

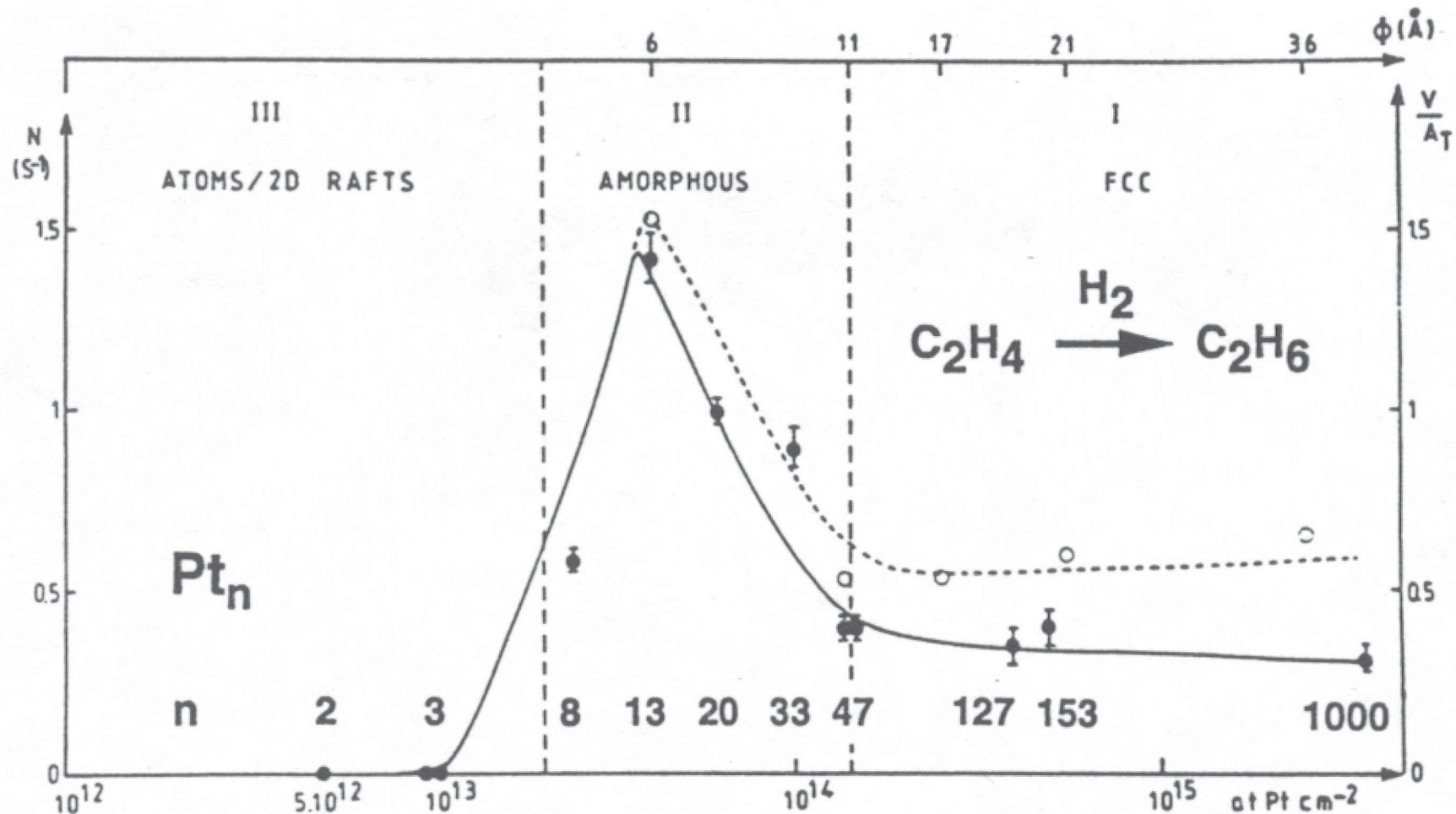
Chemie von Metallclustern

Chemische Eigenschaften

- Neben den magnetischen Eigenschaften stellen die chemischen Eigenschaften von Übergangsmetallclustern ein weiteres interessantes Gebiet dar
- Insbesondere die katalytischen Eigenschaften von Clustern der Übergangsmetalle sind von großer Bedeutung, da sich hier ein sehr großes Anwendungspotential ergibt
- Wie werden die chemischen Eigenschaften von Clustern untersucht ?
 - Im Falle freier Cluster erfolgen die Experimente mit Hilfe von sogenannten Flow-Reaktoren, bei denen die Produkte von chemischen Reaktionen bestimmt werden
 - Für Anwendungen sind wieder insbesondere deponierte Cluster von Interesse. Hier werden Standardmethoden der Oberflächenphysik zur Analyse eingesetzt. Diese sind z.B.
 - Photoelektronenspektroskopie (PES)
 - Thermoprogrammierte Desorption (TPD)

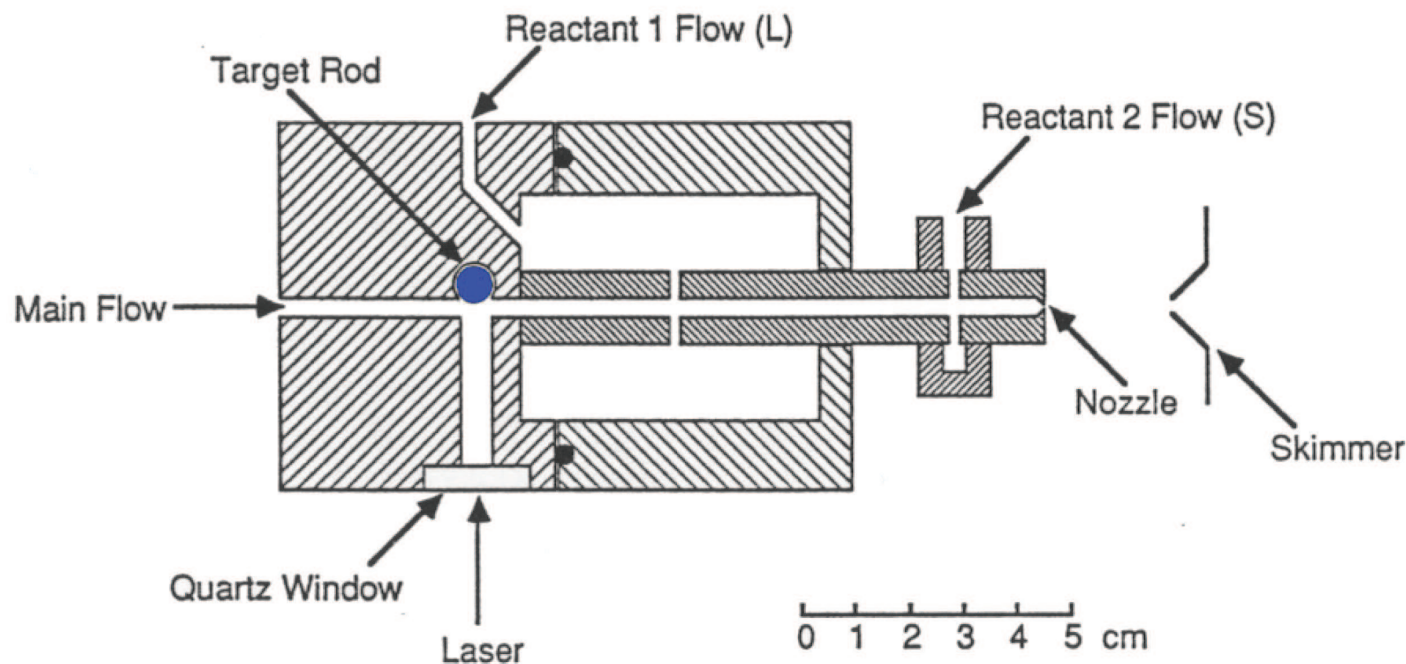
Größenabhängige Reaktivität

- Beispiel für die größenabhängige Reaktivität:
Hydrierung von Ethen zu Ethan mit Pt Teilchen



Flow-Reaktoren

- In Flow-Reaktoren wird die Wechselwirkung von Clustern mit Gasteilchen untersucht
- Aus der Bestimmung der Reaktionsraten gewinnt man Informationen über die größenabhängige Reaktivität der Cluster
- Die entstehenden Produkte werden mit Hilfe von Massenspektrometern nachgewiesen



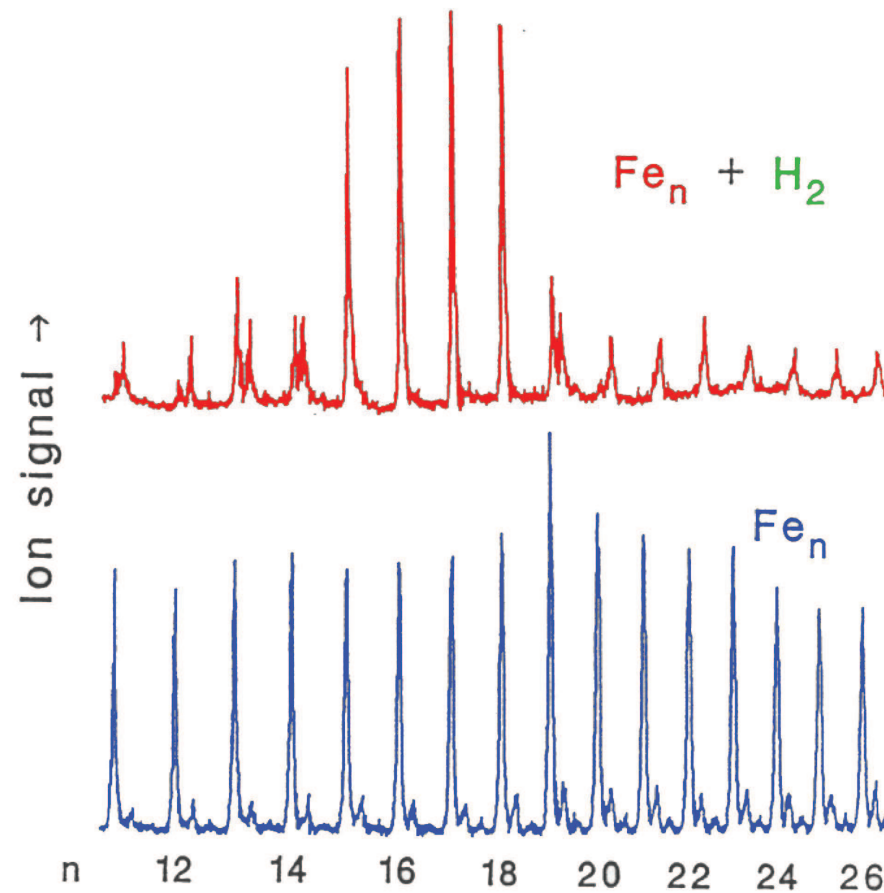
Größenabhängige Reaktivität

- Bei chemischen Reaktionen unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen prinzipiellen Varianten
 - Reaktionen im Gleichgewicht
 - Diese sind Reaktionen sind im Gleichgewicht und unabhängig von der Wechselwirkungszeit
 - Beispiele sind z.B. Adsorptions und Desorptionsgleichgewichte, die zu einer konstanten Bedeckung des Clusters führen
 - Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit können hier Informationen über die Bindungsenergie und die Entropie der Adsorption liefern
 - Kinetisch kontrollierte Reaktionen
 - Die Produktzusammensetzung ändert sich mit der Zeit und die Konzentration der Reaktanden hängt i.A. exponentiell von der Zeit ab
 - Reaktionsrate k für eine Reaktion $X_n + A \longrightarrow X_nA$

