

Clusterphysik

Moderne Molekülphysik

SS 2013

Michael Martins

michael.martins@desy.de

- Folien werden im WWW bereitgestellt

- 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

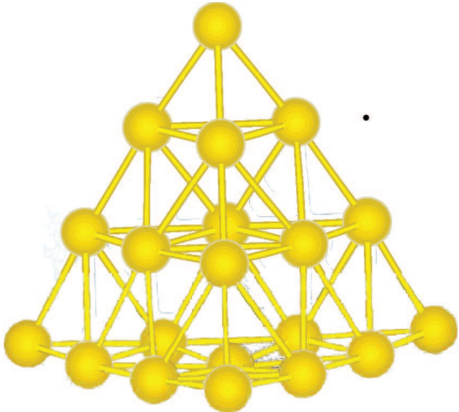
- 1 van-der-Waals Moleküle und Cluster
- 2 Strukturbestimmung
- 3 Alkalimetallcluster
- 4 Übergangsmetallcluster
 - Magnetismus
 - Katalyse
- 5 Kohlenstoffcluster (Fullerene und Nanotubes)
- 6 Halbleitercluster
- 7 Deponierte Cluster
- 8 Rumpfniveauspektroskopie an Clustern und Molekülen

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

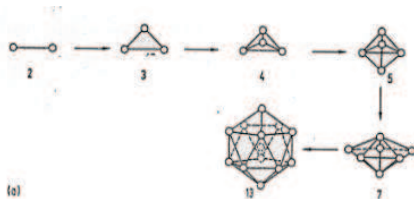


- Große Cluster: $100 > N > 1000$
Langsamer Übergang zum Festkörper
- Mikrokristallite: $N > 1000$
kleiner Festkörper

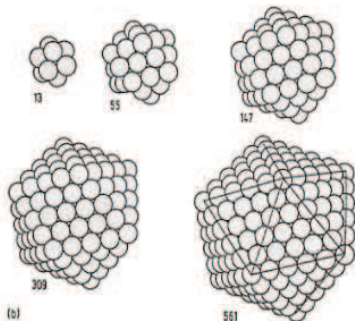
Aus welchen Materialien werden Cluster erzeugt

- 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

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

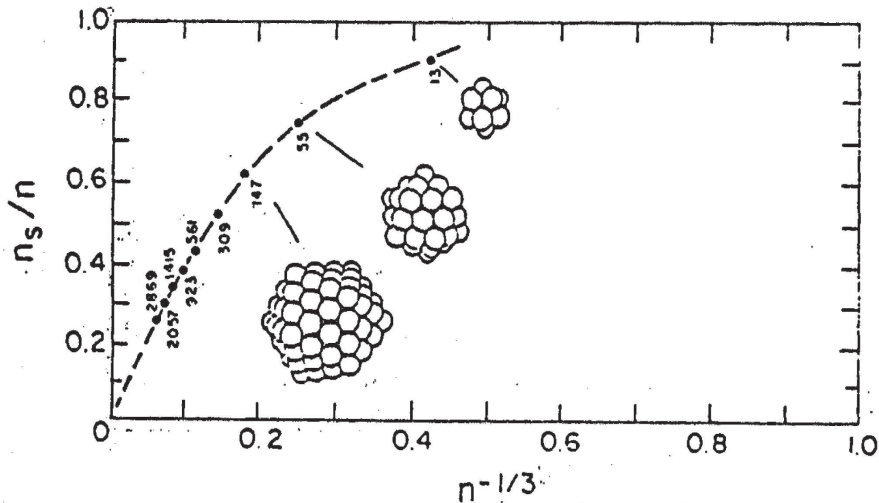
- Das Verhältnis von Oberflächenatomen zur Gesamtzahl ist damit dann

