



KATHOLIEKE
UNIVERSITEIT
LEUVEN



Clusters, nanopuzzels van atomen

Peter Lievens

*Laboratorium voor Vaste-Stoffysica en Magnetisme
Departement Natuurkunde en Sterrenkunde
K.U.Leuven, Belgium*

<http://www.fys.kuleuven.ac.be/vsm/class/>

42^e Woudschotenconferentie – 14-15 December 2007

Met dank aan...

Medewerkers en collaboraties

K.U.Leuven – Physics

Ewald Janssens
Sven Neukermans
Nele Veldeman
Jorg De Haeck
Pieterjan Claes
Roger Silverans

K.U.Leuven - Chemistry

Minh Tho Nguyen
Tibor Höltzl

University of Georgia, Athens, USA

Paul Schleyer
Zhongfang Chen

Fritz-Haber Institut der MPG, Berlin

André Fielicke
Philip Grüne
Gerard Meijer

Chalmers and Göteborg University

Mats Andersson
Klavs Hansen

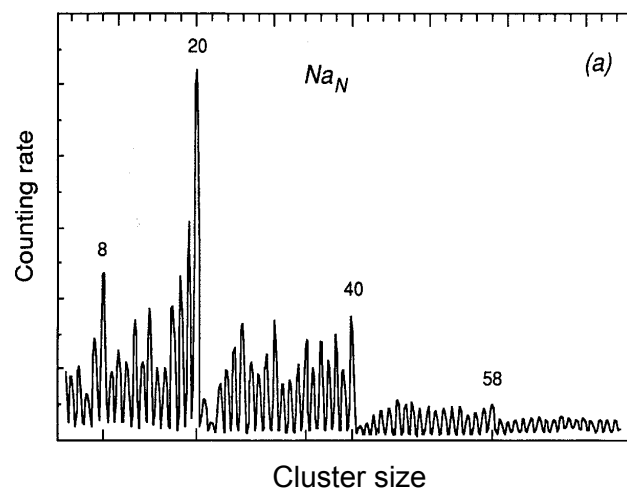
Financiële steun

Geconcerteerde Onderzoeksactie, Vlaanderen
Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek, Vlaanderen
Interuniversitaire Attractiepolen, België
Institute for Nanoscale Physics and Chemistry, K.U.Leuven
Leuven Materials Research Centre, K.U.Leuven

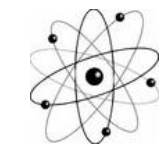
Overzicht

- Inleiding
- Productie van clusters met laservaporisatie
Massaspectrometrisch onderzoek van clusters
- Clusters op oppervlakken
- Binaire clusters als artificiële atomen?
- Gedopeerde siliciumclusters en nanodraden
- Edelmetaalclusters met een centraal doperingsatoom

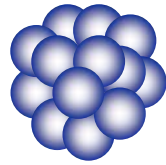
Inleiding



Clusters, nanometergrote deeltjes



atoom

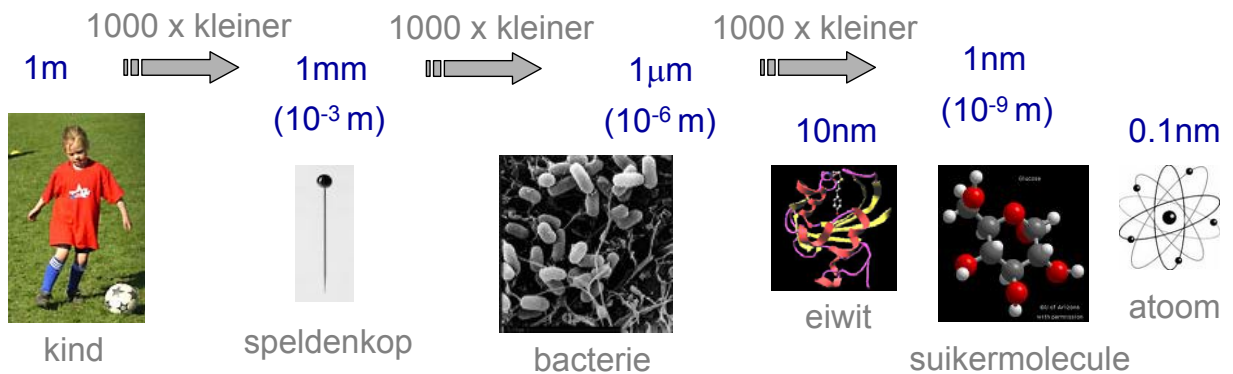


cluster



bulk

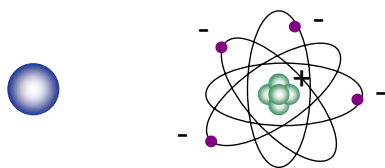
Nanometer: een miljardste deel van een meter



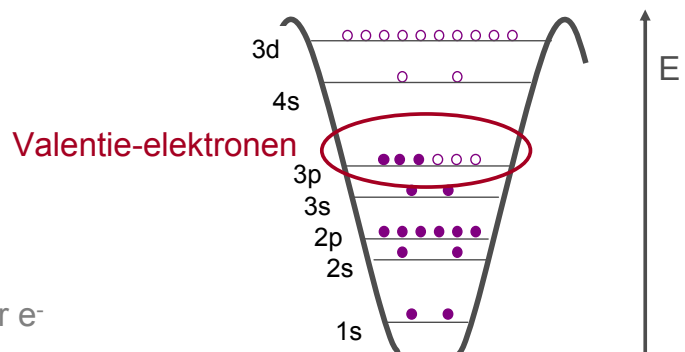
Kwantumeffecten

Deeltjes met nanoafmetingen → Fysische grootheden zijn gekwantiseerd

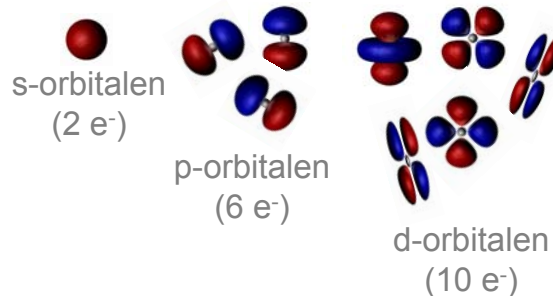
Atomaire structuur



Atoom = kern + elektronen
Schrödingervergelijking
discrete energietoestanden voor e⁻



→ Schillenstructuur



Hamiltoniaan voor een metaalcluster

N (Z + 1) geladen deeltjes interageren met Coulombkrachten

$$H = \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M} + \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_{\alpha_i}^2}{2m} + \sum_{\beta(\neq\alpha)=1}^N \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_{\beta_i} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\alpha_i} - \mathbf{r}_{\beta_j}|} \right] \right) \right\}$$

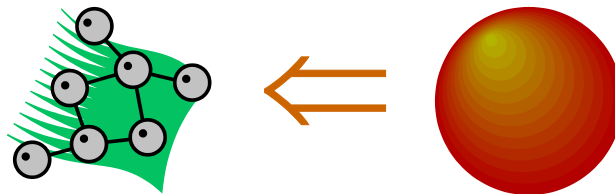
met massa, impuls en coördinaten van kernen en elektronen: $M, \mathbf{P}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\alpha}$
 $m, \mathbf{p}_{\alpha_i}, \mathbf{r}_{\alpha_i}$

oplossingen = simplificaties !

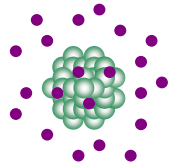
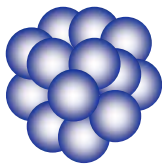
kwantumchemie, ab initio, first principles,
dichtheidsfunctionaaltheorie...

Jellium-model

Ionenstructuur van cluster benaderen door een **uniforme positief geladen achtergrond**



Elektronische structuur van clusters



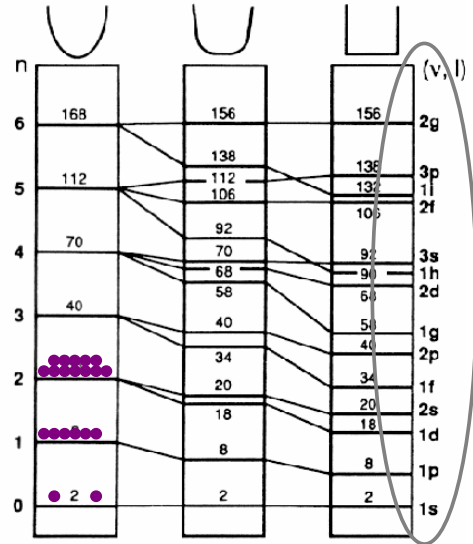
Cluster = groep atomen
 = groep kernen + e^- + valentie e^-
 "clusterromp"

Schrödingervergelijking

→ discrete energieniveaus

Elektronische schillenstructuur

Gesloten schillen van valentie-elektronen
 = extra stabiliteit !