$$\frac{d[X_n]}{dt} = -k[X_n][A] \quad (144)$$

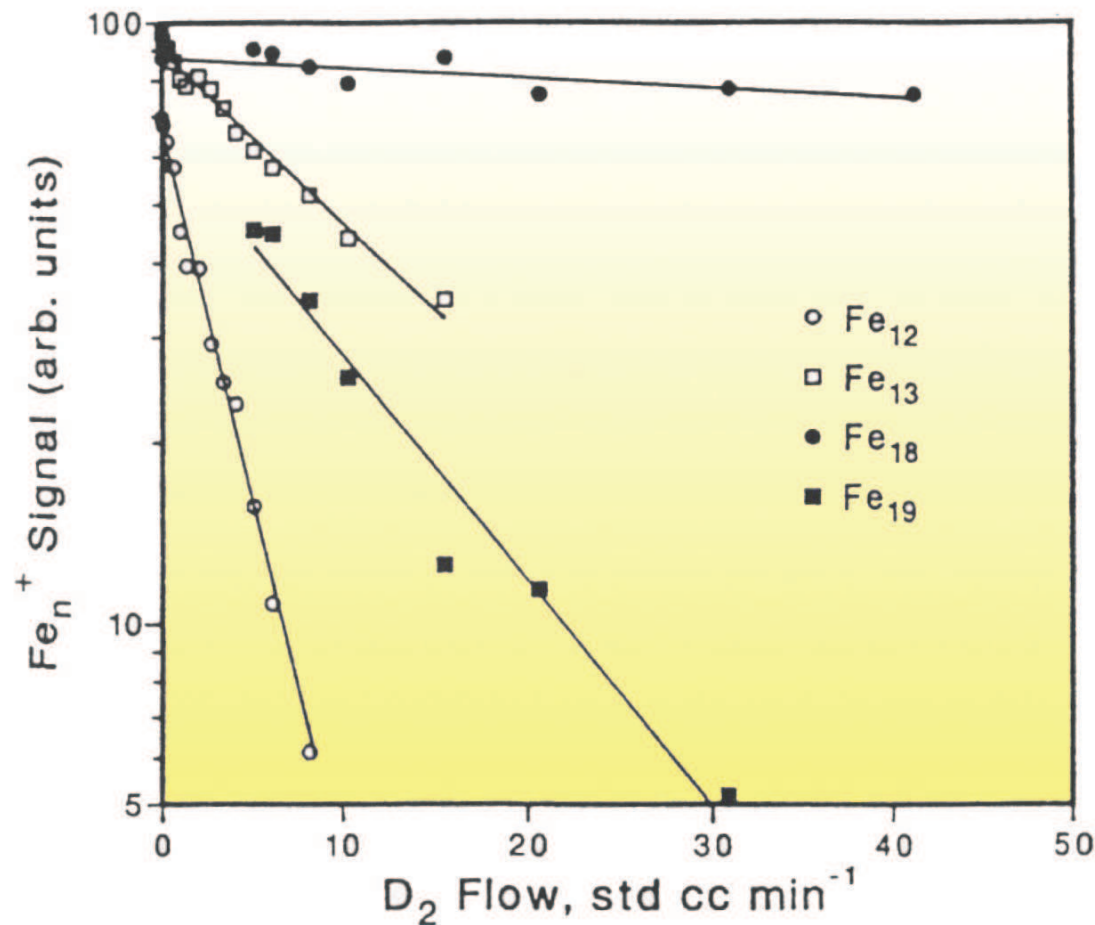
Reaktion von Eisen mit Wasserstoff

- Beispiel: Reaktion von Fe_n Clustern mit Wasserstoff H_2
 $\text{Fe}_n + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Fe}_n + \text{H} + \text{H}$ (Dissoziation)



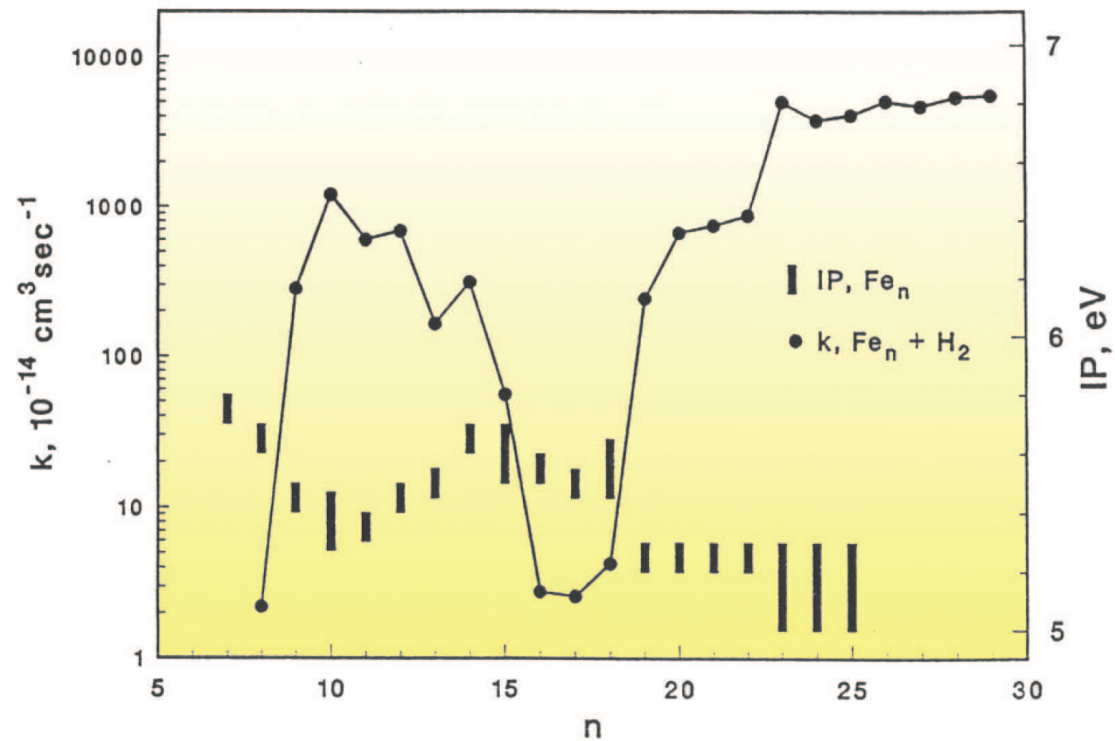
Reaktion von Eisen mit Wasserstoff

- Aus der Abnahme der Intensität einer Clustergröße als Funktion der angebotenen Gasmenge kann die Reaktionsrate bestimmt werden.

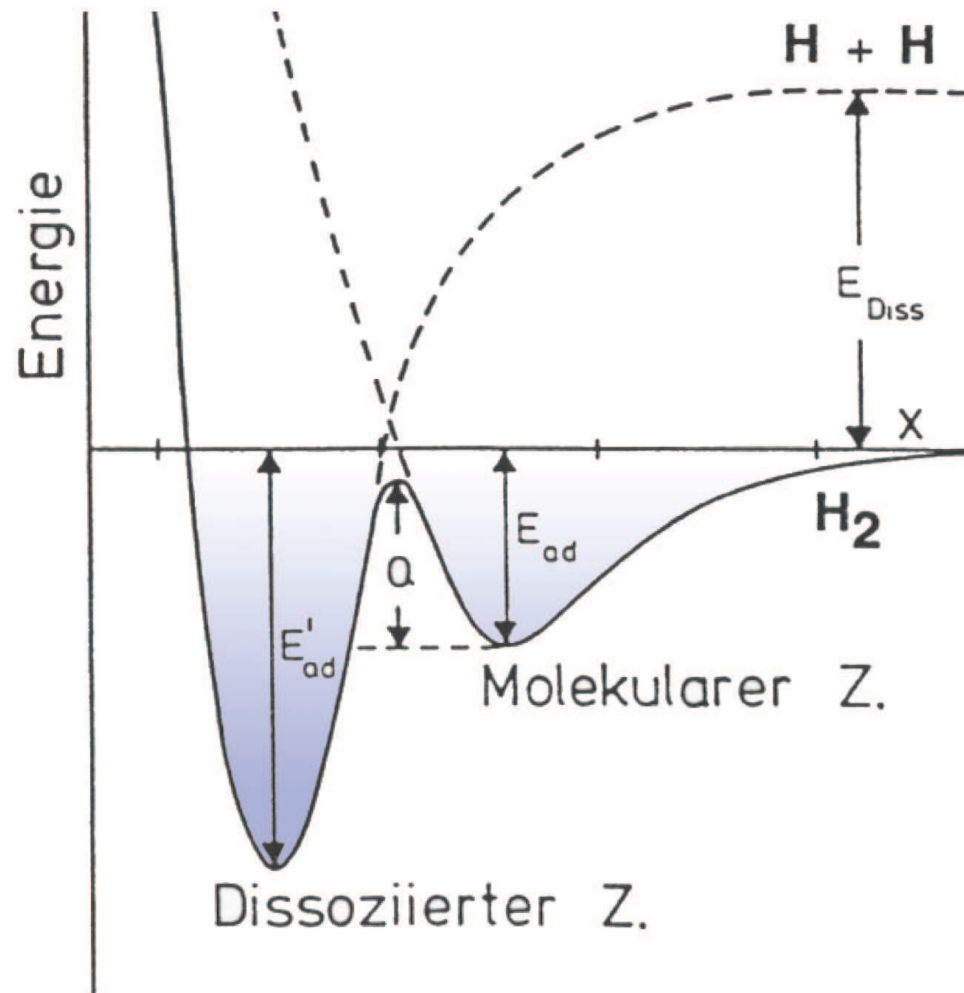


Größenabhängigkeit der Reaktionsrate

- Reaktionsrate k und Ionisationspotential IP zeigen eine Korrelation



Wasserstoff Dissoziation

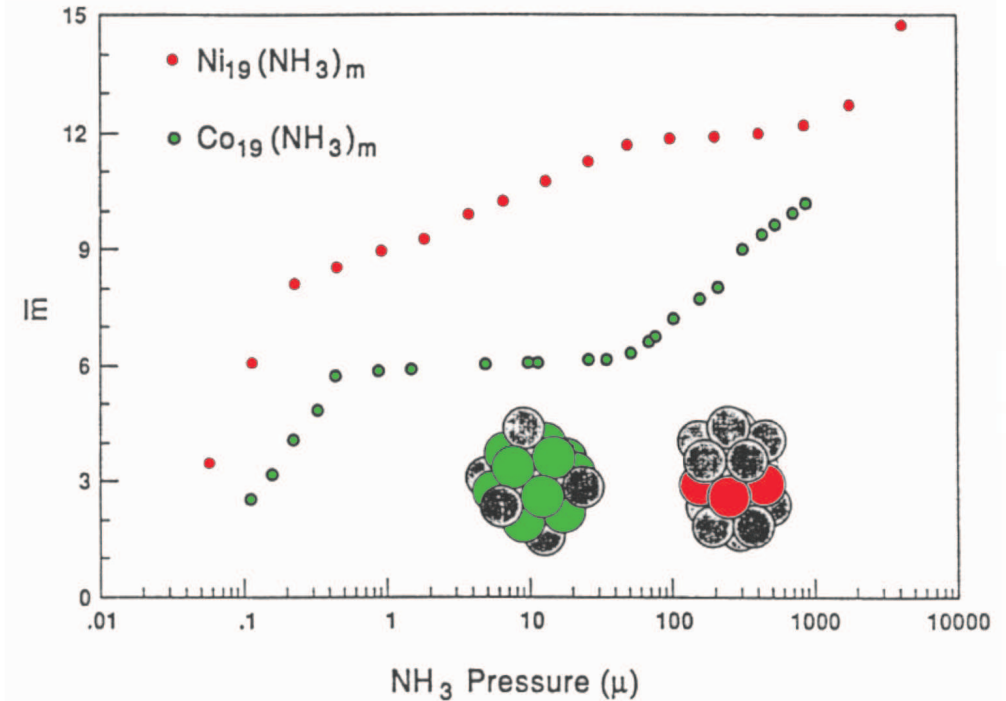
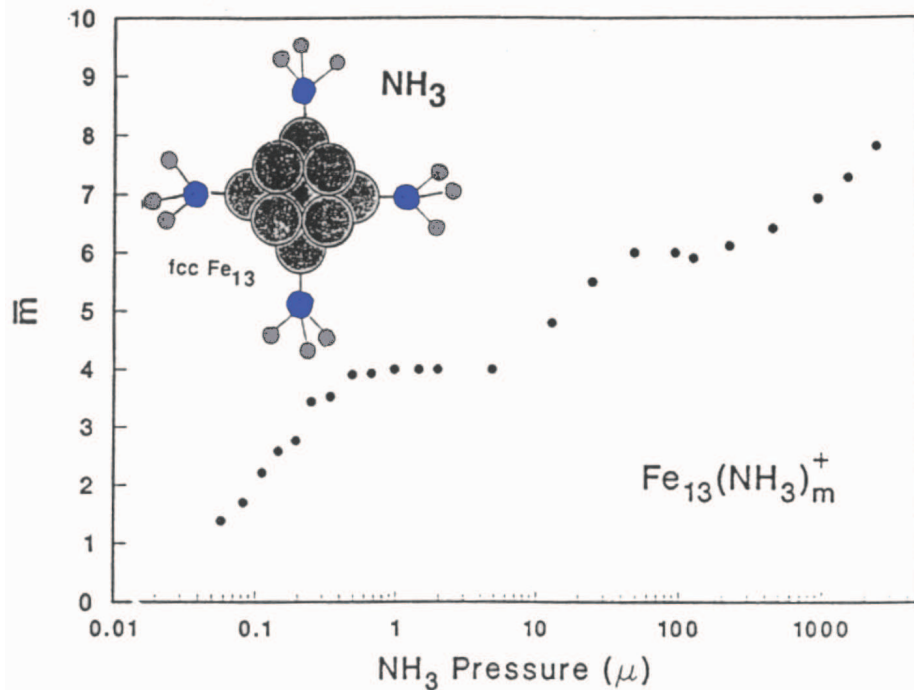


