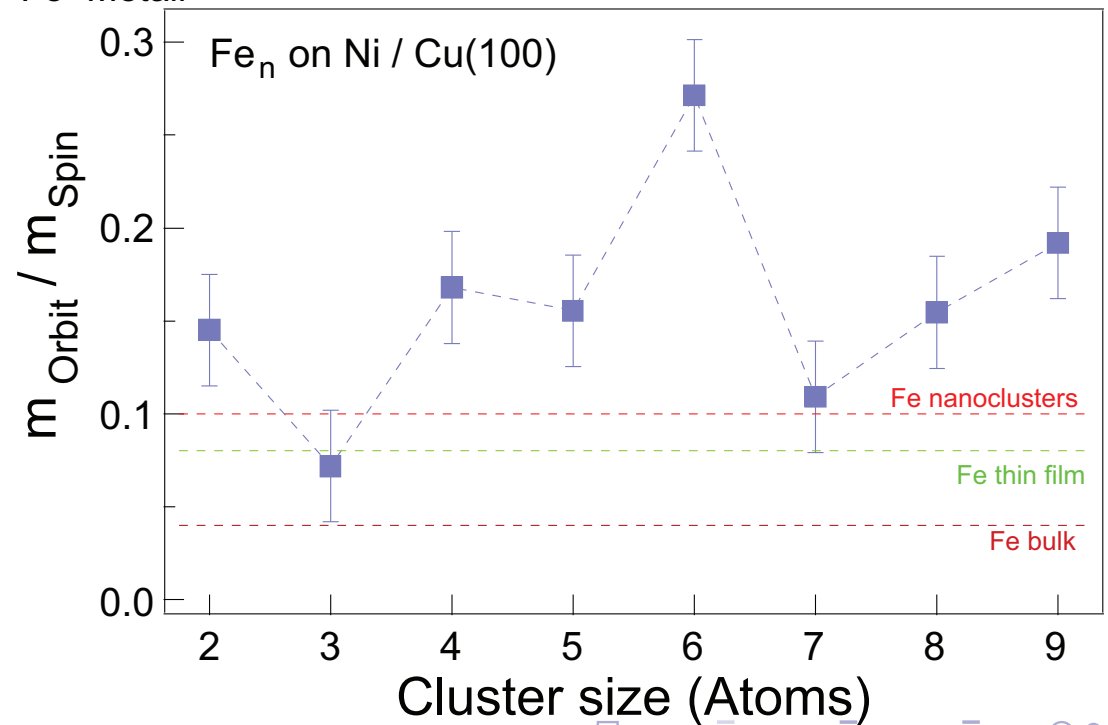
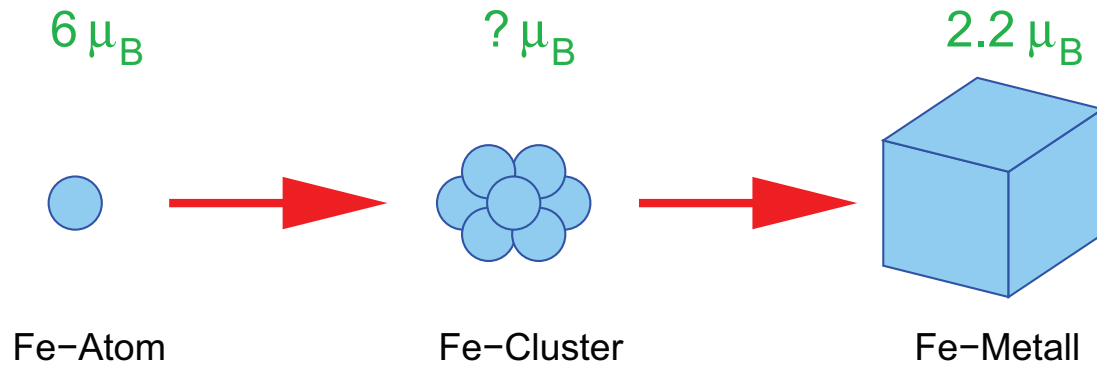
- Katalytische Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>

