

# Schmelzen von Natriumclustern

## Diplomarbeit

vorgelegt von  
Thomas Hippler

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

Freiburg im Breisgau  
Fakultät für Physik

Juni 1999

Abteilung Prof.Haberland

*Die Natur erklären wir, das Seelenleben verstehen wir.  
(Wilhelm Dilthey, 1833-1911)*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Endliche Systeme</b>	<b>6</b>
2.1	Die Thermodynamik . . . . .	10
2.2	Ein Beispiel für die Mikrokanonik . . . . .	14
2.3	Ein Beispiel für die Kanonik . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>20</b>
3.1	Clusterquelle . . . . .	20
3.2	Thermalisierungsstufe . . . . .	22
3.2.1	Die Thermalisierung . . . . .	23
3.2.2	Die kanonische Verteilung . . . . .	25
3.3	Massenspektrometer . . . . .	29
3.4	Aufbau . . . . .	33
3.5	Zerfallskanäle . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Meßprinzip</b>	<b>38</b>
4.1	Fragmentverteilung als Abbild der inneren Energieverteilung . . . . .	38
4.2	Erstes Auswerteverfahren: Wärmekapazitäten . . . . .	40
4.3	Zweites Auswerteverfahren: kalorische Kurven . . . . .	43
4.4	Vor- und Nachteile der beiden Auswerteverfahren . . . . .	47
4.4.1	Das erste Meßverfahren . . . . .	47
4.4.2	Das zweite Meßverfahren . . . . .	47
4.5	Breite der Fragmentverteilung . . . . .	48
4.5.1	Abdampfung als statistischer Prozeß . . . . .	48
4.5.2	Vergleich: thermische Abdampfung - schnelle Monomere . . . . .	52
4.5.3	Dimeranteile . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>58</b>
5.1	Größenabhängige Schmelzpunkte . . . . .	60
5.2	Größenabhängige latente Wärmen . . . . .	62

---

5.3	Geometrische - elektronische Schalen . . . . .	63
5.4	Messen wir mikrokanonisch oder kanonisch? . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Experimentelle Anzeichen für negative Wärmekapazitäten</b>	<b>70</b>
6.1	Auf der Suche nach geeigneten Parametern . . . . .	71
6.2	Rechnungen und experimentelle Ergebnisse . . . . .	72
6.3	Diskussion . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Wie könnte der Phasenübergang im Detail aussehen?</b>	<b>78</b>
7.1	Simulationen . . . . .	79
7.1.1	Isoenergetische Molecular Dynamics (MD) . . . . .	79
7.1.2	Isotherme Monte-Carlo-Methode (MC) . . . . .	81
7.2	Dynamische Koexistenz (MD) . . . . .	82
7.3	Schmelzen von Goldclustern (MD) . . . . .	87
7.4	Natriumclustersimulationen (MC) . . . . .	91
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Wenn man wissen will, was "Cluster" sind, konsultiert man am besten ein englischsprachiges Lexikon wie das Concise Oxford Dictionary, worin ein Cluster als "a group of similar things" definiert wird. So wird in unserer Erfahrungswelt dieser Begriff recht weitläufig benutzt. Musiker bezeichnen damit eine Ansammlung von Tönen (die zumeist nur einen Halbtonschritt auseinander sind, deshalb dieser sphärische Klang). Astronomen sprechen von Sternenclustern. Selbst in der Nahrungskette hat dieser Begriff Einzug gefunden: Man denke an die Kellogg's-Cluster, das Müsli mit den Erdnuß-Honig-Klumpchen. Physiker verstehen unter Cluster eine Ansammlung von Atomen oder Molekülen, ein Materieklumpchen also. Die Größenordnung liegt in einer Anzahl von  $N=3$  oder 4 bis  $N=10^5$  Teilchen.

Cluster besitzen faszinierende Eigenschaften. Dies rührt von der Entrücktheit von unserer Erfahrungswelt mit allem Sichtbaren, den Festkörpern her. Man denke an Schlagworte wie Fullerene, auf Oberflächen deponierte leuchtende Siliziumcluster oder Nanotubes als Treibstofftanks der Zukunft....

Aber selbst die alten Ägypter haben sich die spezifischen Eigenschaften von Gold zunutze gemacht, wenn man in Clusterdimensionen hinabsteigt: Kleinste Mengen von Gold lassen Glas rubinrot erscheinen. Man muß nicht ins Museum gehen, um Produkte der Glasfärbkunst zu bestaunen. Ein Beispiel der Färbkunst von Gläsern findet man in den Kirchen: die Kirchenfenster. Durch Ändern der Größe der beigemischten Silbercluster lassen sich die Farben von gelb über violett bis grün variieren. Natürlich verstand man diesen Effekt damals noch nicht von der naturwissenschaftlichen Seite, wußte aber wohl, ihn für künstlerische Zwecke zu benutzen. Die Erklärung lieferte G. Mie 1908, indem er den Färbefekt auf sich ändernde Plasmaresonanzen (im sichtbaren Bereich) der Metallelektronen bei unterschiedlichen Größen der Metallcluster zurückführte [1].

Die Erforschung der Materie spaltete sich schon recht frühzeitig in den Anfän-

gen des 19. Jahrhunderts in zwei Lager: einerseits der Atomphysik, die die Forscher immer weiter antrieb, nach den Ursprüngen und immer kleiner werdenden Urteilchen nachzuspüren, so daß daraus die Kernphysik entsprang, und andererseits der Festkörperphysik, die in Dimensionen von  $10^{23}$  und mehr Teilchen denkt.

Dabei schien Platz für einen intermediären Forschungszweig zu sein, die heutige Clusterphysik, der aber zuerst nicht eingenommen wurde (bis auf wenige Ausnahmen). Das lag daran, daß die Techniken für die Herstellung von Clustern und deren größenabhängigen Nachweis erst recht spät in den 50-70er Jahren entstanden. Mit dem Aufkommen von Computern war es möglich, größere Systeme als einfache Moleküle zu berechnen. Nun konnte begonnen werden, eine Brücke zwischen der Atom- und Festkörperphysik zu bilden, was zu einem besseren Verständnis der Materie führen sollte.

Die Clusterphysik bekommt viele Impulse von der Oberflächenphysik, was schnell klar wird, wenn man sich den großen Anteil der Oberflächenatome an der Gesamtzahl der beteiligten Atome (oder Moleküle) vergegenwärtigt. So sind in einem 55-atomigen Cluster 42 an der Oberfläche, während hingegen in einem "Supercluster" aus  $10^5$  Atomen der Anteil sich nur noch auf 0.8% beläuft. Auch die Kernphysik befruchtet die Clusterphysik. Aus ihr entspringen aus Kernzerfallskonzepten Modelle für die Fragmentierung von Clustern nach energetischer Anregung (durch Laser oder Heizen z.B.). Bei metallischen Clustern verhalten sich die freien Elektronen in den Potentialen der positiven Atomrümpfe ähnlich wie Protonen und Neutronen im Atomkern.

Nicht ohne Grund wechseln Kernphysiker über zur attraktiv erscheinenden Clusterphysik, die neue Betätigungsfelder mit erfolgversprechender Dynamik bietet. So übertragen sie die Erkenntnisse, die sie bei thermodynamischen Betrachtungen von Kernzerfällen gewonnen haben, auf Clustermodelle, so auch auf das Schmelzen von Clustern. Man kann sich vorstellen, daß eine Behandlung des Schmelzvorgangs kleiner Systeme immer die Frage nach sich zieht, in welchem Rahmen man das Schmelzen beschreibt, der Kanonik oder Mikrokanonik.

Dementsprechend bunt sind auch die Bilder, die vom Schmelzen von Clustern gezeichnet werden. Diesbezüglich gibt es schon seit geraumer Zeit Simulationen, die Entwürfe vorschlagen über das wie und wann des Schmelzvorgangs. Die entsprechenden experimentellen Verifikationen stehen aus, da bisher keine wesentlichen Fortschritte im Entwurf eines (wenn man so will) Nanokalorimeters gemacht wurde.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie es möglich ist, ein Kalorimeterkonzept in Nanodimensionen zu entwickeln. Es wurden größenabhängige Wärmekapazitätskurven von Natriumclustern aufgenommen und deren Maxima als Schmelztemperaturen identifiziert. Eine verbreiterte Energieverteilung bei be-

stimmten Temperaturen wird als Phasenübergang interpretiert. Neben erwarteten Ergebnissen wie einer Verringerung der Schmelztemperaturen im Vergleich zum Natriumfestkörper aufgrund des großen Oberflächenanteils, einer Verkleinerung der latenten Wärme und einem über einen Temperaturintervall ausgeschmierten Phasenübergang kamen auch recht erstaunliche Ergebnisse heraus. So kann man keine *kontinuierliche* Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Clustergröße ausmachen, vielmehr findet man unregelmäßige *Variationen*. Interessanterweise gelingt es trotz Thermalisierung in einem Wärmebad, mikrokanonische Informationen aus dem Experiment herauszuziehen. Eine eindeutige Identifizierung einer *negativen* Wärmekapazität steht noch aus, aber die gesammelten Indizien werden hier vorgestellt.

Die Arbeit gliedert sich dergestalt, daß im nächsten Kapitel auf Grundvorstellungen über das Schmelzverhalten von Clustern und die Thermodynamik kleiner Systeme eingegangen wird. Kapitel 3 legt den Versuchsaufbau dar, der ein Kalorimeterkonzept erlaubt, das in Kapitel 4 erörtert wird. Kapitel 5 stellt die experimentellen Ergebnisse wie die größenabhängigen Schmelztemperaturen und latenten Wärmen von Natriumclustern der Größen 55-199 vor. Dabei wird über eine Erklärung der Variationen spekuliert und die Frage diskutiert, ob mikrokanonisch oder kanonisch gemessen wurde. Das ist wichtig für eine Identifizierung einer negativen Wärmekapazität. Die einstweiligen Ergebnisse werden in Kapitel 6 dargelegt. In Kapitel 7 soll anhand ausgewählter Simulationen eine Vorstellung über den Schmelzvorgang von Clustern gegeben werden. Eine experimentelle Verifikation bleibt der Zukunft vorbehalten, dennoch veranschaulichen die Simulationen den Schmelzvorgang und geben Gedankenanstöße bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse.

## Kapitel 2

### Endliche Systeme

*Cluster schmelzen anders als Festkörper<sup>1</sup>, wobei die Vorstellungen verschiedenster Theoretiker über den konkreten Schmelzvorgang weit auseinandergehen. Zwei Hauptrichtungen kann man ausmachen: Ein Vorsmelzen vor dem eigentlichen Schmelzvorgang ähnlich dem Festkörperschmelzen, aber bei niedrigeren Temperaturen und das Bild von der Koexistenz fester und flüssiger Cluster am Phasenübergang. Dabei sind Schmelz- und Gefrierpunkt nicht mehr derselbe, da auf einem begrenzten Temperaturintervall feste und flüssige Cluster vorhanden sind.*

*Im Gegensatz zur Thermodynamik der Festkörper liefert die Thermodynamik endlicher Systeme in der Mikrokanonik, Kanonik oder Großkanonik verschiedene Ergebnisse. Auf die Kanonik und die Mikrokanonik wird näher eingegangen, und die Unterschiede werden in zwei Fallbeispielen erläutert.*

Über die Reduzierung der Schmelztemperatur kleinerer Teilchen machte sich schon 1909 Pawlow Gedanken in seinem historischen Experiment [2]. Hierzu zerrieb er mit einem Mörser Salol ( $C_6H_4(OH)COOC_6H_5$ ) und beobachtete unter einem Mikroskop, wie die Salolkörner größenabhängig bei Erwärmung schmelzen. Diese Körner waren eher makroskopischer Größenordnung (2-20  $\mu m$ ). So bestimmte er einen universalen Zusammenhang zwischen der Schmelztemperatur  $T_m$  eines Teilchens mit Radius  $r$  und der Festkörperschmelztemperatur  $T_{bulk}$ , der auch noch heute der Einschätzung der Größenordnung dient:

$$\frac{T_m}{T_{bulk}} = 1 - \frac{const.}{r} \quad (2.1)$$

<sup>1</sup>Mit Festkörper ist in dieser Arbeit nicht der Aggregatzustand "fest" gemeint, sondern die Tatsache, es mit (fast) unendlichen Systemen zu tun zu haben. Bei Uneindeutigkeiten bzgl. des Aggregatzustandes wird dieser gesondert spezifiziert.



Der Versuch, aus Festkörpereigenschaften Vorhersagen für endliche Systeme desselben Materials zu machen, indem man lediglich Festkörperparameter und die Größe (oder Anzahl der Teilchen des Systems) berücksichtigt, ist unter dem Begriff "finite size scaling" bekannt<sup>2</sup>[3],[4], [5], [6]. In [5] wird das Temperaturintervall  $\Delta T_{ph}$ , innerhalb dessen sich der Phasenübergang von fest zu flüssig abspielt, abgeschätzt:

$$\frac{\Delta T_{ph}}{T_m} \sim \frac{1}{N\sigma} \quad \text{mit} \quad \sigma := \frac{A}{T_m}. \quad (2.3)$$

Dabei sind  $T_m$ ,  $N$  und  $A$  jeweils die Schmelztemperatur des Teilchens ( $T_m$  liegt hierbei in der Mitte des Temperaturintervalles), die Anzahl der Atome, aus denen das Partikel besteht, und die latente Wärme (pro Teilchen).

Simulationen einer ausgewählten Clustergröße eines Materials sind moderne Hilfsmittel, um detailliertere Informationen über den Phasenübergang erster Ordnung zu bekommen. Darunter gibt es zwei Haupttechniken mit unterschiedlichen Voraussagen, auf die nun näher eingegangen werden soll.

Berechnungen und Simulationen, die ein Vorsmelzen vor dem eigentlichen Schmelzprozeß voraussagen, beziehen sich meistens auf Monte-Carlo-Verfahren, die in Kapitel 7 näher beschrieben werden. Dort werden Simulationen ausgewählter Clustergrößen und Materialien vorgestellt, um einen Eindruck zu gewinnen, wie *im Detail* der Phasenübergang von statten gehen könnte. Hier werden die Erfahrungen verschiedenster Simulationen zusammengestellt, um einen Überblick über die *grundsätzlichen* Vorstellungsweisen zu gewinnen. Vom Standpunkt der Festkörperphysik aus überrascht ein Vorsmelzen nicht. Sind doch die Atome an einer Oberfläche nicht mehr so stark gebunden wegen fehlenden Koordinationspartnern. In [7], [8] wird gezeigt, daß der Bleifestkörper oberhalb von 75% der bekannten Schmelztemperatur (für Blei ist die Schmelztemperatur 600.7 K) einen ungeordneten Oberflächenfilm ausbildet, der mit steigender Temperatur dicker wird. Bei der Schmelztemperatur löst sich schlagartig der gesamte Festkörper. Bei Clustern dürfte dieser Oberflächeneffekt noch stärker ins Gewicht fallen. In einem Cluster, bestehend aus z.B. 55 Atomen, sind 42 Atome mehr oder weniger an der Oberfläche.

In Monte-Carlo-Simulationen (genannt seien exemplarisch [9], [10]) zeigt sich das Phänomen des Vorsmelzens in der Wärmekapazitätskurve durch einen Vorpeak bei einer Temperatur, die unterhalb der Temperatur des Hauptschmelzpeaks liegt.

<sup>2</sup>Eine moderne Definition findet sich bei [3]. Dort wird die teilchenzahlabhängige kanonische Zustandssumme

$$Z_N(\beta) = \int d\epsilon \exp(N[s_N(\epsilon) - \beta\epsilon]) \quad (2.2)$$

betrachtet und die N-Abhängigkeit als "Size-scaling-Effekt" definiert.

Durch Molecular-Dynamics-Simulationen gewinnt man einen anderen Einblick in das Schmelzverhalten kleiner Systeme: Cluster der Größe von vielleicht vier bis 100 oder 200 Atomen (oder Molekülen) können über ein bestimmtes Temperaturintervall in fester und flüssiger Form koexistieren<sup>3</sup> [12], [13], [14], [15], [16]. Hill hat schon 1963 diesen Sachverhalt in einer Zwei-Zustandsnäherung [17] beschrieben: In einem kanonischen Ensemble finden sich am Phasenübergangsbereich Cluster der Größe  $N$  mit einer inneren Energie  $E_1$  oder einer Energie  $E_2$ , wobei praktisch keine Cluster Energien im Zwischenbereich haben. Dies nennt man bimodales Verhalten in der Energieverteilung (am Phasenübergang). Hill leitete aus der Zwei-Zustands-Näherung das Verhältnis der Anzahl der Systeme in den beiden Zuständen  $n_{fest}/n_{flüssig}$  gemäß deren chemischen Potentialen  $\mu_{fest}(T, p)$  und  $\mu_{flüssig}(T, p)$  ab:

$$\frac{n_{fest}}{n_{flüssig}} = \left( \frac{\exp(-\mu_{fest}/k_B T)}{\exp(-\mu_{flüssig}/k_B T)} \right)^N. \quad (2.4)$$

Für sehr große Cluster ( $N \rightarrow \infty$ ) schlägt das Verhältnis  $n_{fest}/n_{flüssig}$  zugunsten der einen oder anderen Phase aus, wenn bei einer bestimmten Kombination von Temperatur  $T$  und Druck  $p$  die zwei chemischen Potentiale nur leicht unterschiedlich sind. Koexistenz gibt es dann nur, wenn

$$\mu_{fest}(T, p) = \mu_{flüssig}(T, p). \quad (2.5)$$

Bei endlichen Systemen gibt es hingegen auch bei leicht unterschiedlichen chemischen Potentialen Koexistenz von festen und flüssigen Clustern.

In [12] und [13] veranschaulicht Berry das Koexistenzverhalten mit Hilfe der freien Energie<sup>4</sup> (siehe Abb.2.1). Es sei ein kanonisches Ensemble von Clustern einer Größe gegeben. Bei einer genügend tiefen Temperatur  $T_1$  gibt es ein Minimum der freien Energie nur im festen Zustand. Bei leichtem Heizen hat der Cluster energetisch die Möglichkeit, höher liegende Energieniveaus zu besuchen. Da aber der Entropiegewinn noch nicht ausreicht, um ein Verlassen des energetisch tiefer liegenden Energielevels zu kompensieren, verbleibt der Cluster in der festen Phase.

Durch Steigern der Temperatur ( $T_2$ ) gewinnt der Cluster dermaßen an Entropie durch Bevölkern höher liegender Energieniveaus, daß ein zweites (instabiles) Minimum in der freien Energie im flüssigen Zustand auftaucht. Diese

<sup>3</sup>Ein Limit für die obere Clustergröße ist unbekannt. In [11] (dessen Ergebnisse in Kapitel 7 vorgestellt werden) schmilzt der  $Au_{459}$ -Cluster mit Ausbildung einer Grenzschicht zwischen festen und flüssigen Anteilen innerhalb des Clusters. Im Unterschied dazu sind kleine Cluster *als ganze* fest oder flüssig.

<sup>4</sup>Die freie Energie ist definiert als die Energie minus das Produkt von Temperatur und Entropie.

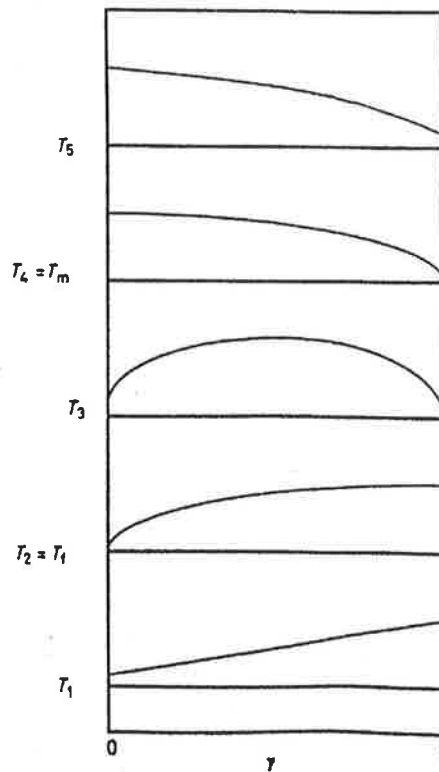


Abbildung 2.1: Die Koexistenz von festen und flüssigen Clustern bei verschiedenen Temperaturen ( $T_1 < \dots < T_5$ ). Es ist die freie Energie gegen den Ordnungsparameter  $\gamma$ , ein Maß für die Steifheit, aufgetragen. Feste Cluster sind auf der linken Seite, flüssige auf der rechten. Bei  $T_1$  gibt es nur für die festen Cluster ein Minimum in der freien Energie, bei  $T_5$  nur für die flüssigen. Für  $T_2$  hat die freie Energie ein Extremum bei  $\gamma=1$ . Man kann  $T_2$  deshalb als Gefrieretemperatur bezeichnen ( $T_f = T_2$ ), unterhalb derer flüssige Cluster nicht mehr stabil sind;  $T_4$  läßt sich auf analoge Weise ( $\gamma=0$ ) als Schmelztemperatur  $T_m$  definieren, oberhalb derer feste Cluster nicht mehr anzutreffen sind.

Temperatur kann man als Gefrieretemperatur  $T_f$  definieren, weil unterhalb von  $T_f$  flüssige Cluster nicht stabil sind.

Koexistenz mit der gleichen Anzahl fester und flüssigen Cluster wird bei  $T_3$  aufgrund der zwei Minima für den Fest- und den Flüssigzustand erreicht. Man sieht, daß es keine stabilen Zustände zwischen fest und flüssig gibt.

Schließlich schlägt bei  $T_4$  der Entropiegewinn durch Bevölkering der vielen, dicht gestaffelten Energieniveaus dermaßen zu Buche, daß oberhalb dieser Schmelztemperatur  $T_m$  feste Cluster nicht mehr vorkommen.

Bei  $T_5$  liegen schließlich nur flüssige Cluster<sup>5</sup> vor. Das Temperaturintervall  $T_f < T < T_m$  legt somit den Phasenübergangs- oder Koexistenzbereich fest<sup>6</sup>. In Kapitel 7 wird nochmals detaillierter auf Koexistenz eingegangen und auf die Frage, wie sich diese konkret abspielt.

## 2.1 Die Thermodynamik

Während im thermodynamischen Limes für Systeme, bestehend aus unendlich vielen Teilchen, die mikrokanonische, kanonische oder großkanonische Betrachtungsweisen zu gleichen Voraussagen führen<sup>7</sup> [19], [20], gilt dies nicht mehr für endliche Systeme. Dementsprechend existieren unterschiedlichste Vorstellungen von endlichen Systemen je nach Ausgangslage.

(i) Wenn kalte Cluster im Vakuum mit einem Laser definierter Wellenlänge und Energie beleuchtet werden, dann liegen ihre Energien in einem engen Bereich um die Photonenenergie. Man hat es mit einem mikrokanonischen Ensemble zu tun.

(ii) Cluster, die in einem Edelgas thermalisiert werden, sind dem kanonischen Ensemble anzurechnen, solange sie in dem Wärmebad verweilen.

(iii) Wenn die Cluster mit einem umgebenden Dampf Atome austauschen, ist das Ensemble großkanonisch.

Da in der vorliegenden Arbeit für die erzeugten Natriumcluster über Helium, das in thermischen Kontakt mit einer Thermalisierungsstufe steht, eine definierte Temperatur eingestellt wird, liegt ein kanonisches Ensemble vor. Wie später gezeigt wird, liegt bei der Auswertung des Experimentes das Augenmerk auf mikrokanonischen Eigenschaften<sup>8</sup>. Deshalb soll hier auf die wesentlichen Unterschiede von Mikrokanonik und Kanonik in endlichen Systemen eingegangen werden.

In der Terminologie der Thermodynamik haben Cluster, die bei wachsenden Temperaturen einen Phasenübergang mit bimodalen Energieverteilungen er-

<sup>5</sup>Eine Bemerkung zu den Zuständen fest und flüssig: Ein fester Cluster schwingt größenordnungsmäßig eine Million bis eine Trillion mal, bevor er eine geometrische Konfiguration wechselt (typische Schwingfrequenz 10 Trillionen Schwingungen pro Sekunde). Ein flüssiger Cluster wechselt schnell seine Konfiguration (nach etwa 10-100 Schwingungen).

<sup>6</sup>Bei kleinen Clustern (10-100) liegt der Übergangsbereich im Bereich von 10-30 K. Ein Supercluster, aus etwa einer Million Atomen bestehend, hätte einen Koexistenzbereich von lediglich einem Tausendstel Kelvin.

<sup>7</sup>Zumindest, wenn die Teilchen, aus denen das System gebildet wird, über kurze Distanzen wechselwirken. In [18] wird ein sterbender Stern als Beispiel für ein mikrokanonisches System mit negativen Wärmekapazitäten aufgeführt. Dies ist auf Gravitationswechselwirkungen langer Reichweite zurückzuführen.