- Die Energiebarriere a zwischen dem molekularen Zustand H_2 und dem dissoziierten Zustand $H+H$ hängt stark von der Lage des d-Bandes des Metalls ab.
- Hier: Annahme "einfacher" Lennard-Jones Potentiale

Reaktionen im Gleichgewicht

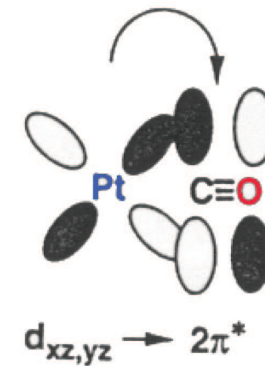
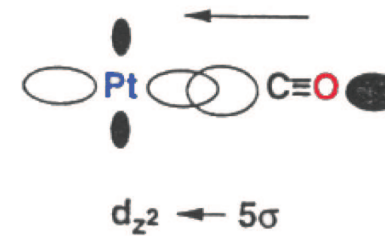
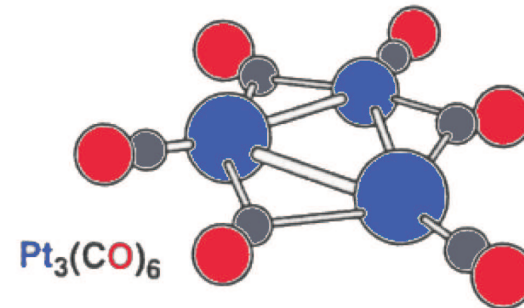
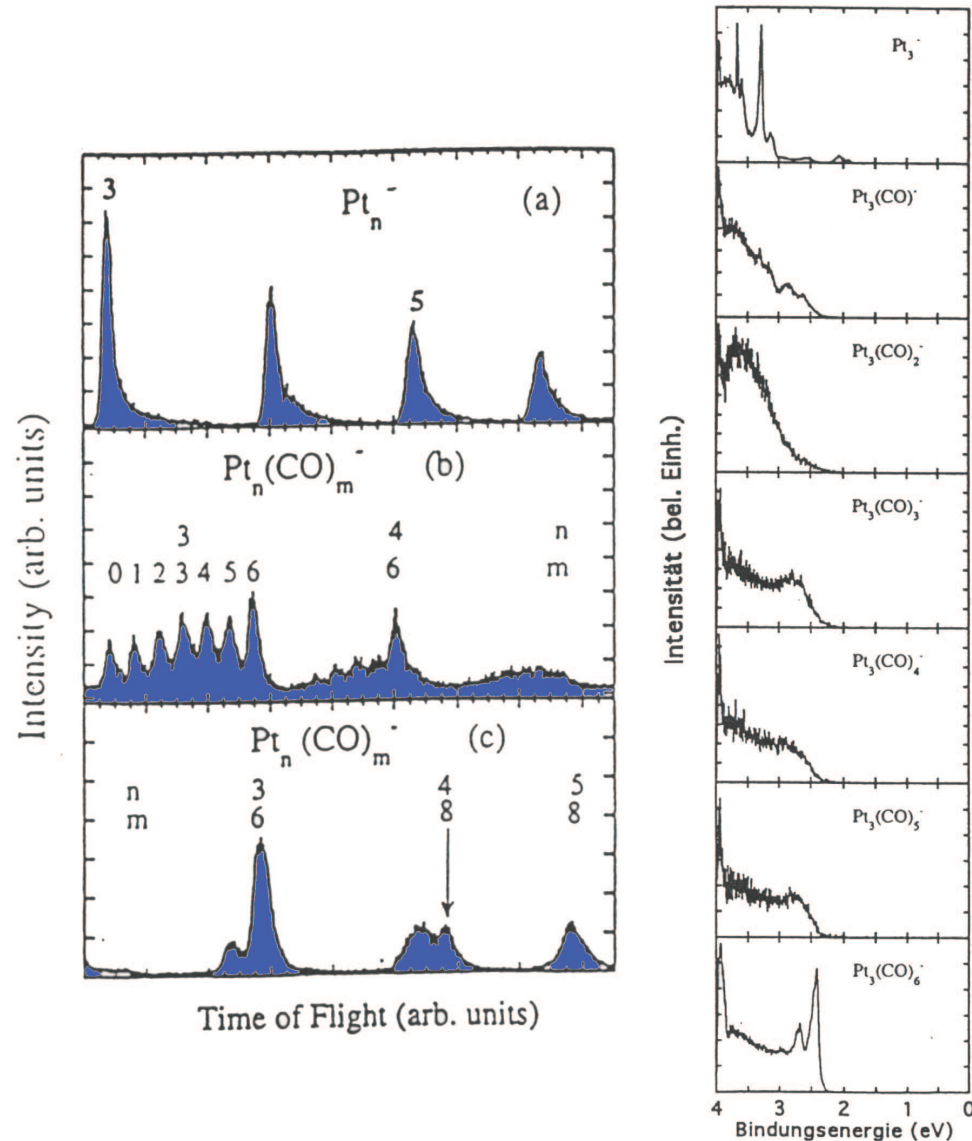
- Aus einer Quasigleichgewichtsreaktion ist es möglich Informationen über die Geometrie der Cluster zu gewinnen
- Hier werden Massenspektren von adsorbatbedeckten Clustern gemessen um eine Sättigungsbedeckung zu bestimmen
- Dazu wird der Adsorbat-Gasdruck variiert und damit die Zahl der Atome oder Moleküle, mit denen der Cluster reagieren kann
- Die Moleküle sollten nur schwach an den Cluster gebunden sein, da ansonsten der Cluster durch die frei werdende Bindungsenergie fragmentieren kann
- In Abhängigkeit vom eingestellten Gasdruck ergeben sich Plateaus in den experimentellen Daten, die sich über einen weiten Druckbereich nicht ändern

Beispiel NH_3 auf Fe



- Jedes Plateau entspricht einer bestimmten Zahl von adsorbierten Molekülen auf der Clusteroberfläche
- Die Zahl der adsorbierten Moleküle entspricht dann der Zahl energetisch äquivalenter Adsorptionsplätze
- Bei höheren Drücken werden auch energetisch ungünstigere Plätze besetzt, bis der Cluster vollständig bedeckt ist

Beispiel CO auf Pt



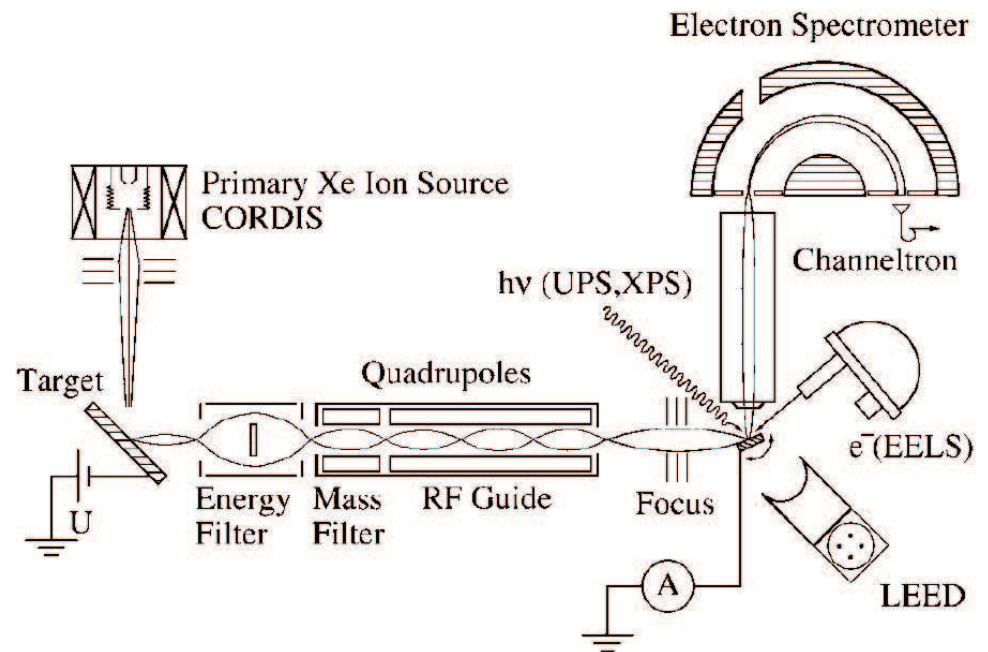
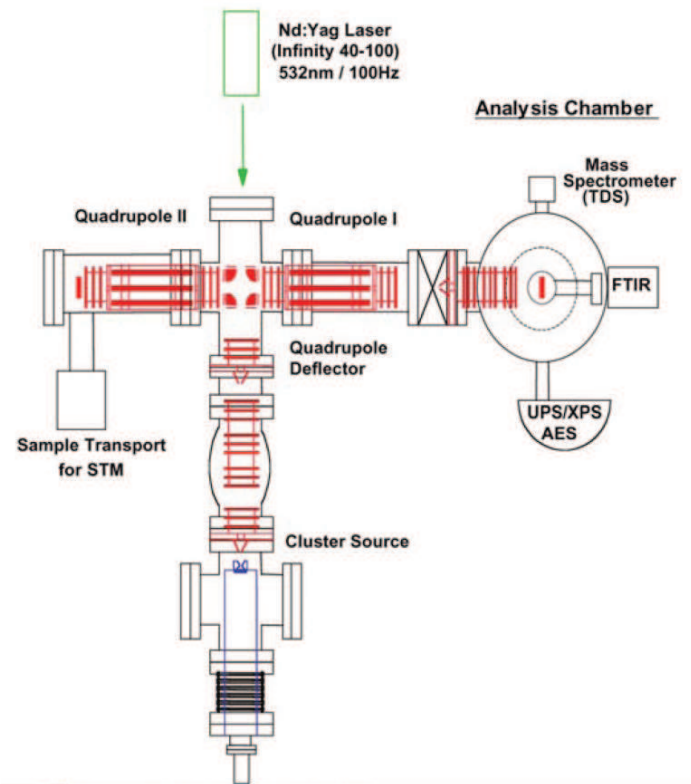
Beispiel CO auf Pt (2)

- Was passiert bei der Adsorption von Molekülen an einen Cluster ?
- Photoelektronenspektroskopie ist geeignet, um die Änderung der elektronischen Struktur des Clusters zu beobachten
- Die Photoelektronenspektren von $\text{Pt}_3(\text{CO})_n^-$ Clustern zeigen eine starke Variation der Valenzzustände mit der Zahl der adsorbierten CO Moleküle
- Hybridisierung der Platin 5d Orbitale mit den CO 5σ und 1π Orbitalen
- Bereits ein CO Molekül ändert die elektronische Struktur deutlich
- (Resonante) Rumpfniveauspektroskopie erforderlich, um die C, O und Pt Atome einzelnen zu untersuchen

Reaktion von deponierten Clustern

- Wie im Fall des Magnetismus ist auch für die Anwendung z.B. in der Katalyse eine Deponierung der Cluster auf einer Oberfläche erforderlich
- Die Drosophila der Katalyse Forschung ist die Oxidation von CO zu CO₂, weshalb dies auch der Prozess ist, der am weitesten häufigsten an Clustern untersucht worden ist
- Typische Clustermaterialien, sind Edelmetalle wie Pt, Pd und auch Au
- Die Experimente werden oft mit der sogenannten Thermo-Programmierten-Desorption (TPD) durchgeführt
- Eine wichtige Anwendung ist z.B. die katalytische Oxidation von CO in Katalysatoren von Kraftfahrzeugen