Schilstructuur in alkaliclusters

Abundanties

Fenomenologisch schillenmodel

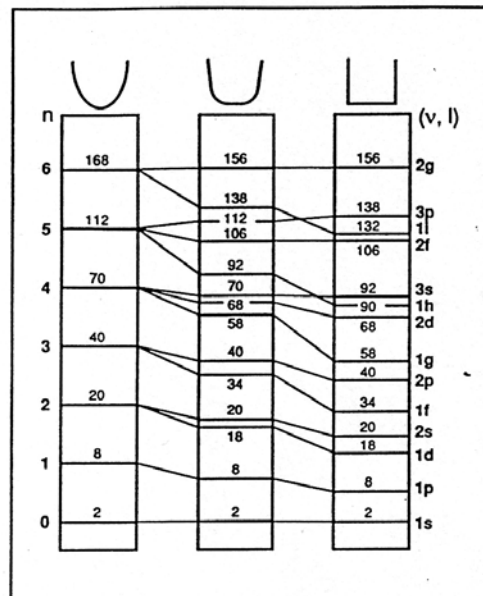
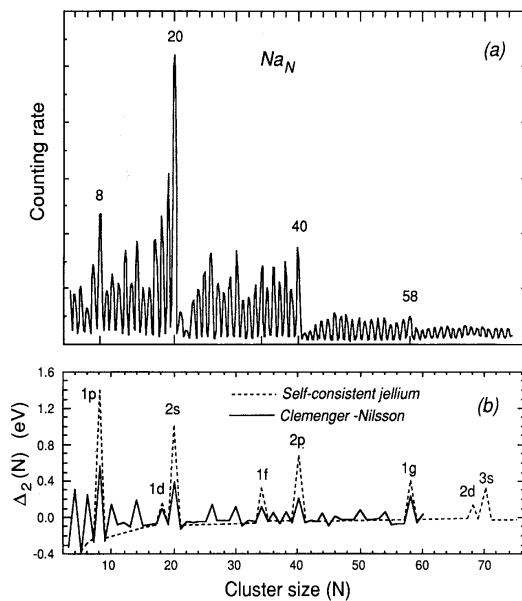
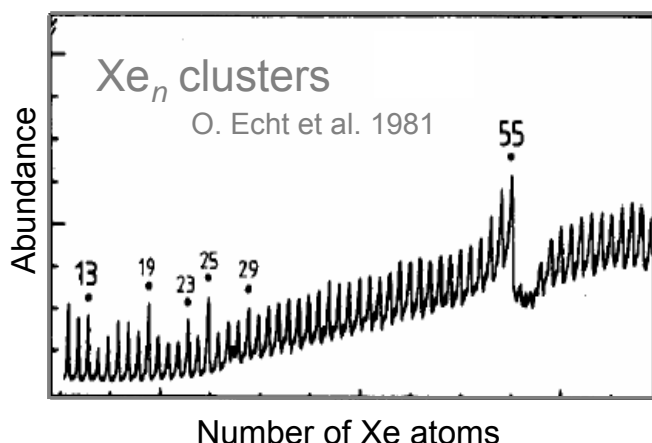


FIG. 2. Energy-level occupations for spherical three-dimensional, harmonic, intermediate, and square-well potentials. After Mayer and Jensen, 1955.

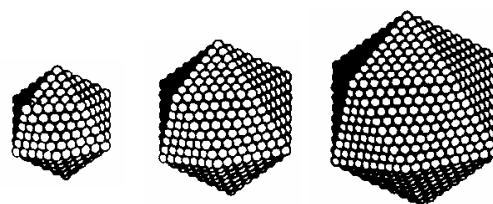
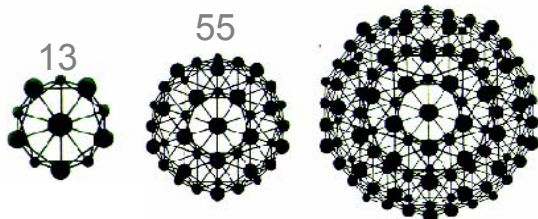
Clusters van edelgasatomen

Ontdekking van **magische getallen** in massaspectra



Xe clusters: zwakke isotropische binding (Van der Waals)
 → geometrische stapeling
 → « schillen van atomen »

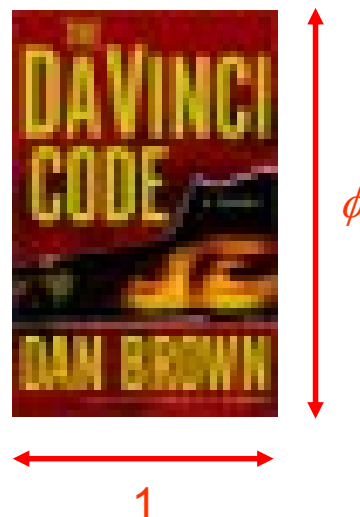
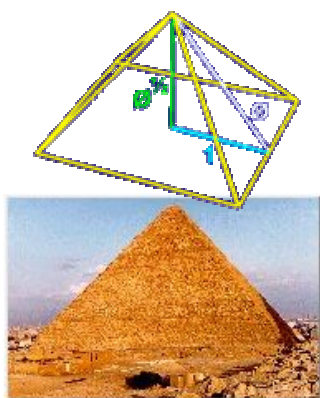
icosahedrons



De gulden snede of *sectio divina*: $\phi = 1.618...$

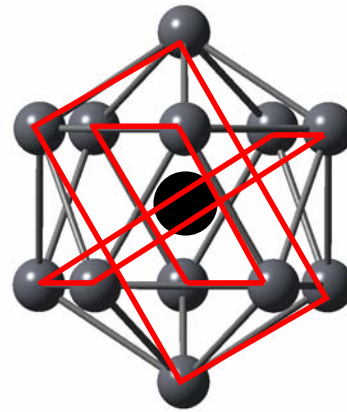
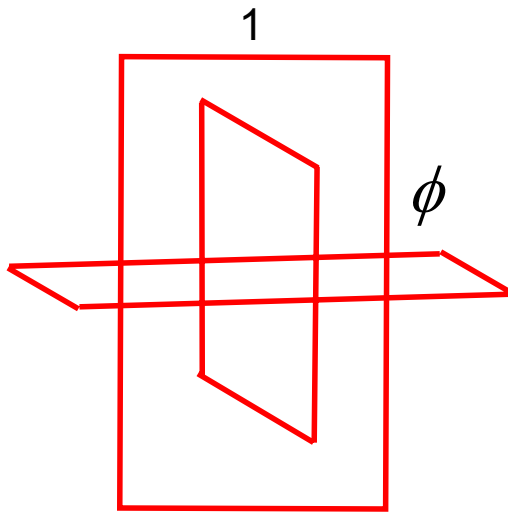
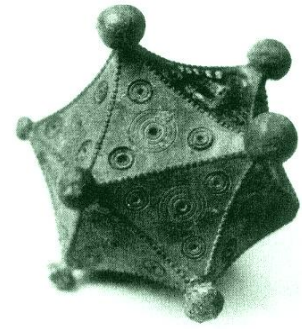
De oude Grieken identificeerden een wiskundige verhouding die algemeen erkend wordt als 'mooi': twee getallen (a en b) voldoen aan het « gulden gemiddelde » als het geheel staat tot het grootste zoals het grootste staat tot het kleinste:

$$\frac{a+b}{a} = \frac{a}{b} \Rightarrow \left(\frac{a}{b}\right)^2 - \frac{a}{b} - 1 = 0 \Rightarrow \frac{a}{b} = \phi = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$$



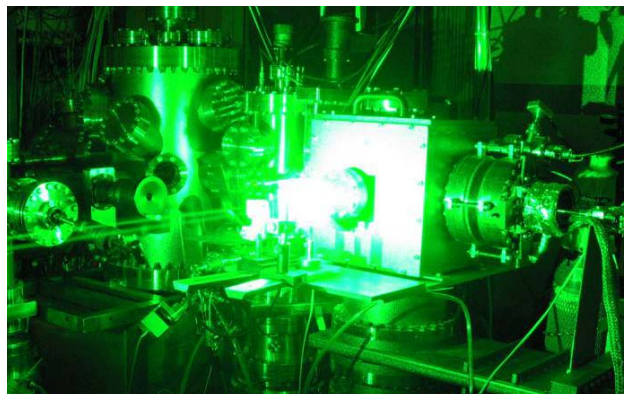
De icosaheder

20 identieke gelijkzijdige driehoeken die elkaar raken in 12 equivalente hoekpunten