<sup>8</sup>Wie das geht, wird ausführlich in den folgenden Kapiteln erörtert.

fahren<sup>9</sup>, eine konvexe "Einbuchtung" in der Entropiekurve  $S(E)$  (siehe zweite Spalte in Abb.2.2)<sup>10</sup>. Gemäß van Hove's Theorem [21] ist für unendlich große Systeme (Cluster) mit  $N \rightarrow \infty$  eine konvexe Einbuchtung in der spezifischen Entropiekurve  $S(E)$  verboten, da das System Entropie gewänne, wenn es sich spontan in zwei Teile verschiedener Aggregatzustände (fest und flüssig; in einem Spinsystem geordnet und ungeordnet) spalten würde. Dies gilt nicht mehr für einen Cluster als kleines System, da die Bildung einer Phasentrennschicht zuviel freie Energie kosten würde.

Aus der konvexen Einbuchtung der Entropiekurve  $S(E)$  resultiert nun eine kanonische bimodale Energieverteilung  $P(E)$  (siehe Abb.2.2)<sup>11</sup>. Diese gaußförmigen Kurven bei  $T_1$  und  $T_5$  bzw. die doppelhügeligen Kurven im Übergangsbereich werden für größere Systeme (Cluster) immer schmaler. Für den Festkörper  $N \rightarrow \infty$  bleiben für die jeweiligen Temperaturen  $\delta$ -förmige Singularitäten bestehen.

In der Kanonik hat die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_T(E)$  der Energie  $E$  bei der Temperatur  $T$  folgendes Aussehen:

$$P_T(E) = \frac{1}{Z} \exp \left( \frac{S(E)}{k_B} - \frac{E}{k_B T} \right), \quad (2.6)$$

wobei  $Z$  die Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte auf eins darstellt.  $Z$  wird auch als Zustandssumme bezeichnet. Wenn man nun für jede Temperatur den Schwerpunkt  $\langle E \rangle$  der Wahrscheinlichkeitsverteilungen bestimmt und dies als Kurve aufträgt, erhält man die *kanonische* kalorische Kurve und durch Ableitung die Wärmekapazität  $c(T)$  (vergleiche Abb.2.2):

$$c(T) = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}. \quad (2.7)$$

Man kann die kanonische Wärmekapazität auch direkt aus den Breiten bzw.

<sup>9</sup>Stillschweigend wurde bisher vorausgesetzt, daß Cluster aller Größen (bis zu einem oberen Limit) diskontinuierlich schmelzen können. In Kapitel 7 werden die Bedingungen an den Cluster für einen Phasenübergang erster Ordnung erörtert.

<sup>10</sup>Vielleicht sollte man an dieser Stelle erwähnen, daß die Einbuchtung in der *spezifischen Entropiekurve* (also Gesamtentropie pro Atom) proportional zu  $1/\sqrt{N}$  ist, während die Einbuchtung in der *Gesamtentropie* sich proportional zu  $\sqrt{N}$  verhält. Je größer das System ist, desto größer ist die absolute Einbuchtung im Gesamtentropieverlauf, aber desto kleiner die relative Einbuchtung in der spezifischen Entropie.

<sup>11</sup>Aus der Einbuchtung kann man sogar die Bimodalität der kinetischen (oder potentiellen) Energien in mikrokanonischen Simulationen folgern. Man sieht hier bereits, was für eine wichtige Rolle die Entropie eines Systems für die Thermodynamik spielt. Wenn man sie kennt, kann man aus ihr alle wesentlichen thermodynamischen Eigenschaften ableiten [20], [19].

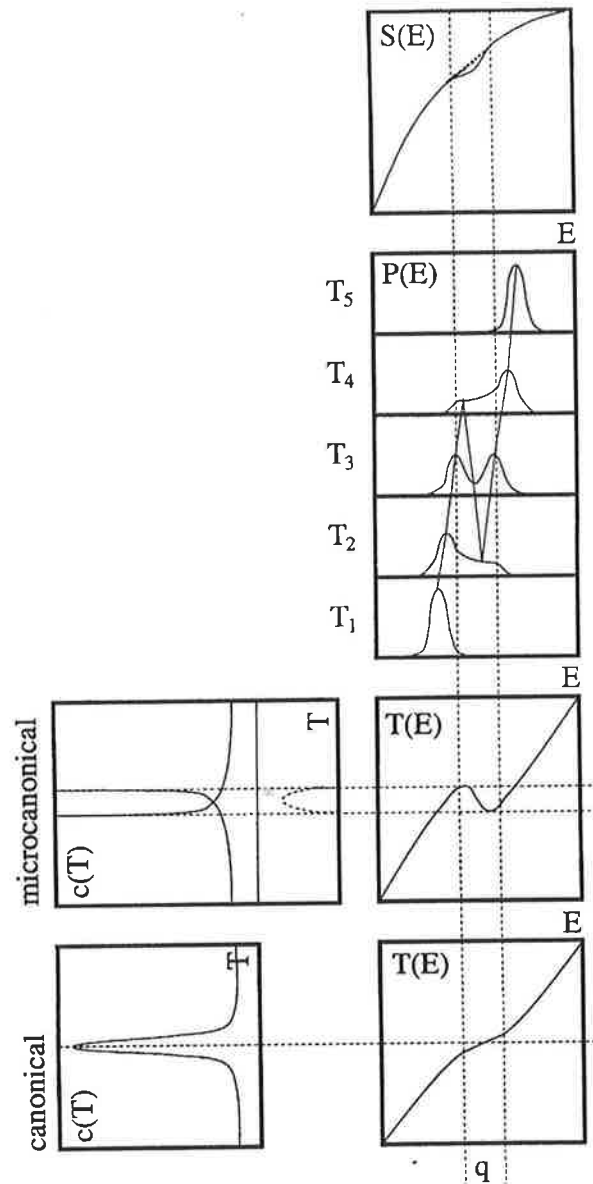


Abbildung 2.2: Schematisches Bild der Verläufe wichtiger thermodynamischer Größen in der Mikrokanonik und Kanonik. Gegeben sei eine Entropiekurve  $S(E)$  mit einer Einbuchtung im Übergangsbereich. Die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(E)$  kann auf zwei Arten benutzt werden, um entweder durch Schwerpunktsbestimmung die kanonische kalorische Kurve und die kanonische Wärmekapazität zu bestimmen oder durch Extremwertbildung die entsprechenden mikrokanonischen Kurven.

den Varianzen der Wahrscheinlichkeitsverteilungen gewinnen:

$$c(T) = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2). \quad (2.8)$$

Wenn man aber in der kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung für jede Temperatur das Extremum berechnet und die Ergebnisse wiederum in einem Schaubild aufträgt, so bekommt man eine *mikrokanonische* kalorische Kurve. Diese Vorgehensweise ist identisch mit der formalen Ableitung der Entropie  $S(T)$  nach der Energie  $E$ . Extremwertbildung ergibt die Bedingung

$$\frac{\partial P_T(E)}{\partial E} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.9)$$

bzw.

$$\frac{1}{k_B} \left( \frac{\partial S(E)}{\partial E} - \frac{1}{T_{kan}} \right) \stackrel{!}{=} 0. \quad (2.10)$$

Das ergibt

$$\frac{1}{T_{mikrokan}} := \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{T_{kan}}, \quad (2.11)$$

entsprechend der Definition für die mikrokanonische Temperatur.

Trägt man  $T(E)$  Punkt für Punkt gemäß der mikrokanonischen Vorgehensweise oder, was identisch ist, durch Extremwertbildung der kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung als Kurve auf, so erhält man eine mikrokanonische kalorische Kurve mit einem s-förmigen Verlauf im Phasenübergangsbereich. Durch formale Ableitung  $\partial E / \partial T$  erhält man wieder die Wärmekapazität, jetzt aber die mikrokanonische. Diese ist innerhalb des Übergangsbereiches *negativ* (siehe Abb.2.2)!

Im Vergleich Mikrokanonik-Kanonik schneidet die Mikrokanonik insofern besser ab, daß bei Betrachtung der jeweiligen kalorischen Kurve in der mikrokanonischen Betrachtungsweise es einfacher ist, bimodales Schmelzen zu erkennen. Denn ein s-förmiger Verlauf der mikrokanonischen kalorischen Kurve verweist direkt auf bimodale Energieverteilungen. Der kanonischen kalorischen Kurve sieht man dies nicht optisch an. Man kann aber auch, wenn der temperaturabhängige Verlauf von  $\langle E \rangle (T)$  *exakt* bekannt ist, auf die Einbuchtung in der Entropiekurve zurückschließen. Denn  $\langle E \rangle (T)$  ist folgendermaßen mit der kanonischen Zustandssumme  $Z(\beta)$  verknüpft (mit  $\beta = 1/T$ ):

$$\langle E \rangle (T) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta). \quad (2.12)$$

Hier zeigt sich, daß bereits leichte Abweichungen von einer *exakten* kalorischen Kurve (z.B. bei der Verwertung von gemessenen kalorischen Kurven) zu großen

Fehlern bei der Bestimmung der Zustandssumme führen. Diese ist die Laplacetransformierte der Zustandsdichte  $\Omega(E)$ :

$$Z(\beta) = \int \Omega(E) \exp(-\beta E) E dE. \quad (2.13)$$

Und die mikrokanonische Entropie  $S(E)$  schreibt sich

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E). \quad (2.14)$$

In der Tat kann also über eine Rücktransformation der Laplacetransformation auf den Entropieverlauf eindeutig geschlossen werden<sup>12</sup>.

Unterschiede in den mikrokanonischen und kanonischen Betrachtungsweisen sollen in den Beispielen der folgenden zwei Unterkapiteln veranschaulicht werden. Das folgende Unterkapitel wird nun auf eine Simulation in der Arbeitsgruppe des Theoretikers Gross eingehen, die richtungsweisenden Charakter für mikrokanonische Simulationen hat und deshalb hier aufgegriffen werden soll.

## 2.2 Ein Beispiel für die Mikrokanonik

*Es wird hier eine Arbeit von Gross und Mitarbeitern [23], [24] vorgestellt, in der das sogenannte "Pottsmodell" im mikrokanonischen Ensemble behandelt wurde. Die Berechnungen haben allgemeingültigen Charakter für endliche Systeme im mikrokanonischen Ensemble. Dabei zeigt die Entropiekurve des Systems eine konvexe Einbuchtung im Übergangsbereich, die kalorische Kurve hat einen s-förmigen Verlauf. Rein formal kann man daraus eine negative Wärmekapazität ableiten.*

Das Pottsmodell mit  $q$  erlaubten Spineinstellungen ist eine Verallgemeinerung des Ising-Modells, wobei an jedem Gitterpunkt statt zwei  $q$  Spineinstellungsmöglichkeiten erlaubt sind. Hier wurde der zweidimensionale Fall behandelt, der einen Phasenübergang zweiter Ordnung für  $q \leq 4$  und einen Phasenübergang erster Ordnung für  $q > 4$  hat, und zwar von einer Phase mit geordneten Spins hin zu einer Phase mit ungeordneten Spins.

Der Hamiltonoperator für das Pottsmodell

$$H = \sum_{i < j} \{1 - \delta_{\sigma_i, \sigma_j}\} \quad (2.15)$$

ist für ein zweidimensionales Gitter mit  $N = L * L$  ( $N$  ist hier  $100 * 100$ ) Spins mit  $q=10$  Einstellmöglichkeiten definiert. Dabei läuft die Summation

<sup>12</sup>Die Umkehrtransformation ist eindeutig bestimmbar [22].



über nächste Nachbarn, und  $\sigma_i$  ist der Spinzustand am  $i$ -ten Gitterplatz. Für ein mikrokanonisches Ensemble muß über alle möglichen Konfigurationen  $\nu$  mit derselben Gesamtenergie  $E = N * \epsilon$  summiert werden. Man erhält die Zustandssumme:

$$\Omega_N(E) = \sum_{\nu} \delta_{E_{\nu}, E}. \quad (2.16)$$

Die Zustandssumme wird durch einen speziellen Algorithmus (Microcanonical Metropolis Monte Carlo) berechnet. Um einen ersten Eindruck für mikrokanonische Ergebnisse<sup>13</sup> zu erhalten, ist eine Vertiefung des Algorithmus nicht erforderlich.

Zustandssumme  $\Omega_N$ , die spezifische Entropie  $s(\epsilon)$  und die mikrokanonische Temperatur  $T(\epsilon)$  sind folgendermaßen miteinander verknüpft:

$$Ns(\epsilon) = \ln\{\Omega_N(E)\} \quad (2.17)$$

$$\beta_{mikro}(\epsilon) = \frac{\partial s(\epsilon)}{\partial \epsilon} \quad (2.18)$$

$$T(\epsilon) = \frac{1}{\beta_{mikro}(\epsilon)}. \quad (2.19)$$

In Abb.2.3 sind die Resultate zusammengefaßt. Das obere Schaubild zeigt die spezifische Entropie des Systems, aufgetragen gegen die spezifische Energie  $\epsilon = E/N$ . Die konvexe Einbuchtung in der Übergangszone würde man gar nicht von einer geraden Linie unterscheiden können, so klein ist dieser Effekt. Durch Abziehen einer linearen Funktion wird die Einbuchtung besser visualisiert. Wie oben erwähnt, ist dies für unendliche Systeme nicht möglich, da das System sich spontan in ein Gebiet mit geordneten Spins und Entropie  $s_1 = s(\epsilon_1)$  und ein Gebiet mit ungeordneten Spins und Entropie  $s_3 = s(\epsilon_3)$  teilen würde, um seine Entropie zu maximieren. Beide Gebiete zusammen hätten eine *größere* Entropie

$$\bar{s} = \frac{s_1 + s_3}{2} \geq s_2 = s(\epsilon_2 = (\epsilon_1 + \epsilon_3)/2). \quad (2.20)$$

Bei so kleinen Systemen bewirkt die Einführung einer Grenzschicht zwischen geordneten und ungeordneten Gebieten eine Entropieerniedrigung, die proportional zu  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  ist. Mit wachsender Systemgröße ( $N \rightarrow \infty$ ) nähert sich  $\beta_{mikro}(\epsilon)$  der horizontalen Linie  $\beta_{tr}$  (siehe Abb.2.3)<sup>14</sup>.

In dem unteren Schaubild ist die kalorische Kurve aufgetragen, die S-Form in einem bestimmten Energieintervall ist typisch für Phasenübergänge erster

<sup>13</sup>In Kapitel 7 werden noch einige interessante Ergebnisse mikrokanonischer Simulationen vorgestellt.

<sup>14</sup>Diese wird durch die Maxwell-Konstruktion bestimmt.

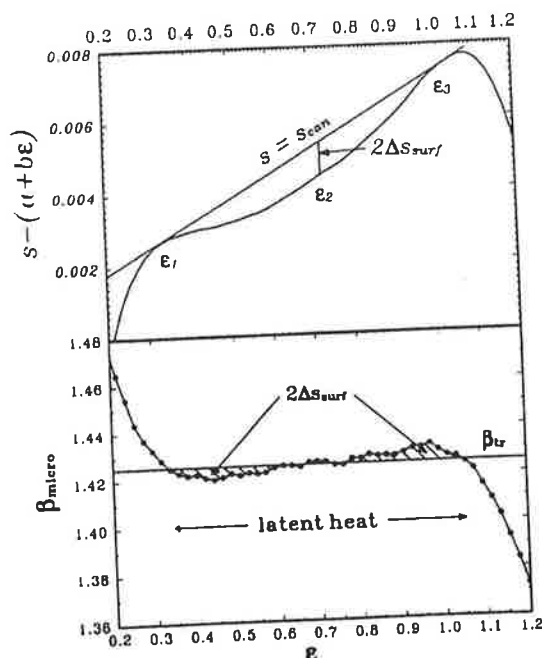


Abbildung 2.3: Ergebnisse für das Pottsmodell für  $q=10$  Spineinstellmöglichkeiten in einem  $100 \times 100$ -Gitter. Oben: spezifische Entropie  $s(\epsilon)$ , aufgetragen gegen die spezifische Energie  $\epsilon$ . Zur Verdeutlichung der Einbuchtung in der Entropiekurve ist die lineare Funktion  $a + b\epsilon$  abgezogen. Unten: Kalorische Kurve mit  $\beta_{micro} = \frac{1}{T(\epsilon)}$ .

Ordnung in kleinen Systemen.  
Die mikrokanonische Wärmekapazität

$$c(\epsilon) = -\frac{\beta^2}{\left(\frac{\partial \beta}{\partial \epsilon}\right)} \quad (2.21)$$

hat innerhalb des Übergangsbereiches auch negative Werte. Anhand dieses Beispiels sieht man, daß die Mikrokanonik Einzelheiten über den Phasenübergang erschließen kann (wie z.B. den genauen kalorischen Kurvenverlauf). Diese bleiben in der Kanonik aufgrund von Mittelungen verborgen. Eine Simulation an Lennard-Jones-Clustern in der kanonischen Betrachtungsweise soll nun gegenüber gestellt werden.

## 2.3 Ein Beispiel für die Kanonik

*Berechnungen von Labastie und Whetten [25] an Lennard-Jones-Clustern führen zu kanonischen kalorischen Kurven und Wärmekapazitäten. Es gibt einen endlichen Temperaturbereich, innererhalb dessen sich der Phasenübergang abspielt; die Wärmekapazitätskurven sind verbreitert.*

In der Simulation von Labastie und Whetten wurden kanonische und mikrokanonische Berechnungen durchgeführt (bzgl. der Rechentchnik referiere man [25]). Es interessieren nur die kanonischen Ergebnisse (und zum Vergleich auch die mikrokanonischen) und die Grundzüge der Berechnungen.

Mit Hilfe des Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus bestimmt man für einige Temperaturen überlappende Histogramme der Energie  $E$ . Daraus lassen sich die mikrokanonische Zustandssumme  $\Omega(E)$  und die kanonische Zustandssumme  $Z(\beta)$  bestimmen und daraus die interessierenden Größen berechnen wie die mikrokanonische Entropie

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \quad (2.22)$$

und die mikrokanonische Temperatur

$$\frac{1}{T(E)} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (2.23)$$

oder aus der kanonischen Zustandssumme

$$Z(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{S(E)}{k_B} - \beta E\right) dE \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.24)$$

die kanonische innere Energie

$$U(T) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \langle E \rangle \quad (2.25)$$

und die kanonische Wärmekapazität

$$c(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2). \quad (2.26)$$

Das System besteht jeweils aus  $N$  Teilchen, die über das Lennard-Jones-Potential

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{r}{\sigma}\right)^6 - \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{12} \right] \quad (2.27)$$

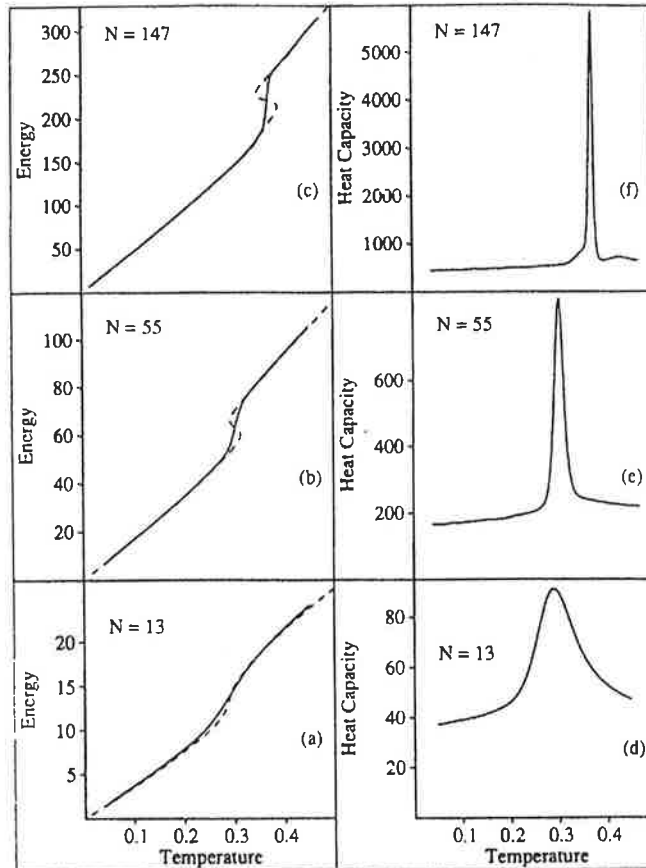


Abbildung 2.4: Linke Spalte: Kalorische Kurven, durchgezogene Linie aus Berechnungen in der Kanonik, gestrichelte Linie in der Mikrokanonik. Rechte Spalte: kanonische Wärmekapazitätskurven. Die Einheiten für die innere Energie, Wärmekapazität und Temperatur sind reduzierte Einheiten (angepaßt für die Berechnung von Lennard-Jones-Clustern).

wechselwirken.

Die Resultate sind in reduzierten Einheiten ( $\epsilon = 1$ ,  $\sigma = 1$  und  $k_B = 1$ ) in Abb.2.4 präsentiert. In der linken Spalte ist mit durchgezogener Linie die kanonische kalorische Kurve eingezeichnet; dieser Kurve ist auch die entsprechende mikrokanonische gestrichelt unterlegt. Man erkennt sehr schön die grundsätzlich unterschiedlichen Verläufe gemäß des gesteckten thermodynamischen Rahmens. Die Mittelungseffekte in der Kanonik lassen eine (mikrokanonische) s-förmige Gestalt nicht mehr erkennen. Dementsprechend bleibt die kanonische Wärmekapazität überall positiv (siehe rechte Spalte in Abb.2.4), wobei die

Breiten der Kurven mit wachsenden Clustergrößen  $N$  enger werden. In der vorliegenden Arbeit ist die Ausgangssituation wegen der Thermalisierung im Wärmebad ein kanonisches Ensemble. Die Auswertung richtet sich jedoch nach den *Extrema* der kanonischen Energieverteilung. So kann man erwarten, daß mikrokanonische Informationen aus dem Experiment gelesen werden können. Inwieweit dies gelingt, wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

# Kapitel 3

## Versuchsaufbau

*Die Versuchsanordnung ist darauf ausgelegt, einen massenselektierbaren Natriumclusterstrahl mit einstellbarer Temperatur zu erzeugen, diesen mit einem Laser zu beleuchten und das Fragmentmuster zu untersuchen.*

*Dazu werden die Cluster in einer Gasaggregationsquelle erzeugt und mit Hilfe einer Gasentladung ionisiert. Beim Passieren der Thermalisierungsstufe wird eine wohldefinierte Temperatur eingestellt. Im zweistufigen Massenspektrometer können einzelne Massen selektiert und mit einem Laser beleuchtet werden. Das daraus resultierende Fragmentmuster wird analysiert.*

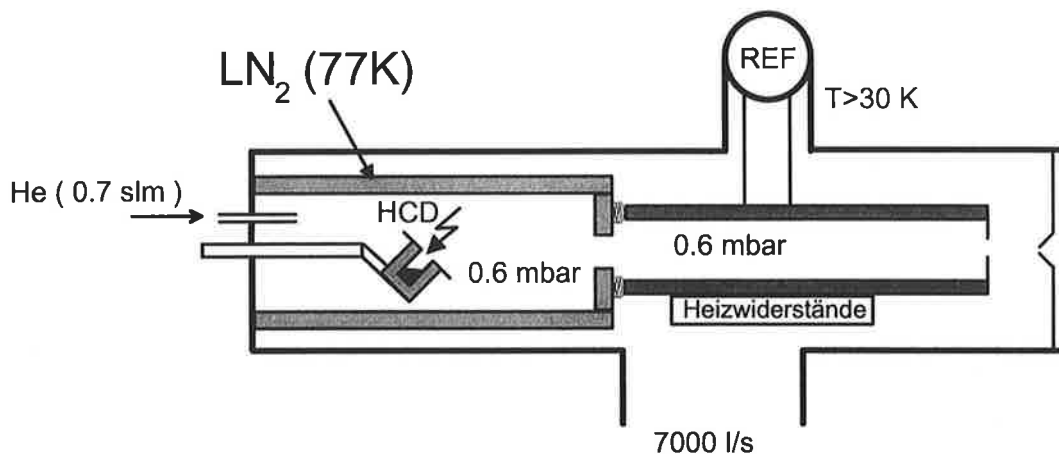
*Der Versuchsaufbau wird vorgestellt und die einzelnen Zerfallskanäle aufgezeigt.*

### 3.1 Clusterquelle

*Cluster entstehen bei der Kondensation von übersättigtem Natriumdampf. Eine elektrische Gleichstromentladung sorgt für positiv geladene Kondensationskeime. Die Aggregationsumgebung muß kühl gehalten werden, damit der Engpaß bei der Bildung von  $\text{Na}_5^+$  überwunden wird. Druck und Ofenposition sind wichtige Parameter bei der Clusterbildung.*

Ein schönes Bild der Clustererzeugung ist das flache Blasen über eine heiße Tasse Tee an einem kalten Wintertag. Es bilden sich Wassercluster! - Was passiert? Über der heißen Teeoberfläche entsteht eine hohe Dichte molekularen Wasserdampfes. Durch das Blasen kühlt der molekulare Wasserdampf ab, die Dichte der Wassermoleküle ist zu hoch, der Dampf übersättigt, so daß die Wassermoleküle zu Wasserclustern kondensieren.