Experiment zur Nanokatalyse



- Zwei typische Experimente, wie sie zur Untersuchung zur Nanokatalyse eingesetzt werden

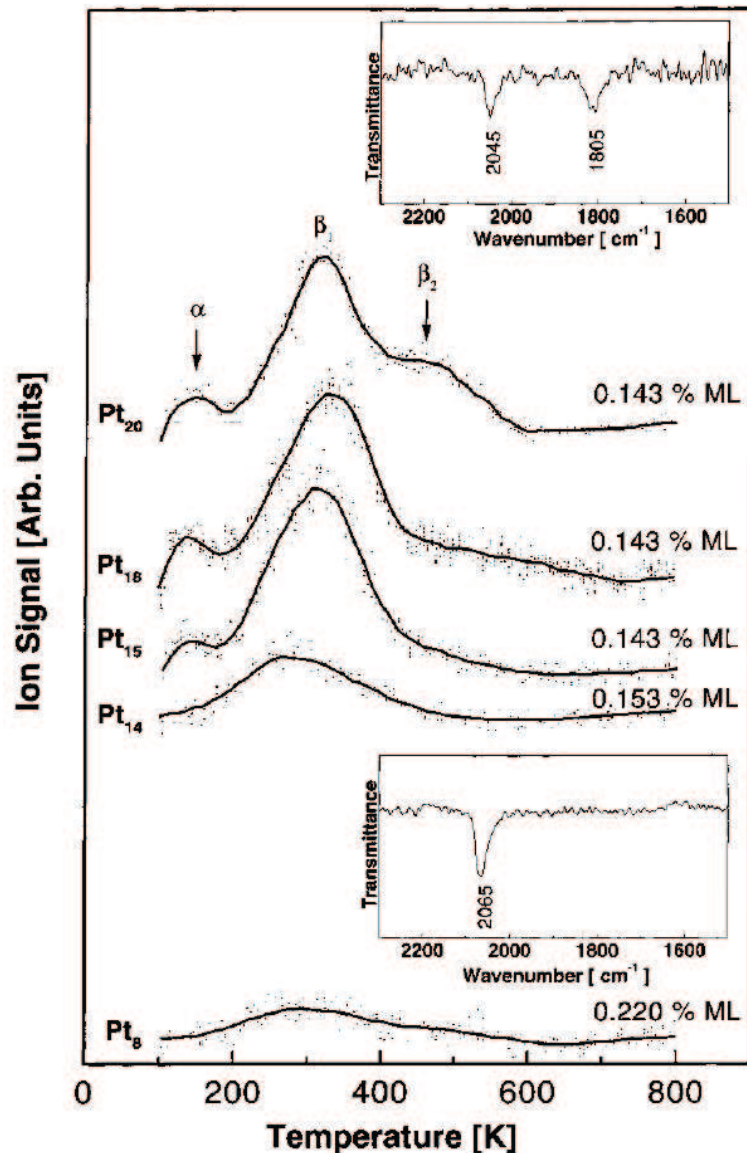
U. Heiz, W.-D. Schneider, J.Phys.D **33**, R85 (2000)

- Zum Einsatz kommen insbesondere verschiedene Standardmethode der Oberflächenphysik

Thermo-Programmierte-Desorption (TPD)

- Mit Hilfe von TPD wird das Adsorptionverhalten von Molekülen auf Oberflächen untersucht
- Dazu werden Moleküle bei tiefen Temperaturen auf einer Oberfläche adsorbiert
- Bei der danach erfolgenden langsamen Temperaturerhöhung desorbieren die Moleküle abhängig von der Bindungsenergie an die Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen
- Die desorbierenden Moleküle werden mit einem Massenspektrometer nachgewiesen
 - CO und das Reaktionsprodukt CO₂ können getrennt nachgewiesen werden
- Andere Namen sind z.B. Thermo-Desorptions-Spektroskopie (TDS)

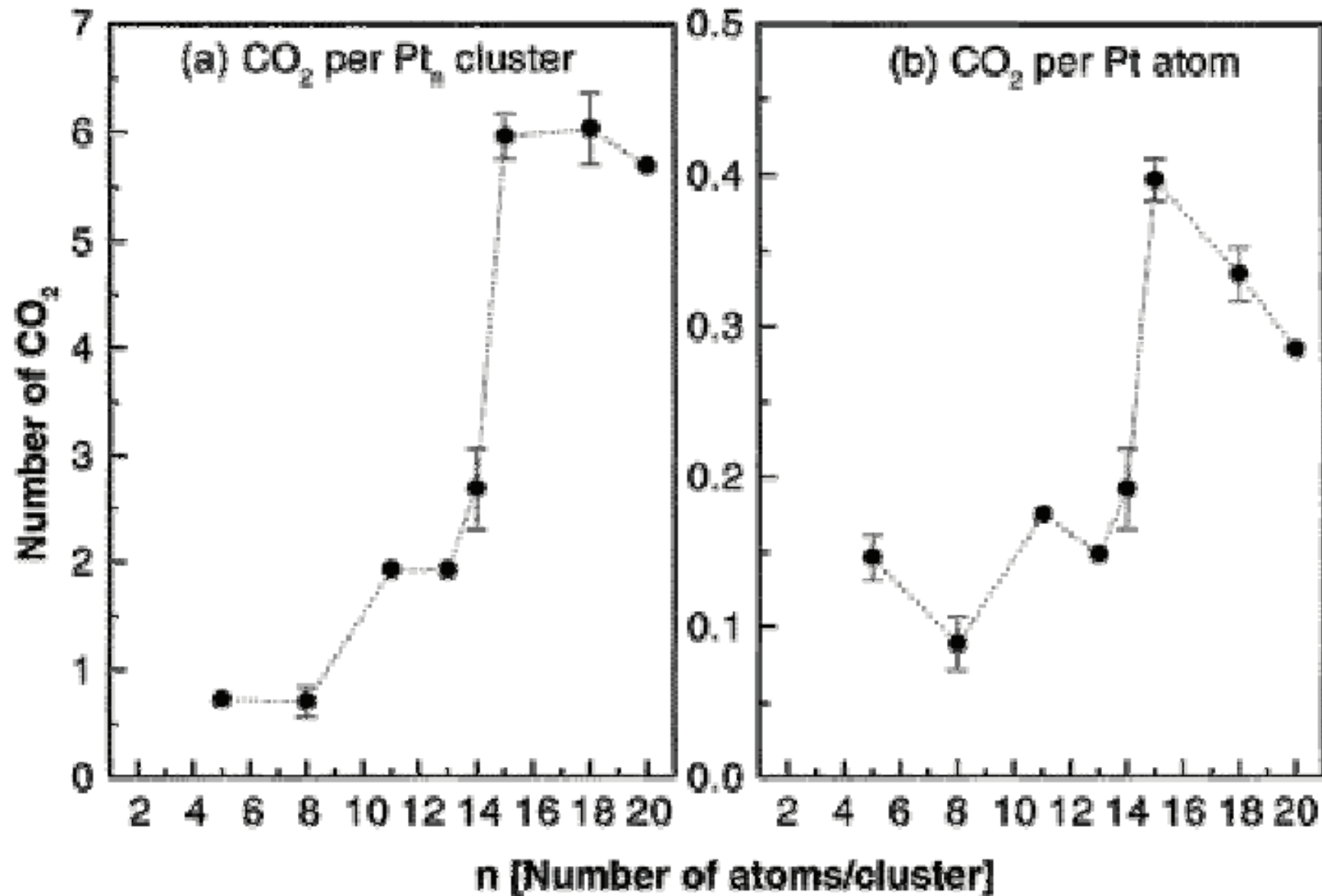
TPD – CO auf Platin



- Oxidation von CO zu CO₂ mit verschiedenen Pt_n Clustern, die auf einem MgO Substrat deponiert sind
- Nachgewiesen wird die Menge des entstehenden CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur

Heiz et al, JACS **121**, 3214 (1999); PRL **86**, 5950 (2001)

CO Oxidation mit Platin



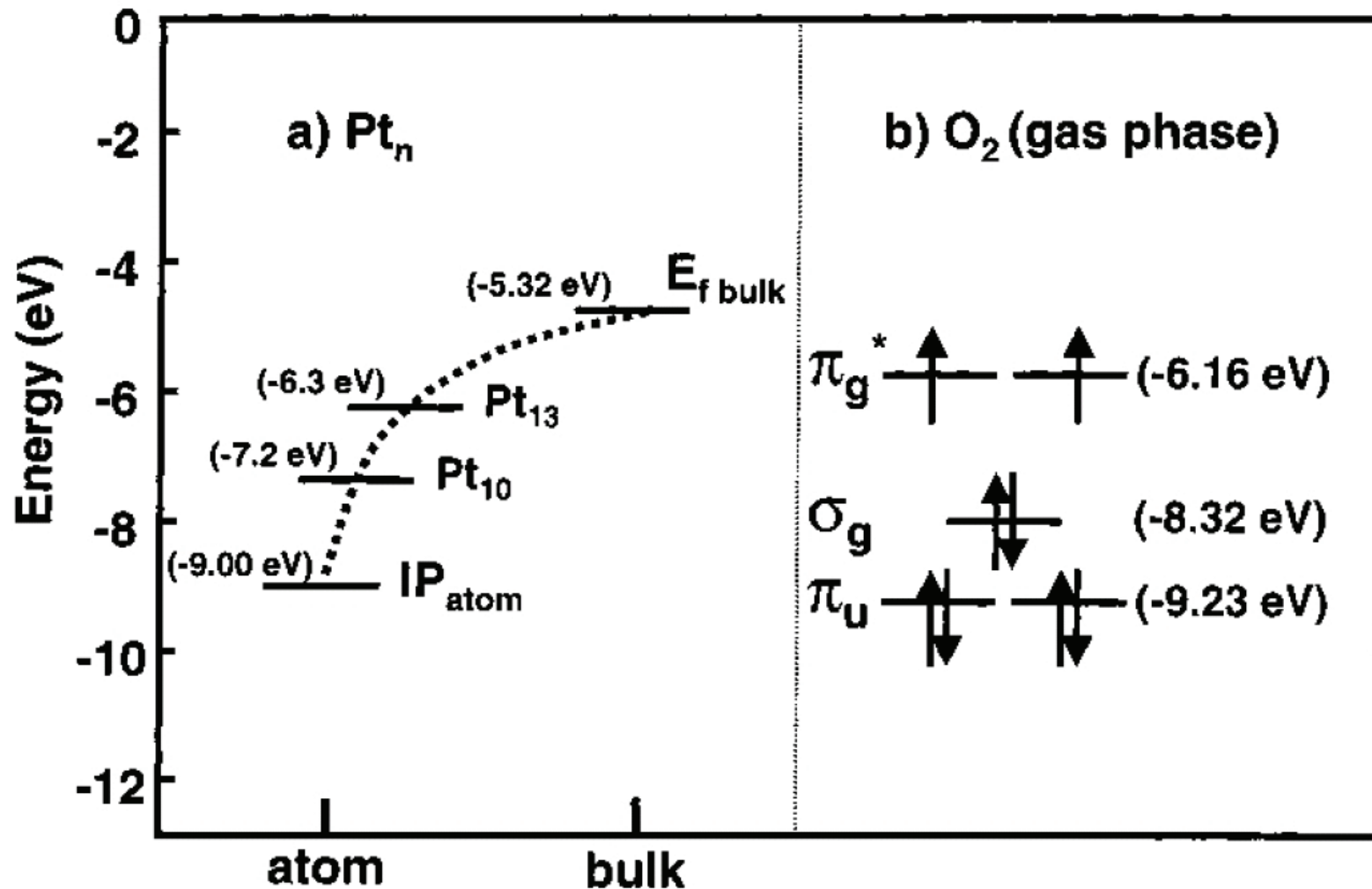
CO Oxidation mit Platin

- Starke Variation der Oxidationseffizienz mit der Clustergröße; Maximum bei 14-15 Platinatomen
- Es sind verschiedene Oxidationsprozesse bekannt von Pt(111) Kristallen (α) und gestuften Pt(355) Oberflächen (β_x) bekannt