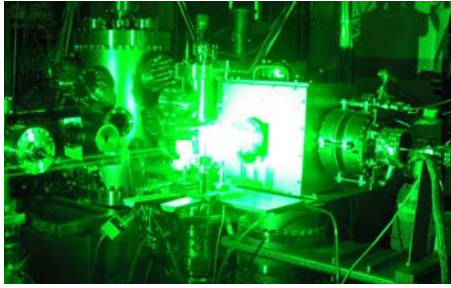


S. Neukermans et al., Physica Mag. 26, 3, p.319 (2004)

Clusterproductie Massaspectrometrie



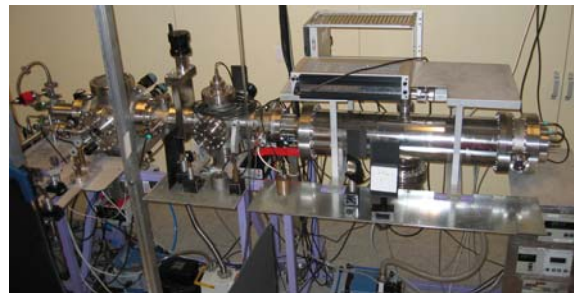
Experimentele opstelling



Vluchtijdmassaspectrometer

Interactiezone

Laservaporisatie-clusterbron



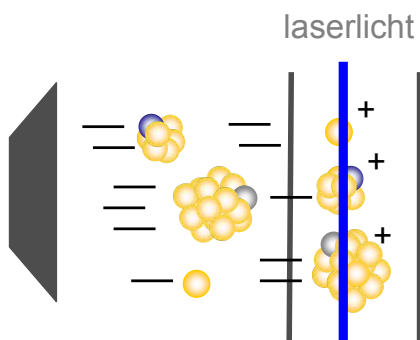
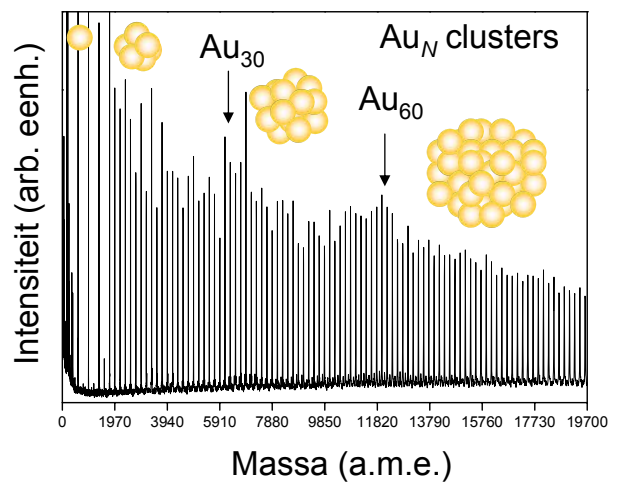
W. Bouwen *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **71**, 54 (2000)

Massaspectrometrie

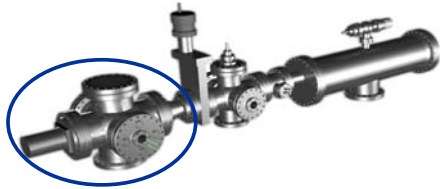


Vluchtijdmassaspectrometer

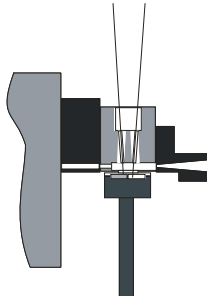
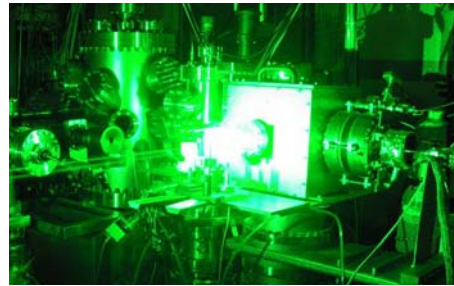
Clusterdetectie: massaspectrometrie



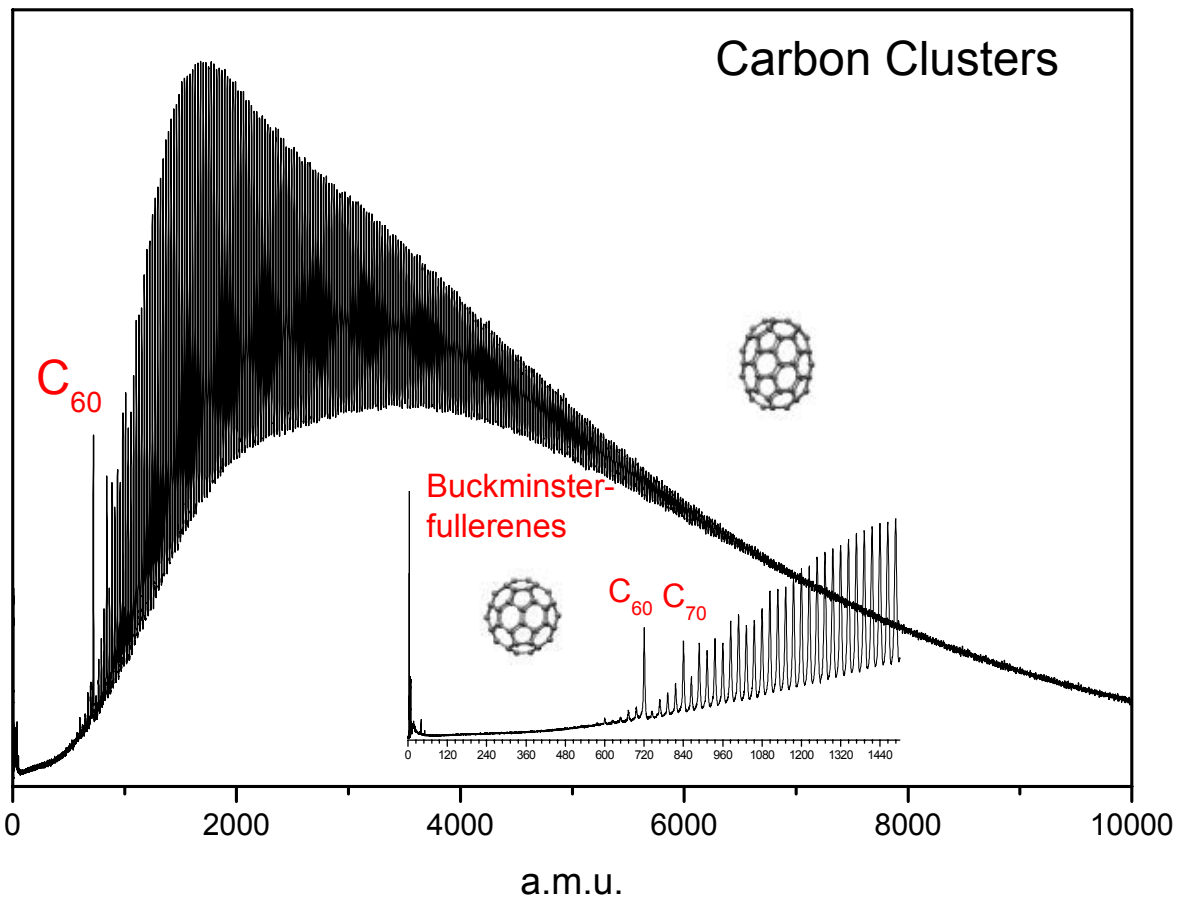
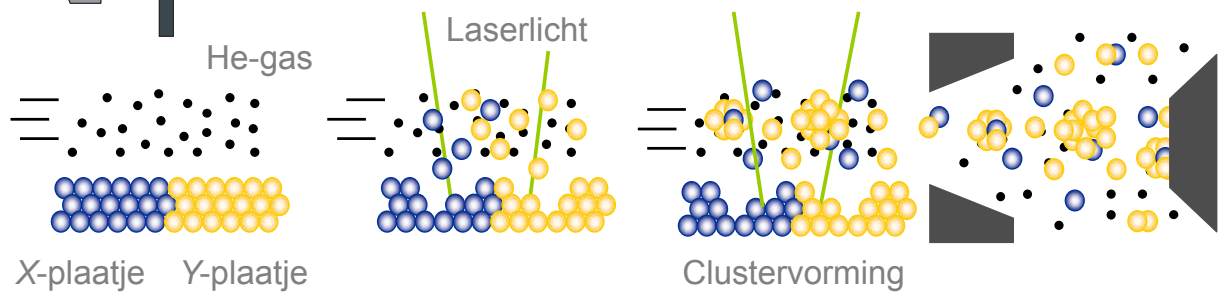
Clusterproductie



Laservaporisatie clusterbron



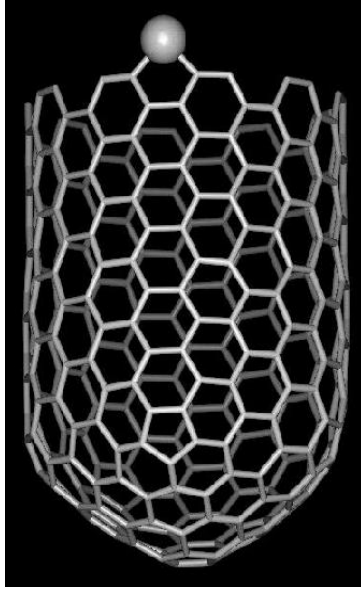
Clusterproductie: laservaporisatie en condensatie



