

Clusterphysik

Clusterphysik Überblick

- 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

Van der Waals Cluster

- van der Waals Clusters oder Moleküle sind Systeme, bei denen die Konstituenten durch die van der Waals Wechselwirkung gebunden sind
- Typische Vertreter:
 - Edelgascluster
 - Molekülcluster mit abgeschlossenen Schalen
- Atome haben kein permanentes Dipolmoment

$$\langle p_{el} \rangle_{Atom} = 0$$

- Aufgrund von kurzzeitigen “virtuellen” Anregungen kann es aber ein momentanes Dipolmoment p_1 haben, womit gilt

$$\langle p_{el}^2 \rangle_{Atom} \neq 0 \quad (104)$$

Dipolmoment

- Das Dipolmoment p_1 eines Atoms (1) erzeugt am Ort von Atom (2) ein Feld

$$E = \frac{2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{p_1 \hat{R}}{R^3} \quad (105)$$

- Dieses Feld E polarisiert das Atom (2) und führt zu einem induzierten Dipolmoment p_2

$$p_2 = \epsilon_0 \alpha E = \epsilon_0 \alpha \frac{2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{p_1 \hat{R}}{R^3} \quad (106)$$

mit α der atomaren Polarisierbarkeit

- Die potentielle Energie des induzierten Dipols im Feld des momentanen Dipols von Atom (1) ist

$$E_{pot} = -p_2 \cdot E = -\frac{4\epsilon_0 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{p_1^2}{R^6} \quad (107)$$

- Da $\langle p_{el}^2 \rangle_{Atom} \neq 0$ ist auch $\langle E_{pot} \rangle \neq 0$

Potential

- Mit zunehmender Annäherung der Atome werden sich die Elektronenhüllen überlappen und es wird zu einer Abstoßung aufgrund des Pauli Prinzip kommen
- Dies wird durch ein empirisches abstoßendes Potential

$$V \propto \frac{1}{R^{12}} \quad (108)$$

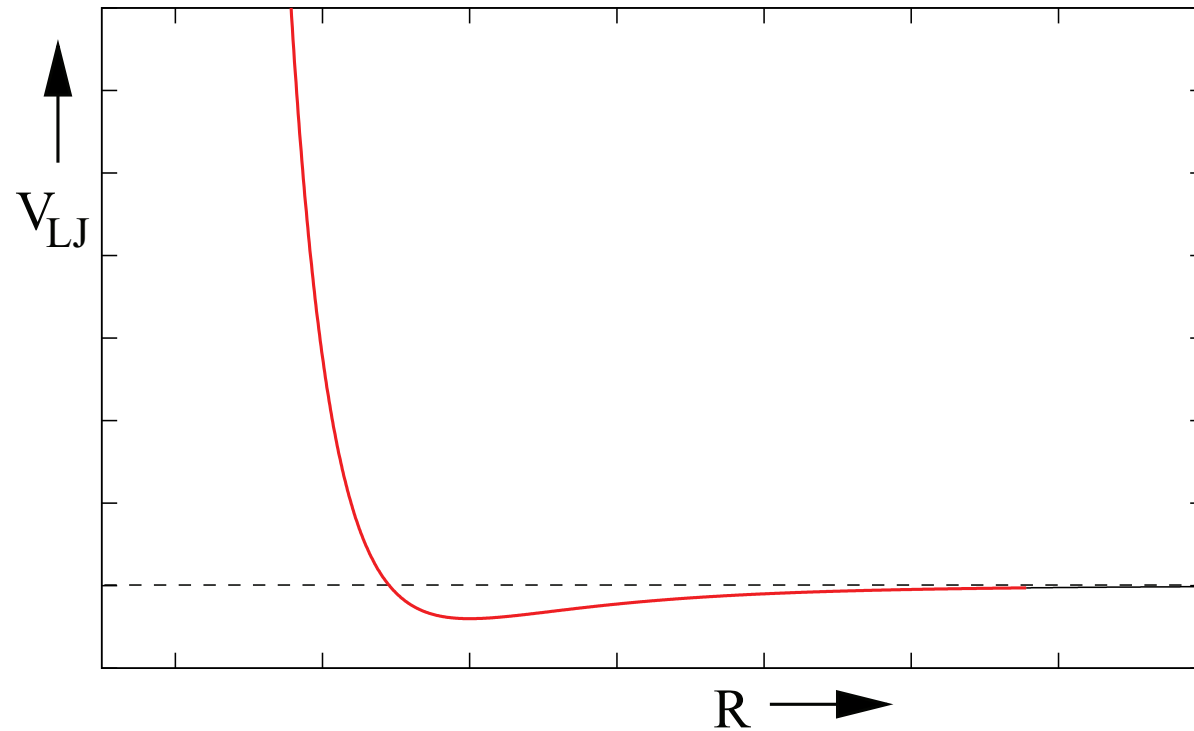
beschrieben

- Das Gesamtpotential hat damit die Form

$$V_{LJ} = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (109)$$

- ϵ Potentialtiefe
- σ Gleichgewichtsabstand
- V_{LJ} ist als **Lennard-Jones-Potential** bekannt

Potential



- Die Parameter ϵ und σ werden empirisch aus dem Experiment bestimmt
- Van-der-Waals Cluster sind typisch Isolatoren mit hoher Kompressibilität

Potential

- Typische Parameter für Dimere

Dimer	ϵ (meV)	σ (nm)	E_B/Atom (eV)
Ne ₂	3	0.28	0.02
Ar ₂	13	0.38	0.08
Kr ₂	17	0.40	0.12
Xe ₂	24	0.44	0.17
Cd ₂	90		
Hg ₂	70	0.35	

- Die Gesamtbindungsenergie eines Clusters ergibt sich dann als Summe über die Paarenergien

$$E_B = \frac{1}{2} \epsilon \sum_{i,j=1}^N \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (110)$$

- Die Bindungsenergie ist viel kleiner als die Ionisationsenergie

Potential

- Das Lennard-Jones Potential ist nur eine grobe Näherung
- Der $1/R^6$ Term beschreibt das Verhalten für große R recht gut, der $1/R^{12}$ Term ist i.A. jedoch zu steil
- Häufig ist das Morse-Potential eine bessere Näherung

$$V_{MP} = D \left(1 - e^{a(R-R_0)} \right)^2 \quad (111)$$

Struktur von Van der Waals Clustern

- Die Gleichgewichtsstruktur eines Clusters bei $T=0K$ ergibt sich aus dem Minimum der Gleichung

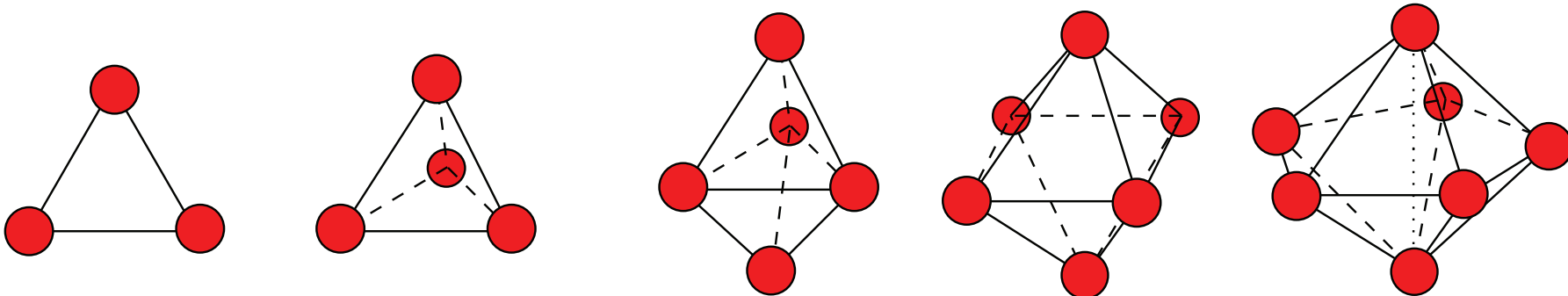
$$E_B = \frac{1}{2} \epsilon \sum_{i,j=1}^N \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

- Für $N \geq 6$ erhält man mehrere Minima, deren Anzahl schnell mit N steigt

N	Anzahl Minima
6	2
7	4
9	18
13	988

- Es gibt also sehr viele isomere Strukturen, die fast alle metastabil sind

- Wie sieht nun die Struktur von Van-der-Waals Clustern aus ?
 - Kleine Cluster (bis $N = 7$)
Regel von Friedel: Für eine gegebene Clustergröße N hat diejenige die größte Bindungsenergie, für die die Zahl der Nächste-Nachbar-Bindungen maximal ist
- $n=3$ Trimer: Gleichseitiges Dreieck
 - $n=4$ Tetramer: Tetraeder
 - $n=5$ Pentamer: Trigonale Bipyramide
 - $n=6$ Hexamer: Oktaeder
 - $n=7$ Heptamer: Pentagonale Bipyramide



Clusterstruktur

- Größere Cluster ($N > 7$)
- Beispiel eines $N = 13$ Clusters
Hier sind zunächst zwei Strukturen denkbar
 - Kubooktaeder (fcc oder hcp wie im Festkörper)
 - Ikosaeder
- Welche Struktur ist stabiler ?

- **Regel von Friedel:**

- Kubooktaeder

- Das innere Atome hat 12 nächste Nachbarn
- Ein Oberflächenatom hat eine Bindung zu vier weiteren Oberflächenatomen und dem inneren Atom

$$\frac{1}{2} \cdot (12 \times 5 + 1 \times 12) = 36$$

- Ikosaeder

- Das innere Atome hat 12 nächste Nachbarn
- Jedes Oberflächenatom hat eine Bindung zu fünf weiteren Oberflächenatomen und dem inneren Atom

$$\frac{1}{2} \cdot (12 \times 6 + 1 \times 12) = 42$$

- Der Ikosaeder hat also mehr nächste Nachbarbindungen und sollte somit die stabilere Struktur sein. Richtig ?

Schalenstruktur

- Größere Cluster können durch eine Schalenbildung entstehen
- in der k -ten Schale befinden sich

$$10k^2 + 2$$

Atome.

- Bei welchen Zahlen ergeben sich abgeschlossene Schale K ?

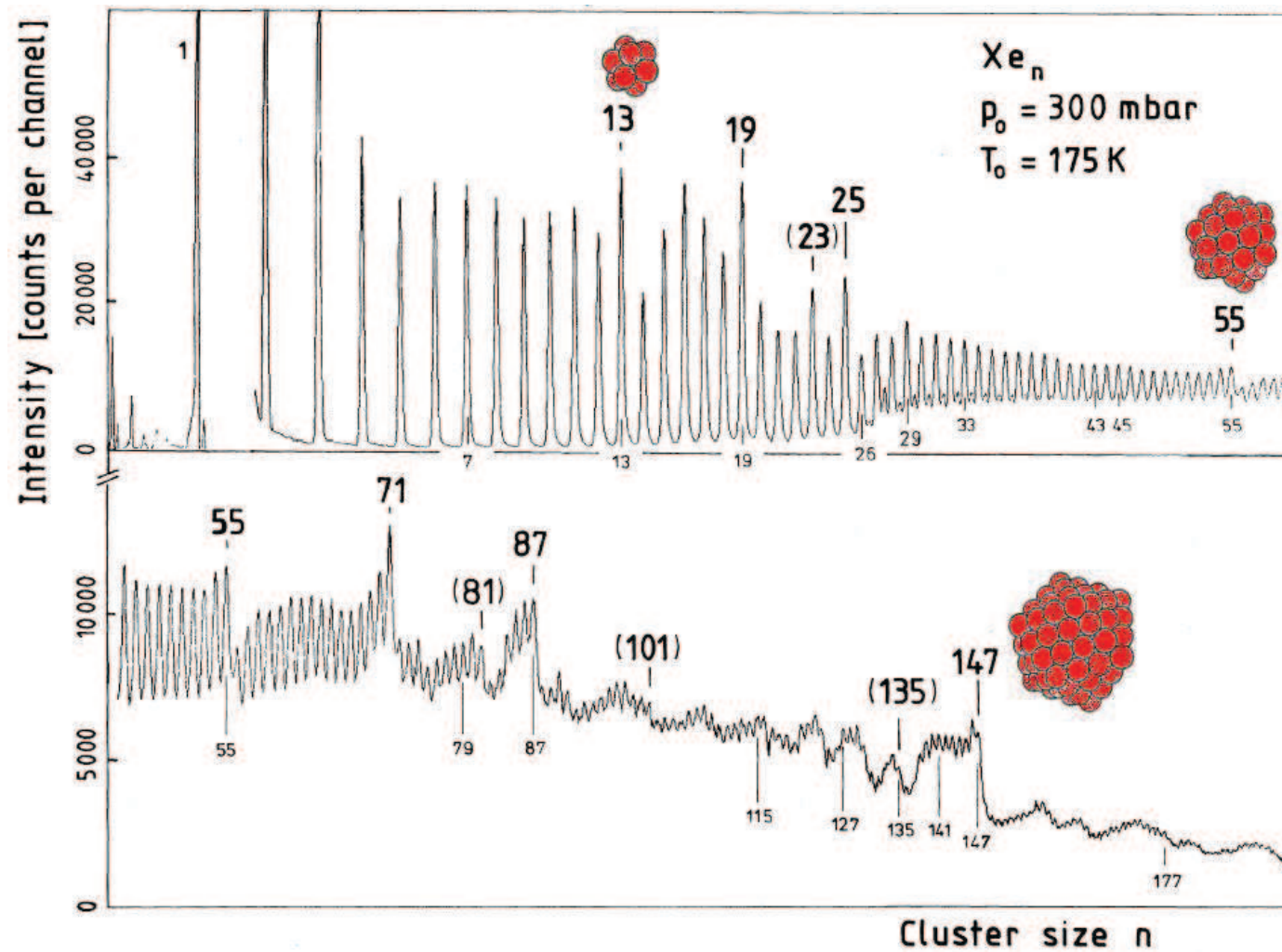
$$\begin{aligned} N^*(K) &= 1 + \sum_{k=1}^K (10k^2 + 2) = 1 + 2K + 10 \cdot \frac{K(K+1)(2K+1)}{6} \\ &= \frac{10}{3}K^3 + 5K^2 + \frac{11}{3}K + 1 \end{aligned}$$