Die Clusterquelle, die für die Gewinnung von Alkaliclustern entwickelt wurde [26], macht sich dieses Grundprinzip zu eigen. Natrium wird in einem kleinen Töpfchen mit einem Durchmesser<sup>1</sup> von 2 cm auf 300°C erhitzt, kaltes Heliumgas wird über den Ofen geleitet, was zu einer Übersättigung des Natriumdampfes (bestehend aus Monomeren und Dimeren) oberhalb der flüssigen Natriummasse führt. Es kommt zur Aggregation (Abb.3.1). Man beachte die einfache Analogie zur heißen Teetasse. Die kühle Umgebung, die, wie man se-



variable Clustertemperatur:

$$35\text{K} < T < 600\text{K}$$

Abbildung 3.1: Die Clusterquelle und die Thermalisierungsstufe. Typische Druckbedingungen sind 0.6 mbar. HCD steht für hollow cathode discharge (Hohlkathodenentladung).

hen wird, eine wichtige Rolle bei der Clusterung spielt, wird durch das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Aggregationsrohr gewährleistet.

Das mikroskopische Problem der Keimbildung wurde in [27] eingehend untersucht. Festgestellt wurde ein Engpaß der Clusterbildung bei  $\text{Na}_5^+$ , d.h. erst nach der Bildung eines Pentamers ist das weitere Wachstum gesichert. Man kann das folgendermaßen modellieren: In dem Natriumdampf oberhalb des Ofens sind Monomere und bereits zu einem beträchtlichen Teil Dimere enthal-

<sup>1</sup>Durch die Größe der Oberfläche, über die Helium geleitet wird, läßt sich die Clusterintensität beeinflussen. Je größer, desto mehr Intensität. 2 cm Ofendurchmesser reicht für die Fragmentanalyse gut aus. Bei Messungen mit erforderlicher guter Statistik könnte ein Nachdenken über bauliche Änderungen sinnvoll sein.

ten. Das bedeutet, daß die Clusterbildung von Dimeren ausgehen kann. Damit sich neue Atome an den Keim anlagern können, muß die Überschußenergie an den wachsenden Keim abgegeben werden. Das ist kein Problem für genügend große Cluster, da mit der Größe die Zahl der inneren Freiheitsgrade wächst und damit die Möglichkeit, die Überschußenergie in die inneren Freiheitsgrade zu verteilen. Dadurch kann sich der Cluster aufheizen, durch Stöße mit dem kühlenden Heliumgas allerdings auch wieder stabilisieren. Kleine Cluster neigen jedoch dazu, trotz Stabilisierung durch einen Stoß mit dem Kühlgas durch weitere Stöße wieder zerstört zu werden. Denn bei so kleinen Systemen sind die Fluktuationen der inneren Energie so groß, daß sie manchmal ausreichen, um den Cluster zur Fragmentation zu bringen. Hierbei erweist sich im besonderen das Tetramer ( $\text{Na}_4^+$ ) als sehr instabil: Zum einen wird es durch die Bildung aus  $\text{Na}_3^+ + \text{Na}$  und  $\text{Na}_2^+ + \text{Na}_2$  angereichert, wobei Stöße mit dem kühlen Heliumgas Stabilisierung verschaffen. Zum anderen wird das Tetramer nicht nur durch weiteres Wachstum hin zu größeren Clustern entvölkert, sondern auch durch Fragmentation zum Trimer, Dimer und Monomer. Erst wenn das stabile Pentamer gebildet ist, verläuft der weitere Wachstumsprozeß wegen der wachsenden Zahl der Freiheitsgrade unproblematisch. Man kann sich also vorstellen, daß der Temperatur des Kühlgases und damit des Quellrohres eine große Bedeutung zukommt. Dieses ist auf 77 K temperiert, was zu Intensitäten führt, die für die Messungen ausreichen. Wenn man allerdings die Aggregationstemperatur nur leicht erhöht, muß mit starken Intensitätseinbrüchen gerechnet werden. Man erkennt die Wichtigkeit der kühlenden Temperatur des Heliumgases. Weitere wichtige Parameter, mit denen die bevorzugten *Clustergrößenbereiche* festgelegt werden können, sind der Druck im Aggregationsrohr, bedingt durch Blendengröße und Heliumeinlaß, und die einstellbare Position des Ofens: Sowohl ein erhöhter Druck als auch ein zurückgezogener Ofen favorisieren größere Clusterbildungen. Ein erhöhter Druck bedingt viele Heliumatome als Stoßpartner, die für die Clusterung zur Verfügung stehen, und längere Aggregationswege begünstigen auch das Wachstum. Mit diesen eingestellten Parametern wird festgelegt, welche Größenbereiche man wählen will.

### 3.2 Thermalisierungsstufe

*Die Thermalisierungsstufe besteht aus einem Kupferrohr, in dem die Cluster durch Stöße mit den Heliumatomen des Trägergases, die wiederum mit dem Kupferrohr stoßen, eine wohldefinierte Temperatur erhalten. Es zeigt sich, daß dafür etwa 1500 Stöße nötig sind. Die Energieverteilung entspricht der kanonischen Verteilung.*



### 3.2.1 Die Thermalisierung

Die Einstellung bzw. das Wissen um eine Temperatur für den Cluster ist sehr wichtig, da letztendlich das Ziel ist, kalorische Kurven aufzunehmen, die es ermöglichen, Schmelzpunkte zu bestimmen und Aussagen über den Schmelzvorgang zu machen<sup>2</sup>. Deswegen wird hier auf die Frage der Thermalisierung eingegangen.

Die Thermostufe besteht im wesentlichen aus einem 30 cm langen Kupferrohr mit einem Innendurchmesser von 4 cm (siehe Abb.3.1). Die letzten Modifikationen wurden unter W.Kronmüller durchgeführt [28], wobei der Prototyp auf C.Ellerts Arbeit [29] zurückgeht. Die Thermostufe ist an ein Helium-Kompressor-Kühlaggregat gekoppelt, wodurch das Thermorohr mit der Hochtemperaturstufe<sup>3</sup> auf 80 K und mit der Tieftemperaturstufe<sup>4</sup> auf 35 K abgekühlt werden kann. Mit Hilfe einer angeschlossenen Gegenheizung läßt sich jede beliebige Temperatur bis 700 K auf ein Kelvin genau einstellen.

In [27] wird gezeigt, daß die Zahl der notwendigen Stöße des Clusters mit den Heliumatomen ca. 1500 betragen sollte, um eine vollständige Thermalisierung bei 350 K zu gewährleisten. Diese Überlegung wird auch von MD-Berechnungen<sup>5</sup> [30] unterstützt, die die Thermalisierung von Pd<sub>13</sub> mit dem Heliumträrgas simulieren. Es erweist sich, daß ein Pd<sub>13</sub>-Cluster 2500 Stöße benötigt, um von einer Ausgangstemperatur von 100 K auf die Trärgastemperatur von 600 K thermalisiert zu werden. Dies stützt gut die vorliegenden experimentellen Bedingungen, denn die Ausgangstemperatur der Cluster nach der Erzeugung beträgt auch ca. 100 K (leicht oberhalb der Flüssig-Stickstofftemperatur), und der interessierende Temperaturbereich reicht von ca. 100 bis 500 K. Es wird aus Auswertungen von Massenspektren abgeschätzt (vgl. [27]), daß die Na<sub>n</sub><sup>+</sup>-Cluster ca.  $1.5 \cdot 10^5$  mal mit den Heliumatomen stoßen. Die Thermalisierung ist folglich gewährleistet<sup>6</sup>.

Mögliche Probleme bei der Thermalisierung könnten dadurch auftreten, daß die Blende am Ausgang des Thermorohres, die eine relativ schlechte Wärmeleitung zum Wärmebad besitzt, oder der Skimmer, der aufgrund der hohen Temperaturen im Würfel<sup>7</sup> (ca. 40 °C) auf diese Temperatur geheizt wird, die thermalisierten Cluster im nachhinein beeinflussen. Eine kritische Stelle

<sup>2</sup>Wie später vorgestellt wird, ist es gelungen, ein eindeutiges Indiz für negative Wärmekapazitäten zu liefern.

<sup>3</sup>Kühlleistung 35W bei 77K

<sup>4</sup>Kühlleistung 12W bei 20K

<sup>5</sup>MD steht für Molecular Dynamics, mehr dazu in allgemeiner Art in Kapitel 7.

<sup>6</sup>In [28] finden sich auch Überlegungen dazu.

<sup>7</sup>Mit "Würfel" ist die Kammer der Abzugsionoptik gemeint. Die hohen Temperaturen hierin rühren von einer Heizeinheit, die zur Sauberhaltung der Ionenoptik und Straffung der Abzugsnetze dient.

scheint auch das Abzugsvolumen zu sein, da hier das Heliumgas und damit die Cluster sich stauen, bevor sie durch die Ablenkspannungen auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Hierbei wäre an dieser Stelle ein Stoß mit einem verbliebenen, noch nicht von der Öldiffusionspumpe abgezogenen Heliumatom fatal. Wegen all dieser möglichen Einwände wurde in der Anfangsphase dieses Projektes eine experimentelle Versuchsreihe durchgeführt, bei der die verschiedensten Parameter wie Heliumdruck, Blendenöffnung und ähnliches variiert wurden, um einen eventuellen Einfluß auf das Temperaturverhalten der thermalisierten Cluster herauszufinden. Man stellte praktisch keine Beeinträchtigung fest: Die Cluster behalten ihre im Thermorohr eingestellten Temperaturen bei.

Eine weitere Beeinflussung könnte die Hintergrundstrahlung von 300 K darstellen. Mit Hintergrundstrahlung ist die Strahlung des schwarzen Strahlers bei Raumtemperatur (300 K) gemeint. Das Wiensche Verschiebungsgesetz (siehe z.B. in [20]) beschreibt das Wandern des Maximums der Wärmestrahlung mit der Temperatur. Man erhält mit folgender Gleichung das Maximum:

$$\lambda_{max}(T) = \frac{c \cdot h}{2.821 \cdot k_B T}, \quad (3.1)$$

$c$  ist die Lichtgeschwindigkeit,  $h$  die Planck-Konstante,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Eingesetzt ergibt  $\lambda(300\text{K}) = 1700\text{nm}$ . In [27] wurde spektroskopisch das Absorptionsverhalten massenselektierter Natriumcluster untersucht und Resonanzfrequenzen im Sichtbaren gefunden. Die angefitzten Lorentzkurven lassen praktisch keine Absorption im fernen Infrarot erwarten, es sei denn, es gäbe nicht erwartete Resonanzen im Infraroten. Solche Absorptionen mit eventuellem Aufheizungseffekt treten in dem Experiment nicht auf, denn man würde diesen Effekt beim Abkühlen auf niedrige Temperaturen im Fragmentverhalten bemerken: Trotz Abkühlen sähe man ein "Abknicken" der kalorischen Kurve, das *nicht* auf quantenstatistische Phänomene zurückzuführen ist<sup>8</sup>. Vielmehr liefe die innere Energie trotz Abkühlen in eine Sättigung. Dies wurde *nicht* beobachtet.

Nach Verlassen des Wärmebads fliegen, nach all dem Aufgeführten, die Cluster unbeeinflusst mit ihrer kanonischen Energieverteilung im Vakuum.

---

<sup>8</sup>Das quantenstatistische Abknicken der Wärmekapazität ist in Abb.5.8 für den Natriumfestkörper gezeigt. Es ist bedingt durch das Einfrieren von Freiheitsgraden und somit das Gegenteil von einer Sättigung der inneren Energie.

### 3.2.2 Die kanonische Verteilung

Wenn man einen (kleinen) Festkörper in ein viel größeres Wärmebad gibt (z.B. eine Flasche Wein ins Meer oder auch eine Zitronenscheibe in eine Tasse heißen Tee; diese Beispiele zur Verdeutlichung des Begriffes "Wärmebad". Ein Wärmebad muß groß genug sein, daß seine Temperatur im wesentlichen unverändert bleibt, unabhängig von der Größe der Wärmemenge, die es mit dem kleinen System austauscht.), dann wird der thermalisierte Festkörper eine del-taförmige Energieverteilung annehmen. Dies ist nicht mehr der Fall bei kleinen Systemen wie dem Cluster im Wärmebad, der Thermalisierungsstufe.

Um die kanonische Verteilung (beliebiger Größenordnungen) herzuleiten, bedient man sich elementarer statistischer Grundlagen [20], [31], [27]. Im weiteren sollen das Wärmebad mit seinen  $n_{Bad}$  Teilchen mit "W" indiziert werden und der Cluster, bestehend aus  $n_{Cl}$  Atomen, mit "C". W und C sind isoliert und thermisch gekoppelt, das bedeutet im besonderen, daß

$$E_{tot} = E_{Cl} + E_{Bad} \quad (3.2)$$

und, weil das Wärmebad viel größer ist,

$$E_{Cl} \ll E_{Bad}. \quad (3.3)$$

Aufgrund des Wärmekontaktes kommt es zu starken Fluktuationen der inneren Energie des Clusters, die um so stärker werden, je kleiner der Cluster ist. Betrachtet wird hier jedoch ein Cluster einer bestimmten Größe  $n_{Cl}$ . Dieser kann nun verschiedene Energiewerte annehmen, von denen jeder eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt. Für jeden Wert von  $E_{Cl}$  beträgt die Energie des großen Systems

$$E_{Bad} = E_{tot} - E_{Cl}, \quad (3.4)$$

und seine mikrokanonische Temperatur  $T_{Bad}$  ist mit seiner mikrokanonischen Entropie  $S_{Bad}$  folgendermaßen verknüpft:

$$\frac{1}{T_{Bad}} = \frac{\partial S_{Bad}}{\partial E_{Bad}}(E_{Bad} = E_{tot} - E_{Cl}). \quad (3.5)$$

Das Wärmebad stellt für den Cluster einen Thermostaten dar, wenn seine mikrokanonische Temperatur  $T_{Bad}$  praktisch unabhängig von der Energie des Clusters ist ( $E_{Bad} \gg E_{Cl}$ )<sup>9</sup>.

<sup>9</sup>Entwicklung um  $E_{Bad} = E_{tot}$  zeigt:

$$\frac{\partial S_{Bad}}{\partial E_{Bad}}(E_{Bad} = E_{tot} - E_{Cl}) = \frac{\partial S_{Bad}}{\partial E_{Bad}}(E_{Bad} = E_{tot}) - E_{Cl} \frac{\partial^2 S_{Bad}}{\partial E_{Bad}^2}(E_{Bad} = E_{tot}) + \dots \quad (3.6)$$

### 3.2.2 Die kanonische Verteilung

Wenn man einen (kleinen) Festkörper in ein viel größeres Wärmebad gibt (z.B. eine Flasche Wein ins Meer oder auch eine Zitronenscheibe in eine Tasse heißen Tee; diese Beispiele zur Verdeutlichung des Begriffes "Wärmebad". Ein Wärmebad muß groß genug sein, daß seine Temperatur im wesentlichen unverändert bleibt, unabhängig von der Größe der Wärmemenge, die es mit dem kleinen System austauscht.), dann wird der thermalisierte Festkörper eine deltaförmige Energieverteilung annehmen. Dies ist nicht mehr der Fall bei kleinen Systemen wie dem Cluster im Wärmebad, der Thermalisierungsstufe.

Um die kanonische Verteilung (beliebiger Größenordnungen) herzuleiten, bedient man sich elementarer statistischer Grundlagen [20], [31], [27]. Im weiteren sollen das Wärmebad mit seinen  $n_{Bad}$  Teilchen mit "W" indiziert werden und der Cluster, bestehend aus  $n_{Cl}$  Atomen, mit "C". W und C sind isoliert und thermisch gekoppelt, das bedeutet im besonderen, daß

$$E_{tot} = E_{Cl} + E_{Bad} \quad (3.2)$$

und, weil das Wärmebad viel größer ist,

$$E_{Cl} \ll E_{Bad}. \quad (3.3)$$

Aufgrund des Wärmekontaktes kommt es zu starken Fluktuationen der inneren Energie des Clusters, die um so stärker werden, je kleiner der Cluster ist. Betrachtet wird hier jedoch ein Cluster einer bestimmten Größe  $n_{Cl}$ . Dieser kann nun verschiedene Energiewerte annehmen, von denen jeder eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt. Für jeden Wert von  $E_{Cl}$  beträgt die Energie des großen Systems

$$E_{Bad} = E_{tot} - E_{Cl}, \quad (3.4)$$

und seine mikrokanonische Temperatur  $T_{Bad}$  ist mit seiner mikrokanonischen Entropie  $S_{Bad}$  folgendermaßen verknüpft:

$$\frac{1}{T_{Bad}} = \frac{\partial S_{Bad}}{\partial E_{Bad}}(E_{Bad} = E_{tot} - E_{Cl}). \quad (3.5)$$

Das Wärmebad stellt für den Cluster einen Thermostaten dar, wenn seine mikrokanonische Temperatur  $T_{Bad}$  praktisch unabhängig von der Energie des Clusters ist ( $E_{Bad} \gg E_{Cl}$ )<sup>9</sup>.

<sup>9</sup>Entwicklung um  $E_{Bad} = E_{tot}$  zeigt:

$$\frac{\partial S_{Bad}}{\partial E_{Bad}}(E_{Bad} = E_{tot} - E_{Cl}) = \frac{\partial S_{Bad}}{\partial E_{Bad}}(E_{Bad} = E_{tot}) - E_{Cl} \frac{\partial^2 S_{Bad}}{\partial E_{Bad}^2}(E_{Bad} = E_{tot}) + \dots \quad (3.6)$$

Im weiteren Verlauf interessiert nur der Cluster als System. Es sei  $P(E_{Cl})$  eingeführt als die Wahrscheinlichkeitsverteilung der möglichen mikroskopischen Zustände "Cl" des Clusters. Ab jetzt werden mit "Cl" und "Bad" die mikroskopischen, abzählbaren Zustände mit den entsprechenden Energien  $E_{Cl}$  und  $E_{Bad}$  des Clusters und des Wärmebades indiziert. Das Gesamtsystem  $W \cup C$  im thermischen Kontakt soll als *isoliert* betrachtet werden:

$$E_{Cl,Bad} = E_{Cl} + E_{Bad}. \quad (3.8)$$

Nun kann man das fundamentale Postulat der statistischen Mechanik anwenden: Alle zugänglichen Zustände dieses Gesamtsystems sind im thermischen Gleichgewicht gleichwahrscheinlich.

Um  $P(E_{Cl})$  zu finden, zählt man die zugänglichen Zustände des Gesamtsystems  $W \cup C$ , die mit einer Clusterenergie  $E_{Cl}$  vereinbar sind, und teilt durch die Gesamtzahl der zugänglichen Zustände: Also *habe* der Cluster die Energie  $E_{Cl}$ , und es gelte

$$E_{tot} \leq E_{Cl,Bad} \leq E_{tot} + \delta E \quad (3.9)$$

bzw. mit Gl.3.8

$$E_{tot} - E_{Cl} \leq E_{Bad} \leq E_{tot} - E_{Cl} + \delta E. \quad (3.10)$$

Da der Zustand des Clusters festgelegt ist, ist die Anzahl der zu berechnenden Zuständen des Gesamtsystems  $W \cup C$  gleich der Anzahl der Zustände des Wärmebades, die Gl.3.10 erfüllen! So ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(E_{Cl}) = \frac{\Omega_{Bad}(E_{Bad} = E_{tot} - E_{Cl})}{\Omega_{W \cup C}(E_{tot})}, \quad (3.11)$$

wobei  $\Omega_{Bad}(E_{Bad})$  die Anzahl der mikroskopischen Zustände des Wärmebades mit der Energie  $E_{Bad}$  (auf  $\delta E$  genau) ist und  $\Omega_{W \cup C}(E_{tot})$  die Gesamtzahl der möglichen Zustände des Gesamtsystems. Die letztere Größe ist unabhängig vom Zustand des Clusters und kann deshalb in eine Konstante  $c$  hineingezogen werden:

$$P(E_{Cl}) = c \cdot \Omega_{Bad}(E_{Bad} = E_{tot} - E_{Cl}). \quad (3.12)$$

→ Das Wärmebad stellt für den Cluster einen Thermostaten dar, wenn sich die Entwicklung auf den ersten Term beschränkt, wenn also gilt:

$$E_{Cl} \frac{\partial^2 S_{Bad}}{\partial E_{Bad}^2}(E_{Bad} = E_{tot}) \ll \frac{\partial S_{Bad}}{\partial E_{Bad}}(E_{Bad} = E_{tot}). \quad (3.7)$$

Dabei ist  $E_{Cl}$  proportional zu  $n_{Cl}$  und der Ausdruck  $\partial^2 S_{Bad}/\partial E_{Bad}^2$  in der Größenordnung  $n_{Bad}/n_{Bad}^2 = 1/n_{Bad}$ . Die linke Seite der Beziehung 3.7 ist daher in der Größenordnung  $n_{Cl}/n_{Bad}$ ; wenn  $n_{Cl} \ll n_{Bad}$ , dann ist die linke Seite gegenüber der rechten vernachlässigbar, die von der Größenordnung 1 ist.

Die Konstante  $c$  ist durch die Normierung der Verteilung gegeben:

$$\sum P(E_{Cl}) = 1. \quad (3.13)$$

$\Omega_{Bad}$  läßt sich mit der mikrokanonischen Entropie des Wärmebades  $S_{Bad}(E_{Bad})$  verknüpfen:

$$S_{Bad} = k_B \ln \Omega_{Bad}. \quad (3.14)$$

Daraus folgt:

$$P(E_{Cl}) = c \cdot \exp\left[\frac{S_{Bad}(E_{Bad} = E_{tot} - E_{Cl})}{k_B}\right]. \quad (3.15)$$

Man entwickelt  $S_{Bad}$  um  $E_{Bad} = E_{tot}$ :

$$S_{Bad}(E_{Bad} - E_{Cl}) = S_{Bad}(E_{tot}) - E_{Cl} \frac{\partial S_{Bad}}{\partial E_{Bad}}(E_{tot}) + \dots = S_{Bad}(E_{tot}) - \frac{1}{T_{Bad}} E_{Cl} + \dots \quad (3.16)$$

Weitere Terme werden vernachlässigt gemäß Gl.3.7. Im letzten Rechenschritt ging noch die Beziehung  $1/T_{Bad} = \partial S_{Bad} / \partial E_{Bad}$  ein. So läßt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung schreiben als

$$P(E_{Cl}) = c \cdot \exp\left[\frac{1}{k_B} S_{Bad}(E_{tot}) - \frac{E_{Cl}}{k_B T_{Bad}}\right] = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_{Cl}}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

mit

$$\frac{1}{Z} := c \cdot \exp\left[\frac{1}{k_B} S_{Bad}(E_{tot})\right]. \quad (3.18)$$

$P(E_{Cl})$  charakterisiert die kanonische Verteilung. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen mikroskopischen Zustände des Clusters an, der sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Wärmebad befindet.  $Z$  ist hierbei die Zustandssumme.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Cluster eine Energie im schmalen Bereich zwischen  $E_{Cl}$  und  $E_{Cl} + \partial E$  besitzt, erhält man durch Summation aller Zustände mit Energien in diesem Bereich:

$$P(E_{Cl}) = c \cdot \Omega(E_{Cl}) \exp\left(-\frac{E_{Cl}}{k_B T}\right). \quad (3.19)$$

$\Omega(E_{Cl})$  bezeichnet gerade die Anzahl der Zustände des Clusters im angegebenen Energiebereich.

Modelliert man einen  $n$ -atomigen Cluster durch einen Satz von  $f = 3n - 6$  harmonisch schwingenden Oszillatoren, so bekommt man einen ersten Eindruck von der Energieverteilung.

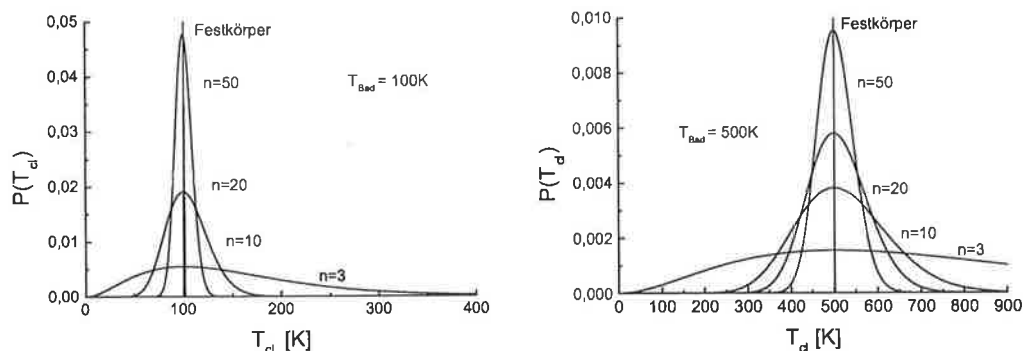


Abbildung 3.2: Temperaturverteilungen verschiedener Clustergrößen  $n$  inklusive Festkörper bei zwei verschiedenen Wärmebadtemperaturen.  $P(T_{Cl})$  ist auf eins normiert.