Koolstof C₆₀ en familie

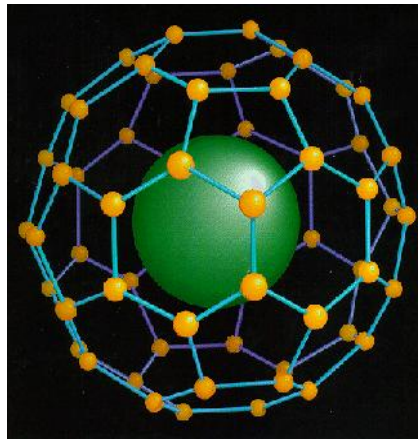
Buckminsterfullerenes

bucky tube

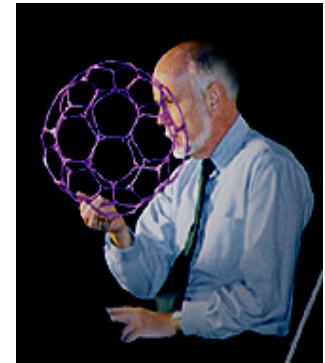


2 nm

bucky ball

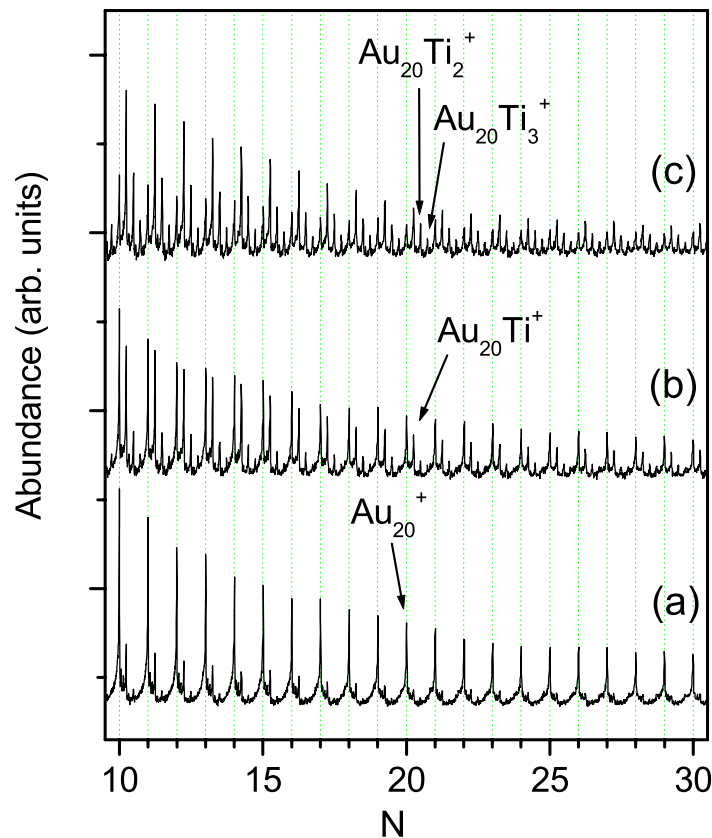
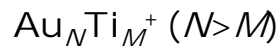


0.71 nm



R. Smalley, H. Kroto,
R. Curl, Nobelprijs
chemie 1996

- Chemische aanmaak in grote hoeveelheden
- Groot potentieel voor toepassingen



Binaire clusters - waarom?

Clustereigenschappen worden bepaald door de eigenschappen en interacties van bouwstenen:

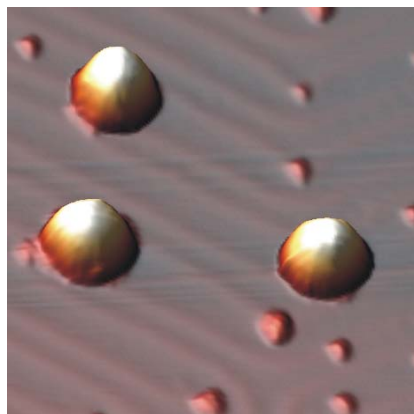
- aantal en aard van de atomen
- grootte van de atomen
- aantal elektronen in chemische binding
- aantal valentie-elektrons (delocalizatie)

vorm en geometrie ⇔ elektronische structuur

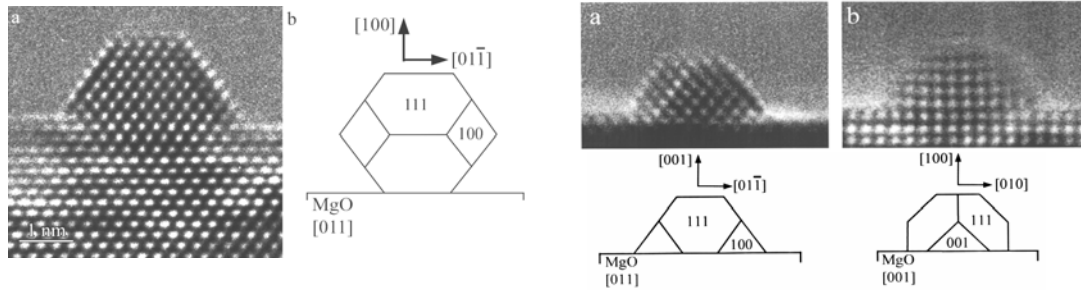
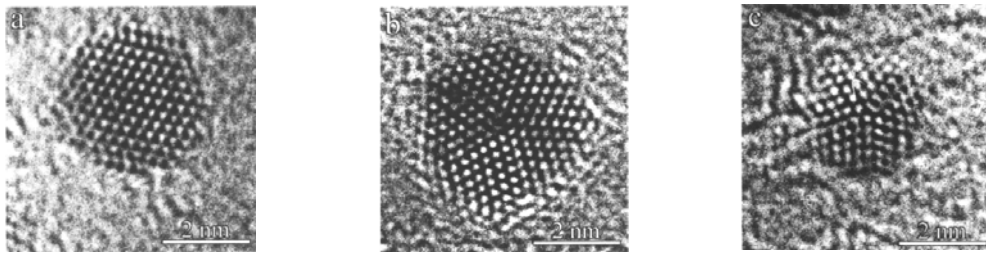
Doel: *Binaire clusters bestuderen, hun eigenschappen en de maakbaarheid van hun eigenschappen*
Zodoende "artificiële atomen" construeren
Clusters met verhoogde stabiliteit gebruiken als bouwstenen voor nieuwe materialen

Eerste stap: *Studie van de invloed van dopering op eigenschappen van kleine clusters*

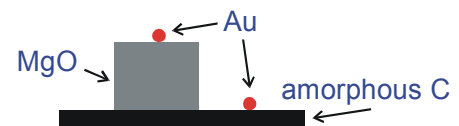
Clusters op oppervlakken



TEM van Au-clusters op a-C en MgO

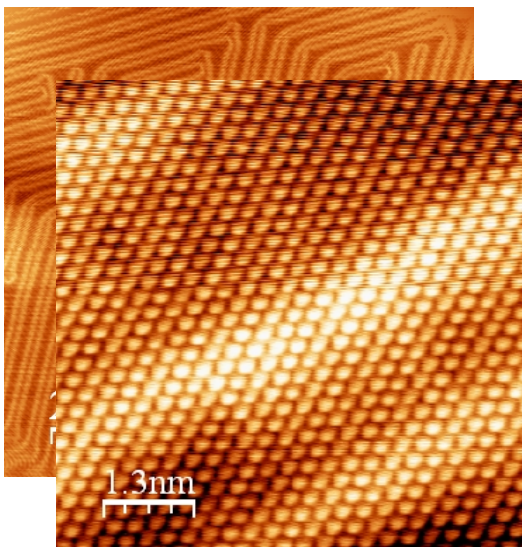


B. Pauwels et al., Phys. Rev. B 62 (2000) 10383
(U.Antwerpen, U.L.Bruxelles, K.U.Leuven)



Microscopie met bewegende sonde (STM)

Au(111) oppervlak

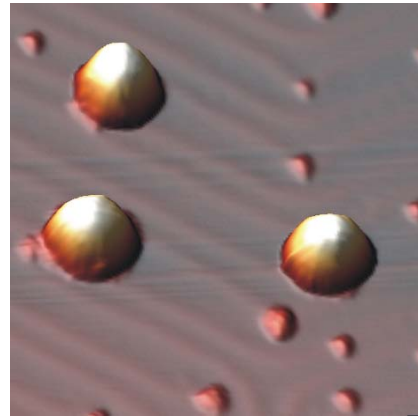
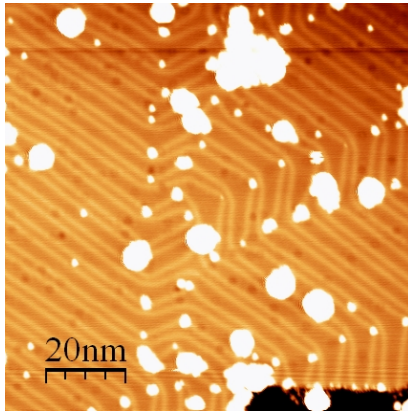


STM bij lage-temperatuur (4K) en ultrahoog vacuüm (10^{-10} hPa) (Omicron)

→ *in-situ* reiniging van oppervlakken met herhaalde cycli van argonionensputtering en uitgløeiing

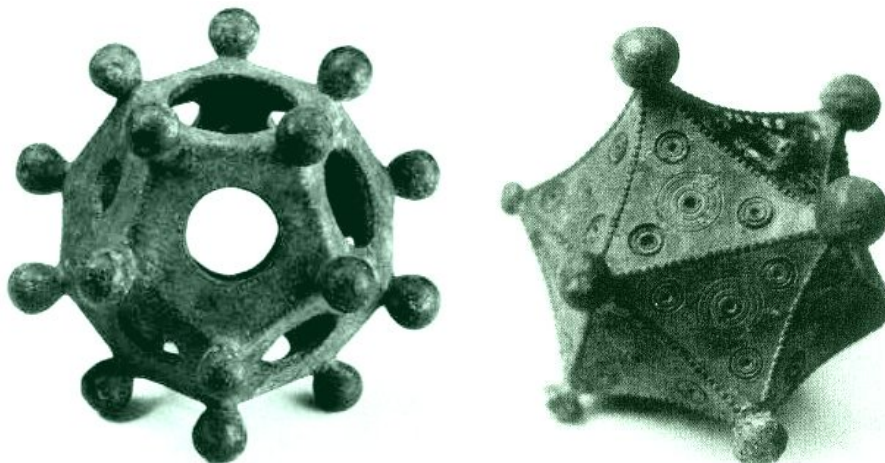
STM-beelden van Co-clusters op Au(111)