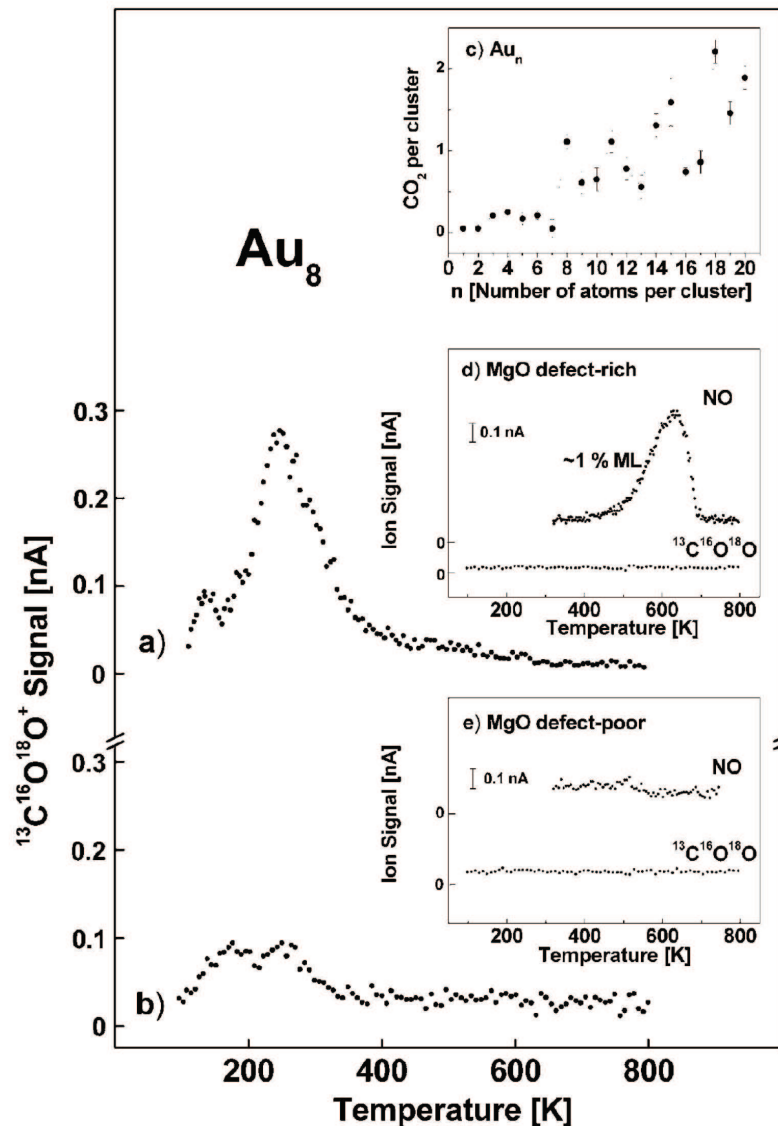
- Wichtig ist die Dissoziation von O_2 um hochreaktive Sauerstoffatome zu generieren
- Ansatz: Bindungsenergie der Pt 5d Orbitale liegt im Bereich der Bindungsenergie des Sauerstoff HOMO Zustandes
- Lage der 5d Zustände variiert mit der Clustergröße

CO Oxidation mit Platin



- Bindungsenergie des HOMO Zustandes bzw. des von Pt_n Clustern, Atomen in der Gasphase und Platinfestkörper

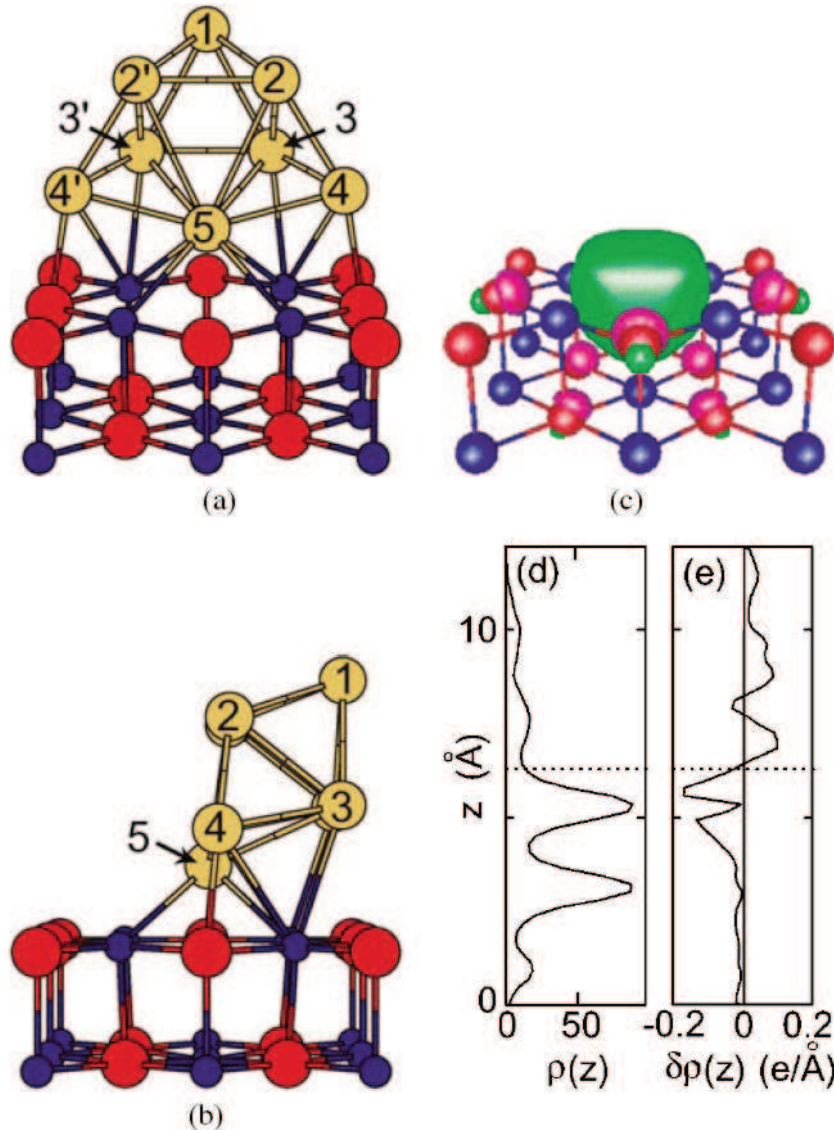
Gold als Katalysator ?



- Wie allgemein bekannt ist Gold als Festkörper chemisch sehr inert und es sind kaum Reaktionen bekannt
- Interessanterweise arbeiten jedoch kleine, auf einer MgO Oberfläche deponierte Goldcluster Au_n als Katalysatoren
- Die *Güte* der MgO Oberfläche hat einen starken Einfluß auf die katalytische Aktivität
- Wie kann man dieses verstehen ?

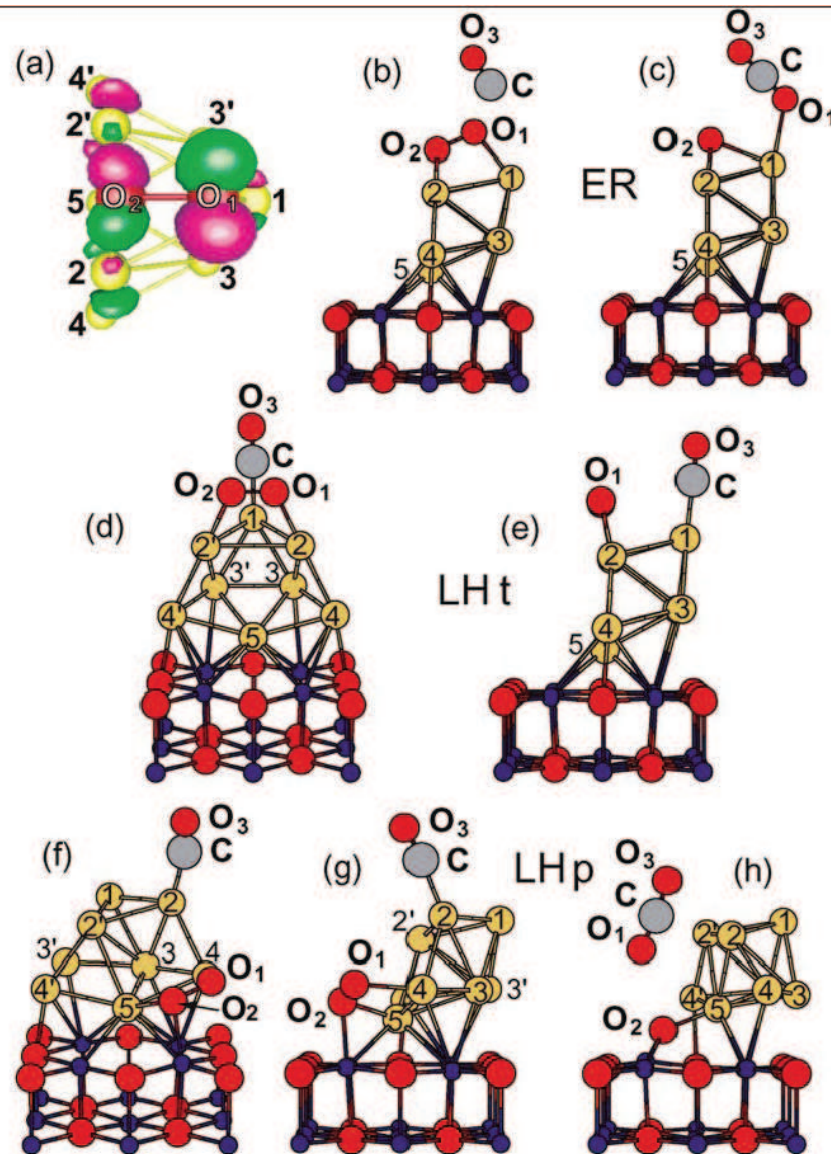
Sanchez et al, J.Phys.Chem.A **103**, 9573 (1999)

Goldcluster als Katalysatoren



- Im Fall einer *schlechten* MgO Oberfläche besitzt diese viele Farbzentren. Insbesondere die Sauerstoff-Fehlstellen spielen eine Rolle bei der *Aktivierung* der Goldcluster
 - Lagert sich ein Au_8 Cluster an ein O-Farbzentrum (FC) an, so führt dies zu einem Ladungstransfer von $\approx 0.5 e$ von der MgO Oberfläche in den Goldcluster
- a,b Relaxierte Struktur von Au_8 auf einer O-Fc in MgO
- c Orbital des FC
- d,e Ladungsdichte am Ort des FC