Die Anzahl der Möglichkeiten  $\Omega(E_{Cl})$ ,  $m = E_{Cl}/k_B T_{Bad}$  Energiequanten der Größenordnung  $h\nu = k_B T_{Bad}$  auf  $f$  Freiheitsgrade zu verteilen, ergibt sich zu [22]:

$$\frac{(m+f-1)!}{m!(f-1)!} \approx_{l \gg f} \frac{m^{f-1}}{(f-1)!} = \frac{E_{Cl}^{f-1}}{(f-1)! (k_B T_{Bad})^{f-1}}. \quad (3.20)$$

So erhält man die approximierte Energieverteilung des Clusters bei einer Wärmebadtemperatur  $T_{Bad}$ :

$$P(E_{Cl}) \sim \frac{E_{Cl}^{f-1}}{(f-1)! (k_B T_{Bad})^{f-1}}. \quad (3.21)$$

Dies ist eine Poissonverteilung [22]:

$$P(E_{Cl}) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{E_{Cl}}{k_B T_{Bad}} \quad \text{und} \quad k = f - 1. \quad (3.22)$$

Diese Energieverteilung läßt sich leicht in eine rein formale "Temperaturverteilung" umschreiben mit:

$$S_{Cl}(E_{Cl}) = k_B \ln \Omega(E_{Cl}) + const \quad (3.23)$$

und mit der mikrokanonischen Temperaturdefinition

$$T_{Cl} = \frac{1}{\frac{\partial S_{Cl}(E_{Cl})}{\partial E_{Cl}}} = \frac{E_{Cl}}{k_B (f-1)}, \quad (3.24)$$

wodurch man die "Temperaturverteilung" erhält:

$$P(T_{Cl}) = \frac{1}{k!} \left( k \frac{T_{Cl}}{T_{Bad}} \right)^k e^{-k \frac{T_{Cl}}{T_{Bad}}}, \quad k = f - 1. \quad (3.25)$$

Man sieht (vgl. Abb.3.2), daß die Poissonverteilung schon für recht kleine Clustergrößen (ab etwa 20) in eine entsprechende Gaußverteilung übergeht. Diese Gaußverteilung wird für große Cluster eine sehr schmale Kurve, die für den Festkörper in eine  $\delta$ -Funktion übergeht.

Man kann nun anführen, daß für tiefe Temperaturen die Schwingungen des Clusters wirklich harmonisch sein werden, aber die Debye-Temperatur des Natriumfestkörpers liegt relativ hoch bei 158 K [32]. Bei tieferen Temperaturen "gefrieren" Freiheitsgrade ein, so daß die Wärmekapazität sinkt. Dies bewirkt eine Verringerung der Breite der Energieverteilungen (die Breiten sind proportional zu der Wurzel aus der Wärmekapazität).

Insgesamt gesehen dürfte die Energiebreite innerhalb der verwendeten Temperaturen des Experimentes (150-400 K) größer ausfallen: Zum einen ist bei hohen Temperaturen die Wärmekapazität des Natriumfestkörpers höher (nämlich  $\approx 0.6k_B$  pro Freiheitsgrad) als der Dulong-Petit-Wert  $k_B/2$ . Zum anderen steigt die Wärmekapazität des Clusters beim Schmelzen (vgl. [33], [34], [35], [36]), was zu einer zusätzlichen Vergrößerung der Energiebreiten führt.

Eine Bemerkung zu sehr hohen Temperaturen: Man kann einen Cluster nicht beliebig hoch heizen. Er wird instabil und beginnt dann zu fragmentieren. Die Temperatur ist dann gegeben durch das "Evaporative Ensemble" [37], [38].

### 3.3 Massenspektrometer

*Das dreistufige Massenspektrometer, das sich zur Massenanalyse des Prinzips der Flugzeitmessung bedient, wird vorgestellt. Ein automatisches Optimierungsverfahren ermöglicht die Anpassung der Spannungsparameter im Massenspektrometer an experimentelle Anforderungen. Mit Hilfe einer Abbrems-Beschleunigungseinheit driften selektierte Massengrößen langsam durch die Wechselwirkungszone (wo sie von einem Laser beleuchtet werden), so daß die entstehenden Fragmente in einem größeren Massenbereich aufgenommen werden können.*

Bei dem Fragmentationsexperiment wird aus dem Paket von positiv geladenen Clustern verschiedener Massengrößen Cluster einer Masse selektiert, und diese läßt man mit einem Laser wechselwirken. Die dabei entstehenden Fragmente und natürlich die Muttercluster werden detektiert und analysiert. Dazu



werden die aus der Clusterquelle hervortretenden neutralen und einfach positiv geladenen Cluster im Abzugsvolumen<sup>10</sup> derart getrennt, daß die neutralen Cluster geradeaus nach Verlassen der Thermalisierungsstufe weiterfliegen und auf einem Schwingquartzmeßgerät auftreffen. Die positiv geladenen Cluster werden im gepulsten Betrieb mit Hilfe zweier Abzugsnetze rechtwinklig zu der ursprünglichen Flugrichtung abgezogen (siehe Abb.3.4 bzw. Abb.3.3). Diese rechtwinklige Anordnung bietet den Vorteil, daß die nicht interessierenden neutralen Cluster nicht in das Spektrometer eindringen und es unnötig verschmutzen können. Das eigentliche dreistufige Massenspektrometer läßt die positiv geladenen Cluster eine z-förmige Flugbahn durchlaufen, bevor sie am Detektor nachgewiesen werden.

Die Massenanalyse beruht auf dem Prinzip der Flugzeitmessung (Time of Flight). Dazu werden die Cluster unterschiedlicher Massen elektrischer Felder unterzogen, wodurch sie beschleunigt werden. Aufgrund ihrer verschiedenen Massen verlassen sie die Beschleunigungsfelder mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, was sich in unterschiedliche Flugzeiten umsetzen läßt. Mißt man diese Flugzeitunterschiede, so lassen sich daraus die Massen errechnen. Die Güte des Spektrometers, unterschiedliche Massen flugzeitlich aufzulösen, wird als Massenauflösung  $\frac{\Delta m}{m}$  bezeichnet. Allgemein gilt der Energieerhaltungssatz:

$$\frac{1}{2}mv^2 = qU, \quad (3.26)$$

wobei  $m$  die Masse des Clusters,  $v$  die Geschwindigkeit,  $q$  der Ladungszustand und  $U$  die Beschleunigungsspannung darstellen. Löst man die Gleichung auf nach der Flugzeit  $t$  und definiert eine Konstante  $a$ , in der  $U$  und die Driftlänge innerhalb des Spektrometers einbezogen werden, so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$t = a\sqrt{\frac{m}{q}} \quad (3.27)$$

und für die Flugzeitunterschiede  $\Delta t$

$$\frac{\Delta t}{\Delta m} = a \cdot \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\frac{m}{q}}} \frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2} \frac{t}{\Delta m} \quad (3.28)$$

Daraus folgt, daß man durch Verlängerung der Flugzeiten  $t$  und Verringerung der zeitlichen Clusterpaketzeiten  $\Delta t$  die Auflösung verbessern kann. Man sieht auch, daß z.B. zweifach geladene Cluster sich flugzeitlich so verhalten wie einfach geladene Cluster der halben Masse. Das hat dann eine Bedeutung, wenn

<sup>10</sup>Gemeint ist die Abzugsoptik in der würfelförmigen Kammer nach der Thermalisierungsstufe.

man mit einem Femtosekundenlasersystem selektierte Cluster wechselwirken läßt, weil hierbei zusätzlich zur Fragmentation auch weiterreichende Ionisationen stattfinden<sup>11</sup>.

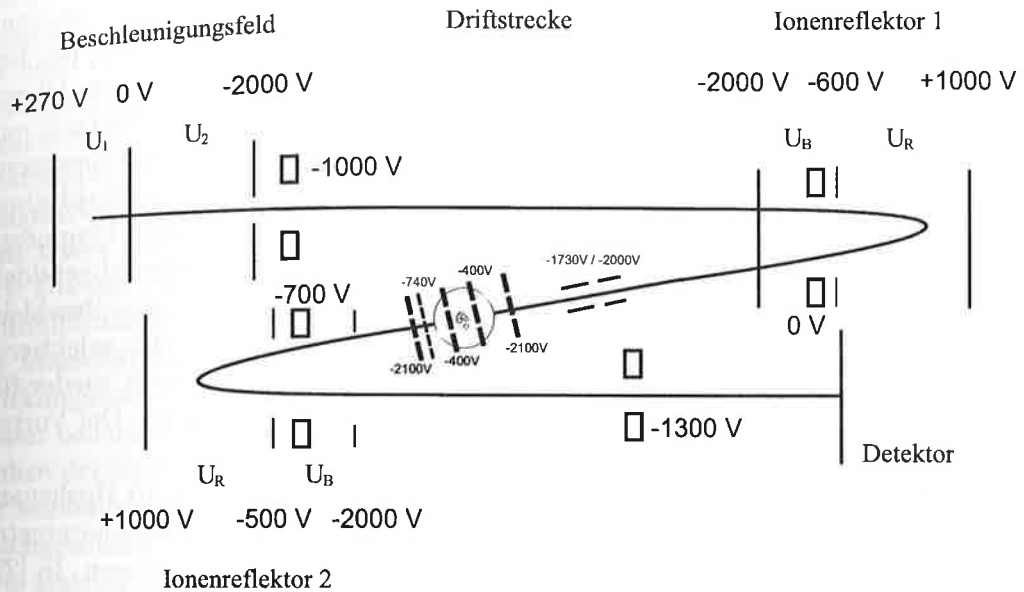


Abbildung 3.3: Das dreistufige Massenspektrometer. Mit angegeben sind typische HV-Spannungswerte, hier handelt es sich um das HV-Spannungssetzfile "fok\_i17\_neu.hv". HV-Spannungssetzfiles sind Ergebnisse der computerunterstützten Optimierungsverfahren. Das hier angegebene HV-File wurde für die meisten Fragmentationsexperimente verwendet. Es ist universal einsetzbar für die Größenbereiche  $\text{Na}_{20}^+$  -  $\text{Na}_{300}^+$ .

In Abb.3.3 ist die Umsetzung der Flugzeitmessung schematisch dargestellt. Die Ionen werden - wie erwähnt - rechtwinklig zur ursprünglichen Flugrichtung in eine feldfreie Driftstrecke abgezogen. Da das Clusterpaket eine räumliche Ausdehnung hat und die einzelnen Cluster leicht unterschiedliche Geschwindigkeiten besitzen, starten die Ionen an Orten mit unterschiedlichen Potentials, was zu unterschiedlichen kinetischen Energien führt. Es kommt zu einer zeitlichen Verbreiterung  $\Delta t$ <sup>12</sup>. Diesem unerwünschten Effekt kann man mit Ionenreflek-

<sup>11</sup> Entsprechende Experimente mit diesem Flugzeitspektrometer finden sich in [28] und [39]

<sup>12</sup> Das ist eine großes Problem für die Auflösung schwerer Cluster. Will man dem entgegenwirken, muß nach der Thermalisierungsstufe eine Abbremsenheit für ein schärferes Clusterpaket sorgen.

toren entgegenwirken. Ein Ionenreflektor wirkt wie ein zweistufiger elektrostatischer Spiegel, bei dem die Ionen vom ersten Feld  $U_B$  abgebremst und darauf vom zweiten reflektiert werden. Die schnelleren Ionen mit den erhöhten kinetischen Energien tauchen tiefer in das Feld ein und erfahren dadurch einen Umweg gegenüber den langsameren. Dadurch wird es nach dem Reflektor einen Ort geben, an dem das Clusterpaket gleicher Masse räumlich scharf ist. Ein an diesem Ort aufgestellter Detektor hätte hier seine beste Auflösung. Diesen Ort nennt man Zeitfokus. Man kann nun den ersten Reflektor benutzen, um einen selektierten Clusterstrahl<sup>13</sup> räumlich scharf in der Wechselwirkungszone einzustellen, so daß sich das Clusterpaket maximal mit dem Laserstrahl überdeckt. Nach Beleuchtung mit einem Laser werden die entstehenden Fragmente mit Hilfe des zweiten Reflektors möglichst scharf auf den Detektor abgebildet. Eine Besonderheit stellt die in Abb.3.4 gezeigte zusätzliche Abbrems-Beschleunigungseinheit in der Wechselwirkungszone dar, mit der man das selektierte Clusterpaket langsam durch diese Zone driften lassen und danach wieder für die flugzeitliche Trennung der Fragmente diese beschleunigen kann. Der Vorteil liegt in einem größeren Fragmentspektrum<sup>14</sup>.

Für dieses dreistufiges Massenspektrometer müssen insgesamt 10 Hochspannungsnetzgeräte verwendet werden mit der Folge, daß die Feldstärkeparameter je nach experimenteller Lage eventuell neu eingestellt werden müssen. In [27] wird ein Optimierungsverfahren eingeführt, das die Computer-Ansteuerbarkeit der Netzgeräte nutzt. Mit diesem gelingt es in kurzer Zeit, die richtigen elektrischen Feldstärken zu finden: Dazu hat das Messprogramm die Option, kontinuierlich die elektrischen Spannungen an den Hochspannungsnetzgeräten zu ändern und die resultierenden Intensitäten der Maxima eines Massenpeaks oder sein Integral oder seine Auflösung aufzunehmen. Je nach Augenmerk wird dieser Wert nach der Methode des steilsten Abstieges bezüglich der Spannungen der angesteuerten Netzgeräte optimiert. Dies hat sich in der Praxis als sehr hilfreich erwiesen, so daß die Optimierung von Hand entfällt<sup>15</sup>.

<sup>13</sup>Die Selektion geschieht kurz vor der Wechselwirkungszone. Die zu selektierende Clustergröße passiert die Pulseinheit auf TOF-Potential (-2000V), alle anderen Größen werden durch zu bestimmten Zeiten am vorderen und hinteren Pulsblech angelegten Potentialen (-1730V) aus der Strahlrichtung abgelenkt.

<sup>14</sup>Man muß erwähnen, daß bedingt durch konstruktionstechnische Umstände der Zeitfokus eindeutig nur auf die frühere Wechselwirkungszone, die etwas näher an dem zweiten Ionenreflektor liegt, eingestellt werden kann. Für die Einstellung der Feldparameter und die Winkelstellung des Reflektors muß man sich des in der Apparatur befindlichen MCPs bedienen, das gerade über der alten Wechselwirkungszone montiert ist. Das bedeutet für das Fragmentationsexperiment lediglich einen leicht schlechteren Zeitfokus, was sich nicht nachteilig auf die Intensitäten auswirkt.

<sup>15</sup>In [40] ist ausführlich die Vorgehensweise ohne Automatisierung beschrieben.

### 3.4 Aufbau

In der folgenden Abbildung ist der vollständige Versuchsaufbau gezeigt. Je nach Interessenslage kann in die Wechselwirkungszone ein Femtosekundenlaser<sup>16</sup> oder ein Nanosekundenfarbstofflaser<sup>17</sup> eingekoppelt werden (siehe auch das folgende Unterkapitel "Zerfallskanäle"). Die in der Clusterquelle erzeugten Cluster umfassen einen großen Massenbereich, sind in der Hauptzahl neutral, aber ein genügend großer Prozentsatz durch die brennende Gasentladung einfach positiv geladen<sup>18</sup>. Anschließend thermalisieren sie auf eine eingestellte Temperatur im Thermalisierungsrohr. In einer Tagesmessung werden dabei große Temperaturbereiche durchgeföhren (von ca. 100 K bis 400 K). Die zur Massenbestimmung nutzbaren geladenen Cluster werden in der würfelförmigen Abzugskammer rechtwinklig zum Neutralstrahl abgezogen, eine Massengröße in der Driftkammer zwischen erstem Reflektor und Wechselwirkungszone selektiert und in der Wechselwirkungszone mit dem gewählten Laser beleuchtet<sup>19</sup>. Die abdampfenden neutralen Monomere (oder Dimere) entgehen der Beobachtung, aber die noch geladenen Muttercluster und Fragmente werden durch den zweiten Reflektor auf den Detektor abgebildet und dort nachgewiesen<sup>20</sup>.

Die Datenaufnahme und Experimentsteuerung ist recht komplex; ausführlich wird dies in [40], [26], [28] behandelt. Hier sei das Wichtigste für das Verständnis aufgeführt.

Die Trigger Control Unit (TCU) erzeugt ein Mastertriggersignal, mit dem das ganze Experiment getaktet wird. Dieses Signal wird auf ein Acht-Kanal-Digitaldelaygerät gegeben, womit die zeitlichen Verzögerungen für den Abzugspuls, Massenselektor, Laser und ADC eingestellt und geregelt werden. Der ADC gibt das Zeitfenster für den Detektor vor, d.h. ein bestimmter Massenbereich wird ausgewählt. Durch die Regelung des Massenselektors werden alle

<sup>16</sup>typische Werte: 0.1 mJ Ausgangsleistung bei einer Wellenlänge von 400nm, Pulsdauer ca. 100fs

<sup>17</sup>wird von einem Excimerlaser gepumpt (308nm Wellenlänge, 200mJ pro 10ns-Puls), typische Werte: Ausgangsleistung je nach Farbstoff 4-10mJ pro Puls, Wellenlängenbereich 330 bis 1000nm

<sup>18</sup>Abschätzungen gehen von einem Anteil von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  aus.

<sup>19</sup>In dieser Arbeit wird ausschließlich die Rede von Fragmentierung ausgewählter Massengrößen nach Beleuchtung mit einem Nanosekundenfarbstofflaser einstellbarer Frequenz sein. In [39] werden die entsprechenden Femtonsekundenexperimente erörtert.

<sup>20</sup>Verwendet wird ein "Even-Cup-Detektor". Positive Ionen werden auf 30 keV beschleunigt und lösen beim Aufschlag auf einer CuBe-Schicht Elektronen aus, die wiederum auf einen Szintillator beschleunigt werden, wo sie Photonen auslösen. Diese werden in einem Photomultiplier nachgewiesen. Detaillierter ist die Wirkungsweise in [41] oder [42], [26], [40], [29] beschrieben.

### 3.4 Aufbau

In der folgenden Abbildung ist der vollständige Versuchsaufbau gezeigt. Je nach Interessenslage kann in die Wechselwirkungszone ein Femtosekundenlaser<sup>16</sup> oder ein Nanosekundenfarbstofflaser<sup>17</sup> eingekoppelt werden (siehe auch das folgende Unterkapitel "Zerfallskanäle"). Die in der Clusterquelle erzeugten Cluster umfassen einen großen Massenbereich, sind in der Hauptzahl neutral, aber ein genügend großer Prozentsatz durch die brennende Gasentladung einfach positiv geladen<sup>18</sup>. Anschließend thermalisieren sie auf eine eingestellte Temperatur im Thermalisierungsrohr. In einer Tagesmessung werden dabei große Temperaturbereiche durchgeföhren (von ca. 100 K bis 400 K). Die zur Massenbestimmung nutzbaren geladenen Cluster werden in der würfelförmigen Abzugskammer rechtwinklig zum Neutralstrahl abgezogen, eine Massengröße in der Driftkammer zwischen erstem Reflektor und Wechselwirkungszone selektiert und in der Wechselwirkungszone mit dem gewählten Laser beleuchtet<sup>19</sup>. Die abdampfenden neutralen Monomere (oder Dimere) entgehen der Beobachtung, aber die noch geladenen Muttercluster und Fragmente werden durch den zweiten Reflektor auf den Detektor abgebildet und dort nachgewiesen<sup>20</sup>.

Die Datenaufnahme und Experimentsteuerung ist recht komplex; ausführlich wird dies in [40], [26], [28] behandelt. Hier sei das Wichtigste für das Verständnis aufgeführt.

Die Trigger Control Unit (TCU) erzeugt ein Mastertriggersignal, mit dem das ganze Experiment getaktet wird. Dieses Signal wird auf ein Acht-Kanal-Digitaldelaygerät gegeben, womit die zeitlichen Verzögerungen für den Abzugspuls, Massenselektor, Laser und ADC eingestellt und geregelt werden. Der ADC gibt das Zeitfenster für den Detektor vor, d.h. ein bestimmter Massenbereich wird ausgewählt. Durch die Regelung des Massenselektors werden alle

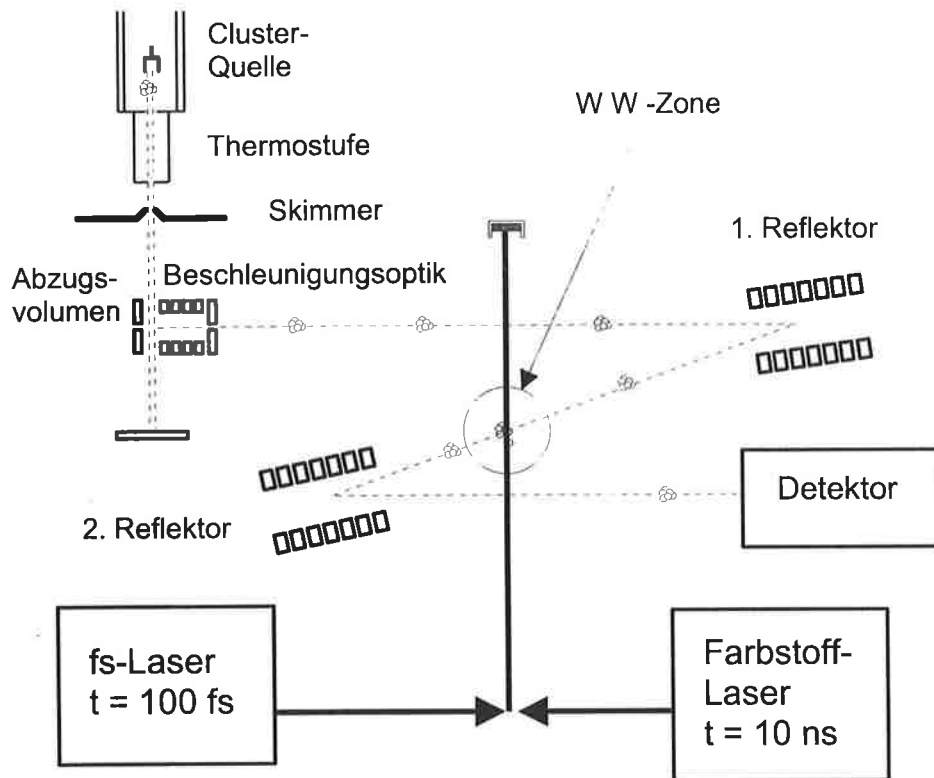
<sup>16</sup>typische Werte: 0.1 mJ Ausgangsleistung bei einer Wellenlänge von 400nm, Pulsdauer ca. 100fs

<sup>17</sup>wird von einem Excimerlaser gepumpt (308nm Wellenlänge, 200mJ pro 10ns-Puls), typische Werte: Ausgangsleistung je nach Farbstoff 4-10mJ pro Puls, Wellenlängenbereich 330 bis 1000nm

<sup>18</sup>Abschätzungen gehen von einem Anteil von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  aus.

<sup>19</sup>In dieser Arbeit wird ausschließlich die Rede von Fragmentierung ausgewählter Massen Größen nach Beleuchtung mit einem Nanosekundenfarbstofflaser einstellbarer Frequenz sein. In [39] werden die entsprechenden Femtonsekundenexperimente erörtert.

<sup>20</sup>Verwendet wird ein "Even-Cup-Detektor". Positive Ionen werden auf 30 keV beschleunigt und lösen beim Aufschlag auf einer CuBe-Schicht Elektronen aus, die wiederum auf einen Szintillator beschleunigt werden, wo sie Photonen auslösen. Diese werden in einem Photomultiplier nachgewiesen. Detaillierter ist die Wirkungsweise in [41] oder [42], [26], [40], [29] beschrieben.