- Co clusters (100 – 500 atomen) gegroeid in de gasfase met laser-vaporisatiebron en neergezet met lage energie (700 m/s of 0.4 eV/atoom)
- Transport onder vacuüm van samples van clusterdepositieopstelling naar UHV-STM → clusters behouden vorm en oxideren niet

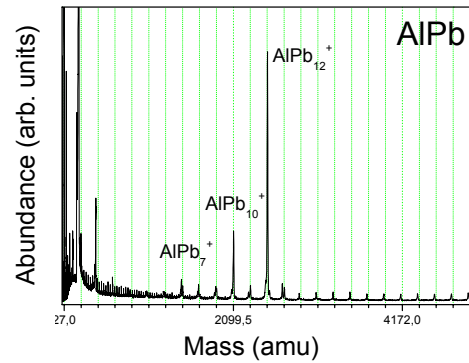
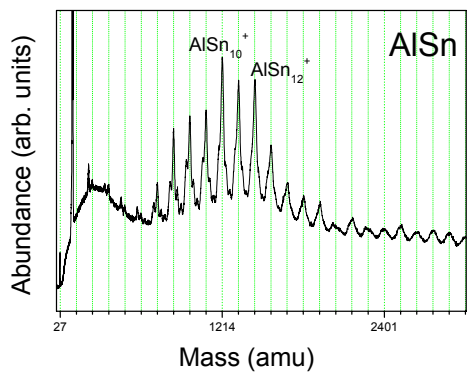
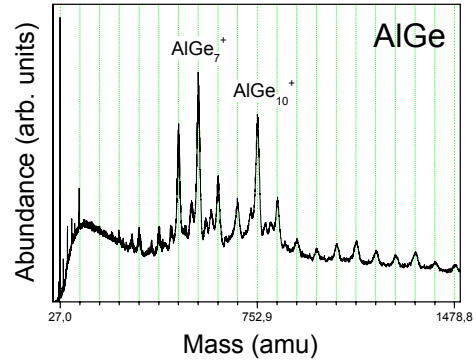
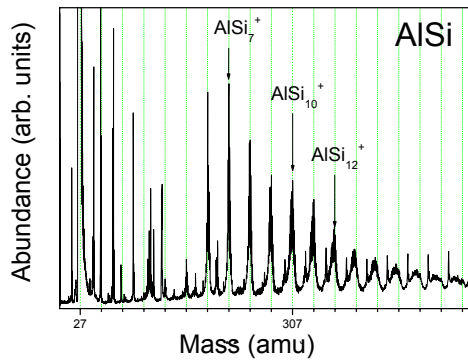


K. Schouteden, A. Lando, E. Janssens, C. Van Haesendonck, P. Lievens, to be published

**Binaire clusters
als artificiële atomen?**

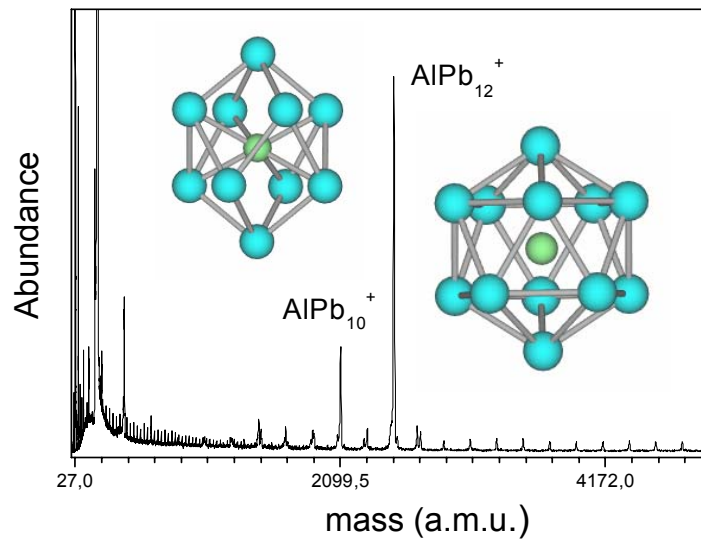
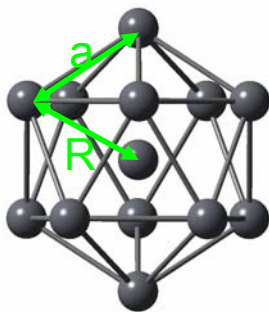


Si-, Ge-, Sn-, Pb-clusters met Al



Z. Chen et al. JACS128 (2006) 12829

Al@Pb_{12} : 12+1 atomen icosaheder



→ stabiliteit bevordert door geschikte dopering

→ **geometrisch**: $R = (5^{1/4}/2)\sqrt{\phi} a \approx 0.95 a$

→ 'kleiner centraal atoom

→ **elektronisch**: schilsluiting

Pb₁₂Al⁺ is uitzonderlijk stabiel

Electronisch magisch getal?

valentie-electronen?

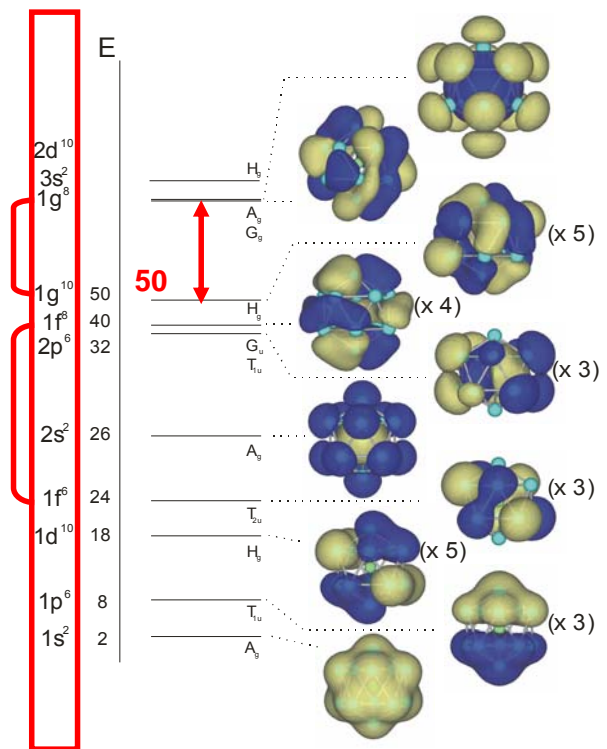
$$12 \times 4 (\text{Pb}_{12}) + 3 (\text{Al}) - 1 (\text{kation}) = 50$$

↔ 2, 8, 18/20, 34/40, 58, ...

electronische structuur: 50 e⁻
in sferische harmonische orbitalen

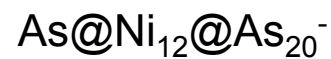
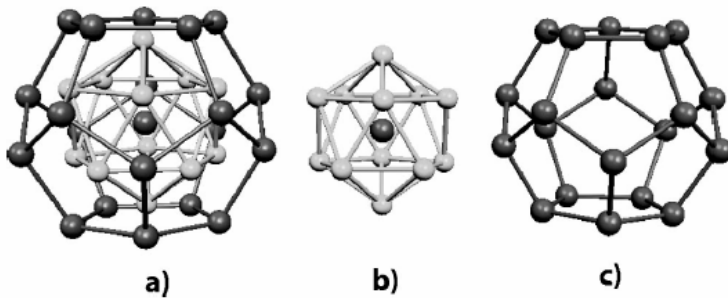
!! orbitalen met hoog impulsmoment
(f, g, ...) zijn opgesplitst door
het kristalveld (symmetrie)

→ elektronische schilsluiting door
de splitsing van het 1g niveau



S. Neukermans et al., Phys. Rev. Lett. 92 (2004) #163401

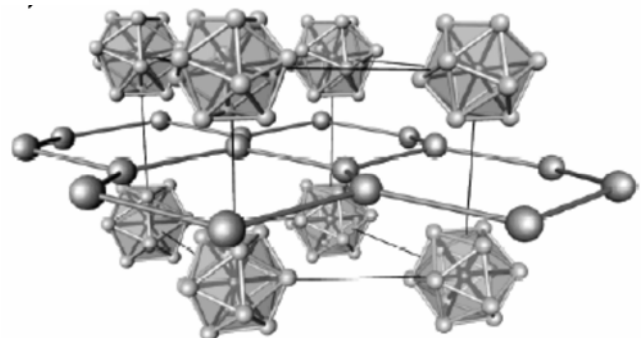
Kooivormige clusters als bouwstenen voor nieuwe materialen



M.J. Moses et al.,
Science 300, 778 (2003)



chemisch geproduceerd als
[K(2,2,2-crypt)]₂[PtPb₁₂] zout
met hoge opbrengst (60%)



E.N. Esenturk et al., Ang. Chem. Int. Ed. 43, 2132 (2004); J. Am. Chem. Soc. 128, 9178 (2006)

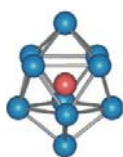
Gedopeerde siliciumclusters en -nanodraden

Theorie: dopering stabiliseert siliciumclusters

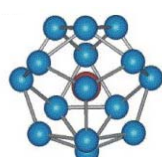
Gebruik van Si-clusters in nanokomponenten?