- Einsetzen von $K = 1 - 7$:

$$13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415$$

- Wie wirkt sich dieses Verhalten aus ?

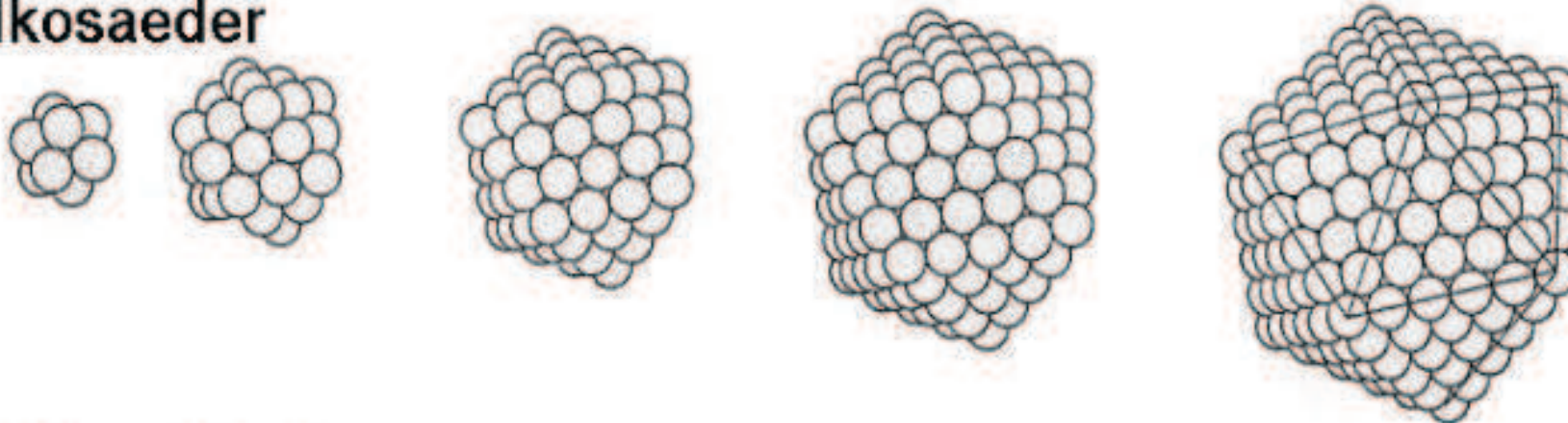
- Flugzeitmassenspektren von Xe_n -Cluster



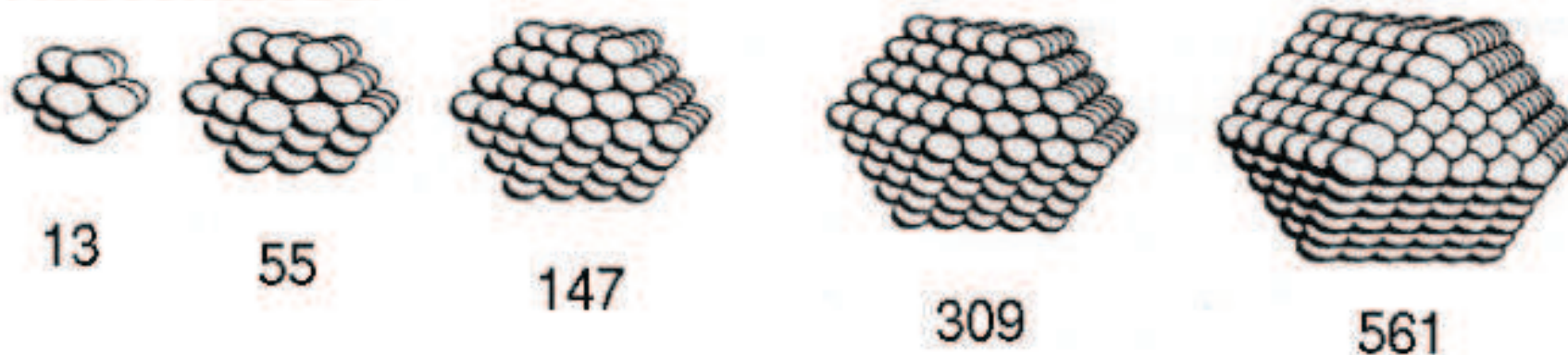
Massenspektren

- Die abgeschlossenen Schalen sind besonders stabil
- Magische Zahlen
- Kubooktaeder besitzen genau die gleichen magischen Zahlen

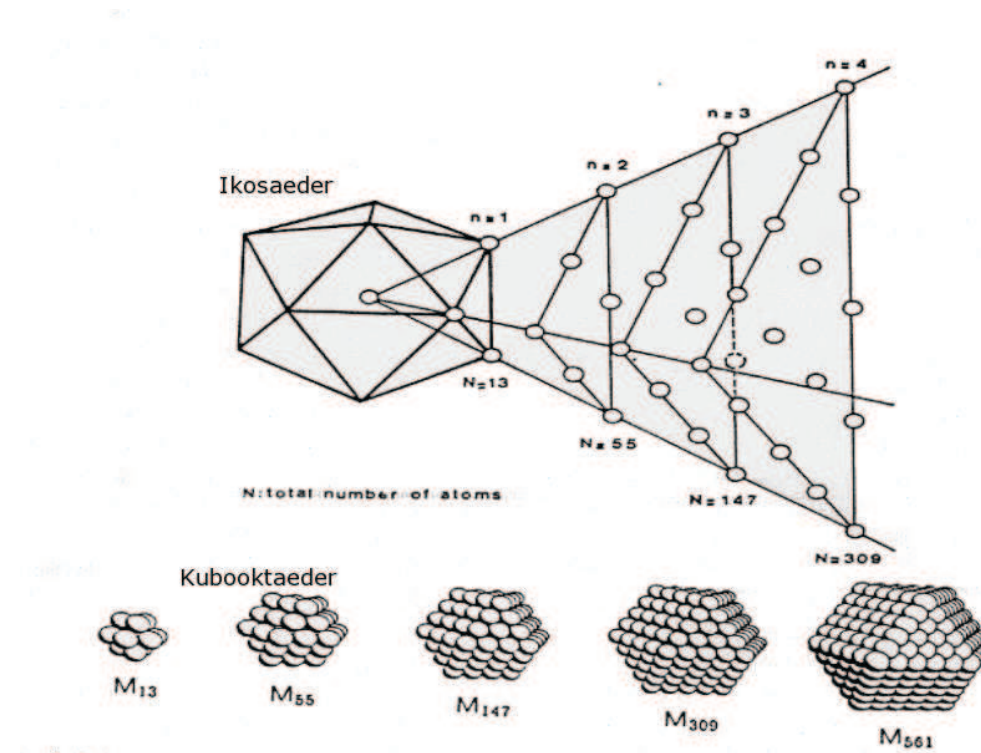
Ikosaeder



Kubooktaeder



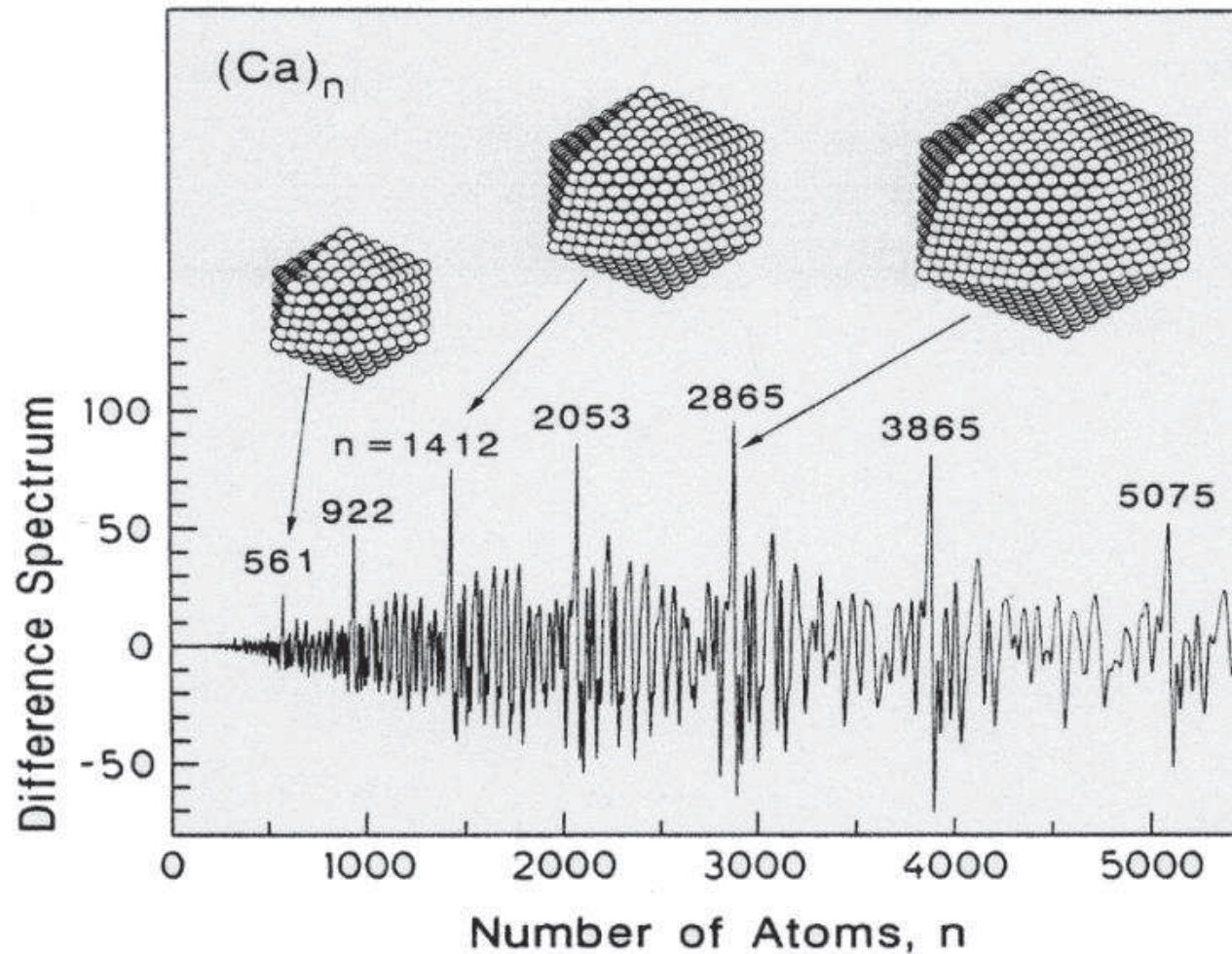
Clusterstruktur



- Ikosaeder: Alle Oberflächen sind identische, dichtgepackte Oberflächen
- Kubooktaeder: Dichte gepackte (111) und offenerere (100) Oberflächen