#### Abbrems-Beschleunigungs-Einheit:

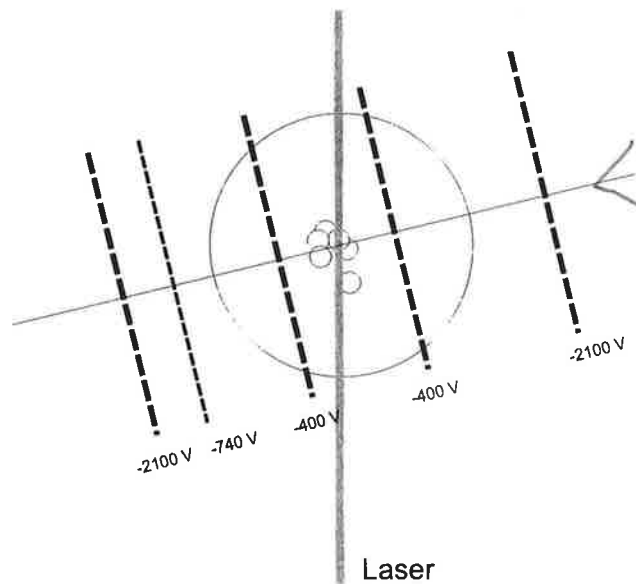


Abbildung 3.4: Der Versuchsaufbau und die Abbrems-Beschleunigungseinheit. Fakultativ können ein Femtosekunden- oder Nanosekundenlaser eingespeist werden.

Clustergrößen, die zeitlich vor oder nach der gewünschten Größe auf den Detektor auftreffen würden, aus dem Ionenstrahl durch die Pulseinheit vor der Wechselwirkungszone herausgepulst. Das Delay für den Laser wird derart bestimmt, daß man darauf achtet, daß der bestrahlte Cluster minimale Intensität hat. Dann ist der Laser zeitlich optimal auf den Clusterstrahl eingestimmt. Das Signal des Detektors wird verstärkt auf den Camac-Transientenrekorder gegeben. Dabei wird nach jeder Einzelmessung das Signal von einem Vielkanaladdierer ausgelesen und in einem der zwei Memories aufaddiert (es gibt ein Spektrum UP ohne Laser und ein Spektrum DOWN mit Laser). Nach einer einstellbaren Anzahl von Einzelmessungen liest der Rechner beide Memory-Inhalte aus, bildet jeweils Mittelwerte und berechnet die Differenz beider Spektren (UP-DOWN), was zu einer Berücksichtigung des Offsets führt.

### 3.5 Zerfallskanäle

In Abb.3.5 werden die ansteuerbaren Zerfallskanäle schematisiert. Hierbei stehen die Signaturen ns für den Nanosekundenlaser und fs für den Femtosekundenlaser. Die Abbildung liest sich folgendermaßen: Photonen einer bestimmten Wellenlänge und Pulsdauer treffen auf die massenselektierten Cluster. Ist die Pulsdauer oder aber die Wellenlänge entsprechend kurz, so findet Ionisation statt, und es tauchen Signale auf "halben" Massen auf. Im Kapitel "Massenspektrometer" wurde bereits angedeutet, daß zweifach geladene Massen dieselben Flugzeiten haben wie einfach geladene halber Masse. Beim Femtosekundenlaser erlaubt die hohe Photonendichte dem Cluster, viele Photonen aufzunehmen und, bevor die elektronische Anregung in die Vibrationsmoden zerfallen könnte, ein Elektron auszustoßen<sup>21</sup>. Beim Nanosekundenlaser<sup>22</sup> bedarf es Photonen hoher Energie, um zweifach zu ionisieren. Es konnte hier ein Schwellenwert von 4.7 eV bzw. 260 nm bestimmt werden.

Für das Schmelzvorgangsexperiment wird nur mit dem Nanosekundenlaser gearbeitet, weil eine zweifache Ionisation dabei nicht von Interesse ist. Der selektierte Cluster mit eingestellter Temperatur wird durch einen Laser mit Energien kleiner als 4.7 eV kurzfristig elektronisch angeregt, wobei die elektronische Anregung sehr schnell in den Vibrationsmoden zerfällt. Der Cluster heizt sich

<sup>21</sup>Bei einer Pulslänge von 150fs sind es etwa  $6 \cdot 10^{14}$  Photonen, wobei ca. 15 Photonen pro Puls der Leistung  $300\mu\text{J}$  absorbiert werden. Die mittlere Zeit zwischen zwei Absorptionen beträgt somit 10fs; die Plasmonlebensdauer ca. 12-14fs [39].

<sup>22</sup>Bei einer Pulsdauer von 10ns hat man etwa  $6 \cdot 10^{14}$  Photonen, es werden bis zu 20 Photonen pro Cluster und pro Puls absorbiert. Das entspricht einer mittleren Absorptionszeit von einer ns [28].

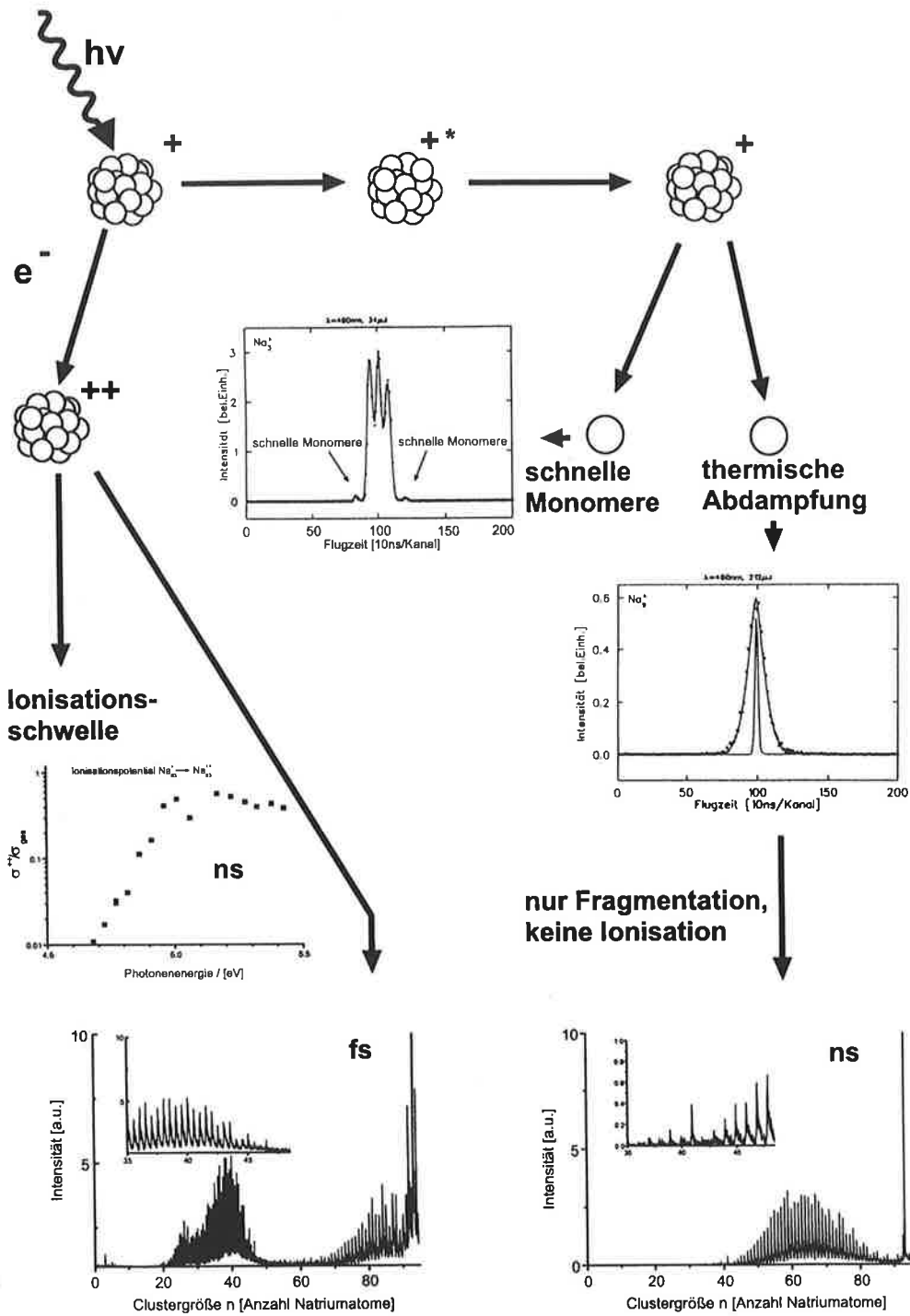


Abbildung 3.5: Die ansteuerbaren Zerfallskanäle



auf. Sukzessiv nimmt der Cluster weitere Photonen auf, bis er eine Fragmentationsschwelle erreicht und neutrale Monomere oder Dimere abdampft<sup>23</sup>. In [26] wird die Frage erörtert, ob oder bis zu welcher Clustergröße die abdampfenden Monomere kinetische Energien mitnehmen. Es wird festgestellt, daß schon ab  $\text{Na}_5^+$  die Abdampfung rein thermisch stattfindet<sup>24</sup>. Diese Erkenntnis ist wichtig für das Experiment, weil ansonsten eine Energieeichung auf das Fragmentmuster (dies wird in dem folgenden Kapitel vorgestellt) nicht möglich wäre.

---

<sup>23</sup>Der Zerfall der elektronischen Anregung in Schwingungen ist ein mehrschrittiger Prozeß. Das durch Laserlicht angeregte Plasmon zerfällt innerhalb von Femtosekunden und heizt einige Elektronen stark auf. Diese thermalisieren innerhalb einer Zeitskala von etwa 80 fs mit den restlichen Elektronen. Der Energietransfer auf die Ionen (Phononenkopplung) erfolgt bei Gold in einigen ps [43]. Bei Natrium dürfte dies etwas rascher von statten gehen (einige hundert fs). Der Abkühlprozeß durch Abdampfung schließlich hat ns-Dimensionen.

<sup>24</sup>Die dreizackige Struktur bei  $\text{Na}_3^+$  erklärt sich folgendermaßen: Neutrale Fragmente, die keinerlei Impuls aufgenommen haben, erzeugen den mittleren Peak. In ähnlicher Intensität erscheinen zwei Linien aufgrund einer symmetrischen Spaltung, bei der zwei Atome entgegengesetzt aus dem Molekül sich abtrennen und das dritte den Schwerpunkt beibehält.

# Kapitel 4

## Meßprinzip

*Wenn ein Clusterpaket einer selektierten Masse von einem Laser beleuchtet wird, fragmentiert es dergestalt, daß die Fragmentverteilung die innere Energieverteilung der Cluster widerspiegelt. Beobachtet man einzelne Fragmentgrößen, wie sie beim Durchfahren der Temperaturen maximal und minimal werden, kann man daraus direkt die Wärmekapazität bestimmen [33], [35].*

*Beobachtet man ein Maximum in der Fragmentverteilung, wie es mit wachsenden Temperaturen hin zu kleineren Fragmentgrößen "wandert", läßt sich eine Energieeichung durchführen, woraus direkt eine kalorische Kurve (innere Energie  $E$  gegen Temperatur  $T$ ) erstellt werden kann. Beide Auswertemethoden führen zu denselben größenabhängigen Schmelztemperaturen [36].*

*Die Faktoren, die neben der Thermalisierung in einem Wärmebad die Fragmentverteilungen beeinflussen, werden diskutiert: die Abdampfung als stochastischer Prozeß, neben den Monomeranteilen die Dimeranteile bei der Abdampfung und der Einfluß von schnellen Monomeren.*

### 4.1 Fragmentverteilung als Abbild der inneren Energieverteilung

Ziel des Experimentes ist es, ein sehr sensibles Kalorimeterkonzept zu entwickeln, den Cluster selbst als sein eigenes Kalorimeter zu benutzen. Eine der Grundideen des Experimentes liegt in der Nutzung des Effektes, daß der Cluster seine innere Energieverteilung nach Laseranregung auf sein Fragmentenspektrum abbildet.

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß Cluster, die in einem Wärme-

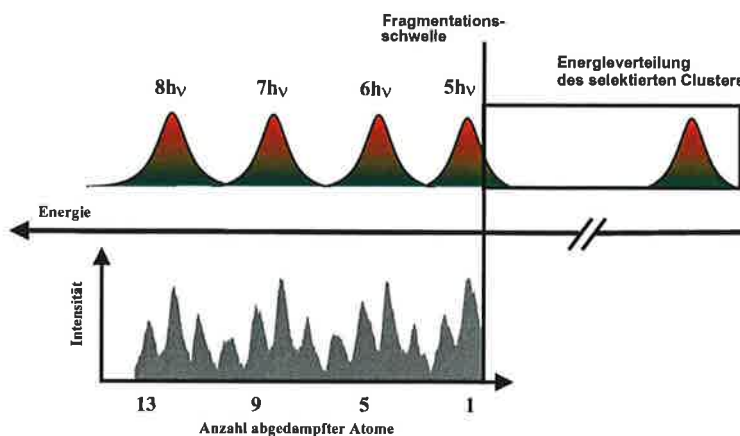


Abbildung 4.1: Schematisches Bild: Fragmentspektrum als Abbild der inneren Energieverteilung des selektierten Mutterclusters bei einer bestimmten Temperatur  $T$ . Oben rechts: Der selektierte Cluster hat bei  $T$  eine innere Energieverteilung gemäß des vorangegangenen Wärmebades. Durch Aufnahme von mindestens 5 Photonen (im schematischen Modell) heizt sich der Cluster auf, so daß er die Fragmentationsschwelle erreicht. Durch Absorption weiterer Photonen wird die Energieverteilung um ein ganzzahliges Vielfaches zu höheren Energiewerten geschoben (oben links). Unten: Je nach Größe der inneren Energie fragmentiert der Muttercluster. Dabei gilt hier, daß ein zusätzliches absorbiertes Photon zu einer weiteren Abdampfung von vier Monomeren führt.

bad thermalisiert wurden, als innere Energie eine kanonische Energieverteilung haben. Diese behalten sie nach der Selektion und vor der Bestrahlung eines Lasers definierter Energie bei. Zur schematischen Vereinfachung sei ein Laser der Energie  $h\nu=4\text{ eV}$  gewählt, und die Energie, die nötig ist, um ein Monomer vom selektierten Cluster abzdampfen, sei  $1\text{ eV}$ <sup>1</sup>. In Abb.4.1 ist oben rechts die gaußförmige innere Energieverteilung eines selektierten Clusterpaketes nach der Thermalisierung in einem Wärmebad der Temperatur  $T$  angedeutet. Diese Energien reichen innerhalb der Zeitskala des Experimentes noch nicht aus für eine Abdampfung. Erst durch Absorption von mindestens 5 Photonen gelangt der Cluster an die Fragmentationsschwelle, von wo an er Monomere abdampfen kann (siehe Abb.4.1 oben links). Dabei überträgt sich die innere Energieverteilung direkt auf das Fragmentspektrum (Abb.4.1 unten): Cluster, die im Be-

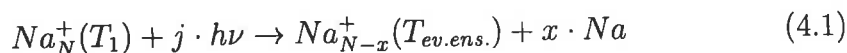
<sup>1</sup>Magische und nichtmagische Natriumcluster haben unterschiedliche Bindungsenergien. Größenabhängige Variationen in den Bindungsenergien werden bei der konkreten Auswertung berücksichtigt und spielen bei der Erklärung des Messprinzipes keine Rolle.

reich des energetisch höheren Anteils der Gaußverteilung liegen, dampfen ein bis zwei Atome ab, während Cluster, die Energien gemäß des tiefer liegenden Bereiches der Gaußverteilung haben, sich noch leicht unterhalb der Fragmentationsschwelle befinden und deshalb noch keine Atome abdampfen.

Wenn der Cluster vor der Abdampfung mehr als 5 Photonen akkumuliert, wird er energetisch (aber in der Form der inneren Energie als Gaußverteilung) weiter "nach links" geschoben (siehe Abb.4.1 oben links). Gemäß *dieser* Energieverteilung kristallisiert sich das Fragmentspektrum heraus. Man erkennt eine *direkte Korrelation* der inneren Energieverteilung nach der Thermalisierung und der Anzahl absorbierter Photonen mit dem Fragmentspektrum, das daraus entsteht. Es sei erwähnt, daß das Fragmentspektrum in Abb.4.1 experimentell erstellt wurde mit  $\text{Na}_{185}^+$  bei einer Laseranregung der Energie  $h\nu=3.6$  eV.

## 4.2 Erstes Auswerteverfahren: Wärmekapazitäten

Der zentrale Prozeß, um die Wärmekapazität eines selektierten Clusters der Größe  $N$  zu bestimmen, ist die Temperaturabhängigkeit des Fragmentationspektrums. Die Reaktionsgleichung eines auf  $T_1$  thermalisierten Clusters der Größe  $N$ , der  $j$  Photonen absorbiert hat und daraufhin  $x$  Na-Atome abdampft, schreibt sich folgendermaßen:



mit  $T_{ev.ens.}$  als der Temperatur des Verdampfungsensembles ("evaporative ensemble") [37], [38], die unabhängig von  $T_1$  und der Anzahl  $j$  der absorbierten Photonen ist. Energieerhaltung ergibt:

$$U_N(T_1) + j \cdot h\nu = U_{N-x}(T_{ev.ens.}) + \sum_{i=1}^x D_i + \sum_{i=1}^x \epsilon_i, \quad (4.2)$$

wobei  $U$ ,  $D_i$  und  $\epsilon_i$  jeweils für die inneren Energien, die Dissoziationsenergien und die kinetischen Energien der Monomere stehen. Prinzipiell könnte man  $U_N(T)$  mit dieser Gleichung bestimmen, wenn man die Werte von der rechten Seite von Gl.4.2 genau wissen würde. Da dies aber nicht der Fall ist, muß ein differentieller Vorgang angewendet werden. Wenn man die Cluster auf eine höhere Temperatur  $T_3$  thermalisiert, so daß nur  $j - 1$  Photonen gebraucht werden, um dasselbe Fragmentspektrum zu produzieren, so schreibt sich dieser Sachverhalt:

$$\text{Na}_N(T_3) + (j - 1) \cdot h\nu = \text{Na}_{N-x}(T_{ev.ens.}) + x \cdot \text{Na} \quad (4.3)$$

und in Energietermen

$$U_N(T_3) + (j - 1) \cdot h\nu = U_{N-x}(T_{ev.ens.}) + \sum_{i=1}^x D_i + \sum_{i=1}^x \varepsilon_i. \quad (4.4)$$

Subtraktion der Gl.4.4 von der Gl.4.2 ergibt

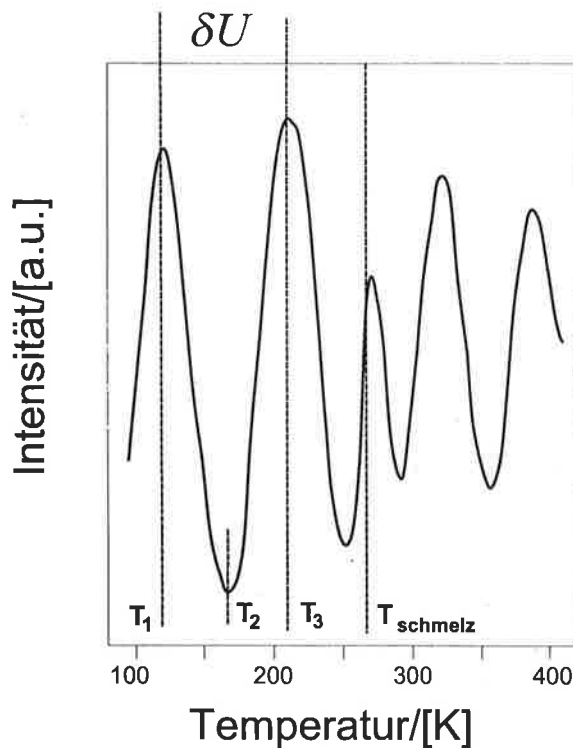


Abbildung 4.2: Variation der Intensität des Fragmentes  $\text{Na}_{136}^+$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die selektierte Clustergröße  $\text{Na}_{139}^+$  wurde mit Laserlicht der Energie  $h\nu=3.1\text{eV}$  bestrahlt. Über je zwei Maxima in der Intensität bestimmt man die Wärmekapazität  $c = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{h\nu}{T_3 - T_1}$ .

$$U(T_1) + h\nu = U(T_3) \quad (4.5)$$

bzw.

$$U(T_1) + \delta U = U(T_1 + \delta T). \quad (4.6)$$

$\delta U$  ist bekannt, nämlich die Photonenenergie  $h\nu$ , und  $\delta T$  läßt sich messen. Man erhält auf diese Weise einen Ausdruck für die Wärmekapazität

$$c(T) = \frac{\partial U}{\partial T} \approx \frac{\delta U}{\delta T} = \frac{h\nu}{T_3 - T_1}. \quad (4.7)$$

Es gibt also zwei Wege, um die innere Energie  $U_N(T, j)$  und damit die Anzahl abgedampfter Atome zu erhöhen: durch Erhöhen der Anzahl absorbiertes Photonen  $\delta U$  und durch Heizen  $\delta T$ . So wird der Cluster selbst zu einem sensiblen Kalorimeter.

In Abb.4.2 sieht man, wie sich die Intensität des Fragmentes  $\text{Na}_{136}^+$  mit der Temperatur kontinuierlich ändert. Ausgangspunkt ist der selektierte Cluster  $\text{Na}_{139}^+$ , der mit einem Laser der Energie  $h\nu=3.1$  eV bestrahlt wird. In der Abbildung kann man ablesen, daß für das Intensitätsmaximum bei der Temperatur  $T=380$  K lediglich ein Photon benötigt wird, während bei der tiefen Temperatur  $T_1$  5 Photonen für ein Maximum in der Intensität nötig sind. Für die Gewinnung einer Wärmekapazitätskurve werden die Maxima und die Minima der Intensität ausgewertet, also gemäß der Abb.4.2:

$$c(T = \frac{T_2 - T_1}{2}) \approx \frac{\delta U}{\delta T} = \frac{h\nu/2}{T_2 - T_1}. \quad (4.8)$$

Man erkennt auch in Abb.4.2, daß sich um die Temperatur  $T_{\text{schmelz}}$  herum der Phasenübergang abspielen muß. Denn in diesem Temperaturintervall wird ein Teil der Energie gebraucht, um die kristalline Form des Clusters aufzuschmelzen (die latente Wärme des Clusters). Dies entspricht hier in etwa einer halben Photonenenergie, weswegen es hier nicht mehr zu einem ausgeprägten Maximum in der Intensität kommt (das entspricht einer Phasenänderung um ein halbes Photon oder um  $\pi$ ).

Abb.4.3 zeigt die auf dieser Weise gewonnene Wärmekapazitätskurve. Das Maximum der Kurve identifiziert man als "Schmelztemperatur" des Clusters und die maximale Breite des Peaks als Übergangsbereich, innerhalb dem der Phasenübergang stattfindet. Wie schon in Kapitel 2 gezeigt, ist dieser nicht mehr wie beim Festkörper auf eine Temperatur beschränkt. Der Peakflächeninhalt ergibt die latente Wärme. In Kapitel 5 wird auf die Ergebnisse näher eingegangen.

Durch Verwenden von vier verschiedenen Laserenergien wurde die Gültigkeit von Gl.4.5 und Gl.4.7 überprüft: Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen die experimentellen Ergebnisse überein.

Ein neueres Auswerteverfahren nutzt die Übertragbarkeit der inneren Energie auf das Fragmentspektrum für eine Energieeichung aus, so daß kalorische Kurven gewonnen werden können. Dies soll nun vorgestellt werden.

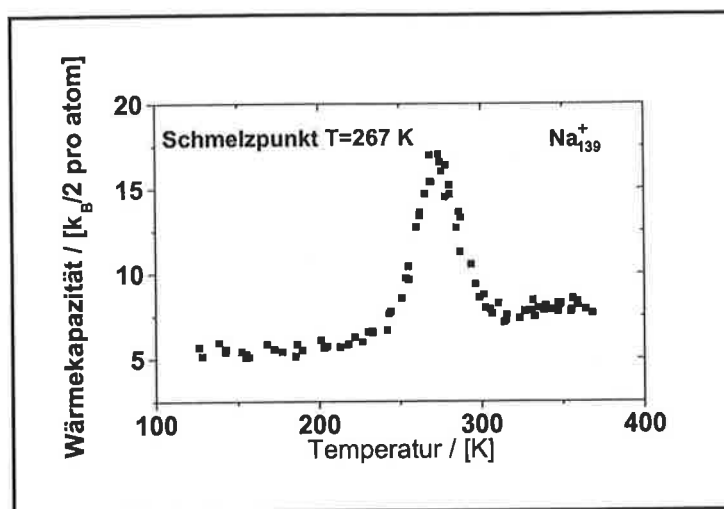


Abbildung 4.3: Experimentell bestimmte Wärmekapazität von  $\text{Na}_{139}^+$ . Mit dem Maximum des Peaks wird die Schmelztemperatur zu 267 K bestimmt.

### 4.3 Zweites Auswerteverfahren: kalorische Kurven

Für Clustergrößen unterhalb von etwa 70 Atomen werden die Ergebnisse für die Wärmekapazitäten mit obigen Auswerteverfahren verrauscht, und so wäre es wünschenswert, ein Auswerteverfahren zu entwickeln, das mehr Messpunkte als nur die Maxima und Minima des Fragmentspektrums verwertet, um eine bessere statistische Nutzung des Datensatzes zu erreichen.