- ▶ silicium is (nog altijd) belangrijk in halfgeleiderindustrie
- ▶ siliciumclusters zijn reactief door **dangling bonds**
- ▶ er is geen spontane vorming van kooien of lagen (in tegenstelling tot koolstof (fullerenen, koolstofnanobuizen, grafeen))

Mogelijke oplossing: Si-clusters met een metaal doperingsatoom



Si₁₀Be



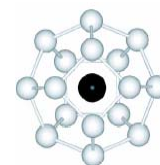
Si₁₅W



Si₁₂Cr



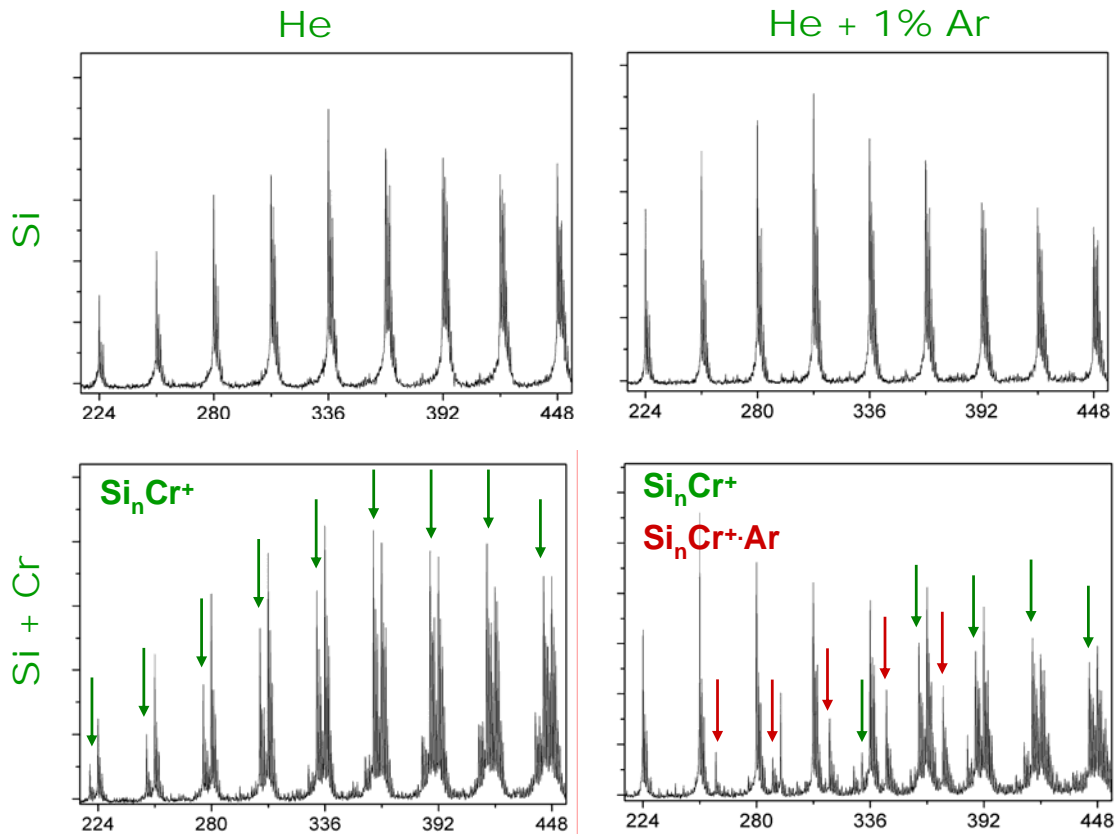
FK-Si₁₆Ti



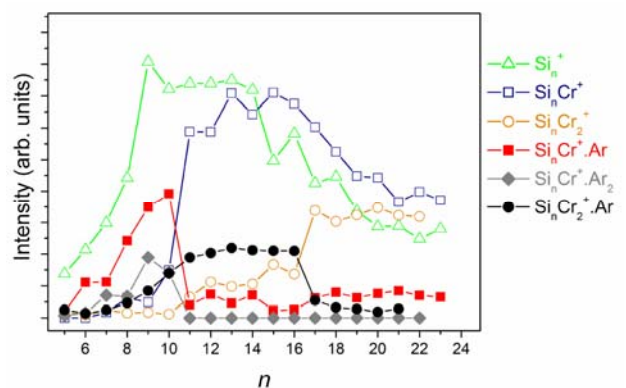
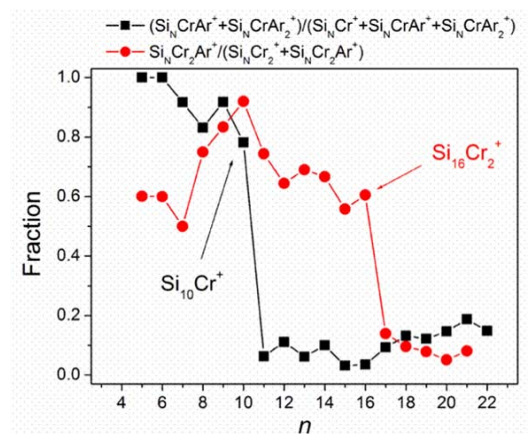
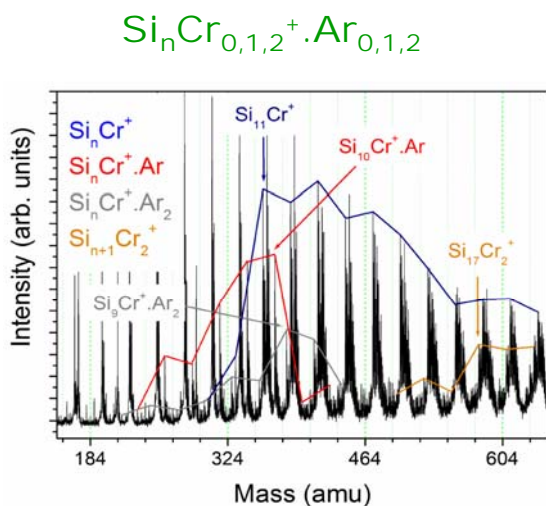
f-Si₁₆Ti

Fundamentele vraag: Waar zit het doperingsatoom??

MS: *selectieve absorptie van Ar*



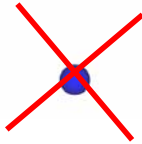
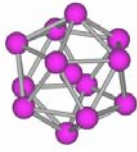
Si-cluster gedopeerd met één metaalatoom



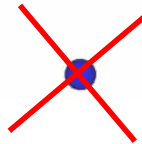
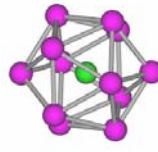
E. Janssens et al.,
Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 233401

Clusterstructuur bepaalt adsorptie

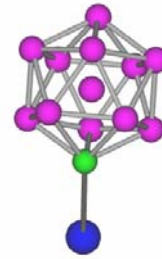
zuiver Si_n^+



endohedraal
 Si_nX^+



X aan oppervlak
van Si_nX^+



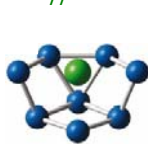
Ar-X Van der Waals binding

- ▶ geïnduceerde dipool, polariseerbaarheid
- ▶ “sterke” binding als er een bezette π of δ orbitaal is op het metaalatom

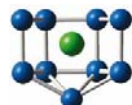
Theoretische voorspellingen

Si_nTi

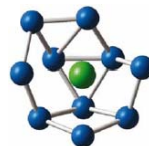
Experimentele kritische grootte $\text{Si}_{12}\text{Ti}^+$



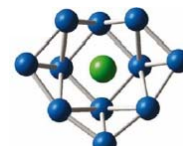
n = 8



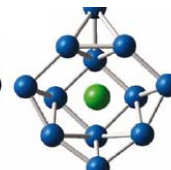
n = 9



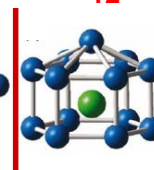
n = 10



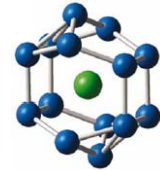
n = 11



n = 12



n = 13

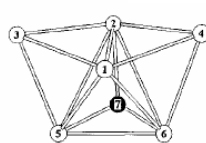


n = 14

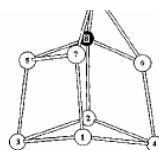
Kawamura et al., PRB 71 075423 (2005)

Si_nCu

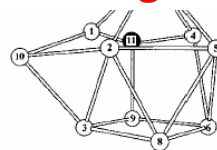
Experimentele kritische grootte $\text{Si}_{11}\text{Cu}^+$