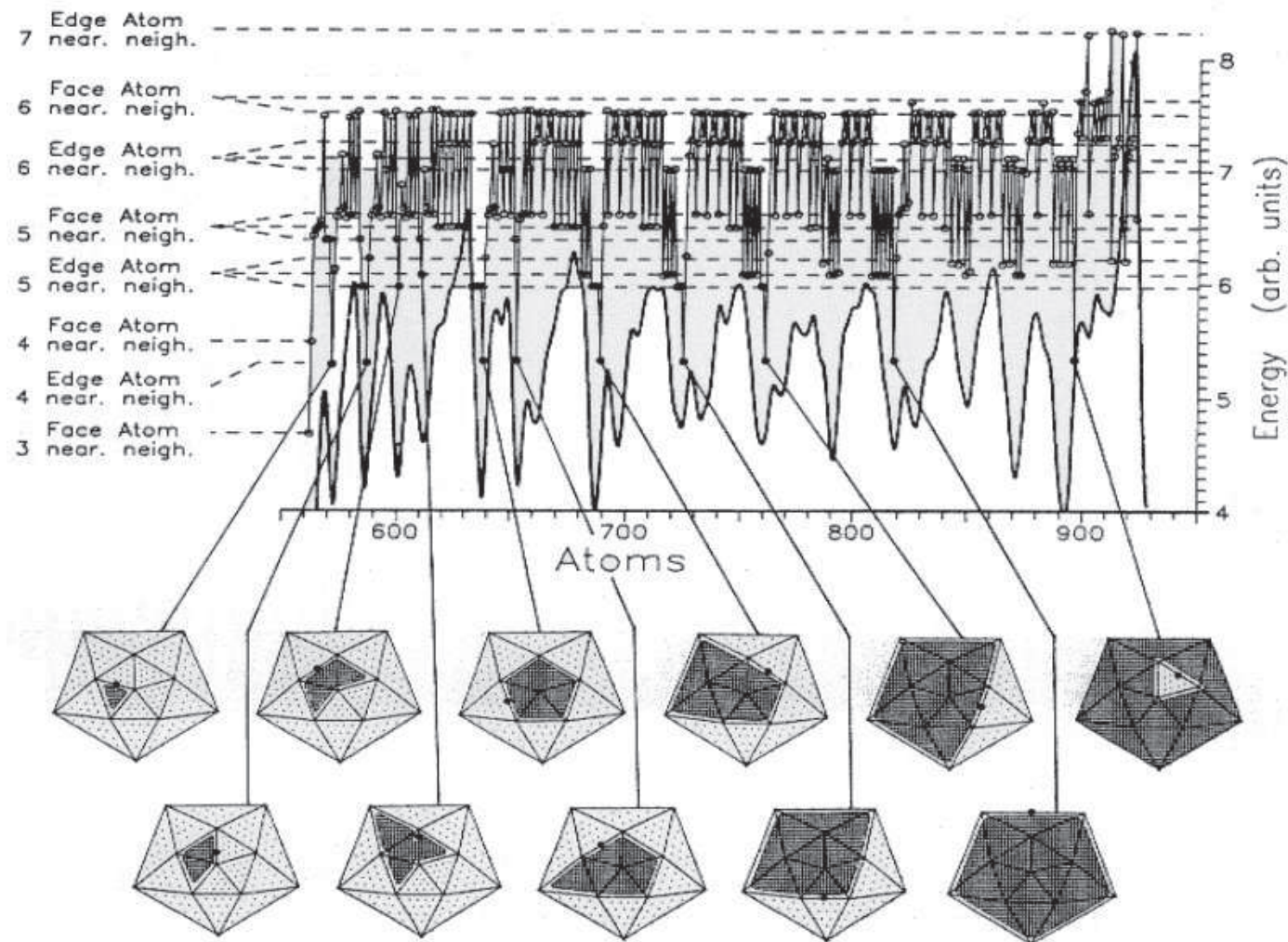
Clusterstruktur

Beispiel: Wachstum von Ca_n Clustern – Differenzspektrum

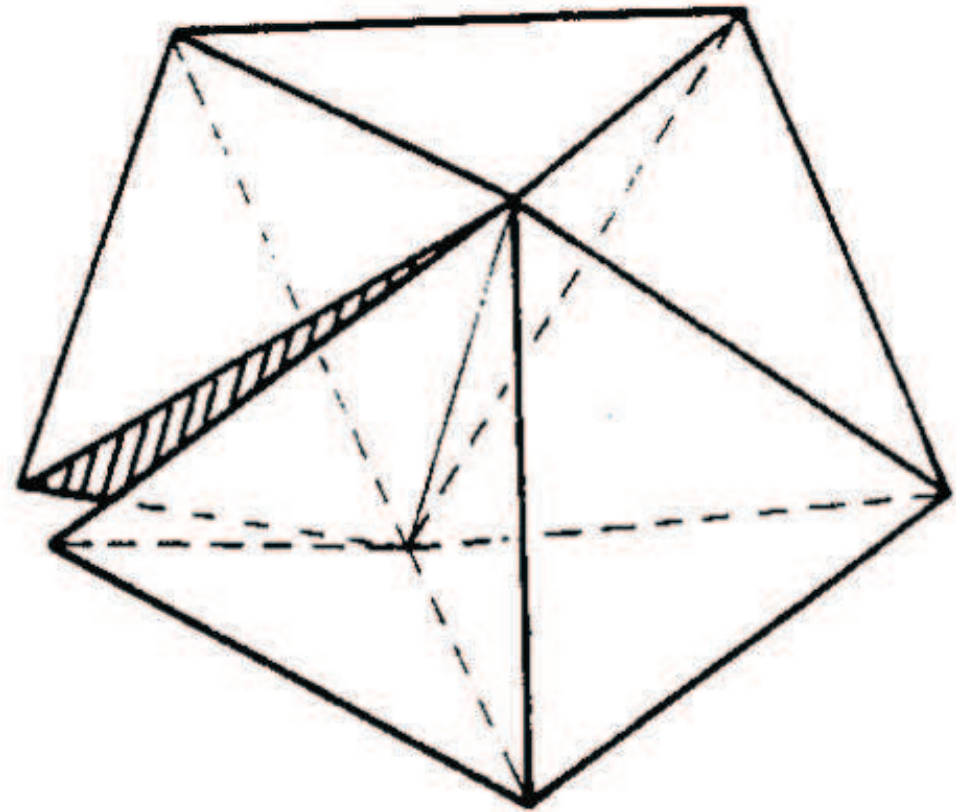


Clusterstruktur

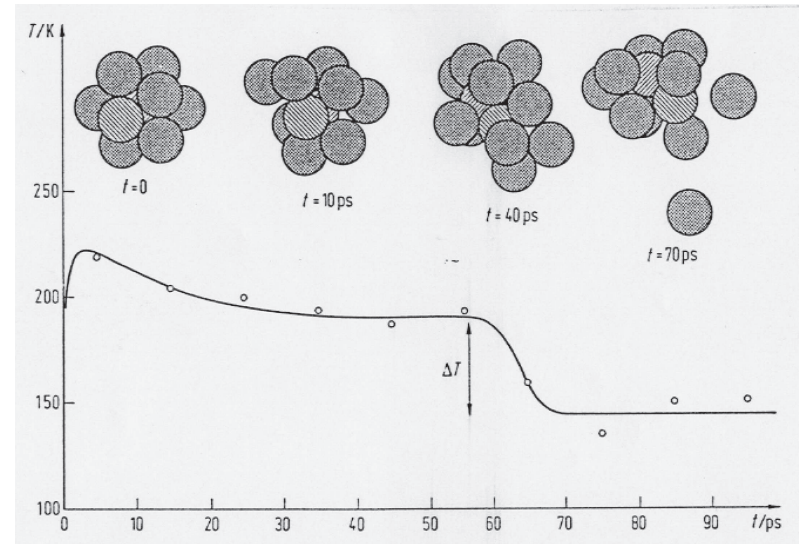
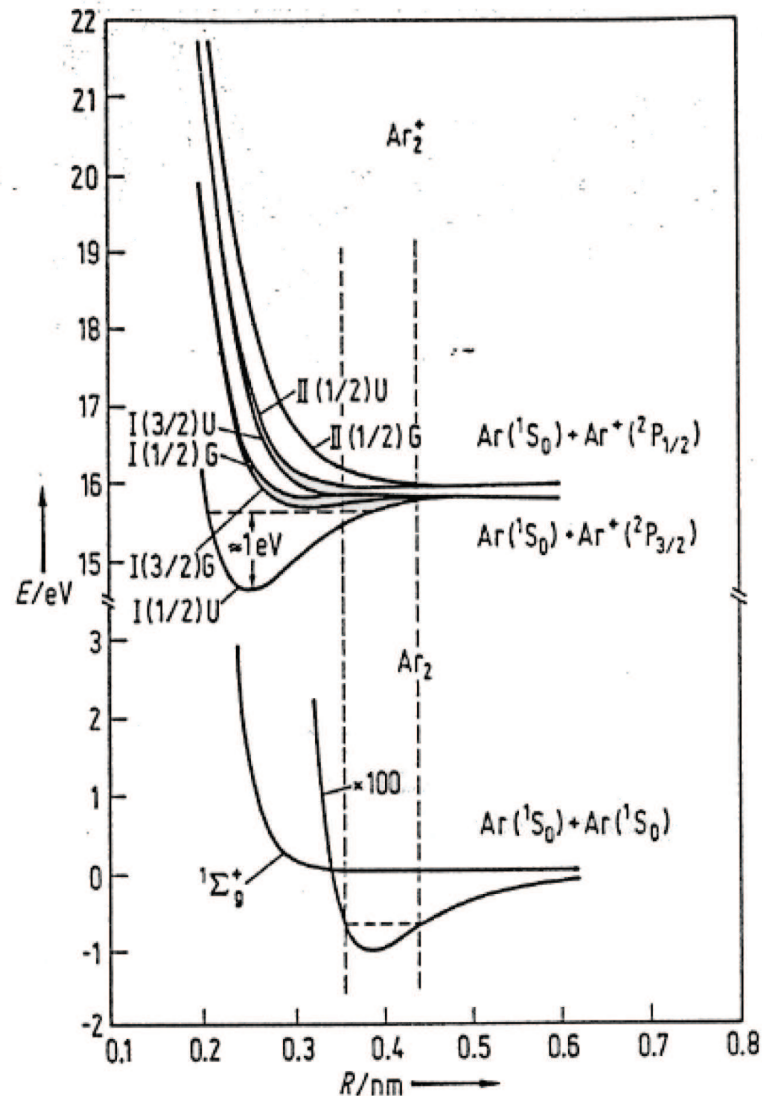
- Feinstruktur in den Massenspektren ist vereinbar mit einem Wachstum auf Ikosaederoberflächen



- Ikosaeder haben eine fünfzählige Symmetrie
- Im Festkörper liegen fcc (hcp) Strukturen vor, da eine fünfzählige Symmetrie nicht translationsinvariant ist
- Größere Strukturen können nur aufgebaut werden, wenn Verzerrungen in das Material eingebaut werden
- Für größere Cluster sinkt der Oberflächenanteil relativ zum Volumen und es gibt einen strukturellen Übergang von fünfzähliger Symmetrie hin zu fcc-Strukturen



Clusterstruktur



- Frank-Condon-Prinzip: Ionisation der Cluster erzeugt einen hochangeregten Zustand
- Angeregte System gehen durch Abdampfen von Monomeren in einen besonders stabilen Zustand über