Goldcluster als Katalysatoren – Reaktion

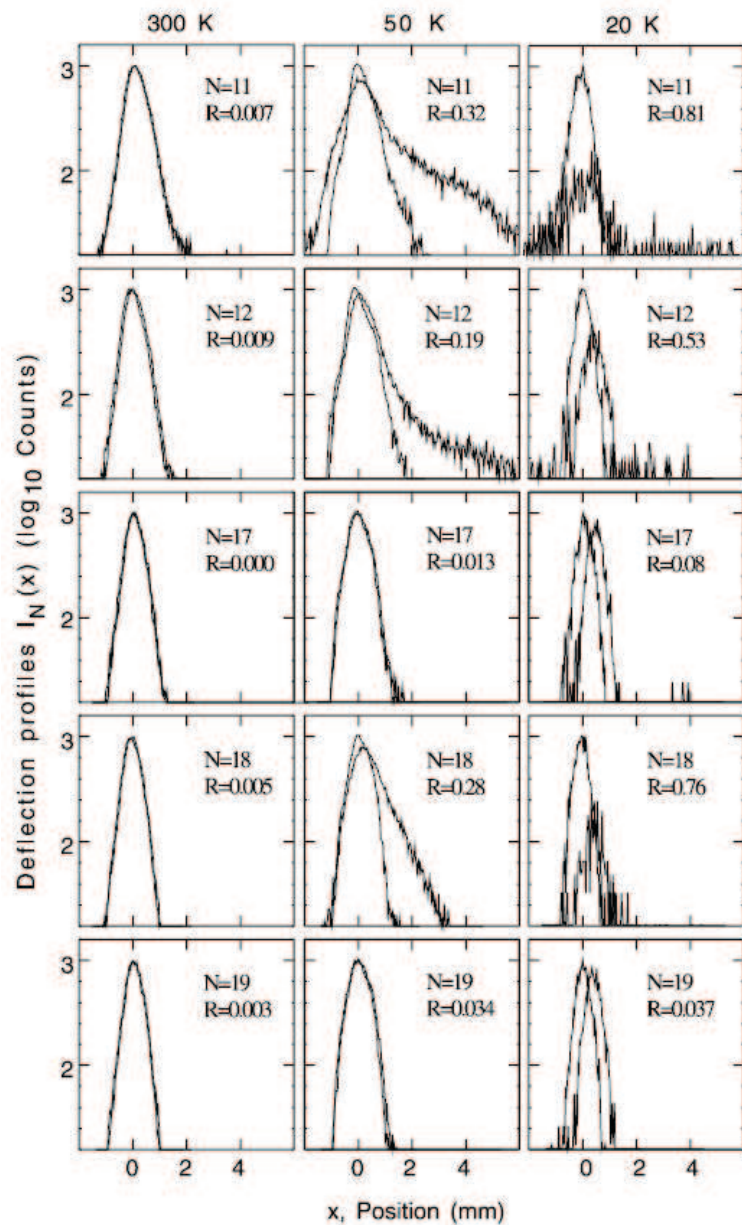


- Reaktionspfad: Eley-Rideal [ER] und Langmuir-Hinshelwood [LHt, LHp]
- ER und LHt sollten dabei bereits bei kleinen Temperaturen ($T \approx 80$ K) auftreten, während die LHp Reaktion erst bei höheren Temperaturen beobachtet werden sollte
- Insbesondere die LHp Reaktion wird durch die Anwesenheit von FC deutlich verstärkt

Ferroelektrizität

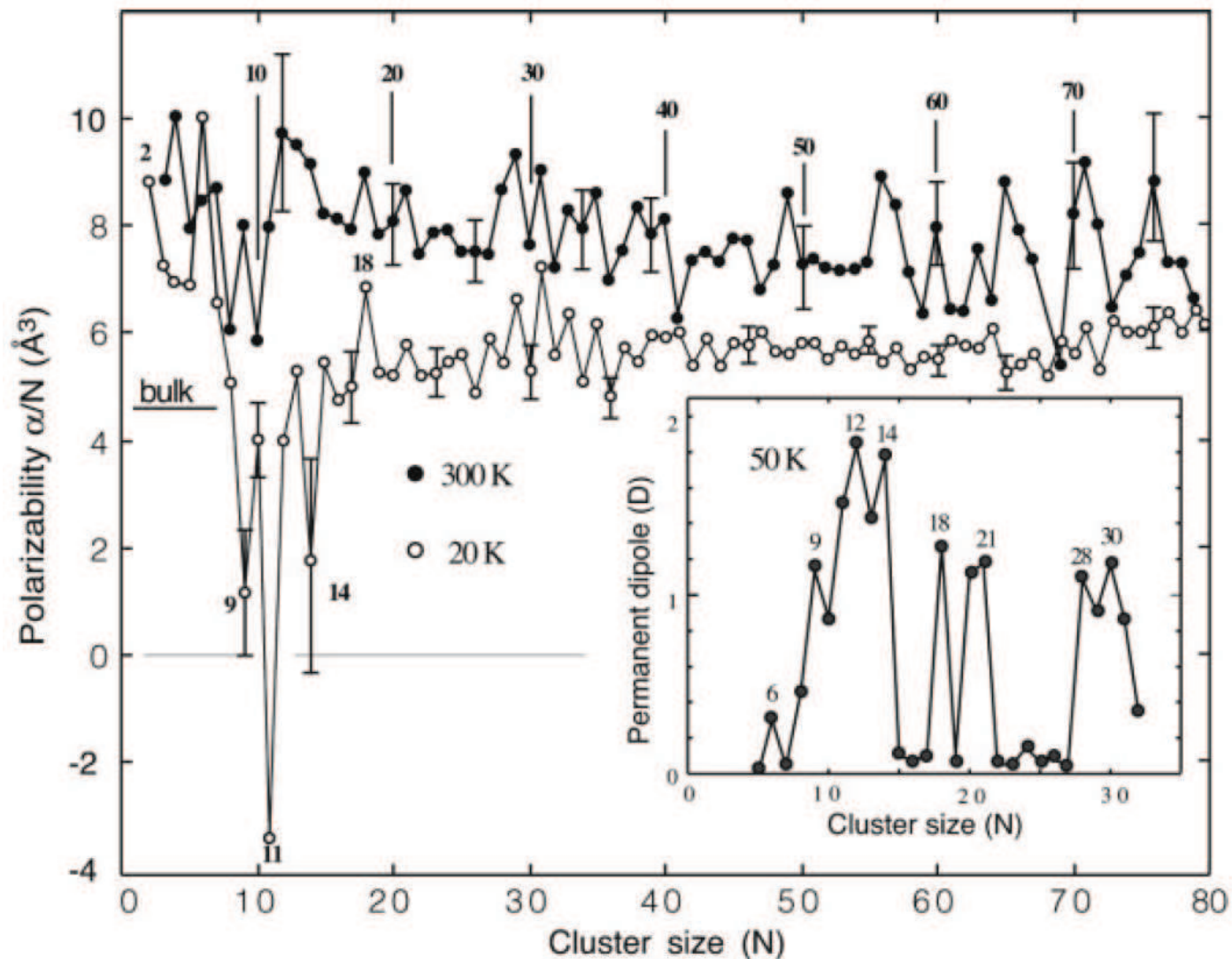
- Ferromagnetismus: permanentes magnetisches Dipolmoment
In kleinen Clustern haben wir Superparamagnetisches Verhalten
in verschiedenen Materialien gefunden
- **Ferroelektrizität** → permanentes elektrisches Dipolmoment
Nicht möglich in metallischen Systemen
- Wie lassen sich jedoch kleine metallische Cluster polarisieren
(induziertes elektrisches Dipolmoment) ?
- Experimente an kleinen, massenselektierten, freien Niob Clustern
Walt A. de Heer et al. Science **300** 1265 (2003), Phys.Rev.Lett.
93, 086803 (2004)
- Messungen sind äquivalent zu Stern-Gerlach Messungen zur
Bestimmung von magnetischen Momenten
- Ablenkung eines elektrischen Dipols in einem inhomogenen
elektrischen Feld dE/dz

Ferroelektrizität – Nb_n Cluster



- Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur durch Thermalisierung in kaltem Heliumgas
- Unterschiedliches Verhalten der Nb_n Cluster in Abhängigkeit von der Temperatur
 - $T = 300\text{ K}$: Sehr kleine Auslenkung der Cluster → kleines, induziertes elektrisches Dipolmoment → Cluster wird polarisiert → metallisches Verhalten
 - $T = 50\text{ K}$: Deutliche Ablenkung der Cluster in dem dE/dz -Feld
 - $T = 20\text{ K}$: Ablenkung wird so groß, daß die Cluster nicht mehr den Detektor treffen !

Ferroelektrizität – Nb_n Cluster

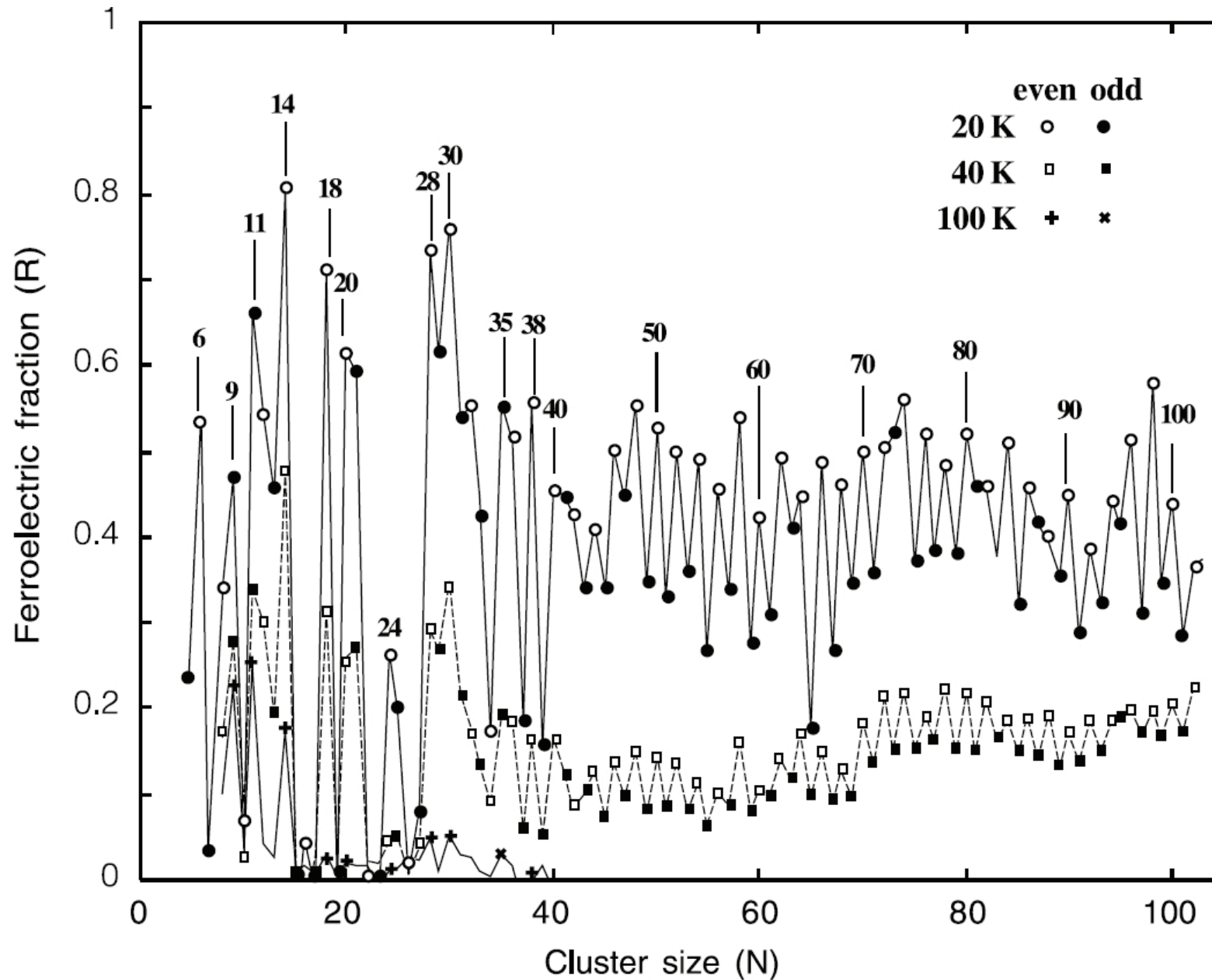


- Wie groß ist die Polarisierbarkeit der Cluster in Abhängigkeit von der Clustergröße ?

Ferroelektrizität – Nb_n Cluster

- Sehr hohe elektrische Dipolmomente der Nb_n Cluster lassen sich nur durch ein permanentes elektrisches Dipolmoment erklären
- Es scheint zwei verschiedene Phasen zu geben, in denen die Cluster vorliegen können
 - “normale” metallische Phase mit einem kleinen, induziertem Dipolmoment
 - ferroelektrische Phase mit einem großen, permanenten elektrischen Dipolmoment
 - Anteil der ferroelektrischen Phase steigt bei tiefen Temperaturen stark an
- Wie können diese beiden Phasen unterschieden werden ?
 - Normale Mode → Ablenkung im Feld $\propto E \cdot \frac{dE}{dz}$
 $\Rightarrow \propto E \Leftrightarrow$ induziertes Dipolmoment $P_{ind}/N \approx 10^{-3} D(ebye)$
 - ferroelektrische Mode → Ablenkung im Feld $\propto \frac{dE}{dz}$
 \Rightarrow permanentes Dipolmoment $P_{perm} \approx 1 D$ ist unabhängig von E
- Ursache der ferroelektrischen Phase ?