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

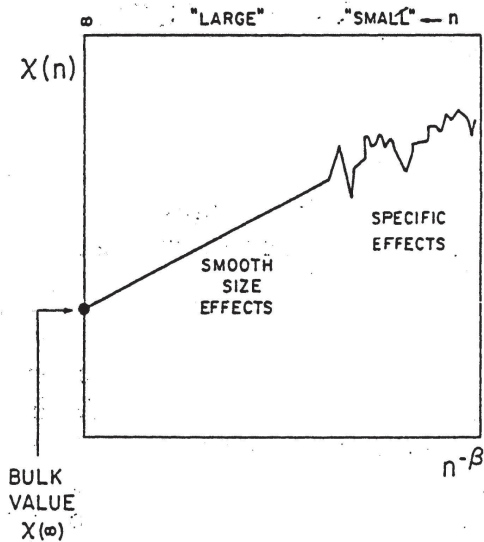
Verhältnis Oberfläche – Volumen

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



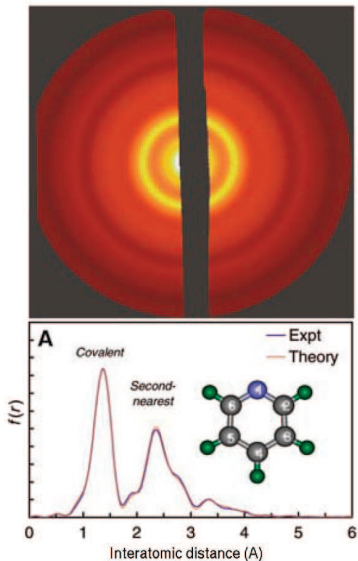
Experimentelle Beispiele

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

Beispiel: Geometrische Struktur 1

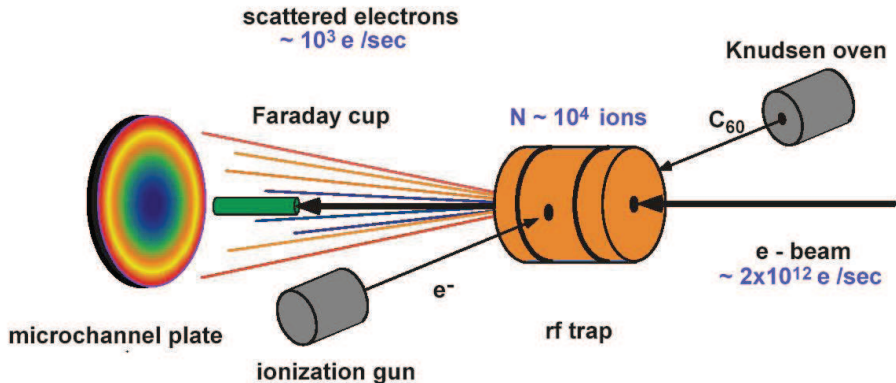
- Elektronenbeugung kann genutzt werden, um die geometrische Struktur von Materialien zu messen
- Festkörper: LEED (Low Energy Electron Diffraction)
- Experimente können auch an freien Molekülen durchgeführt werden
 - UED (Ultrafast Electron Diffraction)
 - Zewail Gruppe
 - Zeitaufgelöst

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



Beispiel: Geometrische Struktur 2

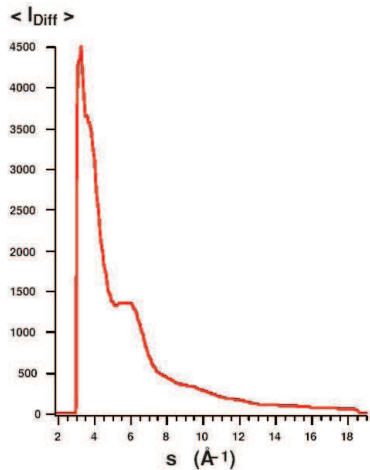
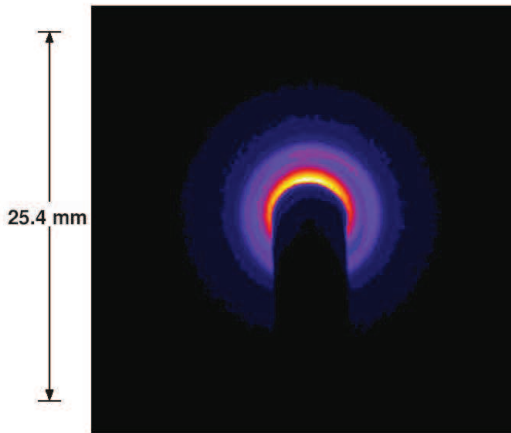
- Experiment kann auch an freien Clustern durchgeführt werden