Strukturbestimmung

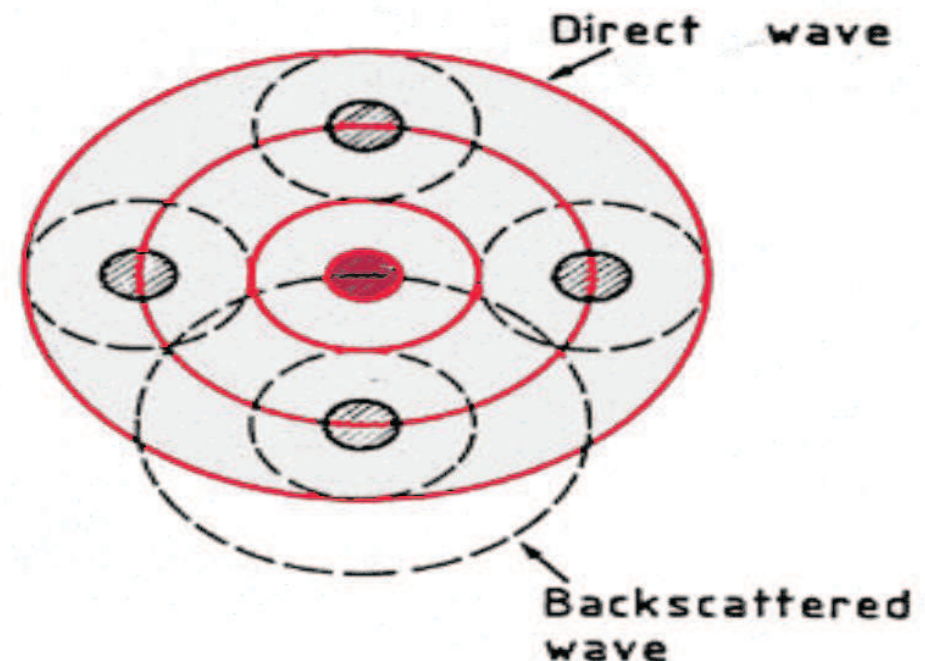
- Die Struktur der Cluster kann über Elektronenbeugung bestimmt werden
- Beugungssignal ergibt sich aus

$$|F(k_x, k_y, k_z)| = \left| \sum_{x=0}^{l-1} \sum_{y=0}^{m-1} \sum_{z=0}^{n-1} \rho(x, y, z) \exp \left[i2\pi \left(\frac{k_x x}{l} + \frac{k_y y}{m} + \frac{k_z z}{n} \right) \right] \right| \quad (112)$$

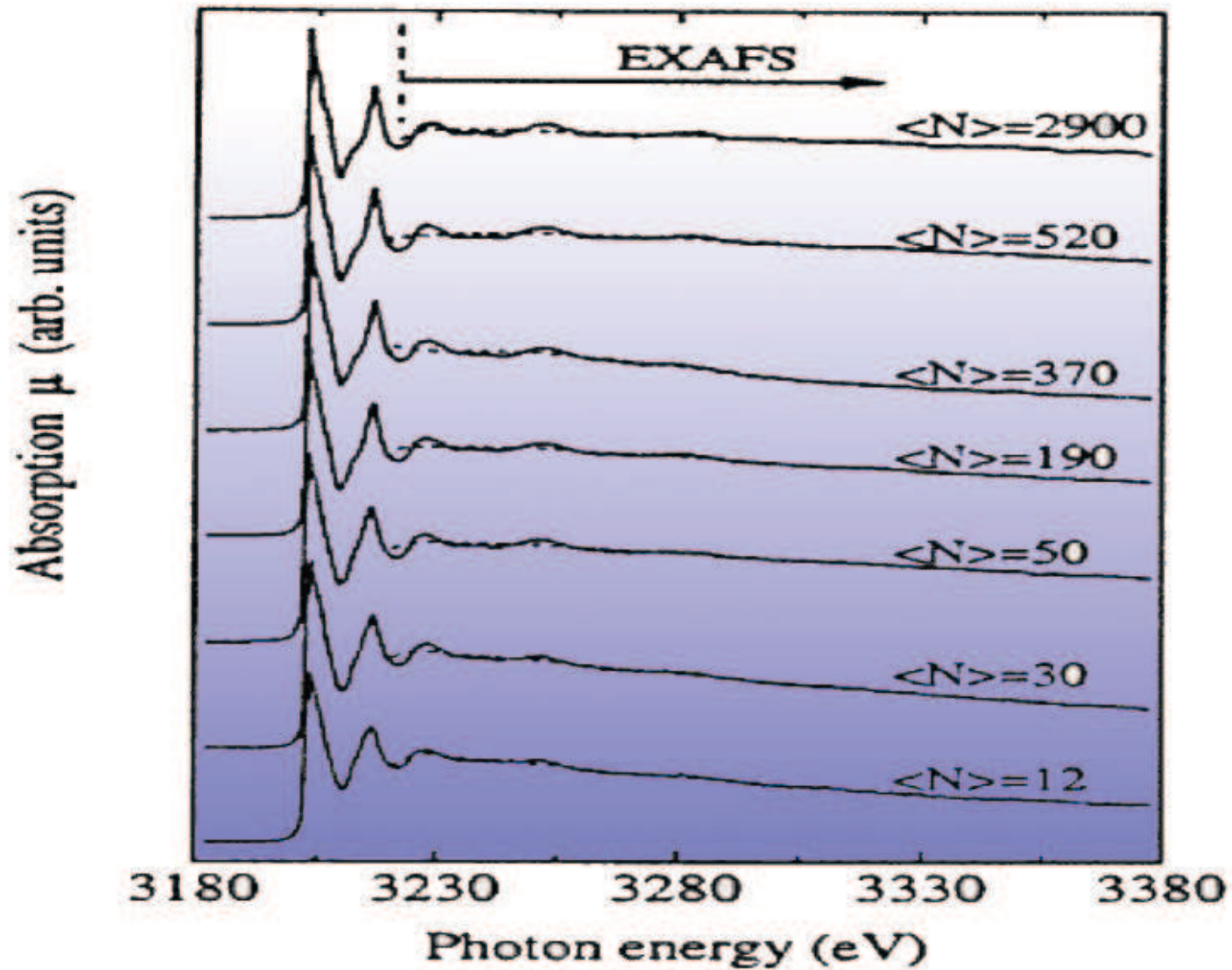
- Gemessen wird eine Projektion des 3D Beugungsbildes
- $\rho(x, y, z)$: Fouriertransformation von $F(k_x, k_y, k_z)$
- Experimente waren bisher nur an grob massenselektierten Clustern möglich
- Größe $\langle N \rangle = N \pm \Delta N$ mit $\Delta N \approx \sqrt{N}$
- Elektronenquellen
 - Externe Quelle: "Klassische" Elektronenbeugung
 - Interne Quelle: EXAFS

EXAFS

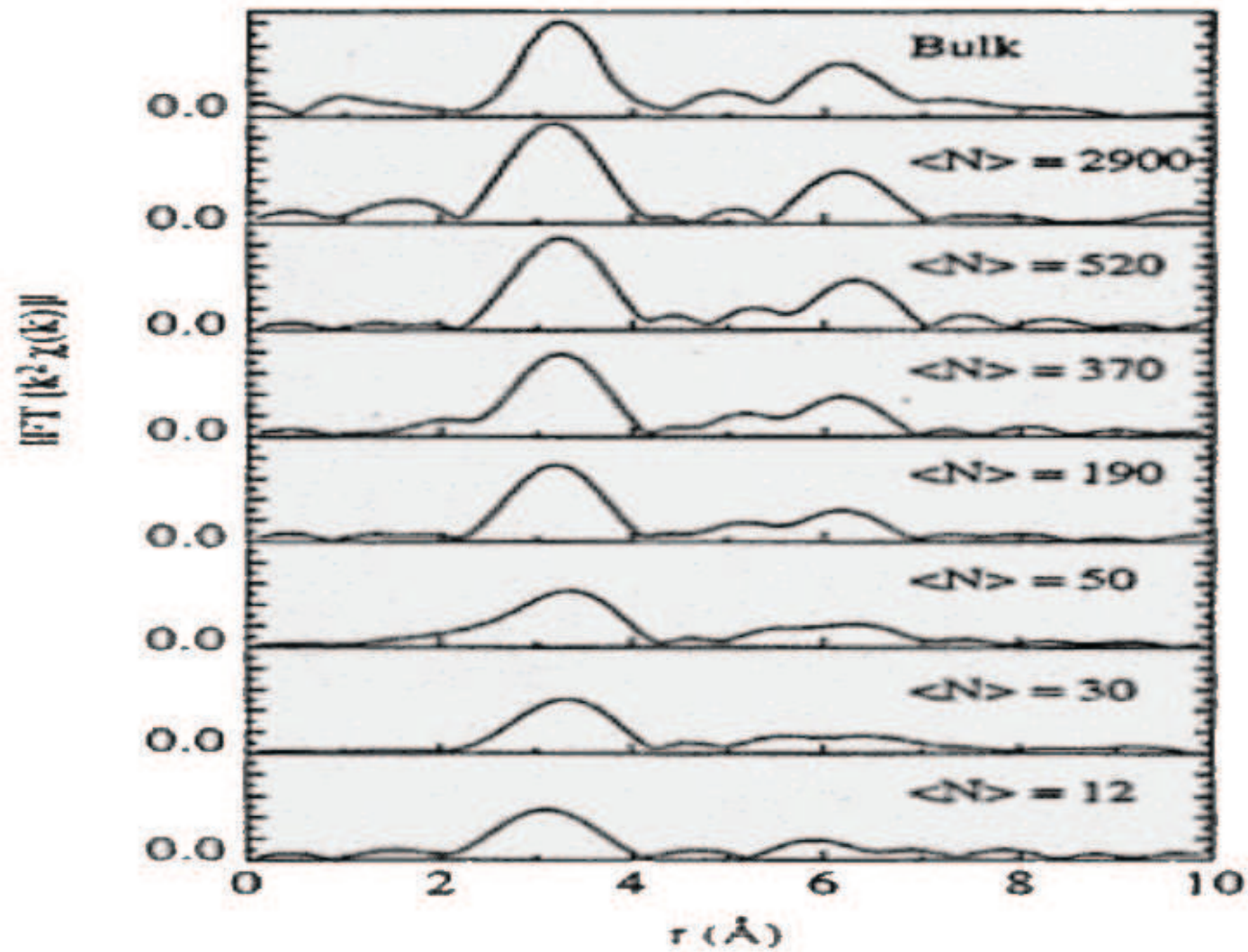
- EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure
- Ionisation eines tiefliegenden, lokalisierten Rumpfelektrons (z.B. 1s)
- Auslaufende Elektronenwelle $\hbar k = \sqrt{2mE_{kin}}$ wird an den umliegenden Atomrümpfen gestreut
- Abhängig von der Wellenlänge und der Wegdifferenz ergibt sich konstruktive oder destruktive Interferenz
- Interferenz führt zu Oszillationen des Wirkungsquerschnitts
- Fouriertransformation der EXAFS-Spektren liefert Aussagen über die nächste Nachbarabstände und somit über die Struktur der Cluster