Da die innere Energie des Clusters (aus der Thermalisierung und der Aufnahme von einer bestimmten Anzahl von Photonen) sich auf das Fragmentspektrum übertragen läßt, kann man das "Wandern" eines Maximums über das Fragmentspektrum mit der kontinuierlich wachsenden Temperatur verfolgen und die Massengrößenachse als Energieachse identifizieren. In Abb.4.4 sieht man dieses kontinuierliche "Wandern" anhand von Spektren bei drei verschiedenen Temperaturen.

Wenn man nun das "Wandern" eines Maximums und damit den Verlauf der inneren Energie mit der Temperatur aufzeichnet, so gewinnt man eine kalorische Kurve (vergleiche Abb.4.5). Hier sind die Fragmentspektren in 1-Kelvin-Schritten gegen die Temperatur aufgetragen. Man erkennt eine kontinuierliche Verschiebung der Maxima der entsprechenden Verteilungen. Um das Auge zu führen, ist eine Maximaverschiebung als weiß gepunktete Linie veranschaulicht.

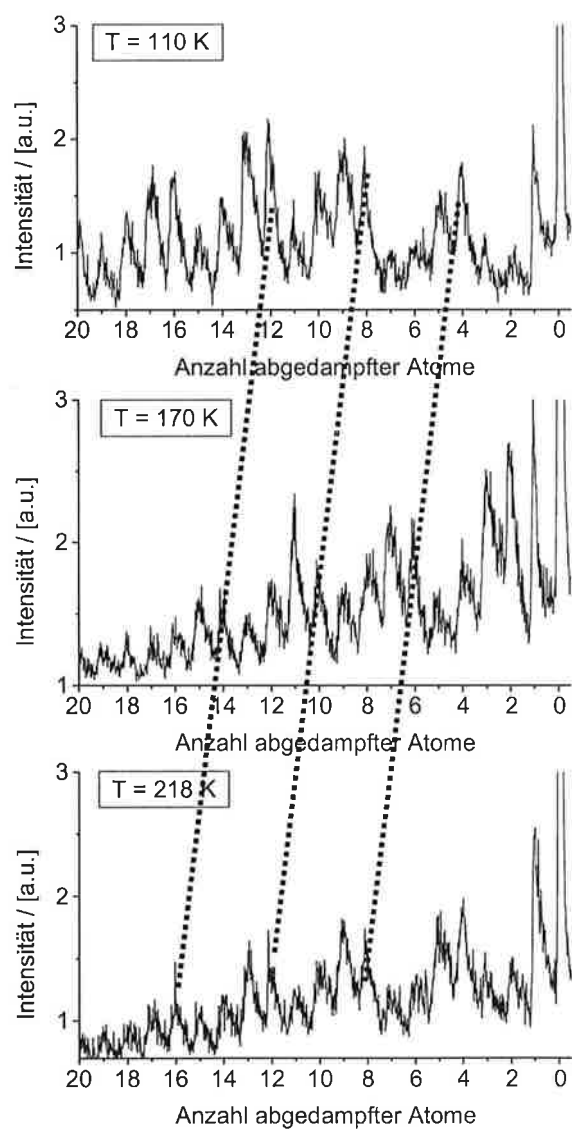


Abbildung 4.4: Temperaturabhängige Fragmentintensitäten des Mutterclusters  $\text{Na}_{149}^+$ , der von einem Laser der Energie  $h\nu=4\text{eV}$  beleuchtet wurde. Beim Verfolgen des "Wanderns" eines Maximums mit der Temperatur soll das Auge durch die gepunktete Linie geführt werden.



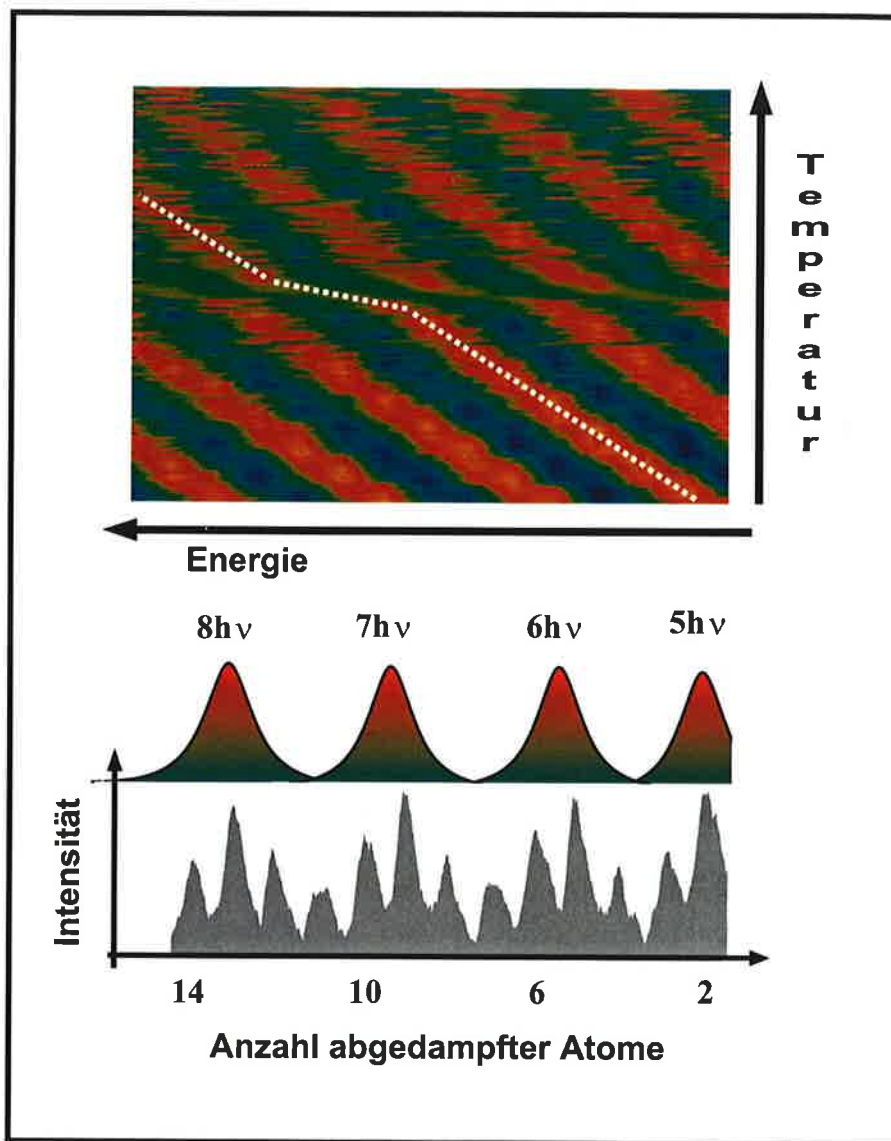


Abbildung 4.5: Prinzip der Energieeichung. Oben: Messung der temperaturabhängigen *Fragmentintensitäten* des Mutterclusters  $\text{Na}_{185}^+$ , der von einem Laser der Energie  $h\nu=3.6\text{eV}$  bestrahlt wurde. Die *Fragmentintensitäten* sind in Farbe dargestellt (von rot=maximale Intensität bis grün-blau=minimale Intensität). Die Achse "Anzahl der abgedampften Atome" (siehe unten) wird zur Energieachse. Verfolgt man ein Maximum (rot), wie es mit der Temperatur "wandert", so erhält man eine kalorische Kurve (weiße Linie). Mitte: schematisch dargestellte Energieverteilungen (die ursprüngliche innere Energie des Mutterclusters + die Anzahl der absorbierten Photonen). Dabei bedeutet rot maximale und grün minimale Energie. Unten: Die *Fragmentverteilungen* spiegeln die Energieverteilungen wider. Deshalb kann man die *Fragmentverteilung* für die Energieeichung einer Achse benutzen (siehe oben).

Sie erinnert bereits an eine kalorische Kurve: Man sieht ein gleichmäßiges Anwachsen der Energie mit der Temperatur, dessen Steigung am Phasenübergang gedrosselt ist, um danach die ursprüngliche Steigung wieder aufzunehmen. Um als Ergebnis eine kalorische Kurve angeben zu können, wird letztlich über alle Verteilungen gemittelt.

Eine auf diese Weise gewonnene kalorische Kurve ist in Abb.4.6 gezeigt. Aus dem Verlauf der kalorischen Kurve gewinnt man eine "formale" Wärmekapazität

$$c(T) = \frac{\partial U}{\partial E}. \quad (4.9)$$

Das Maximum der Wärmekapazität liefert wieder die Schmelztemperatur des Clusters und die "Höhe der Stufe" in der kalorischen Kurve die latente Wärme (siehe Abb.4.6). Dabei werden den Verläufen der kalorischen Kurve links und

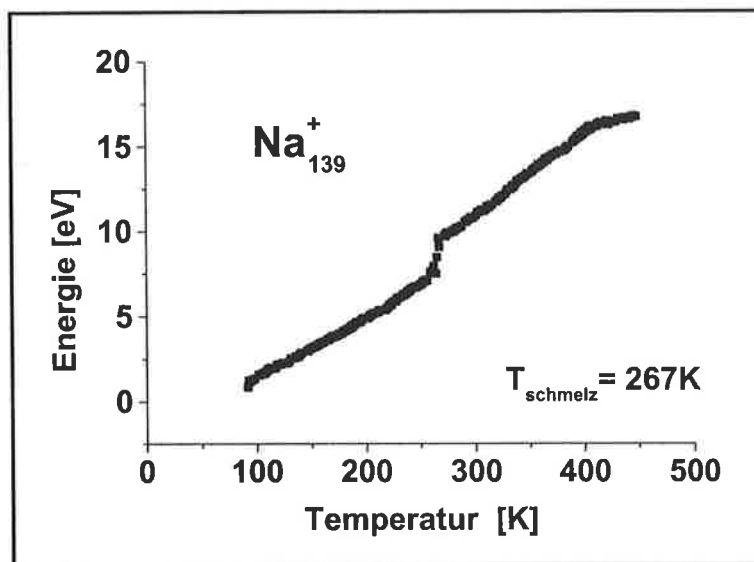


Abbildung 4.6: Experimentell bestimmte kalorische Kurve von  $\text{Na}_{139}^+$ .

rechts<sup>2</sup> von dem Energieintervall des Schmelzvorganges Geraden angepaßt und über den Energieabstand beider Geraden am Phasenübergang die latente Wärme abgelesen.

Es wurde festgestellt, daß beide Auswerteverfahren dieselben Schmelztemperaturen und dieselben latenten Wärmen im Rahmen der Messgenauigkeit liefern.

<sup>2</sup>Mit "links" und "rechts" ist energetisch tiefer liegend und energetisch höher liegend (als der Schmelzvorgang) gemeint.

Deshalb lassen sich gewonnene Ergebnisse für die größenabhängigen Schmelztemperaturen und Schmelzwärmen in einem Schaubild zusammenstellen. Auf die Ergebnisse wird im folgenden Kapitel eingegangen. Inwieweit beide Auswerteverfahren Aussagen über die genaue *Form* der Wärmekapazitätskurven und der kalorischen Kurven machen können<sup>3</sup>, soll erst in den folgenden Kapiteln erörtert werden.

## 4.4 Vor- und Nachteile der beiden Auswerteverfahren

Hier sollen die Stärken und Schwächen der beiden Meßverfahren aufgelistet werden.

### 4.4.1 Das erste Meßverfahren

Dieses Auswerteverfahren ist ein sehr natürliches, da kein Modell bei der Auswertung vorausgesetzt werden muß, um Wärmekapazitäten zu bestimmen. Die Maxima und Minima in den Intensitäten der Fragmente führen so direkt auf die Wärmekapazitäten, ohne daß magische Größen (besonders stabile Clustergrößen) oder eine Temperaturnormierung die Ergebnisse verfälschen.

Da nur die Maxima und die Minima ausgewertet werden, wird ein großer Teil der Daten nicht verwendet, was als ein Nachteil gewertet werden muß.

Nachteilig wirkt sich ebenfalls aus, daß mit einer guten Statistik bei hohen Laserenergien vermessene Phasenübergänge zu einer künstlichen Ausschmierung des Phasenübergangs führen (vor allem zu Anfang des Phasenübergangs).

### 4.4.2 Das zweite Meßverfahren

Der klare Vorteil dieses Meßverfahrens liegt in der statistisch besseren Nutzung des Datensatzes.

Dafür treten Probleme auf, die eine Modulation der Meßsignale mit einer Periodizität der verwendeten Laserenergie verursachen können. Ursache davon können sein:

- eine schlechte Temperaturnormierung

---

<sup>3</sup>Im besonderen scheint es von Interesse zu sein, ob die gewonnenen kalorischen Kurven und Wärmekapazitäten auf mikrokanonische oder kanonische Weise gewonnen wurden, da in der jeweiligen Behandlungsweise diese sehr unterschiedlich aussehen. Es soll jedoch betont werden, daß unabhängig davon die Schmelztemperaturen und die latenten Wärmen eindeutig bestimmbar sind.

- magische Größen im Fragmentspektrum
- zu wenige Fragmentverteilungen für die Auswertung (ein zu schmaler Fragmentbereich).

Da für die Energieeichung, die sich aus dem Fragmentmuster ableitet, eine mittlere Dissoziationsenergie  $D$  aus dem Fragmentspektrum bestimmt werden muß, sind die mit dem zweiten Meßverfahren ermittelten kalorischen Kurven stark abhängig von der Genauigkeit der Bestimmung der mittleren Dissoziationsenergie  $D$ .

Ist zusätzlich die verwendete Laserenergie  $h\nu$  vom Betrag her ein Vielfaches von  $D$ , so kann dies eine Modulation der Meßsignale mit der Periodizität  $D$  verursachen.

Wenn man aber alle Probleme des Meßverfahrens explizit berücksichtigt, ist dieses Meßverfahren von Vorteil, weil eine statistisch bessere Auswertung ermöglicht wird. Dies ist nötig, wenn man Aussagen über das Aussehen des Phasenübergangs machen möchte.

## 4.5 Breite der Fragmentverteilung

Eine wesentliche Aussage in den vorhergehenden Unterkapiteln war, daß sich die innere Energieverteilung des Clusters auf das Fragmentspektrum projizieren läßt. Jedoch entstehen bei der Übertragung auf das Fragmentspektrum Verbreiterungseffekte, die hier aufgelistet werden sollen. Im wesentlichen bewirken die Lebensdauern der angeregten Cluster (als statistischer Prozeß) und ein temperaturabhängiger Dimeranteil bei den Abdampfungen (in Konkurrenz zu der Monomerabdampfung) die Verbreiterungen des Fragmentmusters. Den Monomeren (oder Dimeren) wird nicht viel kinetische Energie übertragen, da sie thermisch abdampfen.

### 4.5.1 Abdampfung als statistischer Prozeß

Bezüglich der Vorhersagen über Lebensdauern angeregter Cluster gibt es viele, zum Teil stark vereinfachende Theorien, die z.B. in [42] oder [44] zusammengefaßt sind. Ihnen allen gemeinsam sind die Bemühungen, mit einfachen Formeln physikalische Aussagen zu machen. Daraus resultiert, daß Einschätzungen von Lebensdauern nur größenordnungsmäßige Angaben geben können. In Abb.4.7 sind die Lebensdauern eines  $\text{Na}_{55}$ -Clusters in Abhängigkeit der An-

regungsenergie<sup>4</sup> gemäß zweier verschiedener statistischer Modelle gegeben. Die *capillarity theory* modelliert den Abdampfungsprozeß anhand eines kugelförmigen Clusters (hier Ikosaeder) mit einer abgeschätzten Oberflächenspannung. Die Oberfläche befinde sich im Gleichgewicht mit einer umgebenden "Gasphase". Mit Ableitungen aus Natriumfestkörperwerten bzw. experimentellen Ergebnissen an Natriumclustern lassen sich die Größenordnungen der Cluster-Lebensdauern abschätzen [45], [42] (siehe Abb.4.7).

Das Oszillatorenmodell (aus der Rice-Ramsberger-Kassel-Theorie (RRK)) be-

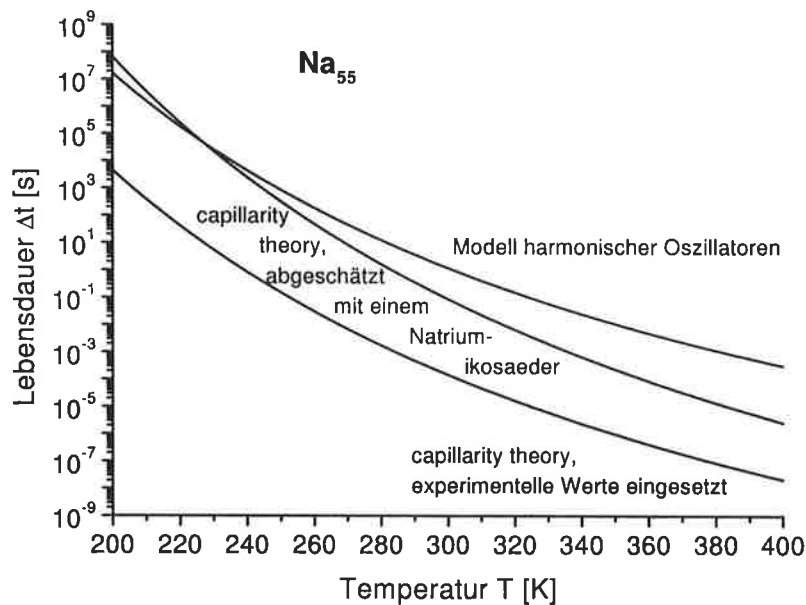


Abbildung 4.7: Lebensdauern von  $\text{Na}_{55}$  gemäß drei Modellen: der *capillarity theory* [45], abgeschätzt an einem Natriumikosaeder, der *capillarity theory* mit experimentellen Ergebnissen [42] und dem Modell harmonischer Oszillatoren [42],[46]. Man sieht, daß nur die Größenordnungen der Lebensdauern angeregter Cluster abschätzbar sind.

schreibt einen mit der Energie  $E$  angeregten Cluster der Größe  $n$  als einen Satz

<sup>4</sup>Die Anregungsenergie  $E$  ist hier in eine Temperatur  $T$  übersetzt gemäß

$$T = \frac{E}{sk_B}. \quad (4.10)$$

Hintergrund ist die Annahme, daß alle Schwingungsmodi stark gekoppelt sind, so daß die Anregungsenergie statistisch in den  $s$  Freiheitsgraden verteilt wird.

von  $s = 3n - 1$  Oszillatoren, die mit der gleichen Frequenz  $\nu$  schwingen. Betrachtet man als Kühlungsprozeß das Abdampfen von Monomeren, so läßt sich eine Zerfallsrate  $k$  bzw. die mittlere Lebensdauer  $\Delta t$  bis zum Abdampfen eines Atoms angeben:

$$k = \Delta t^{-1} = \nu g \left(1 - \frac{D_n}{E}\right)^{s-1}. \quad (4.11)$$

Dabei stellen  $D_n$  die Dissoziationsenergie und  $g$  ein "Entartungsgradfaktor" dar, der proportional zur Anzahl der Oberflächenatome  $n_S$  im Cluster ( $n_S \approx 4n^{2/3}$ ) gewählt wird.  $10^{12}$  Hz ist ein charakteristischer Wert, der als Größenordnung für die Schwingungsfrequenz  $\nu$  dient [46]. Hinter der Gl.4.11 steckt die Vorstellung einer Wahrscheinlichkeit, daß mehr als die Energie  $D_n$  in einer Koordinate eines Oberflächenatoms vorzufinden ist, so daß es zu einem Bindungsbruch und damit zum Abdampfen eines Atoms kommt.

In dem hier beschriebenen Experiment werden Cluster einer Größe durch einen Laser derart angeregt, daß sie sukzessiv Atome abdampfen. Dabei geht ihnen bei jeder Abdampfung eine Dissoziationsenergie und die kinetische Energie  $\varepsilon$  des abdampfenden Monomers (oder Dimers)<sup>5</sup> verloren. Eine Zerfallsreihe endet, wenn der letzte Cluster in der ihm verbliebenen Zeit bis zur Detektion nicht mehr zerfallen kann, da seine Lebensdauer  $\Delta t$  zu groß geworden ist. Da die Cluster nur etwa  $100\mu s$  im Massenspektrometer verweilen, ist dadurch die Zerfallszeit  $t_1$  bis zur Detektion festgelegt. Es zeigt sich (vergleiche [44]), daß fast alle Zerfälle zum Zeitpunkt  $t=0$  stattfinden, während für den letzten Zerfall beinahe die ganze Zeit  $t_1$  in Anspruch genommen wird.

Qualitativ läßt sich die verbleibende Anregungsenergie  $E_{rest}$  nach  $100\mu s$  Flugzeit abschätzen zu [44]

$$E_{rest} = D(n\mu - \gamma). \quad (4.12)$$

$D$  ist die mittlere Dissoziationsenergie (etwa 1eV für Natriumcluster<sup>6</sup>);  $\mu$  und  $\gamma$  ergeben sich aus diversen Statistiktheorien als Steigungen bzw. Achsenabschnitte von Zerfallsreihen zu 0.10-0.14 bzw. 0.4-0.6 (jeweils einheitenlos).

In [44] wird dargelegt, wie man die Wahrscheinlichkeit  $p_n^{(1)}$  berechnet, daß ein  $(n+1)$ -Cluster, der zum Zeitpunkt  $t = 0$  mit der Energie  $E + D_{n+1} + \varepsilon$  angeregt wird, als ein  $n$ -Cluster mit der Energie  $E$  nach der Zeit  $t_1$  den Detektor erreicht. Zu jedem Zeitpunkt  $t$  zerfällt mit der Rate  $k_{n+1}$  ein Anteil von  $\frac{d}{dt}(1 - \exp(-k_{n+1}t))$  der  $(n+1)$ -Cluster, der seinerseits die restliche Flugzeit  $(t_1 - t)$  bis  $t_1$  überleben muß. Diese Wahrscheinlichkeit ist  $\exp(-k_n(t_1 - t))$ .

<sup>5</sup>Bis zum folgenden Unterkapitel, in dem die Rolle der Dimerabdampfung die Rede ist, werden von nun an nur Monomerabdampfungen behandelt, ohne daß dies die statistische Betrachtungen beeinflusst.

<sup>6</sup>Bei den Auswertungen des Experimentes stellte sich heraus, daß durchschnittlich 1eV für eine Atomabdampfung benötigt wird.

Durch Integration über alle Zerfallszeiten  $t$  ergibt sich

$$p_n^{(1)}(t_1, E) = \int_0^{t_1} \frac{d}{dt} (1 - e^{-k_{n+1}(E+D_{n+1}+\varepsilon_{n+1})t}) e^{-k_n(E)(t_1-t)} dt = \dots \quad (4.13)$$

$$= \dots = \frac{k_{n+1}(E + D_{n+1} + \varepsilon_{n+1})}{k_{n+1}(E + D_{n+1} + \varepsilon_{n+1}) - k_n(E)} (e^{-k_n(E)t_1} - e^{-k_{n+1}(E+D_{n+1}+\varepsilon_{n+1})t_1}). \quad (4.14)$$

Wenn man  $i$  vorausgegangene Zerfälle berücksichtigen möchte, so läßt sich auch dies analytisch berechnen:

$$p_n^{(i)}(t_1, E) = \sum_{l=0}^i \alpha_l \exp(-k_{n+l}t_1) \quad (4.15)$$

mit

$$\alpha_l = \frac{k_n k_{n+1} \cdots k_{n+i-1}}{\underbrace{(k_n - k_{n+l})(k_{n+1} - k_{n+l}) \cdots (k_{n+i} - k_{n+l})}_{\text{ohne } (k_{n+l} - k_{n+l})}} \quad (4.16)$$

und

$$k_{n+l} = k_{n+l}(E + \sum_{j=1}^l (D_{n+j} + \varepsilon_{n+j})). \quad (4.17)$$

In Abb.4.8 sind für drei Clustergrößen (beispielhaft Natrium; es wird eine mittlere Dissoziationsenergie von 1eV für die Berechnung angenommen) Energiewahrscheinlichkeiten der ersten und zweiten Näherung angegeben, die mit obigen Formeln abgeleitet wurden. Mit Gl.4.12 wird die verbleibende Energie  $E$  nach  $t_1 = 100\mu\text{s}$  abgeschätzt und mit Gl.4.11 die Zerfallsraten  $k_{n,n+1,n+2}$ , die für die Berechnungen bis zur zweiten Ordnung benötigt werden. Schließlich lassen sich mit Gl.4.19 die kinetischen Energien der abdampfenden Monomere, die bei den Clustergrößen  $n$  bis  $n+2$  als konstant angesehen werden können, quantifizieren<sup>7</sup>.