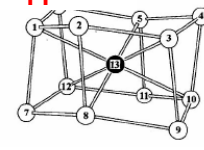
n = 6



n = 8



n = 10



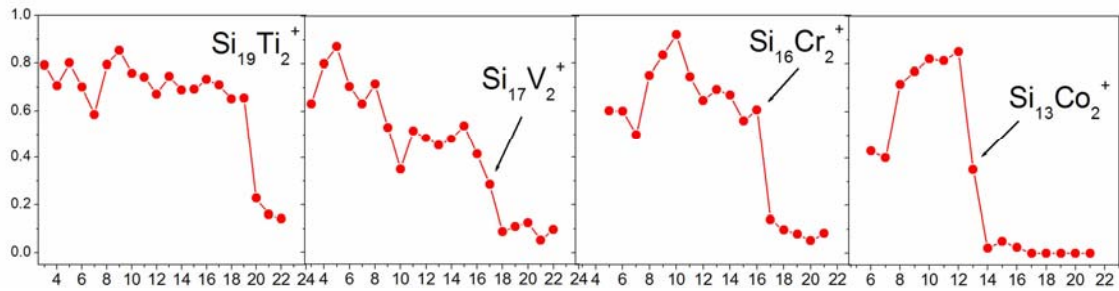
n = 12

Xiao et al., PRB 66 075425 (2002)

- ▶ open of **mand**-structuren **onder de kritische grootte**
- ▶ **kooi**-structuren **bij en boven de kritische grootte**

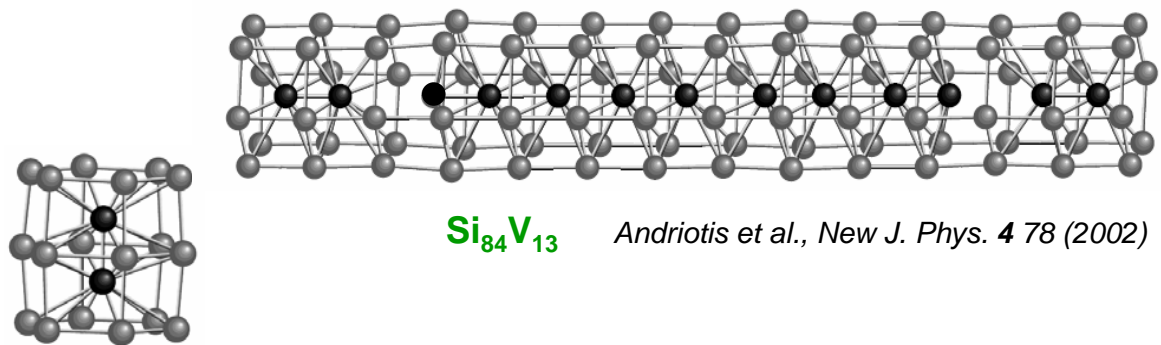
Si-clusters gedopeerd met 2 metaal-atomen

$\text{Si}_n\text{X}_2^+ \cdot \text{Ar}_{1,2}$ fractie



➔ eveneens kritische grootte voor Ar-adsorptie door dubbelgedopeerd Si_nX_2^+

Theoretische voorspellingen



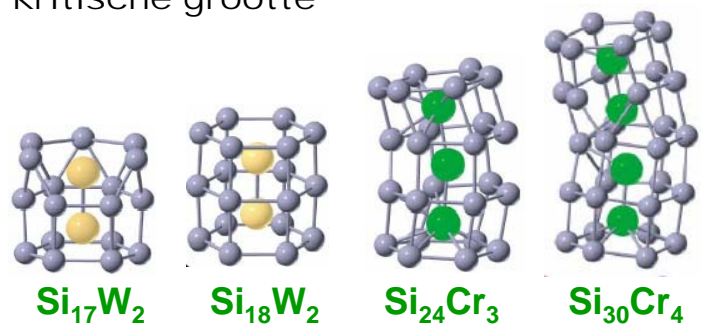
Andriotis et al., New J. Phys. 4 78 (2002)

Si_{18}V_2



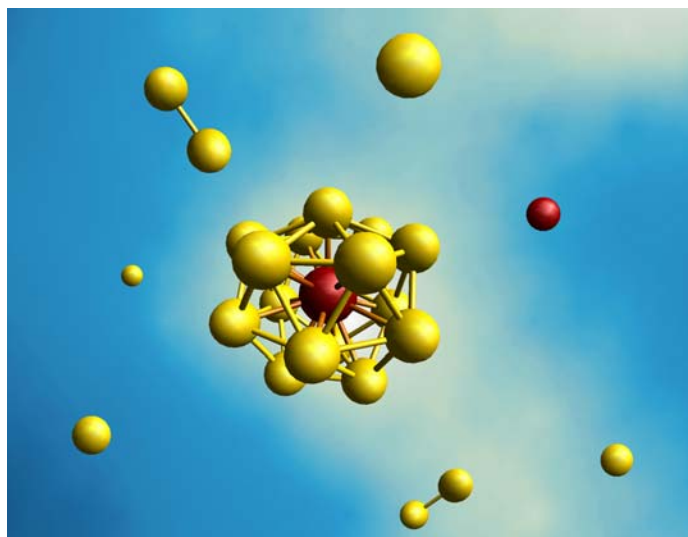
komt overeen met experimentele kritische grootte

↳ aanzet van vorming van metaal-gedopeerde silicium-nanodraden?

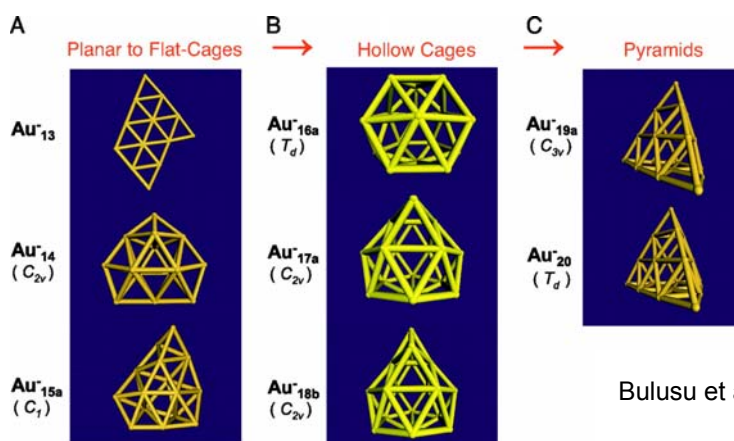


Kumar and Kawazoe, PRL 90 055502 (2003)

Edelmetaalclusters met een centraal doperingsatoom



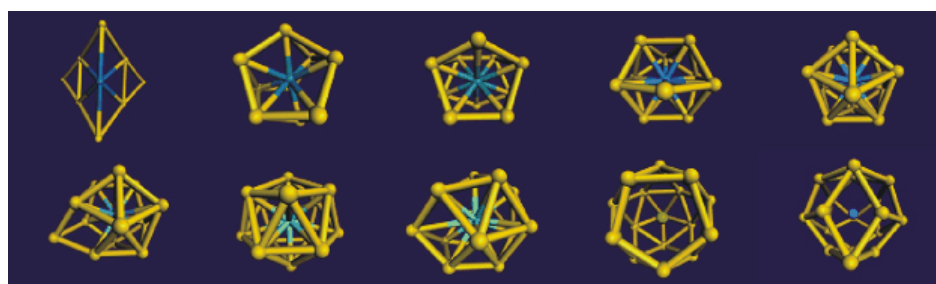
Gouden nanokooien: leeg en gevuld



Structurele evolutie van goud-anion clusters van Au_{13}^- tot Au_{20}^-

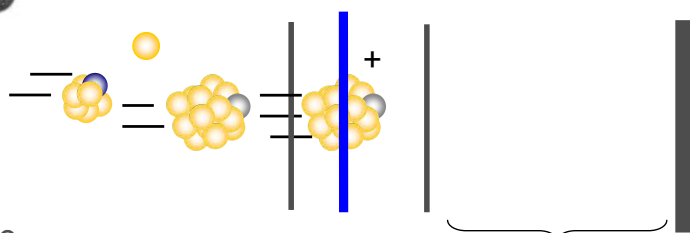
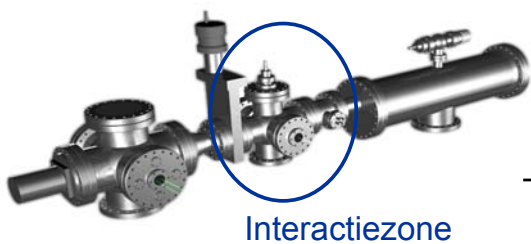
Bulusu et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **103**, 8362 (2006)

Berekeningen van kooistructuren Au_NX (N = 8 – 17)



Gao et al, Chem. Phys. Chem. **7**, 2275 (2006)

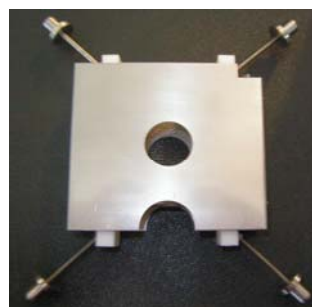
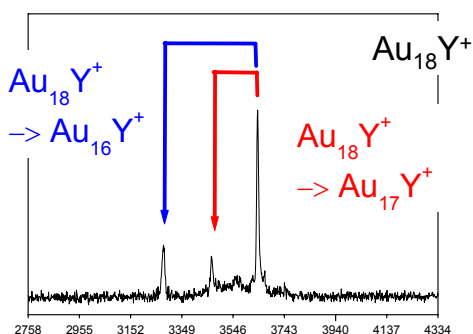
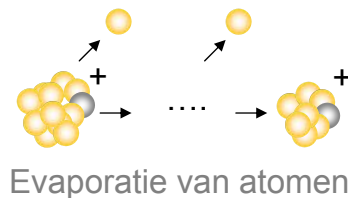
Laserionisatie en -fragmentatie