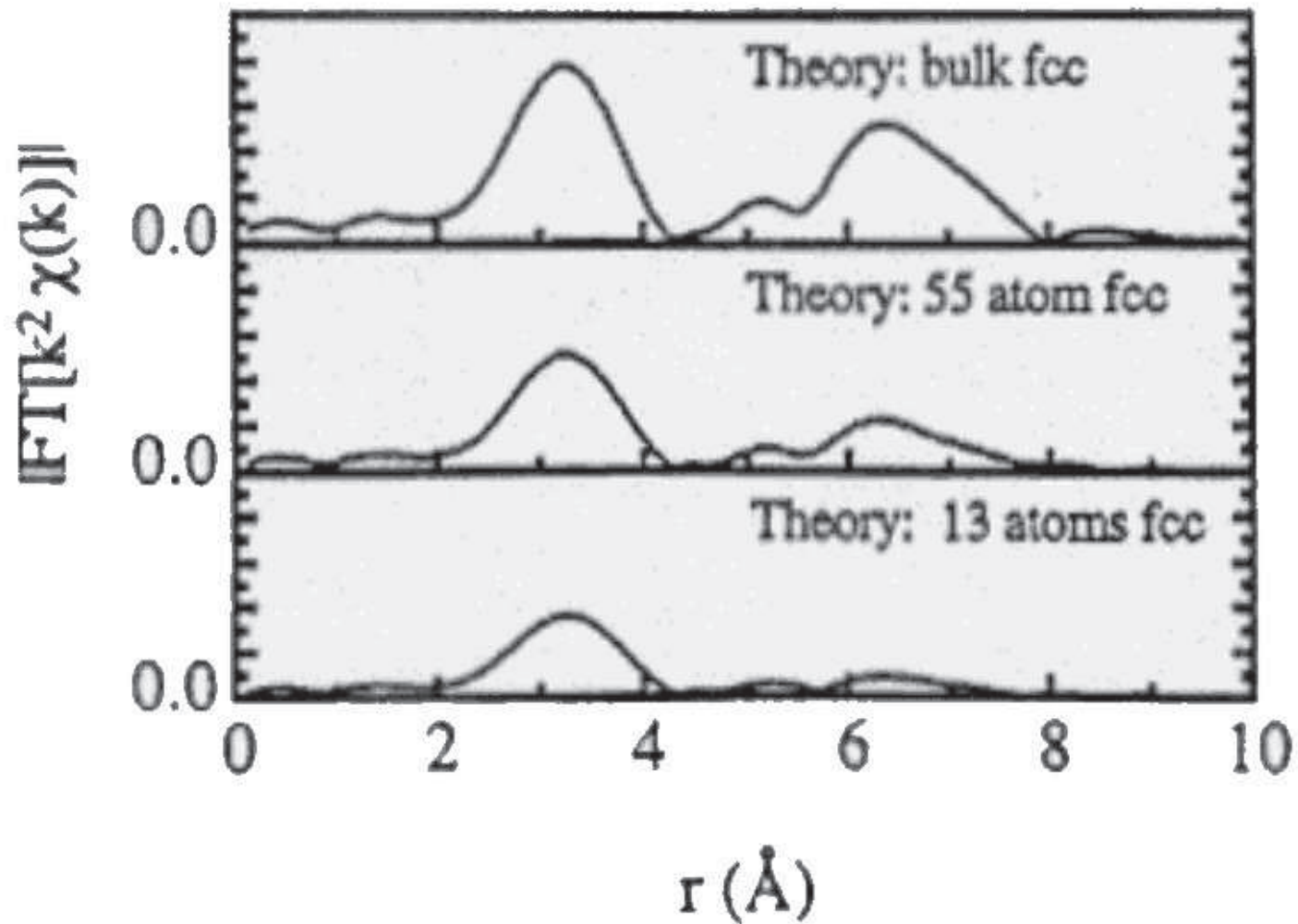
EXAFS von Ar_n -Clustern



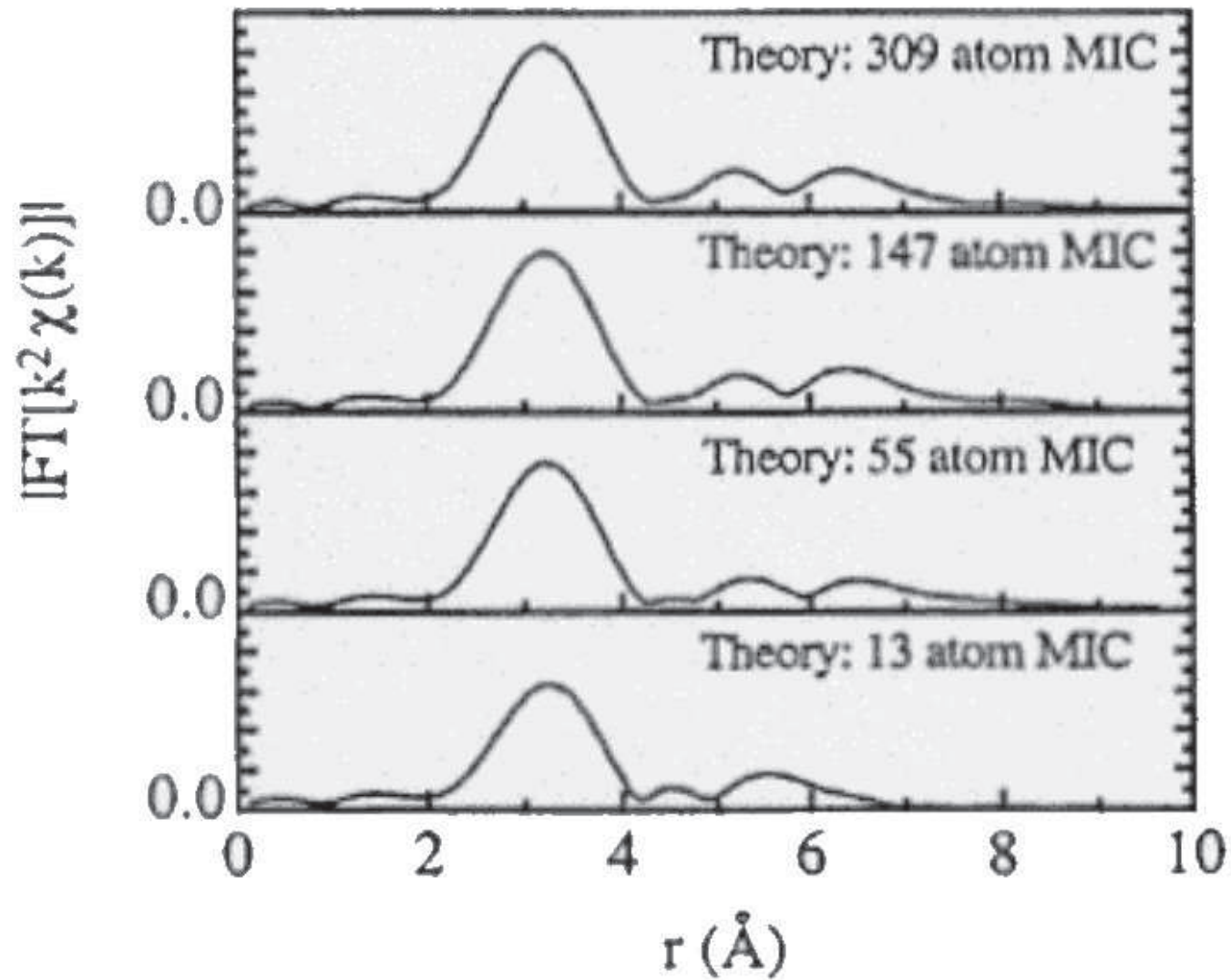
EXAFS – Experiment



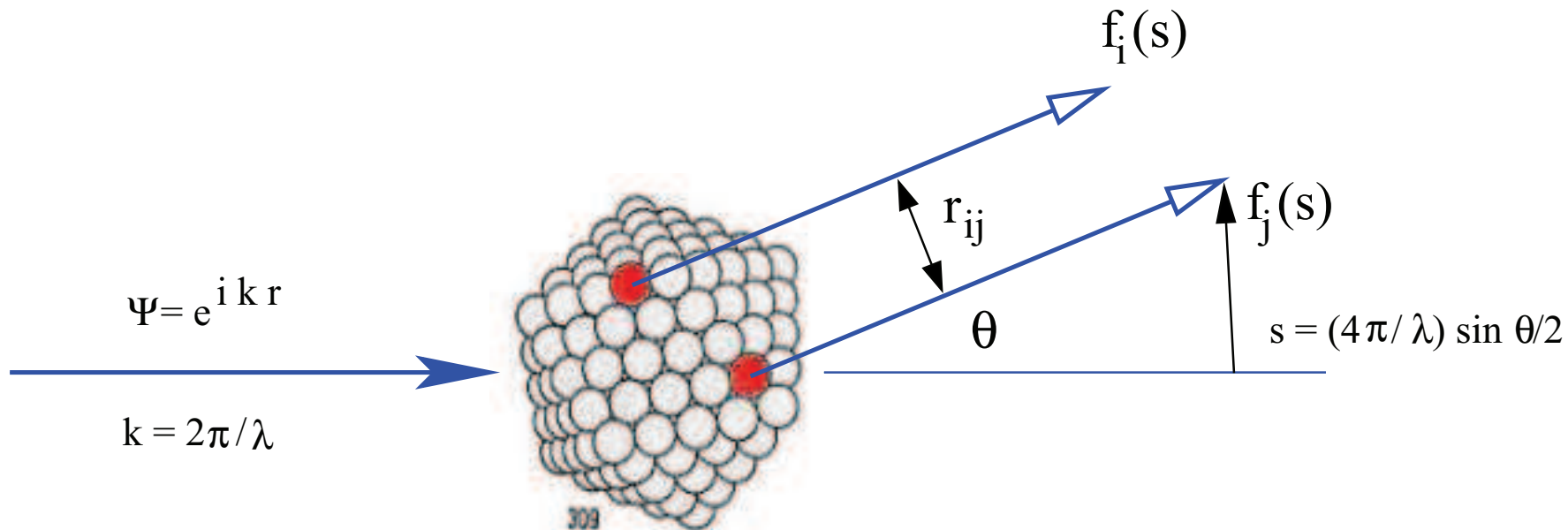
EXAFS – Theorie fcc



EXAFS – Theorie Ikosaeder



Elektronenbeugung an Clustern



- Man kann auch Elektronenbeugung direkt an massenselektierten Clustern durchführen
- Kugelsymmetrische Ladungsverteilung (der Atome):

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rightarrow \frac{\sin kr}{kr}$$

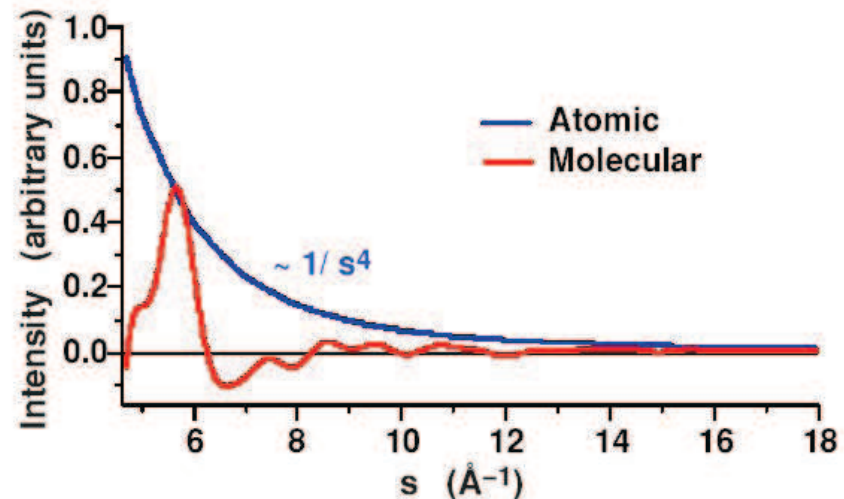
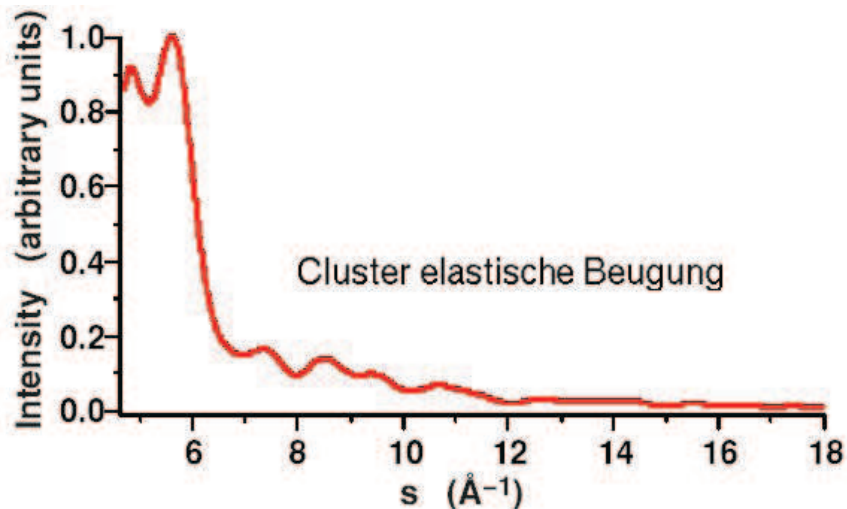
Elektronenbeugung an Clustern