In [44] wird vermerkt, daß sich die ersten zwei Näherungen  $p_n^{(1)}$  und  $p_n^{(2)}$  noch stark unterscheiden, daß sich aber ab der dritten Näherung der Verlauf kaum mehr ändert.

Mit obigen Ausführungen und der Abb.4.8 läßt sich qualitativ eine größenabhängige statistische Verbreiterung erklären, wenn Cluster mit einem Laser beleuchtet werden und darauf sukzessiv Atome abdampfen. Bei der Auswertung der Fragmentspektren kann aus den Breitenänderungen der Fragmentverteilungen auf eine statistische Verbreiterung (Breite auf halber Höhe des Massenpeaks) der Mutter-Cluster geschlossen werden (bei  $\text{Na}_{147}^+$  etwa 0.9eV). Diese

<sup>7</sup>Diesem Gesichtspunkt wird im nächsten Unterkapitel nachgegangen.

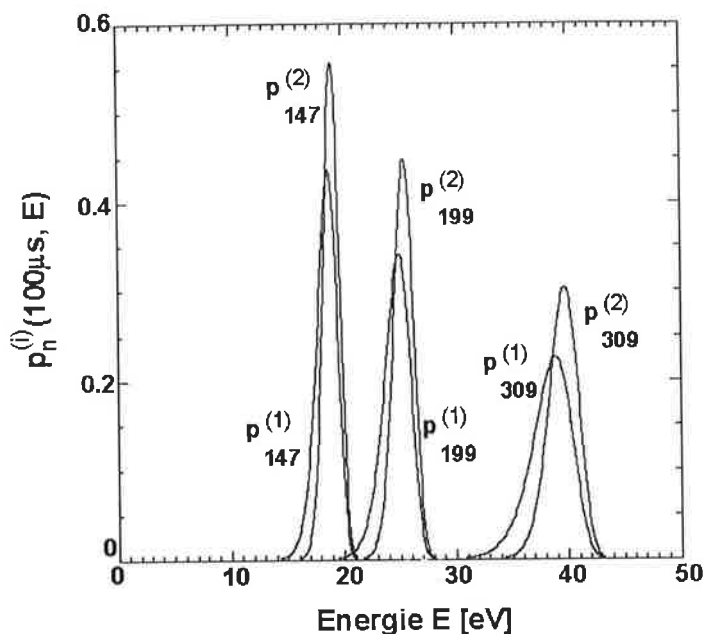


Abbildung 4.8: Wahrscheinlichkeiten  $p_n^{(1)}$ , daß ein zum Zeitpunkt  $t = 0$  mit der Energie  $E + D_{n+1}$  angeregter Cluster gerade als ein  $n$ -Cluster zum Zeitpunkt  $t_1 = 100 \mu s$  anzutreffen ist. Die Wahrscheinlichkeiten  $p_n^{(2)}$  berücksichtigen zwei vorausgegangene Zerfälle. Alle Wahrscheinlichkeiten  $p_n^{(i)}$  sind auf eins normiert.

Verbreiterungen tragen auch die kleineren Fragmente, aber bei diesen führen noch Dimerabdampfungen zu zusätzlichen Verbreiterungen.

#### 4.5.2 Vergleich: thermische Abdampfung - schnelle Monomere

In [26] wird u.a. die Fragmentationskinetik behandelt und im besonderen der Frage nachgegangen, inwieweit nach Laseranregung die abdampfenden neutralen Fragmente kinetische Energie aus der Anregungsenergie des Clusters mitnehmen. Auf einem MCP (micro channel plate) werden die flugzeitlichen Ankunftszeiten der neutralen Fragmente registriert (siehe Abb.4.9). Es wurde festgestellt, daß die flugzeitlichen Ankunftszeiten für Natriumcluster der Größen  $n \geq 5$  durch eine Boltzmann-Verteilung angepaßt werden können (Abb.4.9 rechts). Lediglich bei  $Na_3$  liegen "schnelle" Monomere vor, denen über die thermische Abdampfung hinaus kinetische Energie übertragen werden (Abb.4.9 links).



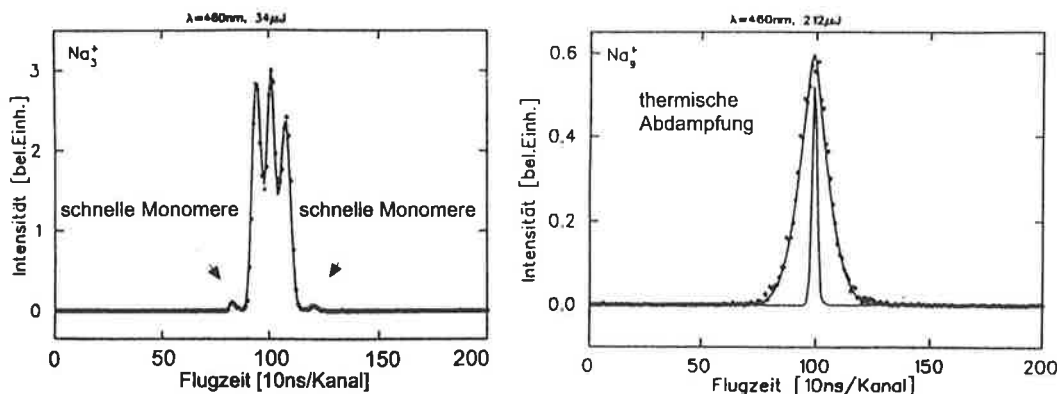


Abbildung 4.9: Neutrale Fragmente der Muttercluster  $\text{Na}_3^+$  und  $\text{Na}_3^+$  nach Laseranregung ( $\lambda = 460\text{nm}$ ). Links: Neutrale Fragmente, die keinerlei Impuls aufgenommen haben, erzeugen den mittleren Peak. In ähnlicher Intensität erscheinen zwei Linien aufgrund einer symmetrischen Spaltung, bei der sich zwei Atome entgegengesetzt aus dem Molekül abtrennen und das dritte den Schwerpunkt beibehält. Die kleinen Peaks rechts und links neben der dreizackigen Struktur rühren von Monomeren her, denen kinetische Energie übertragen wurde ("schnelle Monomere"). Rechts: Die Abdampfung erfolgt thermisch, es wird den Monomeren kaum kinetische Energie mitgegeben.

In statistischen Theorien werden die kinetische Energien  $\varepsilon$  der abdampfenden Monomere abgeschätzt. Hierbei ist  $\varepsilon$  keine Konstante, da der Cluster seine Gesamtenergie im Moment des Zerfalls zufällig auf Translation des abdampfenden Atoms und Vibration des Restclusters verteilt. So ergeben sich energieabhängige Zustandsdichten, die die verschiedenen  $\varepsilon$  gewichten. Theorieabhängig ergeben sich unterschiedliche Erwartungswerte  $\langle \varepsilon \rangle$  für die kinetischen Energien [44]. Genannt seien die Ergebnisse der RRK-Theorie und des Engelkingansatzes, die in der Praxis die realistischen Werte für  $\langle \varepsilon \rangle$  umrahmen:

$$\langle \varepsilon \rangle_{RRK} = \frac{E - D}{s}, \quad (4.18)$$

$$\langle \varepsilon \rangle_{Engelking} = \frac{2(E - D)}{s - 1}, \quad (4.19)$$

wobei

$$\langle \varepsilon \rangle_{RRK} < \langle \varepsilon \rangle < \langle \varepsilon \rangle_{Engelking}. \quad (4.20)$$

Entsprechend kann ein Maß für die Streuung von  $\langle \varepsilon \rangle$  um den Erwartungswert angegeben werden, die mittlere quadratische Abweichung  $\sigma$ :

$$\sigma = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2. \quad (4.21)$$

Gemäß den RRK- und Engelking-Modellen läßt sich dies schreiben als:

$$\sigma_{RRK} = \frac{(E - D)^2}{s^2} \frac{s - 1}{s + 1} \approx \langle \epsilon \rangle_{RRK}^2, \quad (4.22)$$

$$\sigma_{Engelking} = \frac{2(E - D)^2}{(s - 1)^2} \frac{s - 3}{s} \approx 2\sigma_{RRK}. \quad (4.23)$$

Für die praktische Handhabung genügt es zur Abschätzung der kinetischen Energien, die Ergebnisse der Engelking-Theorie zu verwenden, da diese eine obere Grenze für die kinetischen Energien liefern.

### 4.5.3 Dimeranteile

Experimentell gelingt es mit dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchsaufbau nicht, den Prozentsatz an Dimerabdampfungen direkt zu bestimmen, aber durch "scharfes Hinsehen" auf die Fragmentspektren kann dennoch eine Abschätzung des Dimeranteils abgegeben werden, der eine zusätzliche Verbreiterung zu den kleineren Fragmenten hin bewirkt. Vorab sollen temperaturabhängige Messungen von Monomer- und Dimer-Dampfdruckkurven des Natriumfestkörpers zitiert werden [47]. In Abb.4.10 ist das temperaturabhängige Dimer-Monomer-Dampfdruckverhältnis  $p_{di}/p_{mon}$  dargestellt.

Man kann nun Auswertungen von Fragmentationsmessungen an  $\text{Na}_{147}^+$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 308\text{nm}$  und  $400\text{nm}$  (das sind 4.0 bzw. 3.1eV) heranziehen, um einige Schlußfolgerungen abzuleiten. Anhand der gewonnenen kalorischen Kurven<sup>8</sup> kann man bei einer Temperatur von etwa 425 K einen Sättigungseffekt ablesen, der davon herrührt, daß bei dieser Thermalisierungstemperatur der Cluster bereits ohne Lasereinwirkung anfängt zu fragmentieren, d.h. der Cluster ist bei dieser Temperatur an seiner energetischen Fragmentationsschwelle angekommen. Die dazugehörige Energie läßt sich in der kalorischen Kurve ablesen (17eV).

Aus den Fragmentationsspektren von  $\text{Na}_{147}^+$  bei den zwei Laserwellenlängen kann man erkennen, wieviele Abdampfungen im energetisch höchsten Fall stattgefunden haben. Nach 25 atomaren Abdampfungen kann keine Struktur in den Fragmentspektren erkannt werden. Daraus kann man zwei wesentliche Informationen herauslesen:

- Für eine atomare Abdampfung wird 1eV Dissoziationsenergie benötigt. So ist eine (untere) Grenze für die maximale Energie, die der Cluster durch Thermalisierung und Laserbeschuß ansammelt, gegeben: 17eV bis

<sup>8</sup>Um einen Dimerprozentsatz ableiten zu können, wird an dieser Stelle den experimentellen Ergebnissen, die in den folgenden Kapiteln präsentiert werden, vorgegriffen.

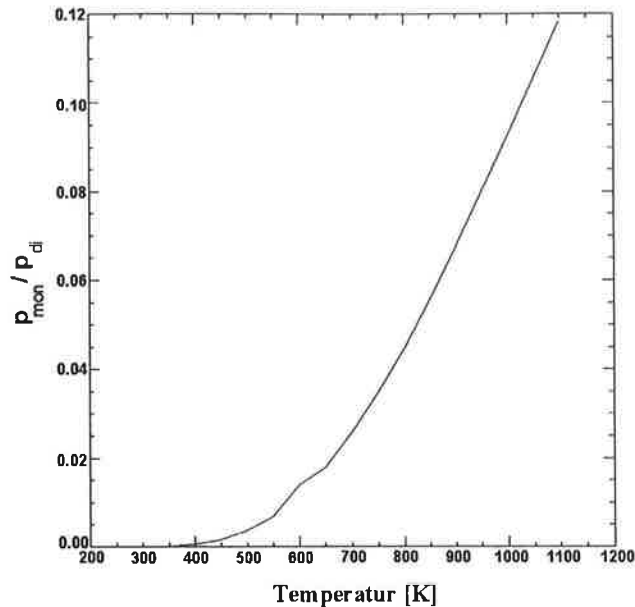


Abbildung 4.10: Gemessene Dampfdruckkurven von Dimeren ( $p_{di}$ ) und Monomeren ( $p_{mon}$ ) oberhalb einer Natriumfestkörperoberfläche [47], dargestellt als Dimer-Monomer-Dampfdruckverhältnis  $p_{di}/p_{mon}$ .

zur Fragmentationsschwelle + 25eV.

Aus der Steigung der kalorischen Kurve (bei 400nm) ergibt sich (außerhalb des Phasenübergangs) eine Wärmekapazität von  $c=0.047\text{eV/K}$ .

Man erhält eine obere "Temperaturgrenze"  $T_{ob}$ :

$$T_{ob} = \frac{17\text{eV} + 25\text{eV}}{0.047\text{eV/K}} = 890\text{K}. \quad (4.24)$$

Anhand der Natrium-Festkörper-Dampfdruckkurven kann man für den Dimeranteil die Größenordnung abwägen, wenn man mit Gl.4.12 die verbleibende innere Energie  $E_{rest}$  des Mutterclusters nach den Abdampfungen bestimmt:

$$E_{rest} = D \cdot (n\mu - \gamma) \quad \text{mit} \quad D = 1\text{eV}, \quad \mu = 0.138, \quad \gamma = 0.47, \quad n = 147. \quad (4.25)$$

Man erhält für  $E_{rest}=19.8\text{eV}$  (oder  $T_{unt}=19.8\text{eV}/0.047\text{eV/K}=420\text{K}$ ). Schließlich ergibt sich ein Dimeranteil, wenn man eine Temperaturmittelung über die Festkörperwerte vornimmt:

$$\frac{\int_{T_{unt}}^{T_{ob}} \left( \frac{p_{di}}{p_{mon}} \right) dT}{T_{ob} - T_{unt}} = 0.025. \quad (4.26)$$

Als Ergebnis der langen Ausführungen erhält man, wenn man über einen Temperaturbereich von  $T_{unt}=420$  K bis  $T_{ob}=890$  K mittelt, der dem experimentellen Fragmentationstemperaturbereich entspricht, ein Verhältnis der Dimer-Monomerabdampfungen von 0.025, d.h. einen Prozentsatz von etwa 3% Dimeranteilen.

- Eine zweite wichtige Information, die die Beobachtung von 25 atomaren Abdampfungen bis zum Verschwinden einer Fragmentverteilung mit Maxima und Minima mit sich bringt, läßt sich ableiten: Bei einer verwendeten Laserenergie von 400nm (3.1eV) sind die einzelnen Fragmentmaxima (bei einer Dissoziationsenergie von 1eV für eine atomare Abdampfung) drei Masseneinheiten voneinander getrennt. Man kann nun argumentieren, daß im Mittel "eineinhalb" Dimerabdampfungen nötig sind, um bei einer Monomerabdampfungskette Fragmente zu erzeugen, die in Bezug auf die Größe in einem eigentlichen Minimum der Fragmentstruktur liegen. Dies führt zum Verschwinden der Fragmentstruktur nach 25 Abdampfungen. In anderen Worten: Auf ein Dimer-Monomer-Verhältnis von  $1.5/(25-1.5)=0.06$  könnte aus der Betrachtung des Fragmentspektrums ( $\text{Na}_{147}^+$ , 400nm) geschlossen werden, um den Verbreiterungseffekt zu erklären, der das Verschwinden oszillarer Strukturen für kleinere Fragmentgrößen bewirkt.

In analoger Weise bestimmt man aus dem Fragmentspektrum mit 308nm den Dimeranteil zu 0.09.

Bis auf einen Faktor von etwa 3 kann der Dimeranteil gemäß den Festkörperwerten (3%) mit den Clusterwerten (8-9%) verglichen werden. So überrascht es nicht, daß eine von M.Schmidt programmierte Simulationsroutine, die als temperaturabhängigen Dimeranteil Festkörperwerte verwendet, zu guten Ergebnissen führt, die eine kontinuierliche Peak-Verbreiterung der einzelnen Fragmentgrößen (von großen Fragmenten hin zu kleinen) quantifiziert (0.03eV pro Atom). Auswertungen der gemessenen Fragmentspektren liefern eine Breitenänderung von 0.03eV/atom (für 400nm) und 0.04eV/atom (für 308nm). Bei der Simulation wird der Muttercluster mit Energien von 30-48eV angeregt, die Flugzeit von 100 $\mu$ s in 100 Zeitschritte unterteilt, nach je einem Zeitschritt die Wahrscheinlichkeiten für eine Abdampfung (gemäß der RRK-Theorie) berechnet und eine Dimerabdampfung mit den temperaturabhängigen Festkörperwahrscheinlichkeiten in Aussicht gestellt. Nach jeder Abdampfung werden die Dissoziationsenergien ( $D_{mon}=1\text{eV}$  und  $D_{di}=1.28\text{eV}^9$ ) und die

<sup>9</sup>Aus der Bindungsenergie von  $\text{Na}_2$  (0.72eV) [48] folgt die Abdampfungsenergie des Dimers ( $2 \cdot 1\text{eV} - 0.72\text{eV} = 1.28\text{eV}$ ).

kinetischen Energien der abdampfenden Monomere von der Anregungsenergie abgezogen. 200.000 Rechenschleifen garantieren der Statistik genügend Aussagen. Man erkennt, wie die Dimerabdampfungen Verbreiterungen bewirken, und zwar umso gewichtiger bei den kleineren Fragmenten.

Aus den dargelegten Überlegungen sieht man, daß eine statistische Verbreiterung in den Fragmentgrößen in etwa derselben statistischen Verbreiterung des Mutterclusters entspricht, daß die Dimerabdampfungen aber gerade die kleineren Fragmentpeaks kontinuierlich verbreitern. Die Dimerabdampfungen selbst spielen sich vornehmlich in den ersten Kühlungsprozessen nach der Laseranregung ab.

Die kinetischen Energien können ebenfalls quantifiziert werden, so daß sich ein abgerundetes Bild der Verbreiterungseffekte bietet. Durch Berücksichtigung eines besser verstandenen Verbreiterungseffektes gelingt es gerade in Kapitel 6, Rückschlüsse auf die intrinsische Struktur des Clusterschmelzens zu folgern. Ein starkes Indiz für bimodales Schmelzen wird dort aufgezeigt.

## Kapitel 5

# Experimentelle Ergebnisse

*Es werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, im besonderen die größenabhängigen Schmelztemperaturen und latenten Wärmen. Es wurden Größen im Bereich von  $Na_{55}^+$  bis  $Na_{199}^+$  vermessen. Dabei fällt auf, daß es kein monotonen Absinken der Schmelztemperatur und der latenten Wärme bei kleiner werdenden Größen vorliegt, sondern daß es zu Variationen in den Schmelztemperaturen und latenten Wärmen kommt. Es liegen Schmelztemperaturmaxima bei den Größen 57 und 142 vor. Diese Größen liegen im Bereich zwischen elektronischen und geometrischen Schalenabschlüssen (55 und 59 bzw. 139 und 147).*

*Die Breiten der Wärmekapazitätskurven sind abhängig davon, wie stark "mikrokanonisch" gemessen wurde, im besonderen mit welcher Genauigkeit der Phasenübergang vermessen wurde. Dies bringt das Auswerteverfahren mit sich und soll hier diskutiert werden.*

*Man kann einen Ausblick auf die Möglichkeit geben, bimodale Strukturen am Phasenübergang beobachten zu können und damit negative Wärmekapazitäten zu erhalten.*

Schon seit geraumer Zeit (Anfang dieses Jahrhunderts) interessierte man sich für das Schmelzverhalten kleiner Teilchen. Pawlow war wohl der erste, der größenabhängig das Schmelzen kleiner Teilchen dokumentierte [2]. Dazu präparierte er Salolkörner ( $C_6H_4(OH)COOC_6H_5$ ) der Größe 2-20  $\mu m$ , die er auf Plättchen legte, sie erwärmte und unter einem Mikroskop beobachtete, wie sie schmolzen. Er stellte fest, daß die kleineren Körner bei niedrigeren Temperaturen schmelzen als die größeren.

Fortschritte in Technologie und Technik bewirkte mit dem Aufkommen von Computern zuerst einmal einen Aufschwung für die Entwicklung verschiedener Theoriekonzepte, die Vorhersagen über den Schmelzprozeß und den Schmelz-

punkt machten. Prinzipiell war allen Vorhersagen gemein, daß eine kontinuierliche Verringerung der Teilchengröße eine monotone Verringerung der Schmelztemperatur nach sich ziehen sollte (vergleiche auch Kapitel 2).

In dieses Bild passen die Arbeiten von Buffat und Borel, die Goldatome auf eine raue Graphitunterlage aufdampften und damit Goldclusterverteilungen unterschiedlicher Dimensionen erreichten (Partikelgrößen von 20-50 Å) [49]. Bei kontinuierlichem Heizen der Substratunterlage wurde mit einem Elektronenmikroskop beobachtet, bei welcher Temperatur das geordnete Diffraktionsmuster in ein ungeordnetes übergeht, was einem Übergang von fest zu flüssig angerechnet wurde. Dabei konnte eine lineare Verringerung des Schmelzpunktes als Funktion des inversen Radius festgestellt werden. So untermauerten die Ergebnisse das Bild einer kontinuierlichen Abnahme der Schmelztemperatur bei kleiner werdenden Teilchengrößen.

In [50] gelang eine direkte Bestätigung eines vorhergesagten Phasenübergangs zwischen den zwei energetisch am tiefsten liegenden Isomeren von  $(CH_3OH)_6$ . Dabei wurden die bei einer adiabatischen Expansion erzeugten Methanol-Cluster durch Ablenkung an einem Heliumstrahl selektiert. Die Temperatur wurde durch Heizen der Düse variiert. Die Identifizierung der zwei Isomerstrukturen wurde durch ihr Infrarotabsorptionsspektrum gewährleistet.

In ähnlicher Weise sind in [51] drei Phasen bei Tert-Butyl-Thiol-Clustern unterscheidbar.

Bemerkenswert sind die Bestimmung von Schmelztemperaturen von Natriumclustern im freien Strahl der Größenordnung 1000-10000 Atomen [52]. Die Schmelzpunkte wurden auf eine ganz andere Art und Weise als in der vorliegenden Arbeit aufgenommen: Man beobachtete das Verschwinden geometrischer Schalenstrukturen im Massenspektrum bei kontinuierlichem Heizen einer Düse, durch die in einem Heliumstrom kondensierte Natriumcluster geleitet wurden<sup>1</sup>. Die so gewonnenen Schmelzpunkte liegen etwa 20 % unterhalb des Festkörperwertes von 371 K, sie sind in Abb.5.2 mitaufgenommen.

Erstmalige kalorimetrische Messungen wurden in [53] anhand auf einem SiN-Substrat gedampfter Zinnpartikel mit Radien von 50-500 Å (das entspricht ca.  $10^7$  Atomen) durchgeführt. Das Heizsystem gibt dabei sowohl die aktuelle Temperatur als auch die zugeführte Wärme an und wirkt als Dünnschichtkalorimeter. Es ließ sich eine Schmelzpunktverringerung um etwa 30 % konstatieren. Die Meßergebnisse der latenten Wärmen wurden als Vorschmelzphänomen der Oberfläche erklärt.

Die größenabhängigen Schmelzpunkte der vorliegenden Arbeit geben einen

---

<sup>1</sup>Hintergrund ist ein höheres Ionisationspotential für Cluster mit geometrischen Schalenabschlüssen. Bei Ionisation mit einer Laserenergie in der Nähe der Ionisationsschwelle ergeben Cluster mit geometrischem Schalenabschluß Minima im Massenspektrum. Beim Heizen wird am Phasenübergang die Schalenstruktur gelöst, die Minima verschwinden.

überraschenden Fingerzeig für das Schmelzen sehr kleiner Teilchen (hier von  $\text{Na}_{55}^+$  bis  $\text{Na}_{199}^+$ ). In diesem Bereich liegen größenspezifische Variationen bis zu  $\pm 50$  K in den Schmelztemperaturen vor. Auf die experimentellen Ergebnisse wird nun eingegangen.