Every Atoms Counts

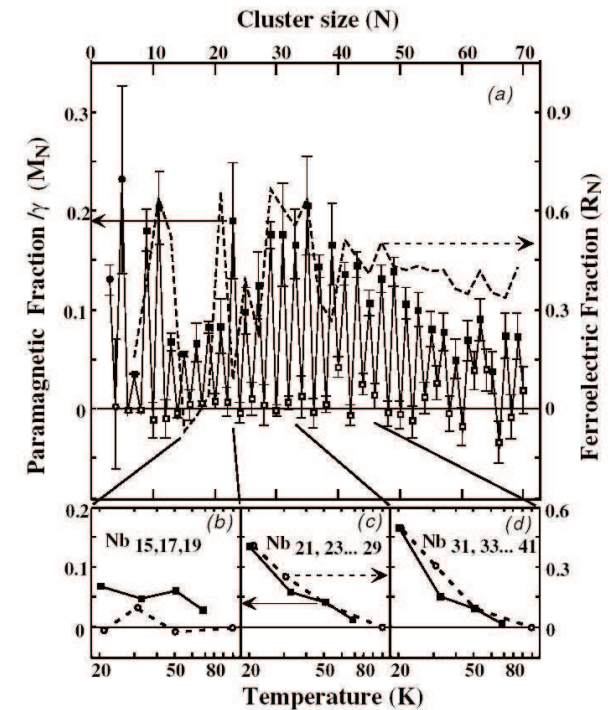
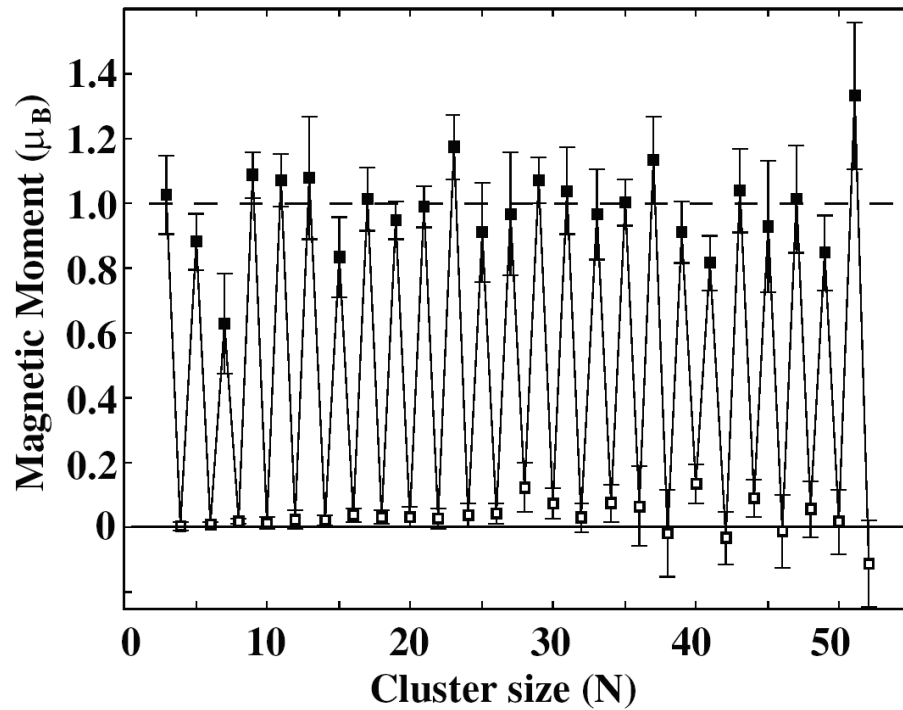


# Beispiel: Magnetismus

- Was ist das ultimative Limit für magnetische Speichermedien ?



# Beispiel: Supraleitung



- Mögliche Bildung von Cooper-Paaren in kleinen Niob-Clustern
- Zusätzliches Verschwinden der Spin-Bahn Wechselwirkung unterhalb einer Temperatur  $T_c$

Moro et al, PRL **93**, 086803 (2004); Science **300**, 1265 (2003)