- Intensität elastisch gestreuter Elektronen ist gegeben durch

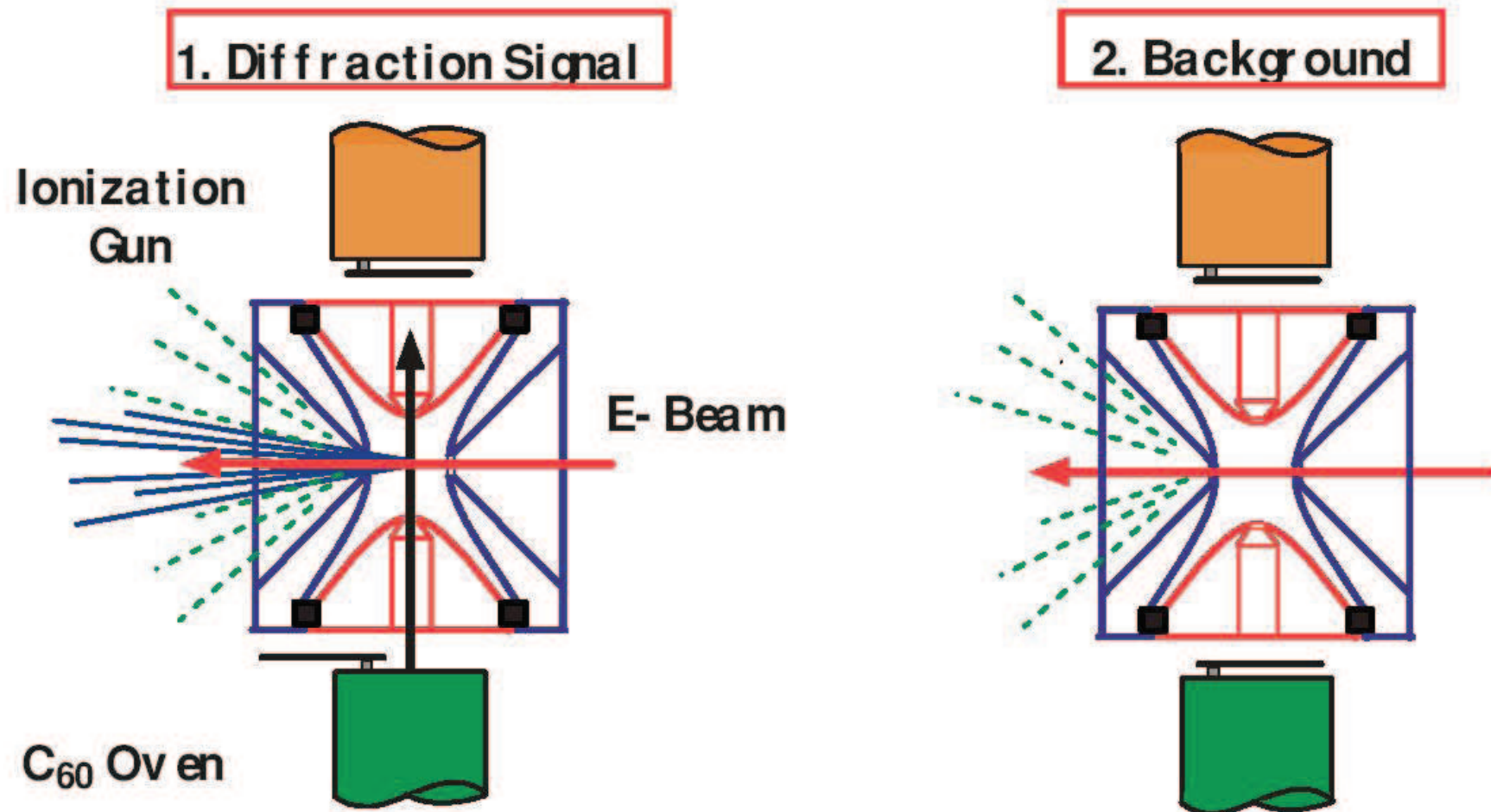
$$I_{elastisch} = \sum_i I_{atom}(s) + \sum_{i,j} I_{cluster}(s) \quad (113)$$

$$\propto \sum_i |f_i(s)|^2 + \sum_{i,j} f_i(s) \cdot f_j^*(s) \frac{\sin(s \cdot r_{ij})}{s \cdot r_{ij}} \cdot e^{-v_{ij}^2 s^2 / 2}$$

f_{ij} Atomare Streufaktoren, r_{ij} Atomarer Abstand, v_{ij} Mittlere Vibrationsamplituden

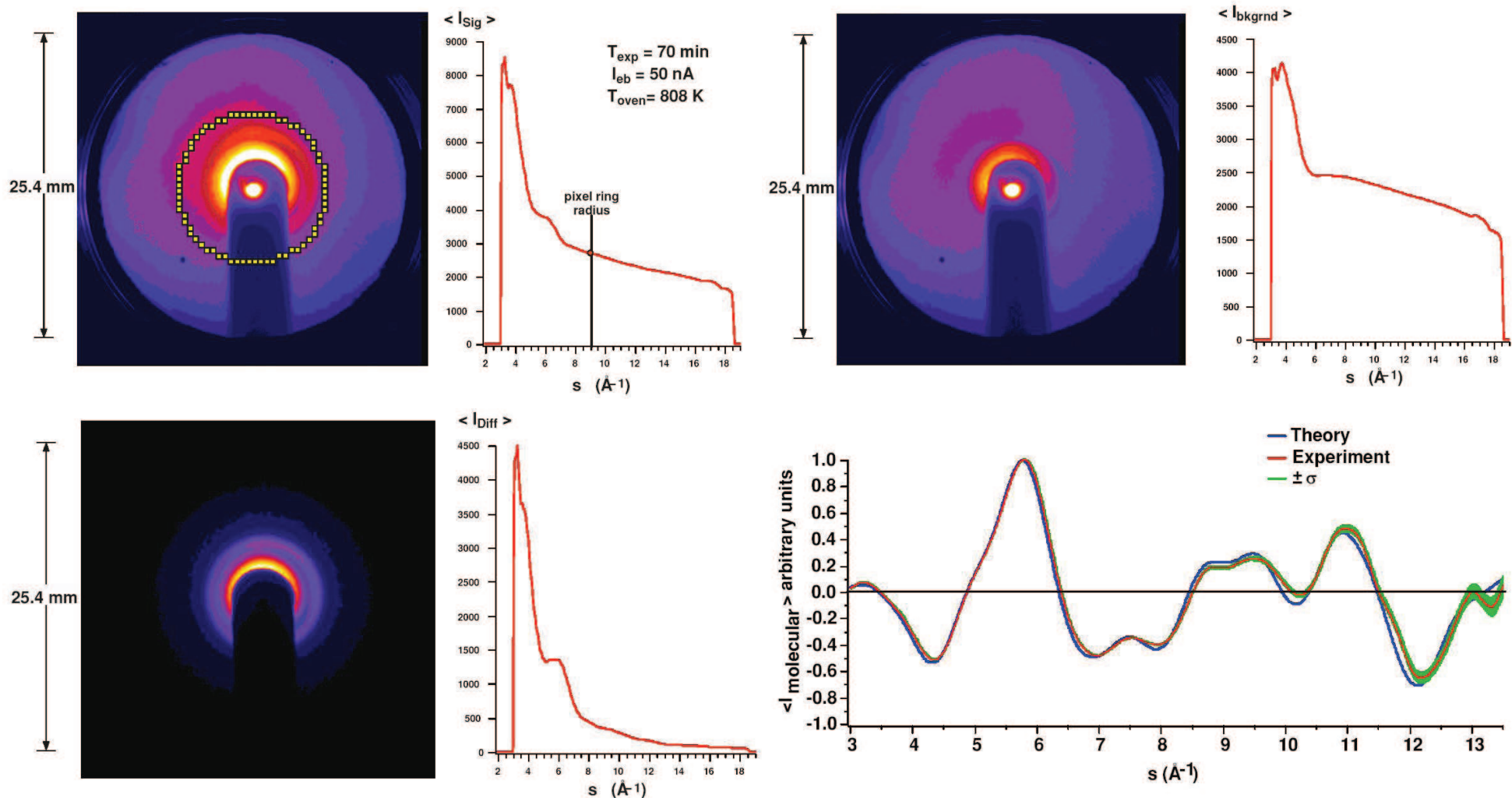


Elektronenbeugung an Clustern



TIED Trapped Ion Electron Diffraction

Elektronenbeugung an Clustern

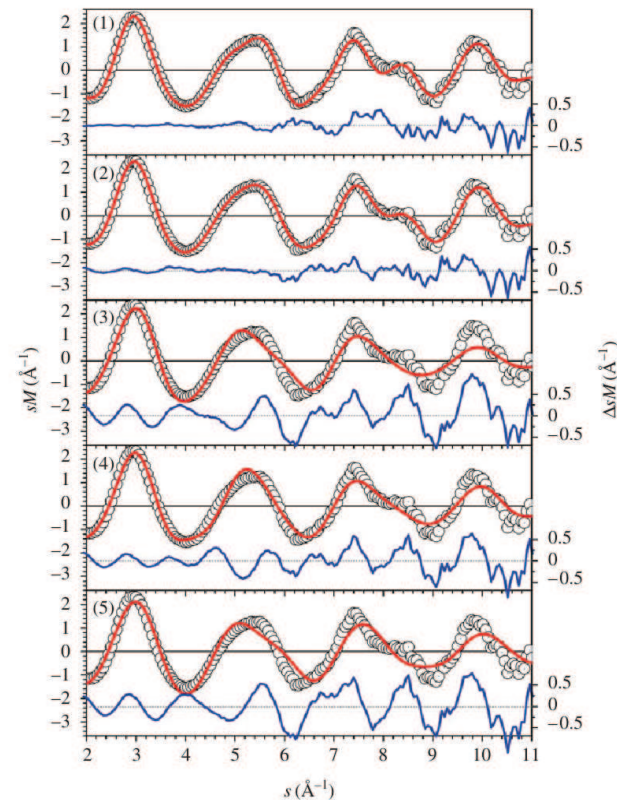
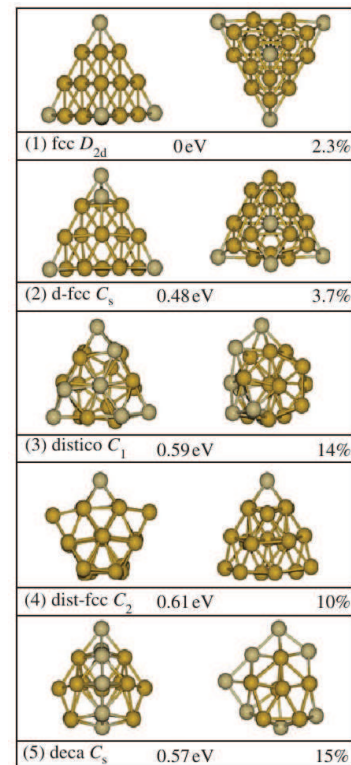


- Vergleich mit der Theorie liefert die geometrische Struktur

Elektronenbeugung an Clustern

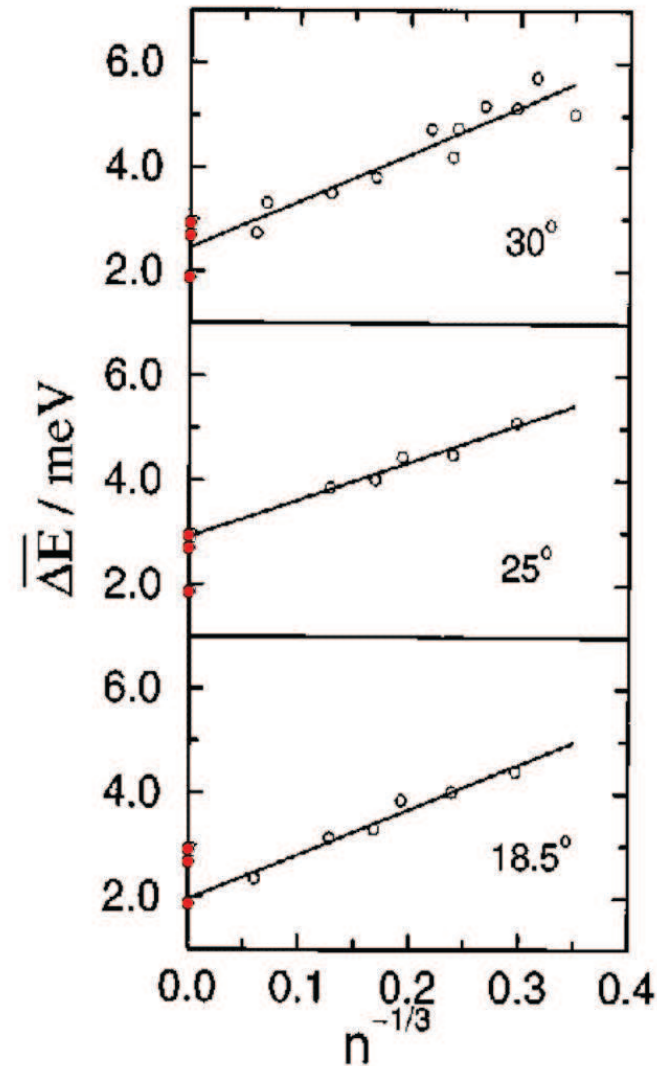
Theorie

- Berechnung vieler geometrischer Strukturen mittels DFT oder HF
- Berechnung des Beugungsbildes nach Gleichung 113
- Vergleich des gemessenen und berechneten Beugungsbildes



Oberflächenschwingungen von Clustern

- Streuexperiment: Elastische Streuung wird zur Massenselektion von neutralen Clustern genutzt
- Inelastische Streuung: Energieverlust, durch einen Energietransfer
- Energieübertrag konvergiert für große Cluster gegen den Wert von Oberflächenschwingungen von Ar-Festkörpern (Rayleighmoden)
- Im Cluster kann die Schwingung als Atmungsmode der Oberflächenatome interpretiert werden