Ferroelektrizität – Nb_n Cluster



Ferroelektrizität – Nb_n Cluster

- Tiefe Temperatur
 - Vibration des Clusters ist eingefroren
 - Cluster können nur rotieren
- Mittlerer Abstand der Rotationsniveaus

$$\text{Rotationskonstante } B \quad : \quad B/k_B \approx 0.1 N^{-5/3} K$$

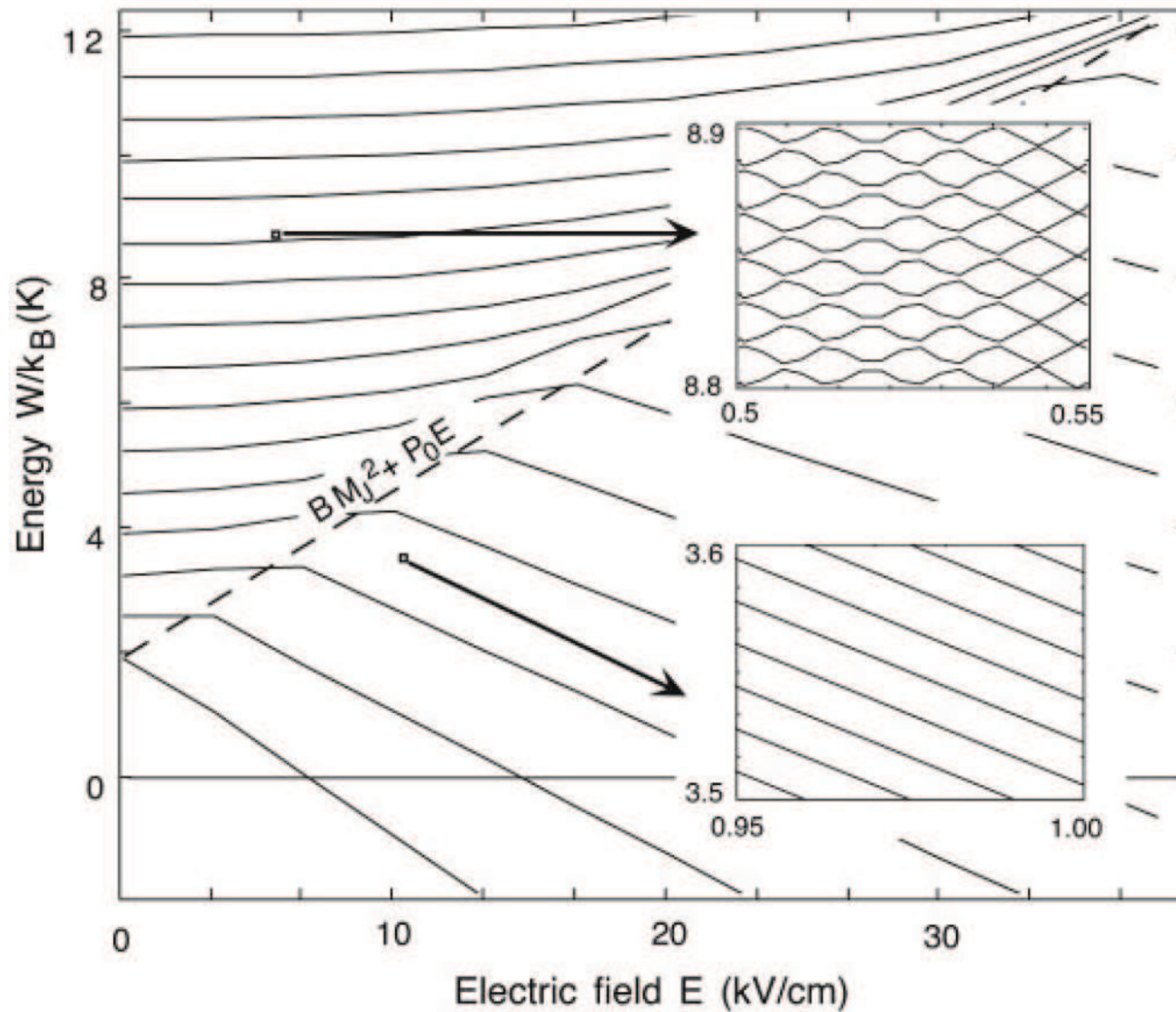
$$\text{Drehimpuls } J \quad \approx \quad \sqrt{k_B \cdot T / B}$$

$$\text{Dipolmoment } P \quad = \quad dW(E)/dE$$

P ergibt sich aus der Arbeit, die im dE/dz Feld geleistet wird und ist gleich der Steigung

- Verhalten der Energieniveaus im elektrischen Feld
 → Stark-Effekt $W \propto B \cdot M_J^2 + P_0 \cdot E$

Ferroelektrizität – Nb_n Cluster



Ferroelektrizität – Nb_n Cluster

- Für kleine Felder ergibt sich eine schnelle Oszillation \Rightarrow im Mittel verschwindet das Dipolmoment
- Avoided Crossing der Niveaus mit gleichem M_J
- Für $B \cdot M_J^2 + P_0 \cdot E > W_n$ gibt es kein avoided crossing mehr

$$\Rightarrow P = P_0 \frac{M_J}{\sqrt{J(J+1)}}$$

- P springt auf einen großen Wert

Ferroelektrizität – Nb_n Cluster

- Anteil der ferroelektrischen Cluster läßt sich durch

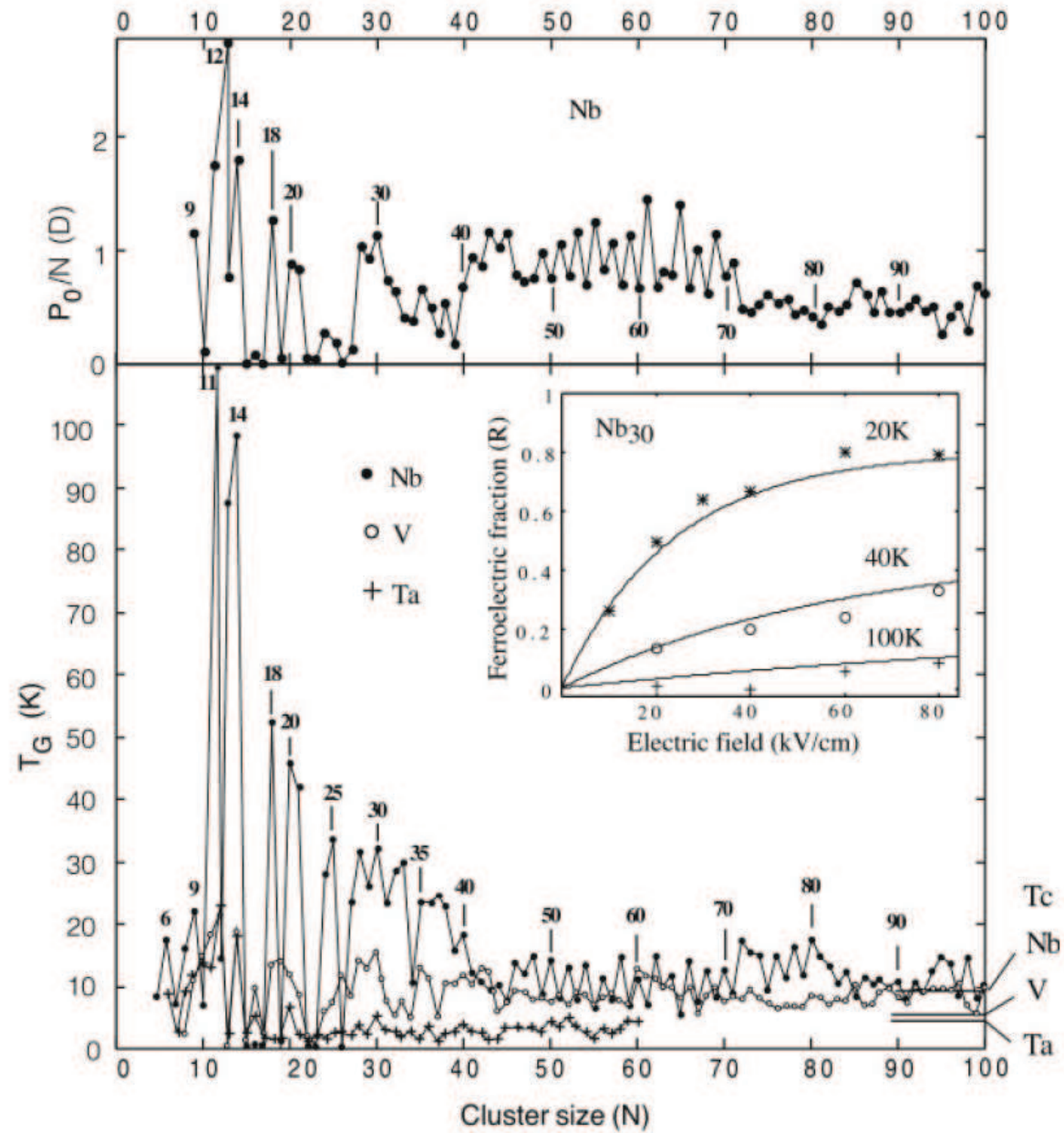
$$R_N(T, E) = \left[1 - \exp\left(-\frac{T_g(N)}{T}\right) \right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{P_0(N) \cdot E}{k_B \cdot T}\right) \right]$$

beschreiben

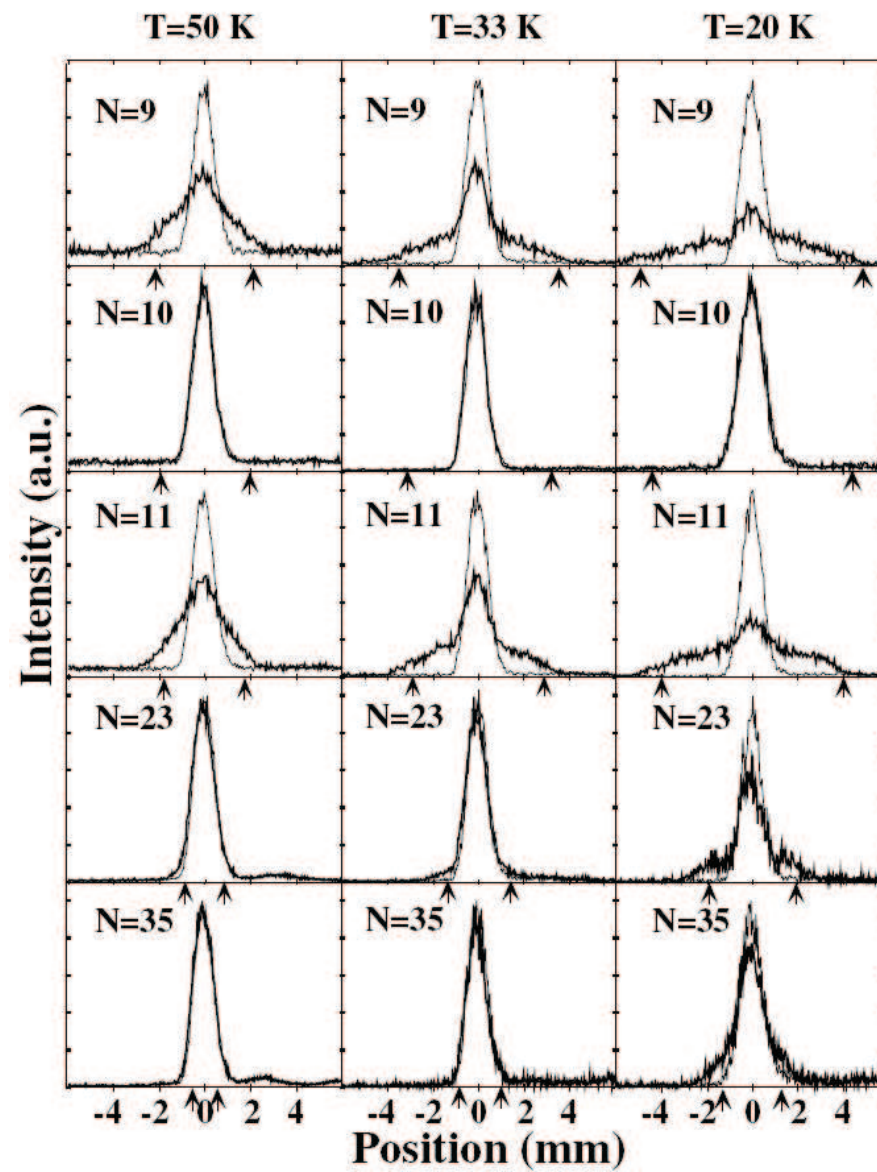
- Charakteristische Ordnungstemperatur T_g , bei der die ferroelektrische Phase auftritt. Entspricht z.B. der Curie-Temperatur eines Ferromagneten
- Vergleich mit theoretischen Rechnungen
 - Struktureller Übergang Ursprung der Ferroelektrizität bei kleinen Clustern $N \leq 30$, bcc-Struktur ?
 - Elektronischer Effekt für $n > 38$ aufgrund des alternierenden Verhaltens ?