Stabiliteitsmetingen: fragmentatie

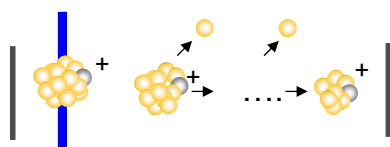
Fotofragmentatie

Metastabiele Fotofragmentatie



P.R. Vlasak *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **67**, 68 (1996)

Fotofragmentatie van $Au_N X^+$

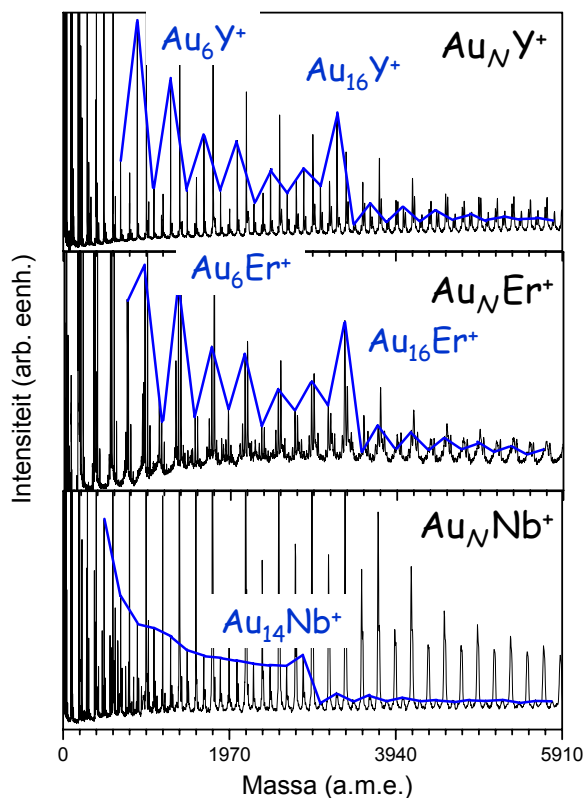


Fotofragmentatie-experimenten op Au_N^+ , $Au_N Y^+$, $Au_N Er^+$ en $Au_N Nb^+$

	Valence	N	n_e
Au_N^+	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	3,9,19,21	2,8,18,20

$Au_N Y^+$	$4d^1 5s^2$	6, 16	8, 18
$Au_N Er^+$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	6, 16	8, 18
$Au_N Nb^+$	$4d^4 5s^1$	14	18

Centraal gedopeerde goudkooien ?



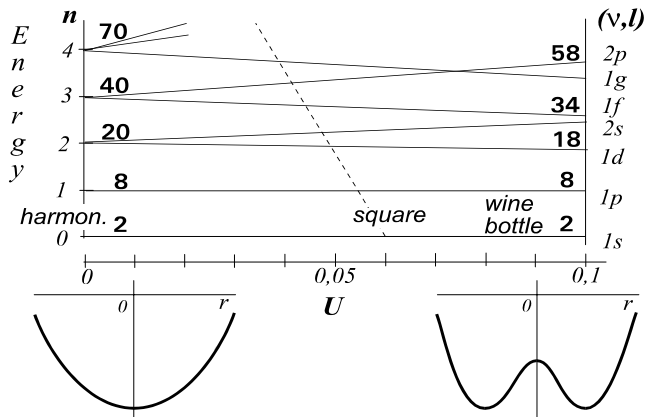
N. Veldeman *et al.*, Faraday Discuss. **138** (2007)

Centrale positie van doperingsatoom

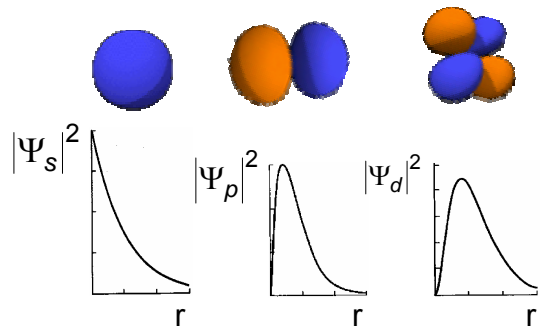
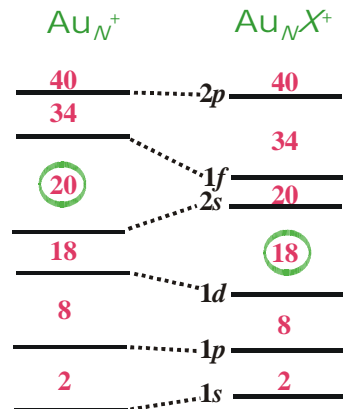
18 versus 20

Dopant modificeert potentiaalput:

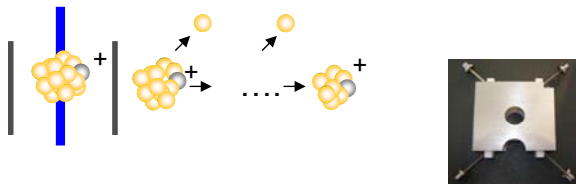
centraal electronegatief doperingsatoom
verhoogt energie van toestanden met hoge
centrale elektrondichtheid (s-niveaus)



E. Janssens *et al.*, *Curr.Op. Solid State and Mat. Sci.* **8**, 185 (2004)



Metastabiele fotofragmentatie

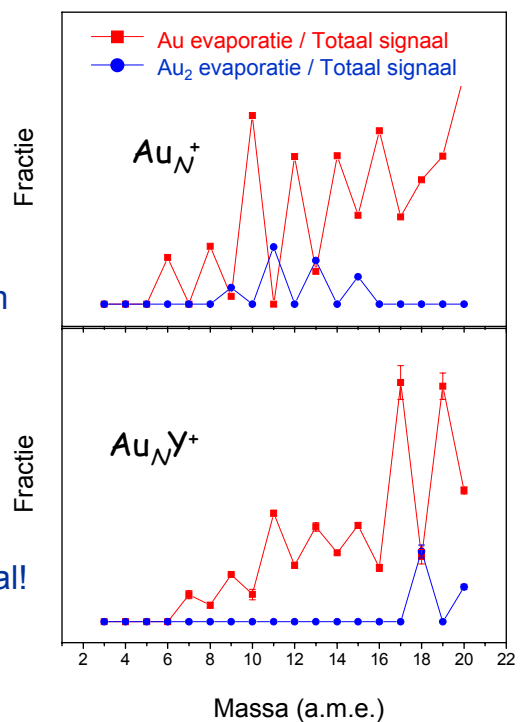


Metastabiele (massa-selectieve)
fotofragmentatie-experimenten
op Au_N^+ , Au_NY^+ , Au_NEr^+ en Au_NNb^+

- ✓ Geen dissociatie van doperingsatoom
- ✓ Sterke grootte-afhankelijkheid in evaporatiekanalen
- ✓ Au en/of Au_2 evaporatie
- ✓ $Au_{17}Y^+$ and $Au_{19}Y^+$ opvallend hoog
 $Au_{18}Y^+$: dimeerverval dominant kanaal!



$Au_{16}Y^+$ is extreem stabiel!



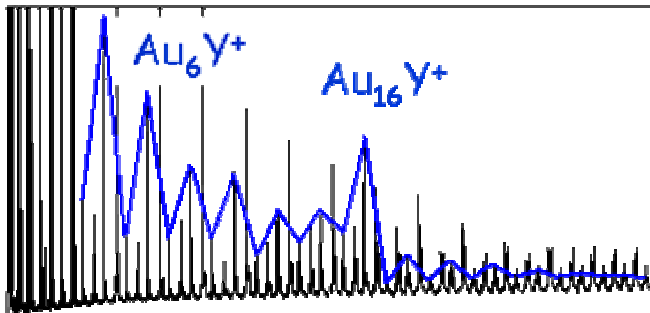
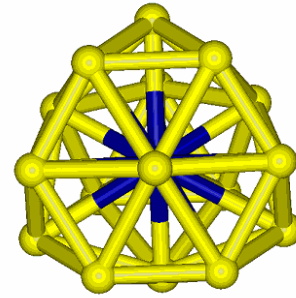
N. Veldeman *et al.*, *Faraday Discuss.* **138** (2007)

Au_{16}^+ : centraal gedopeerde gouden kooi

Berekende geometrische structuur

Frank-Kasper-tetraheder
met T_d symmetrie

In samenwerking met Zhongfang Chen,
University of Georgia, Athens



Extreme stabiliteit door
combinatie van elektronische
schilsluiting met een
symmetrische geometrie

Samenvatting

- Clusters met **variabele samenstelling** kunnen geproduceerd worden met een laservaporisatiebron
- Voorbeelden van **massaspectrometrisch** onderzoek, in combinatie met **computacionele** studies
- **Gedopeerde kooistructuren** zijn stabiele systemen, voor welbepaalde grootte en samenstelling, eventueel bruikbaar als nanobouwstenen
- Eén atoom verandert veel !!