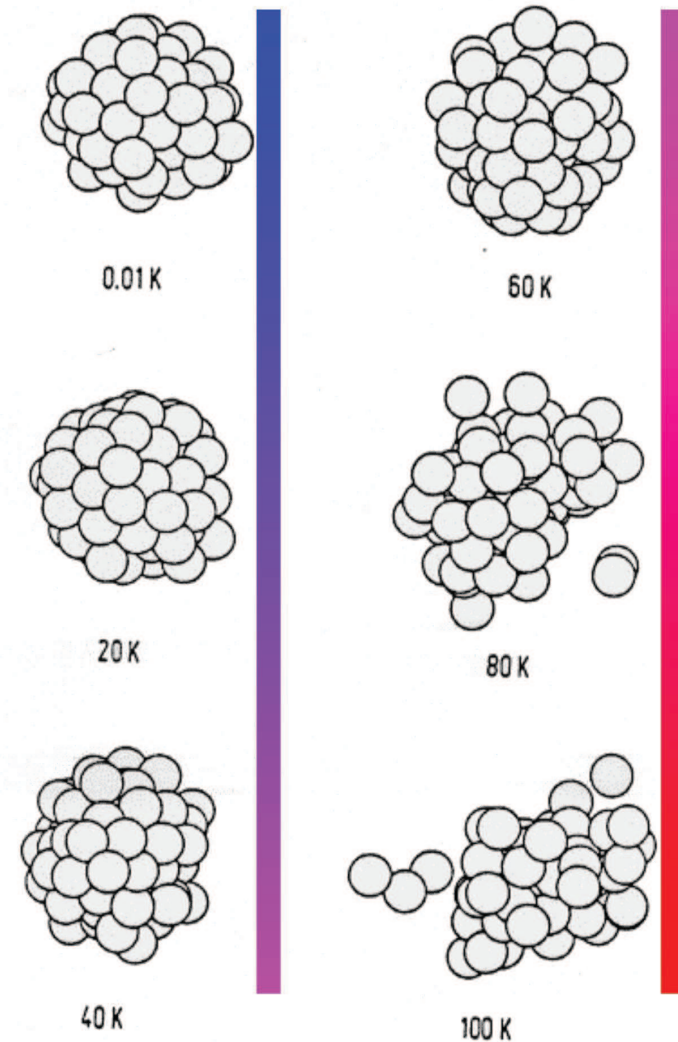
Schmelzen von Clustern

- Was passiert, wenn die Schwingungsenergie und damit die Temperatur der Cluster weiter steigt ?
- Lindemann-Kriterium: Schmelzen, wenn die mittlere quadratische Auslenkung der Atome

$$\langle u^2 \rangle^{1/2} \approx 10\% \quad (114)$$

des nächste Nachbarabstand beträgt

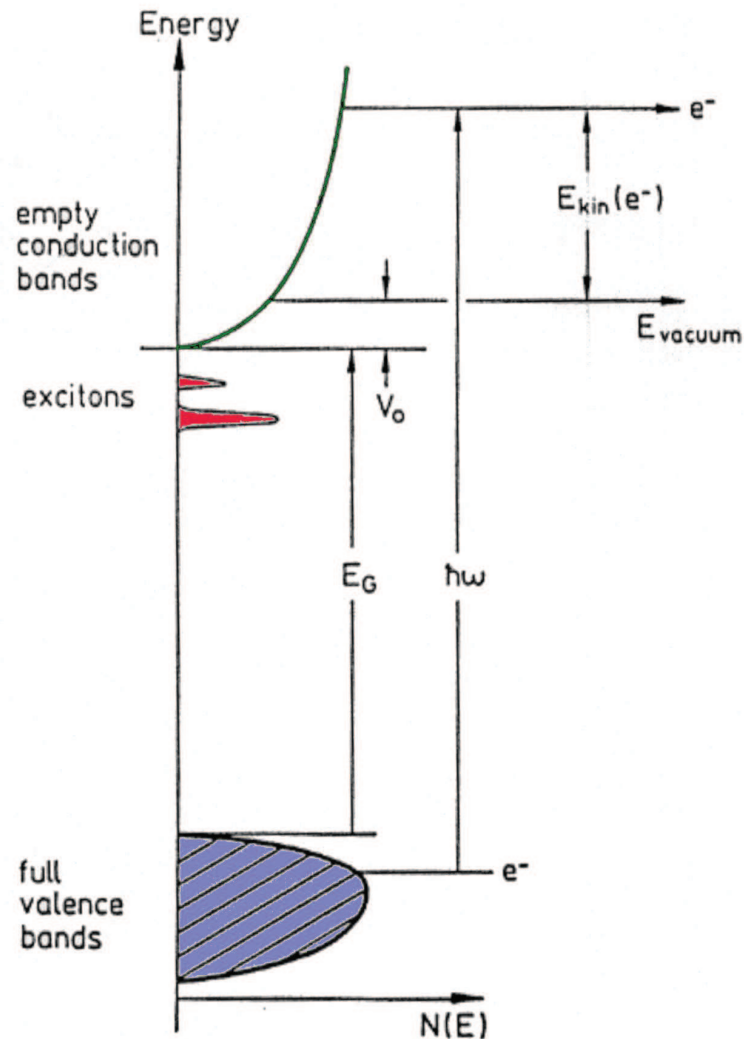
- MD Simulation zeigt ein Schmelzen bei ca. 60 K
- Danach Abdampfen von Atomen



Elektronische Anregungen

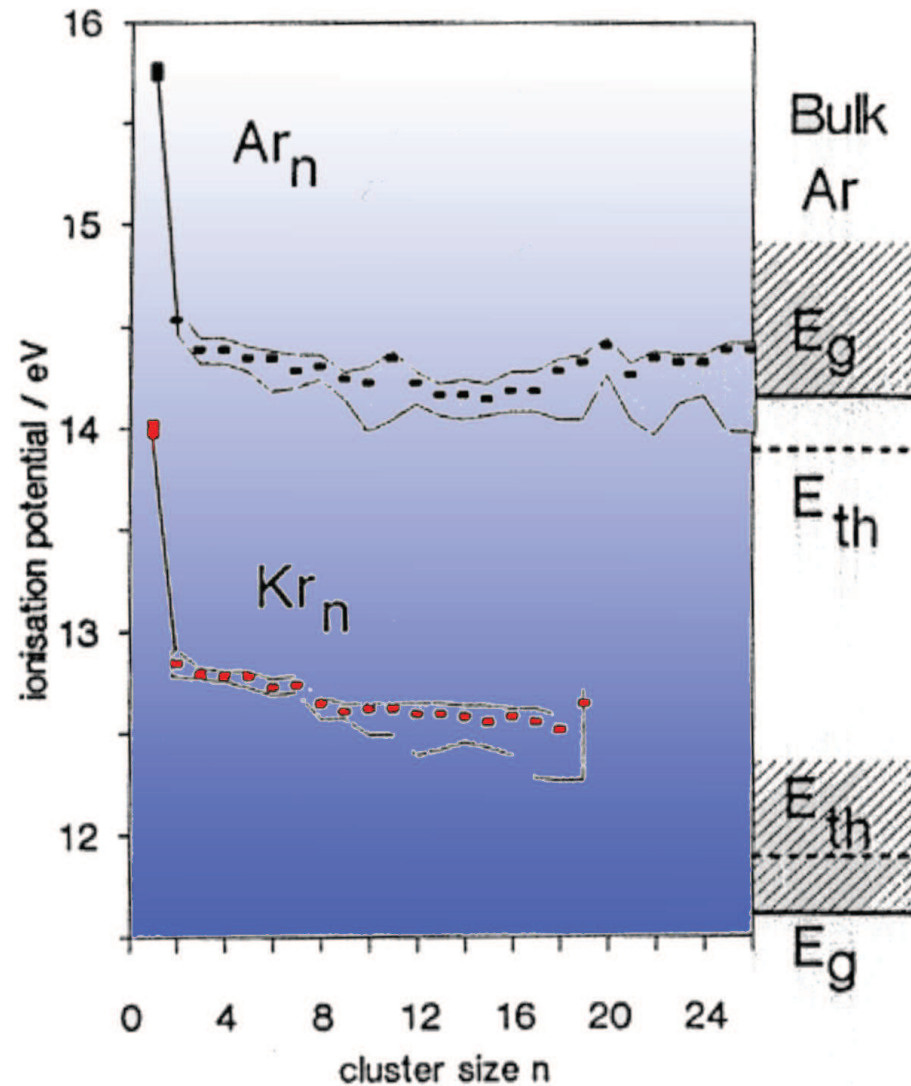
- Anregung von Van-der-Waals Clustern \Rightarrow Elektronische Struktur der Cluster
- Man kann zwischen den folgenden elektronischen Anregungen unterscheiden
 - neutrale Anregung (Photoabsorption)
diese führt typisch zu exzitonischen Zuständen, wobei unterschieden wird zwischen
 - lokalisierten – **Frenkelexziton** – und
 - delokalisierten – **Wannierexziton**
 - Exzitonen.
 - ionische Anregung (Photoionisation)

Elektronische Anregungen



- Prinzipielle elektronische Struktur von Xe und Kr Festkörpern
- Für die leichteren Edelgase ist die Elektronenaffinität V_0 negativ

Ionisation

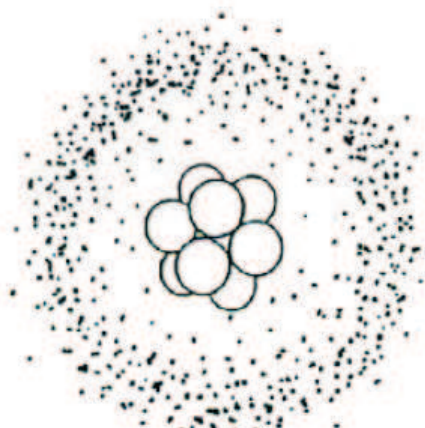


- Ionisationsschwellen von Xe und Kr Clustern
- Die Werte des Festkörpers werden bereits bei kleinen Clustern erreicht
- Nur der Abstand zum nächsten Nachbarn ist wichtig für die Bindung

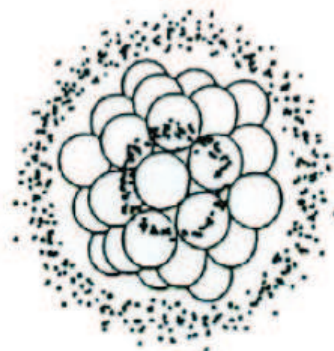
Exzitonen

- Exzitonen stellen neutrale Anregungen eines Edelgasclusters dar
- Wasserstoff-ähnliches System, bei dem das angeregte Elektron an das verbleibende Loch gebunden ist
- Frenkel-Exziton
 - Elektron und Loch sind am gleich Gitterplatz lokalisiert
- Wannier-Mott-Exziton
 - Abstand Elektron–Loch r_e ist groß gegen die Gitterkonstante ($r_e \gg a$)