Ferroelektrizität – Nb_n Cluster

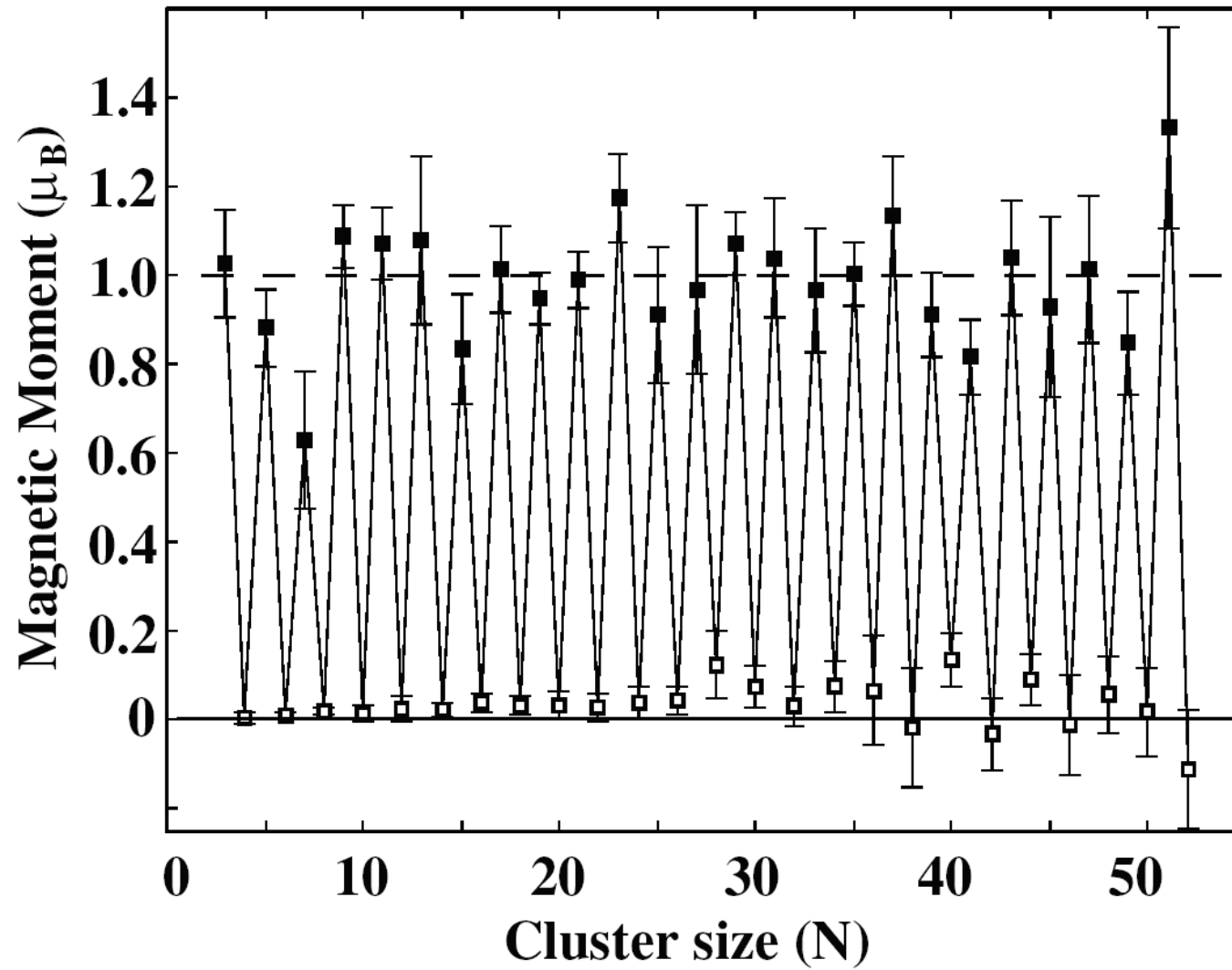
- Ferroelektrizität bekannt aus Verbindungskristallen, aber nicht aus mono-atomaren Materialien und erst recht nicht von Metallen
- Dipoldichte 1 $D = 1 \text{ Debye} \equiv 10^6 \text{ V/cm}$
- Ferroelektrischer Zustand \rightarrow Abstand des Schwerpunktes der Valenzelektronen vom Ion $\cong 1 \text{ \AA}$!
- Beobachtung an Nb_n Clustern, aber auch an V and Ta Clustern
- Sehr ungewöhnliche Ladungsverteilung im Vergleich zum Metall
 - Es können keine freien Ladungsträger vorhanden sein, da diese diesem Effekt entgegen wirken würden
Im metallischen Zustand erfolgt ein effektives Screening \rightarrow Elektronen sind frei
 - Der Zustand muß kollektiv sein, es müssen also alle Elektronen des Valenzbandes daran teilnehmen



- gerade-ungerade Oszillation ist erstaunlich
Im metallischen System würde sich genau das inverse Verhalten zeigen, da das ungepaarte Elektron die Polarisation verstärken sollte !
- T_g scheint für große N gegen die Sprungtemperatur T_c der Supraleitung zu konvergieren ! Beide Effekte könnten somit die gleiche Ursache haben
- Was passiert mit dem Spin in den Niob Clustern ?
- ⇒ Stern-Gerlach Messungen an Nb_n Clustern
- Kurze Überlegung, was wir erwarten würden
 - Stern-Gerlach am Atom: Zwei Peaks entsprechend dem Elektronenspin $s_z = \pm 1/2, \mu_z = \pm 1 \mu_B$
 - Paramagnetischer Cluster: Spin koppelt an die Clustergeometrie
 - Spin präzidiert um die Cluster Achse, wobei der Cluster selber rotiert
 - ⇒ Im Mittel eine Ablenkung und nur eine Peak $\equiv \mu \approx 0$
- Spin an Cluster gekoppelt → $\mu \approx 0$ und keine Ablenkung
- Spin ungekoppelt → $\mu = \pm 1 \mu_B$ und zwei Peaks

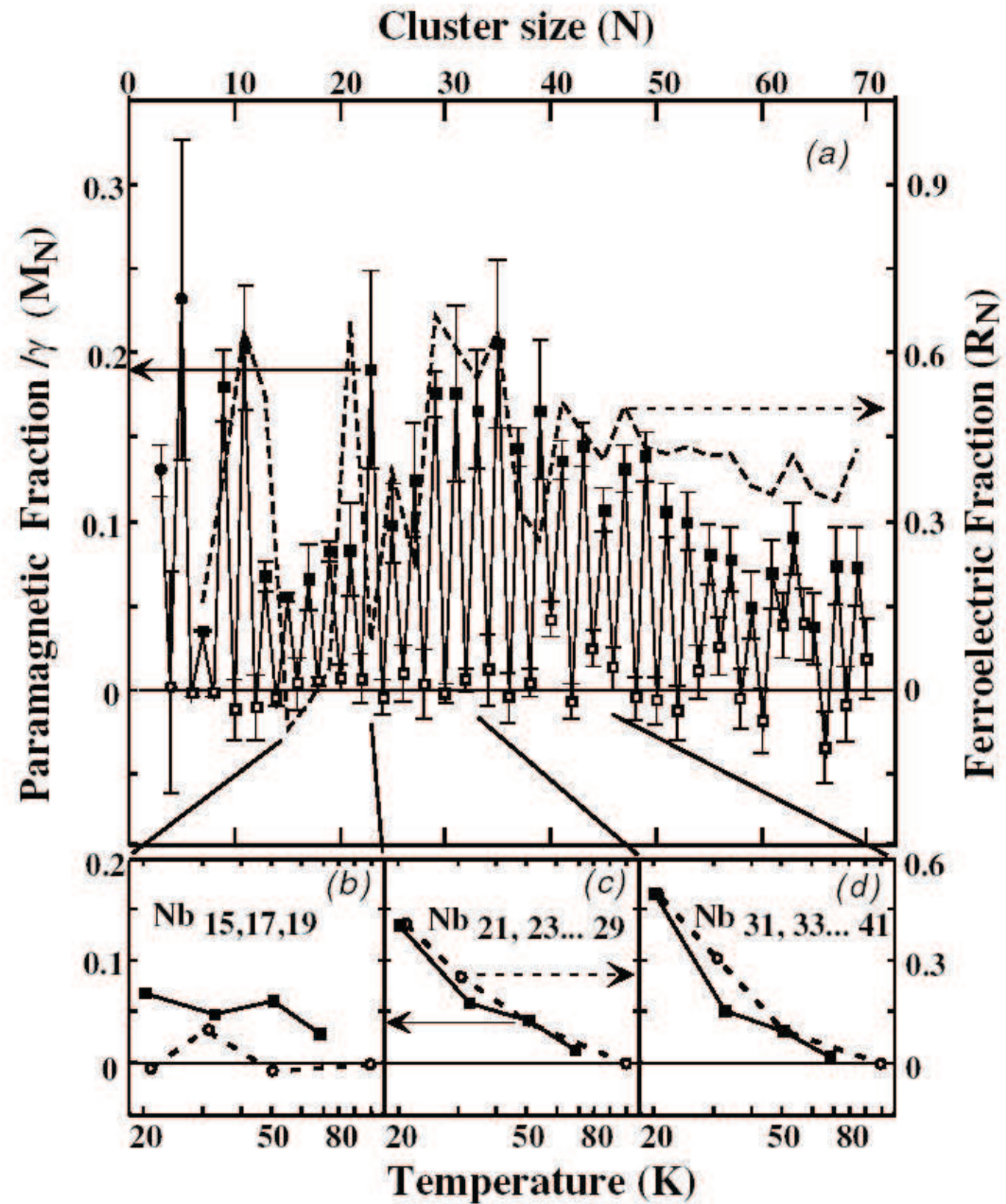


- Magnetische Momente der Nb_n Cluster



Ferroelektrizität – Nb_n Cluster

- $T \cong 300 K$: Spin ist an die Nb_n Cluster gekoppelt
- $T \leq 50K$: Zwei zusätzliche Peaks, bei ungeraden Nb_n Clustern \Rightarrow ungekoppelter Spin !
- Berechnung des Paramagnetischen Verhältnis \rightarrow Anteil der Seitenpeaks zum zentralen Peak und Vergleich mit dem ferroelektrischen Verhältnis
- Ähnliches Verhalten \leftrightarrow Zusammenhang der Effekte !
- Experimente, bei denen Cluster zunächst durch ein dE/dz Feld und anschliessend durch ein dB/dz Feld fliegen bestätigen dies



Supraleitung – Nb_n Cluster

- Kopplung des Spins an die Clustergeometrie erfolgt über die Spin-Bahn Wechselwirkung
- Da die Kopplung des Spins an den Cluster für kleines T verschwindet, scheint auch die Spin-Bahn Wechselwirkung zu verschwinden
- Genau dieses Verhalten wird auch bei Supraleitern entsprechend der BCS Theorie beobachtet (!), da unterhalb T_c keine “normalen” Elektronen, sondern Cooper-Paare existieren

Supraleitung – Nb_n Cluster

- Auch theoretische Arbeiten weisen darauf hin, daß es in kleinen Clustern entsprechend der BCS Theorie durch Paarkorrelationen zu einem *Parity-Gap* kommt

$$\Delta p = E_{2\ell+1} - \frac{1}{2}(E_{2\ell} + E_{2\ell+2})$$

⇒ Bereits in Clustern aus wenigen Teilchen gibt es eine Art Supraleitung bzw. der Effekt “Cooper-Paar-Bildung”, der die normale Supraleitung bewirkt tritt bereits in kleinen Clustern auf !

- Photoelektronenspektroskopie sollte diese Effekte sehen, jedoch gibt es hier noch keine Ergebnisse