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

Krüc

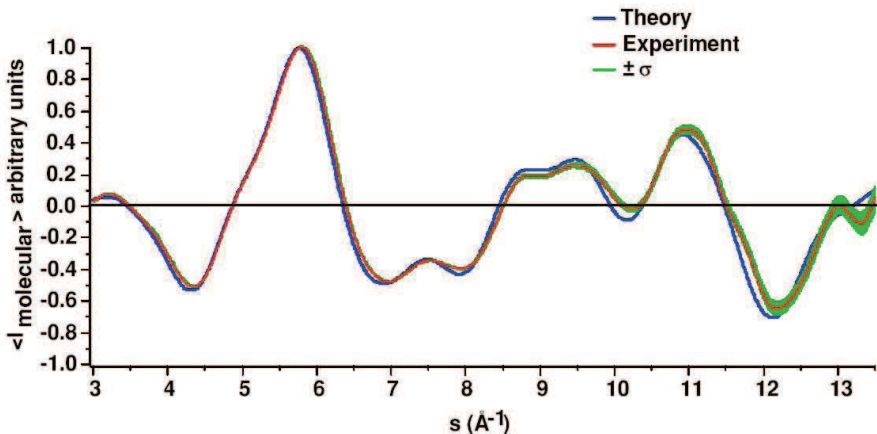
Beispiel: Geometrische Struktur 3



- Beugungsbild von freien Clustern

Beispiel: Geometrische Struktur 4

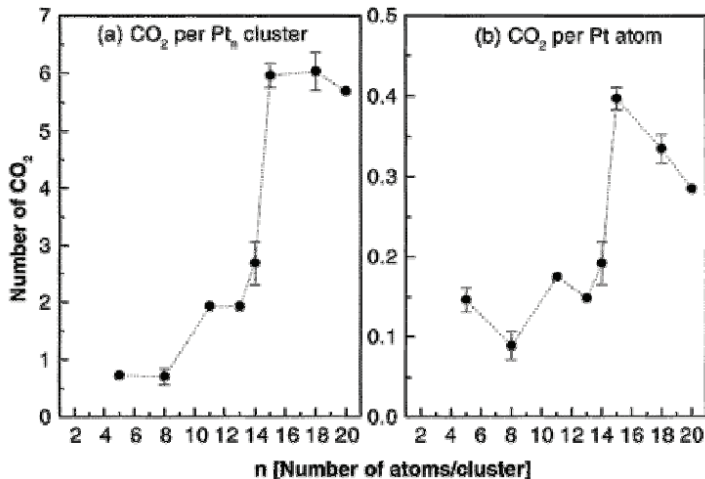
- Beispiel C_{60} Buckyball (Cluster)
- Bestimmung der Struktur durch Vergleich mit der Theorie möglich



Beispiel: Katalyse

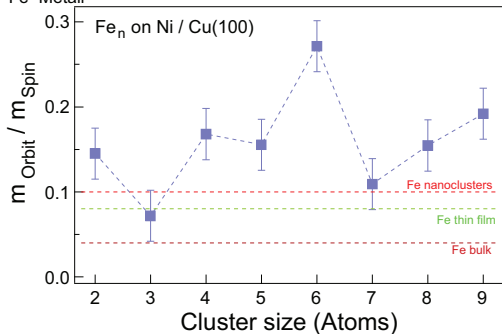
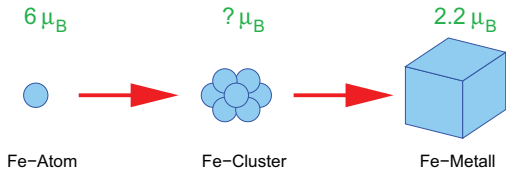
- Katalytische Oxidation von CO zu CO₂

Every Atoms Counts

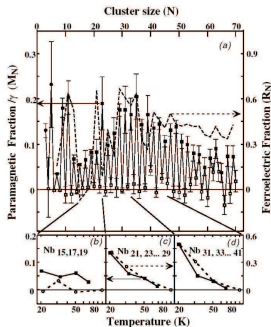
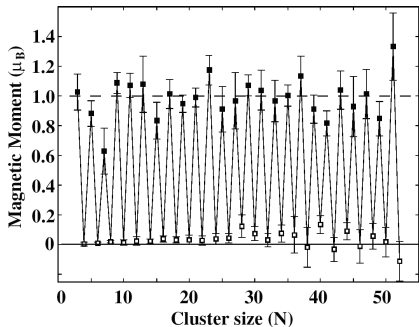


Beispiel: Magnetismus

- 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)