Rydberg
Zustand

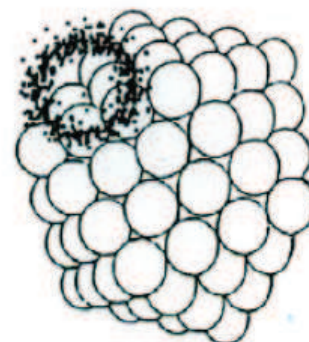


Cluster

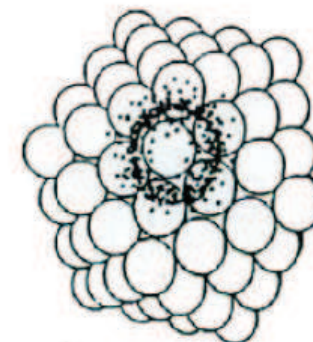


Exzitonen

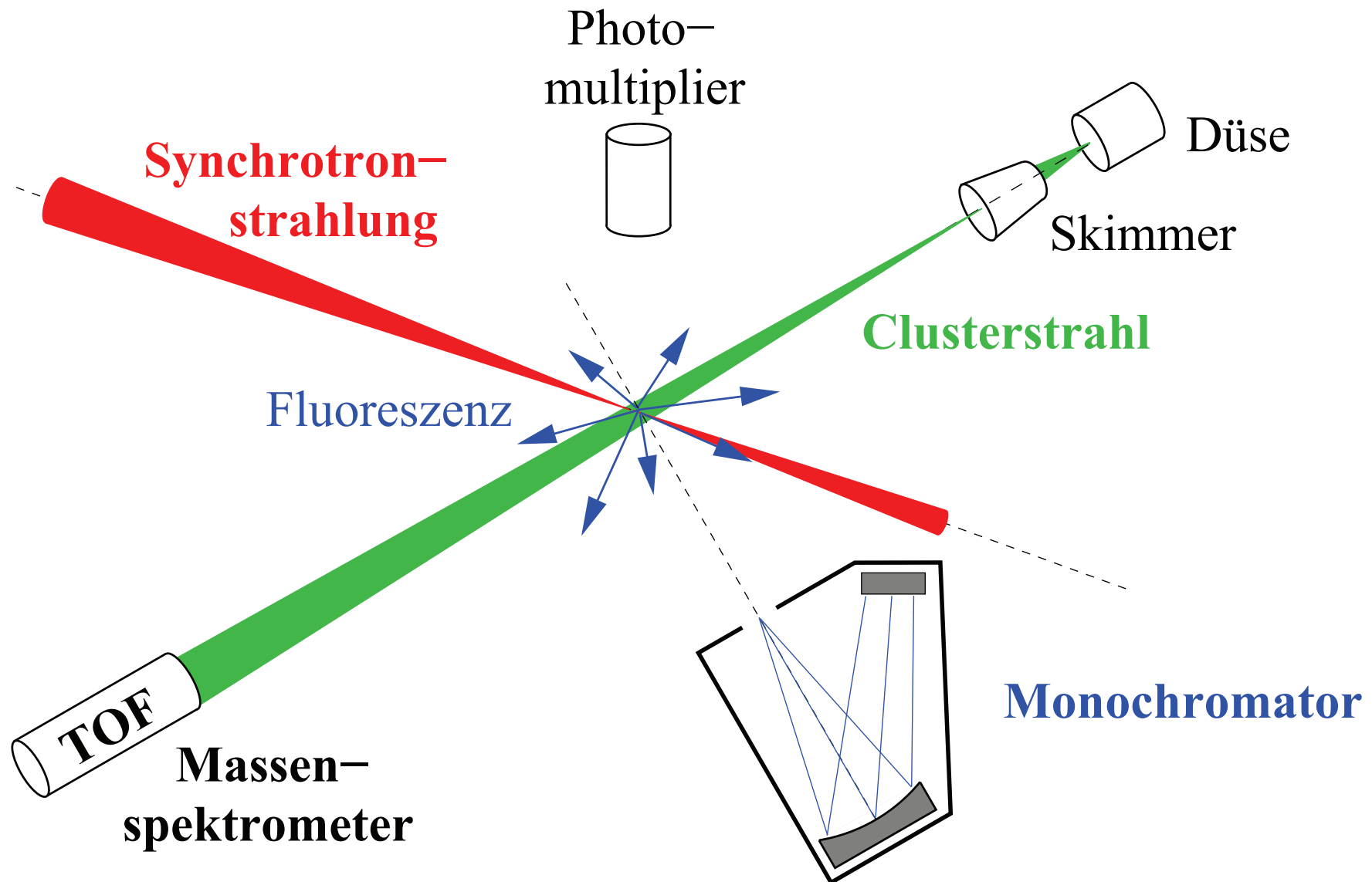
Oberfläche



Bulk

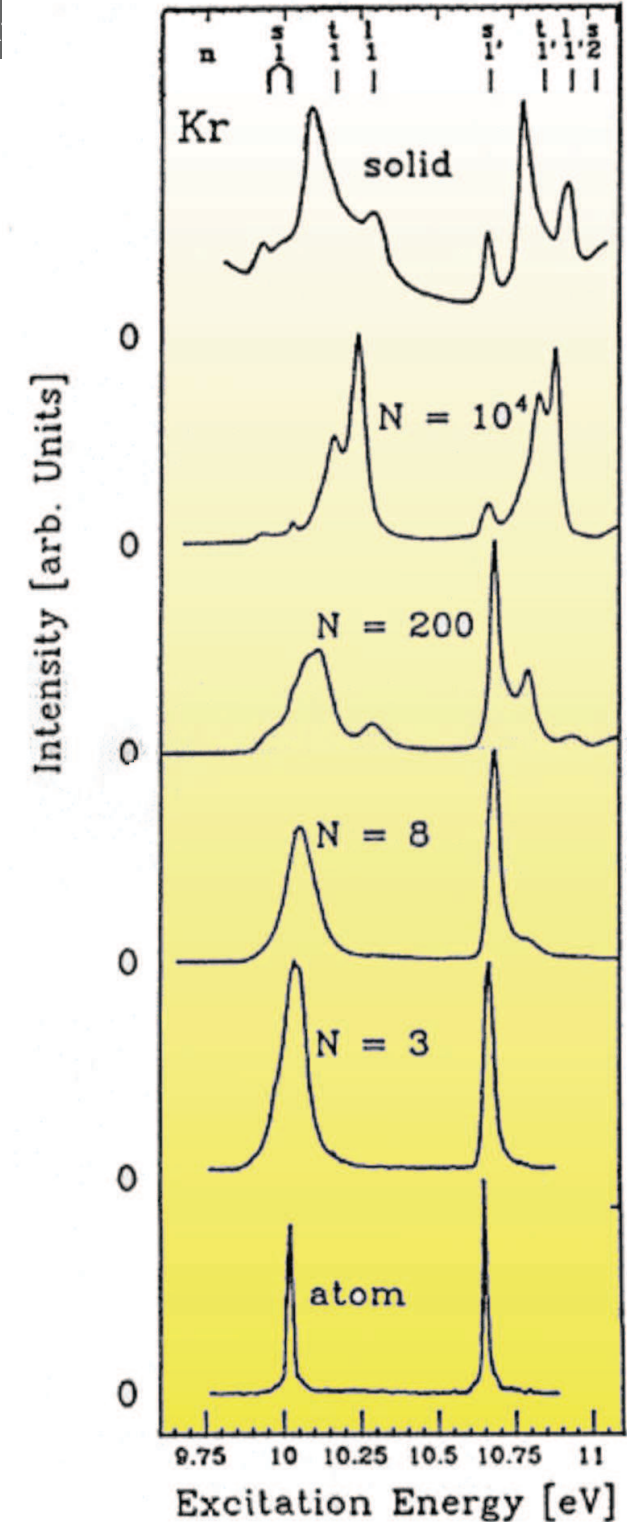


Exzitonen – Experimente



Exzitonen

- Fluoreszenzstrahlung von Kr_n -Clustern
- Starke Variation der Fluoreszenzstrahlung mit der Clustergröße
- Selbst für $\langle N \rangle = 10^4$ stimmt das Spektrum noch nicht mit dem Festkörper überein



Exzitonen

- Energie der Exzitonen

$$E_n = E_{gap} - \frac{\mu e^4}{2(4\pi e_0)^2 \epsilon^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 \cdot K^2}{2(m_e^{eff} + m_{hole}^{eff})} \quad (115)$$

Bandlücke + Bindungsenergie + Translation

mit

K Wellenvektor der Schwerpunktsbewegung

ϵ Dielektrizitätskonstante

μ reduzierte Masse des Exzitons

m_e^{eff} und m_{hole} sind die effektiven Massen des Elektrons bzw. des Lochs

- Im allgemeinen ist $m_e^{eff} \ll m_{hole}$, da die Kopplung des Lochs an das Gitter stärker ist

Exzitonen

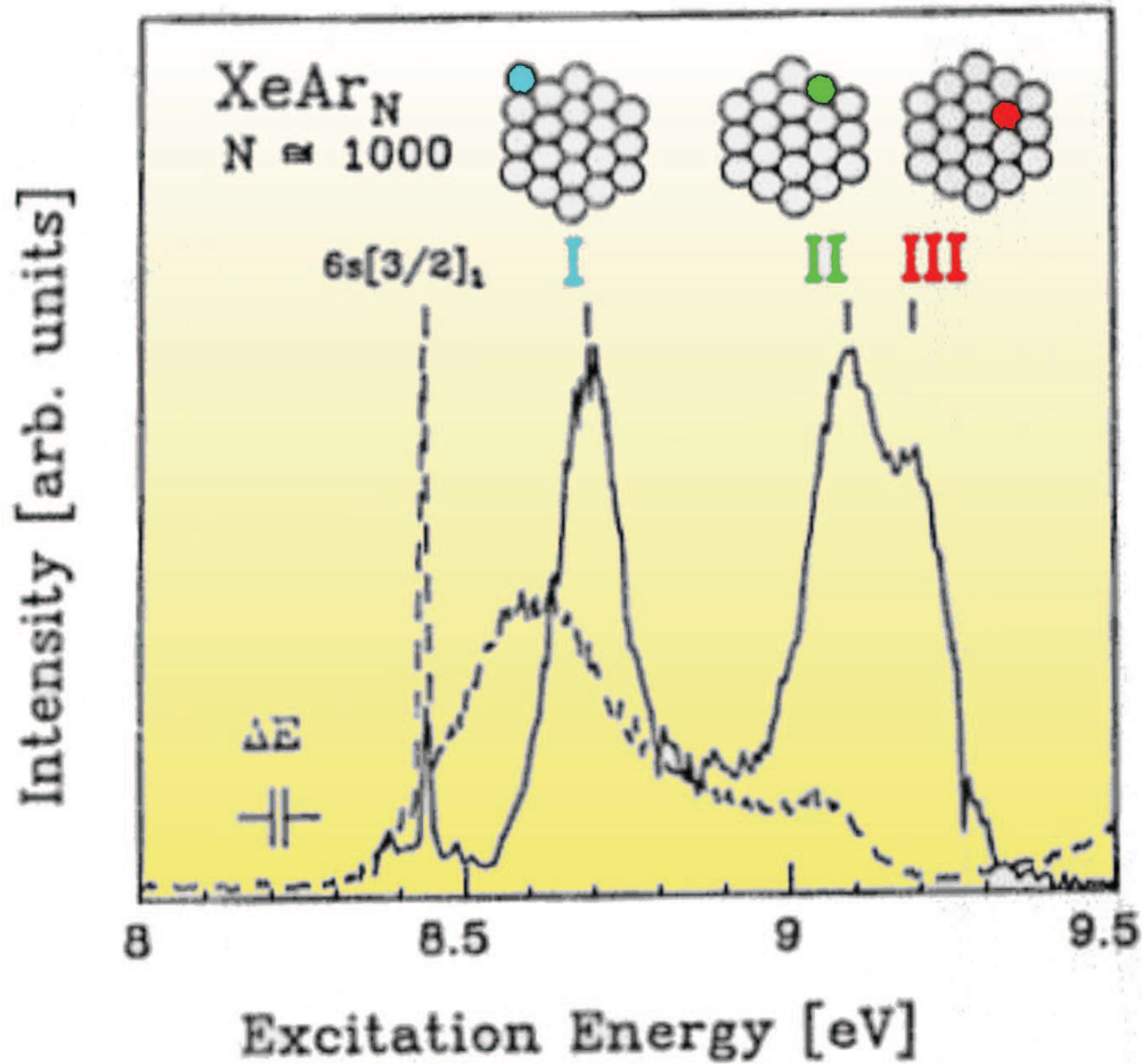
- Radius eines Exzitons

$$r_n = \frac{\hbar^2 \epsilon \epsilon_0}{\pi \mu e^2} \cdot n^2 = \frac{\epsilon}{\mu} a_0 \cdot n^2 \quad (116)$$

- Für $n \geq 2$ ist meist die Beschreibung durch ein Wannier-Mott Exziton gegeben
- Für $n = 1$ kommen oft noch Austauschterme hinzu, die die Beschreibung komplizierter machen

	Ar	Kr	Xe
m_e^{eff}	$0.48m_e$	$0.42m_e$	$0.35m_e$
m_{hole}^{eff}	$5.3m_e$	$2.1m_e$	$2.1m_e$
μ	$0.47m_e$	$0.4m_e$	$0.37m_e$
Radius $n = 1$	0.18 nm	0.25 nm	0.32 nm
Radius $n = 2$	0.72 nm	1.0 nm	1.2 nm
Radius $n = 3$	1.6 nm	2.3 nm	2.9 nm

Exzitonen in Mischclustern



Exzitonen

- Fluoreszenzstrahlung von Xe Atomen, die sich in/an einem Ar Cluster befinden
- Fluoreszenzstrahlung von unterschiedlichen Positionen des Xe-Atoms kann unterschieden werden