## 5.1 Größenabhängige Schmelzpunkte

Die experimentellen Ergebnisse der Schmelztemperaturen weisen ebenfalls eine Verringerung des Schmelzpunktes im Vergleich zum Festkörper (371 K) auf, und zwar im Mittel um ungefähr 30 % (siehe Abb.5.1). Es tauchen zwei

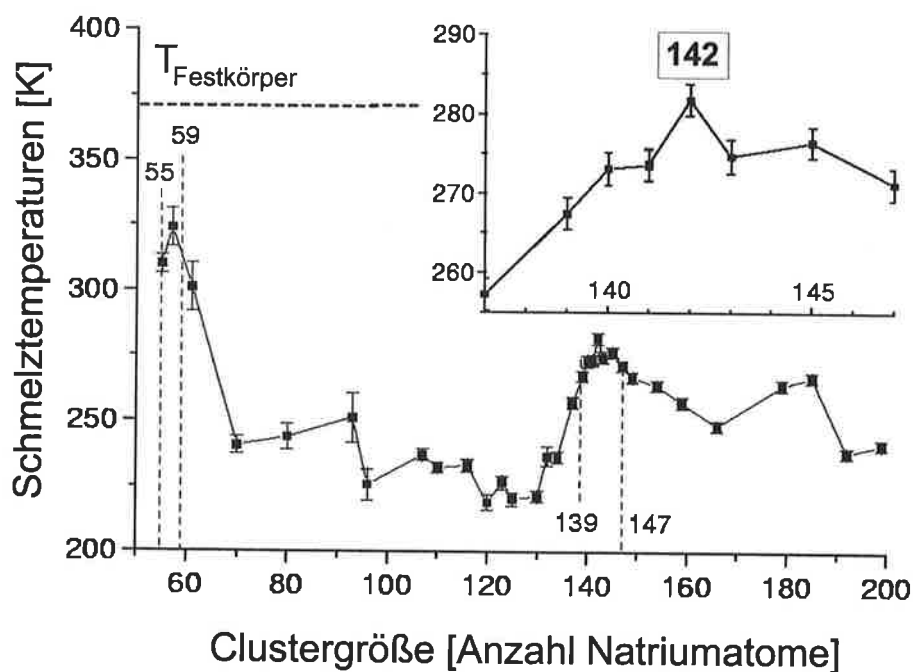


Abbildung 5.1: Größenabhängige Schmelztemperaturen. Rechts oben: Der Größenbereich um  $\text{Na}_{142}^+$  ist vergrößert abgebildet. Die Zahlenwerte 55 und 147 stehen für geometrische Ikosaeder- oder Cuboktaederschalenabschlüsse, 59 und 139 für elektronische Schalenabschlüsse (magische Zahlen).

ausgeprägte Maxima in den Größen 57 und 142 auf, die nicht auf vermutete außerordentlich stabile Größenwerte zurückgeführt werden können. Man ist versucht, diese hohe Schmelztemperaturen mit geometrisch stabilen Formen (Größen 13, 55, 147, 309...) oder elektronischen Schalenabschlüssen (Größen



..., 41, 59, 93, 139, 199, 255, 339...) erklären zu wollen<sup>2</sup>. Jedoch findet man für die jeweiligen Größen keine Maxima vor. Diese befinden sich anscheinend *zwischen* Größen geometrischer und elektronischer Schalenabschlüssen.

In [52] wurden Schmelzpunkte größerer Natriumcluster ( $10^3$ - $10^4$  Atome) aufgenommen. Die Arbeitsgruppe um T.P.Martin identifizierte die Struktur dieser Cluster als eine ikosaedrische (ico) oder eine cuboktaedrische (fcc) (vergleiche Abb.5.2 und 5.4, 5.5).

Da Natrium als Festkörper in der bcc-Form auskristallisiert, kann man erwar-

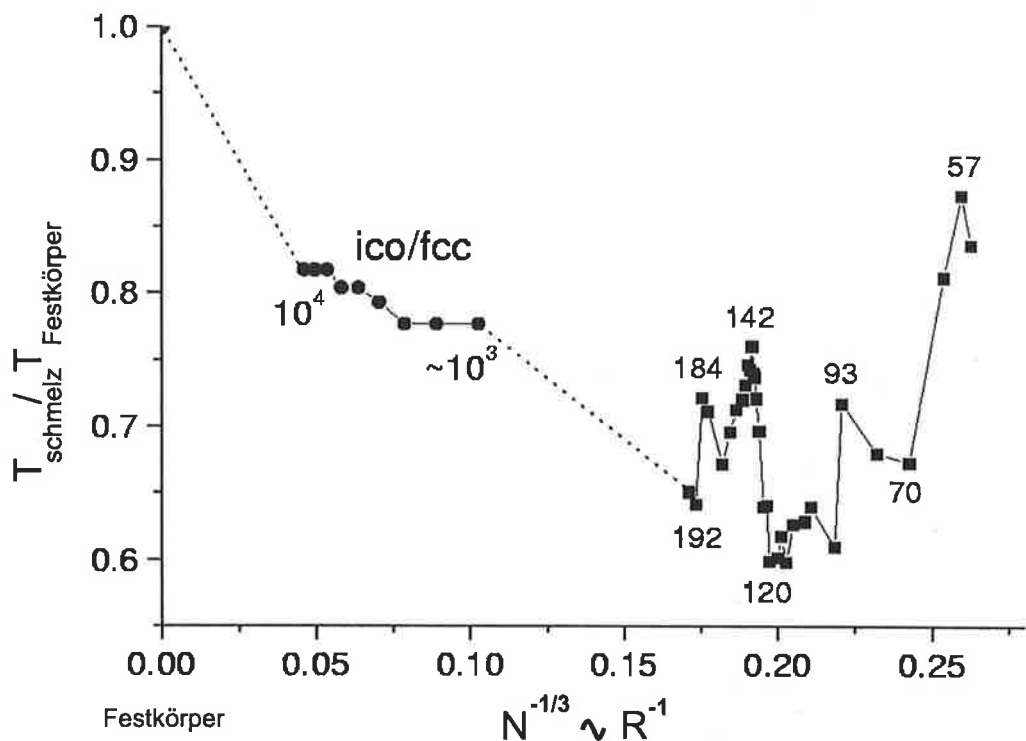


Abbildung 5.2: Größenabhängiges Verhältnis von der Clusterschmelztemperatur  $T_{schmelz}$  zur Festkörperschmelztemperatur  $T_{Festkörper}$ . Trägt man gegen  $N^{-1/3}$  auf, so impliziert man eine Auftragung gegen den inversen Radius  $R$  eines kugelförmigen Clusters aus  $N$  Atomen. Mit eingezeichnet im Schaubild sind die experimentellen Ergebnisse der Arbeitsgruppe Martin, gemessen an Natriumclustern der Größenordnung 1000 - 10000 [52]. Die Meßwerte wurden mit einem anderen Meßverfahren gewonnen (siehe Text). Auffallend ist, daß die Clustergrößen 55, 57 und 61 höhere Schmelztemperaturen haben als im Bereich von  $10^3$  und  $10^4$ .

<sup>2</sup>Weiter unten wird eine Herleitung der Begriffe "geometrische und elektronische Schalenabschlüsse" geliefert.

ten, daß in der Größenordnung zwischen  $10^4$  und dem Festkörper noch ein struktureller Übergang vorzufinden ist.

Um nun die Variationen des vorliegenden Experimentes erklären zu können, wird man größenspezifische Simulationen heranziehen müssen.

In Kapitel 7 werden drei Simulationen an Argon, Gold und Natrium vorgestellt. Sie geben Einblick darüber, wie man sich den konkreten Schmelzvorgang ausgewählter Größen vorstellen könnte.

## 5.2 Größenabhängige latente Wärmen

In Abb.5.3 sind die größenspezifischen latenten Wärmen aufgetragen. Bei der

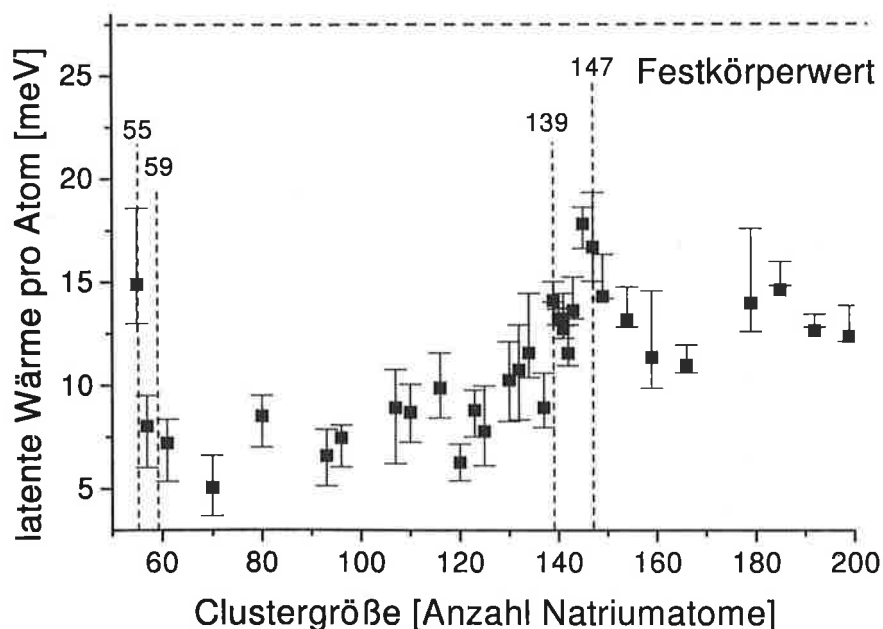


Abbildung 5.3: Größenabhängige latente Wärmen.

Größe 55 gibt es ein lokales Maximum, was als Folge eines geometrischen Schalenabschlusses (55) angesehen werden kann. Das zweite Maximum befindet sich bei Clustergrößen in der Nähe von 147, auch eine geometrisch stabile Größe. Bei latenten Wärmen lassen sich sicherlich eher geometrische Schalenabschlüsse mit größeren Schmelzwärmen in Verbindung bringen als elektronische magische Zahlen. Die Existenz von geometrischen stabilen Formen ist

zumindest für mittelgroße Natriumcluster ( $\text{Na}_{1000-10000}$ ) gesichert (vergleiche [52]). Da geometrische Schalenabschlüsse gewöhnlich anhand von Edelgasclustern (Van-der-Waals-Clustern) modelliert werden, ist es etwas verwunderlich, daß metallische Cluster auch dieses Verhalten aufzeigen (zumindest für mittelgroße Cluster). Anhand der vorliegenden experimentellen Schmelzwärmen ist auch ein Fingerzeig auf geometrische Schalenabschlüsse kleiner Natriumcluster gegeben.

### 5.3 Geometrische - elektronische Schalen

In [52] findet man eine schöne Übersicht der geometrischen Formen, die für Cluster denkbar wären. Während der Aufbau des Festkörper im kristallinen Zustand durch sich wiederholende Strukturen (Periodizität) klassifiziert wird, versucht man, den Aufbau des Clusters für bestimmte Zahlenwerte mit einer "Periodizität" in Schalenabschlüssen zu beschreiben. Zwei Strickmuster für die Konstruktion von Schalen scheinen am plausibelsten zu sein: die Ikosaeder und die Cuboktaeder.

Für beide Strukturen benötigt man für die Bildung von  $K$  Schalen (im Modell

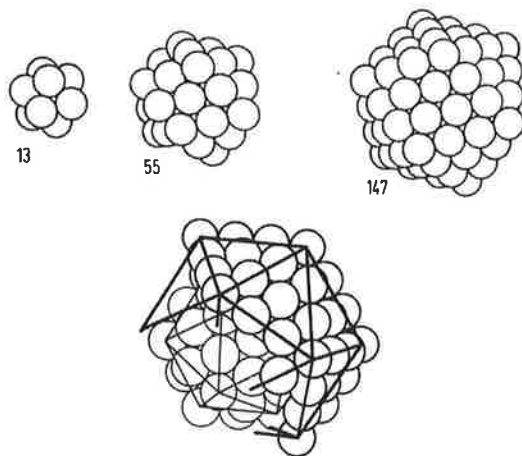


Abbildung 5.4: Oben: Drei Ikosaeder unterschiedlicher Größe. Unten: Der 55-Atom-Ikosaeder mit einem Teil des nächsten geometrischen Schalenabschlusses. Ein Ikosaeder hat 20 identische dreieckige Seiten.

kugelförmig)  $N$  Atome:

$$N = \frac{10}{3}K^3 - 5K^2 + \frac{11}{3}K - 1. \quad (5.1)$$

Diese Gleichung ergibt also die geometrischen Zahlen 1, 13, 55, 147...  
In Abb.5.4 sind Ikosaeder unterschiedlicher Größen gezeigt. Der Ikosaeder

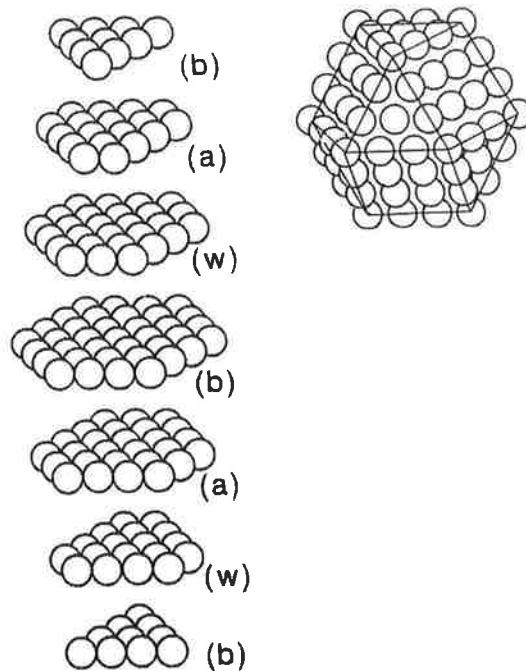


Abbildung 5.5: Linke Seite: Schichtweise dargestellter 147-Cuboktaeder. Das Schichtverhältnis ist wie in dem fcc-Bravaisgitter (face centered cubic) b-a-w. Rechte Seite: Der Cuboktaeder hat 8 dreieckige und 6 quadratische Seiten.

zeichnet sich durch 20 identische dreieckige Seiten aus, deren Oberflächen dichtest gepackt sind, was zu einer hochgradigen Symmetrie führt. So besitzen ikosaedrische Strukturen zwölf fünfzählige Symmetrieachsen. Es wird sofort klar, daß eine solche Symmetrie nicht bis zum Festkörper wachsen kann, da diese nicht mit den festgestellten Translationssymmetrien der Festkörper übereinstimmt. Entsprechend ist die Struktur sehr angespannt, da die interatomaren Abstände zwischen den einzelnen Schalen kleiner sind als die innerhalb einer Schale. So kann man Ikosaeder wohl nur bei kleinen Clustern mit einem hohen Oberfläche-zu-Volumen-Anteil vorfinden.

Eine interessante Alternative stellen Cuboktaeder dar (siehe Abb.5.5). Sie ha-

ben acht dreieckige und sechs quadratische Seiten. Die Struktur lehnt sich an eine Festkörperstruktur, nämlich das fcc-Bravaisgitter (face centered cubic). Man kann sich einen Cuboktaeder aus einem fcc-Kristall herausgeschnitten denken; dieser ist deshalb - wie in Abb.5.5 angedeutet - nach dem Muster b-a-w gestapelt. Beide vorgestellten Strukturen wurden anhand von Studien an Natriumclustern der Größen  $10^3$ - $10^4$  in [52] den Überlegungen zugrundegelegt. Elektronische Schalenabschlüsse (Atommassen 8, 20, 40, 58, 92, 138... für neutrale und 9, 21, 41... für einfach positiv geladene Cluster) bewirken ausgezeichnete Strukturierungen in heißen Massenspektren. Direkt hinter diesen magischen Zahlen kommt es zu Intensitätseinbrüchen, was mit unterschiedlichen Bindungsenergien zu erklären ist: Magische Cluster, die also 8, 20... Elektronen haben, zeichnen sich durch erhöhte Bindungsenergien aus. Cluster mit einem zusätzlichen Elektron sind äußerst instabil. Bei einem heißen Clusterensemble aller Größen zerfallen die weniger stabilen Cluster häufiger als die magischen Cluster und bevölkern dadurch die magische Zahlenwerte. Dieses Verhalten läßt sich in dem sogenannten Jellium-Modell erklären [54], [55], [46].

Metalle haben frei bewegliche Elektronen im Leitungsband, was bei Natrium

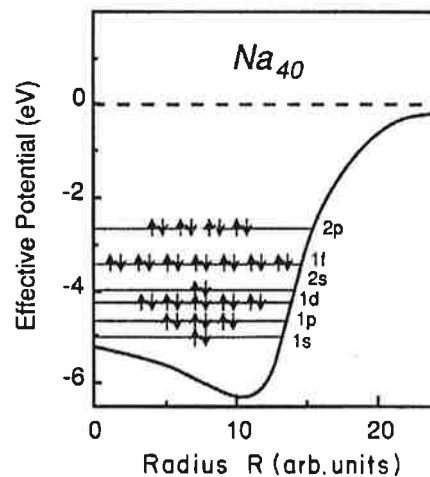


Abbildung 5.6: In [55]: Potentielle Energie der Elektronen in Abhängigkeit des Radius  $R$  und Besetzung der Energielevels, berechnet im Jelliummodell für  $\text{Na}_{40}$ . Die radialen Quantenzahlen (1, 2, 3...) geben die Nullstellen der Wellenfunktion an; die Buchstaben s, p, d... kennzeichnen den Drehimpuls.

zu einer fast perfekt kugelförmigen Oberfläche des Fermigas führt [56]. Es bietet sich an, das in der Festkörperphysik wohlbewährte Konzept des Jellium-Modelles für Metalle auf Cluster, wie z.B. Natriumcluster, zu übertragen: Elektronen im Cluster sind auf ein sphärisches Potential beschränkt, was auf eine

Schalenstruktur schließt, die Schale für Schale systematisch aufgefüllt wird. Dabei wird die positive an den Atomkernen lokalisierte Ladung ausgeschmiert. Die Elektronen können sich innerhalb dieser gleichmäßig verteilten Ladung frei bewegen, praktisch ohne elastisch zu stoßen<sup>3</sup>. Die im Rahmen einer sphärischen Jelliumnäherung berechneten Potentiale haben ein typisches Aussehen wie in Abb.5.6. Die Energieniveaus gruppieren sich zu Schalen. Vollständig besetzte Schalen bewirken eine höhere Stabilität, die sich gerade in heißen Massenspektren auszeichnen.

In welchem Maße nun geometrische oder elektronische Schalenabschlüsse verantwortlich für erhöhte Schmelzpunkte oder latente Wärmen sind, kann bis heute nicht eindeutig geklärt werden und dürfte noch einigen Diskussionsstoff liefern.

## 5.4 Messen wir mikrokanonisch oder kanonisch?

Prinzipiell wird mit den beiden im vorherigen Kapitel erörterten Auswert- und Messverfahren mikrokanonisch gemessen (trotz Thermalisierung in einem Wärmebad), da die Maxima der Fragmentverteilungen und damit die Maxima der Energieverteilungen verfolgt und aufgenommen werden. Man vergleiche Kapitel 2 und die Abb.2.2. Zur Erinnerung wurde Abb.2.2 als die ersten zwei Spalten der Abb.5.7 eingefügt. Bei idealer Übertragung der inneren Energieverteilung der Cluster auf das Fragmentspektrum sollte man in der Lage sein, durch Verfolgen der Maxima der im Abstand von einer Photonenenergie auftretenden Verteilungen mikrokanonisch zu messen (vergleiche die dritte Spalte von Abb.5.7). Eine Verbreiterung der Fragmentspektren bei der Projektion der inneren Energieverteilung (im wesentlichen durch den statistischen Effekt und ein Anteil Dimerabdampfung) bewirkt, daß die gemessenen Fragmentmaxima mit gewichteten Werten der eigentlich strukturierten Energieverteilung zusammenfallen. Dies würde der kanonischen Vorgehensweise entsprechen (siehe Abb.5.7).

In jüngster Zeit wurde der Phasenübergangsbereich an ausgewählten Größen intensiver untersucht und mit genauerer Statistik vermessen; Ausgangspunkt der Überlegungen war, daß, um so sorgfältiger dieser Bereich vermessen wird, desto besser sich die mikrokanonischen Informationen herauslesen lassen<sup>4</sup>. Je besser denn die Statistik im interessierenden Bereich des Phasenüberganges ist, desto tiefer reichen die Äste der festen Phase und der flüssigen Phase in

---

<sup>3</sup>Wenn überhaupt, dann nur die Elektronen an der Fermikante bei hohen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen finden sich keine noch nicht besetzten Zustände, in die die Elektronen streuen könnten.

<sup>4</sup>Davon wird im nächsten Kapitel ausführlich die Rede sein.

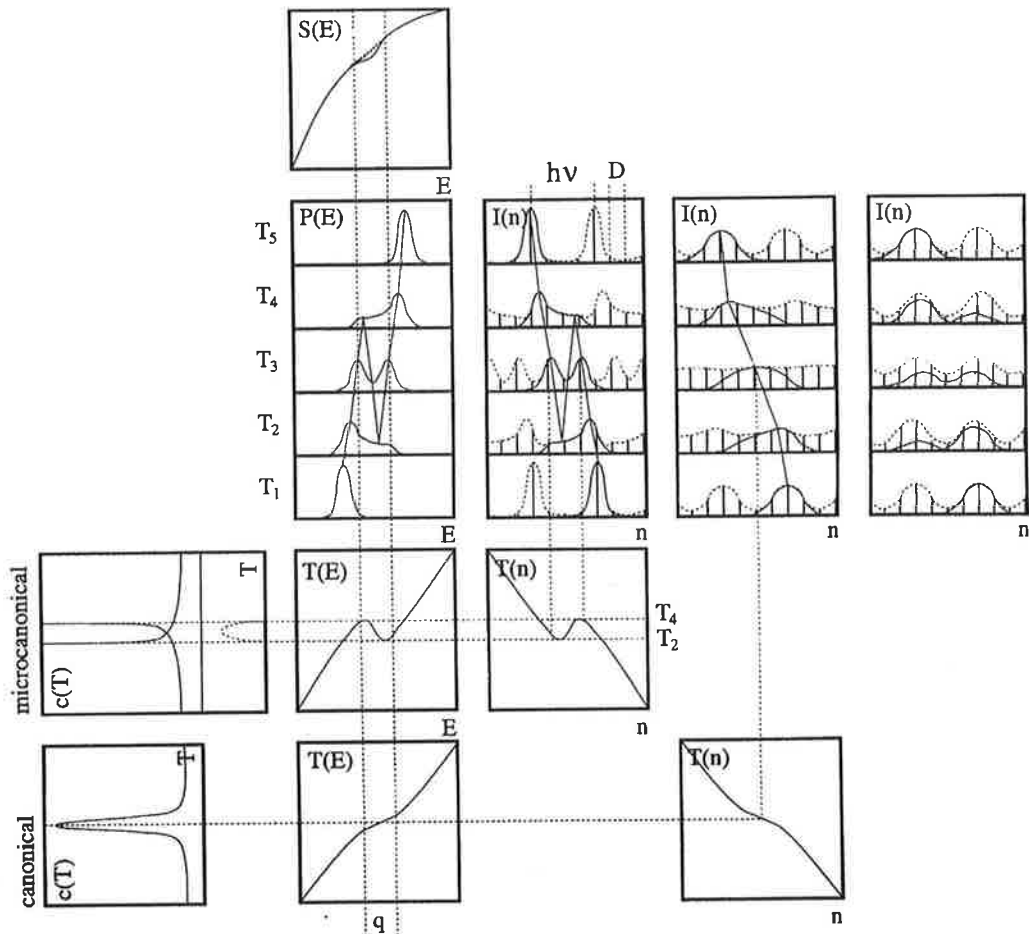


Abbildung 5.7: Die ersten zwei Spalten der schematischen Abbildung sind identisch mit Abb.2.2. Spalte 2 von oben nach unten: eine Entropiekurve  $S(E)$  mit Einbuchtung am Übergangsbereich, die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(E)$  der inneren Energie, die mikrokanonische kalorische Kurve  $T(E)$  und die kanonische. Spalte 1: die entsprechenden mikrokanonischen und kanonischen Wärmekapazitäten. Spalte 3: Gäbe es bei der Übertragung der inneren Energie der Cluster auf das Fragmentspektrum  $I(n)$  keinen Verbreiterungseffekt, müßte man direkt mit dem im Experiment verwendeten Auswerteverfahren die Bimodalität in der inneren Energie sehen und damit die entsprechende mikrokanonische kalorische Kurve, einschließlich negativer Wärmekapazitäten bestimmen können. Spalte 4: Wegen dem Verbreiterungseffekt wird die Bimodalität ausgeschmiert und ein Verfolgen des Maximums entspricht einer Mittelung über das physikalische Geschehen ähnlich der Kanonik. Spalte 5: Wenn die latente Wärme des selektierten Clusters der Photonenenergie gleich ist, wird man gerade ein scheinbares Stagnieren der Maxima beobachten, wenn Bimodalität vorliegt.

den Übergangsbereich hinein (die Rede ist von *Bimodalität* am Phasenübergangsbereich). Schlechtere Statistiken dort bewirken eine Verwässerung des physikalischen Effektes der Bimodalität. Entsprechend wirkt sich dies auf die Steilheit der so gewonnenen kalorischen Kurve und auf die Breite einer Wärmekapazitätskurve aus. Man erinnere sich an die Simulation von Whetten und Labastie, dargestellt in Kapitel 2, und die simulierten kanonischen und mikrokanonischen kalorischen Kurven (Abb.2.4). Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Experiment sind die experimentell gewonnenen kalorischen Kurven im Aussehen eine *Mischung* einer kanonischen und mikrokanonischen Kurve, deren Steilheit am Übergang mit verbesserter Statistik zunimmt<sup>5</sup>. In entsprechend kritischem Licht muß man kalorische Kurven und Wärme-

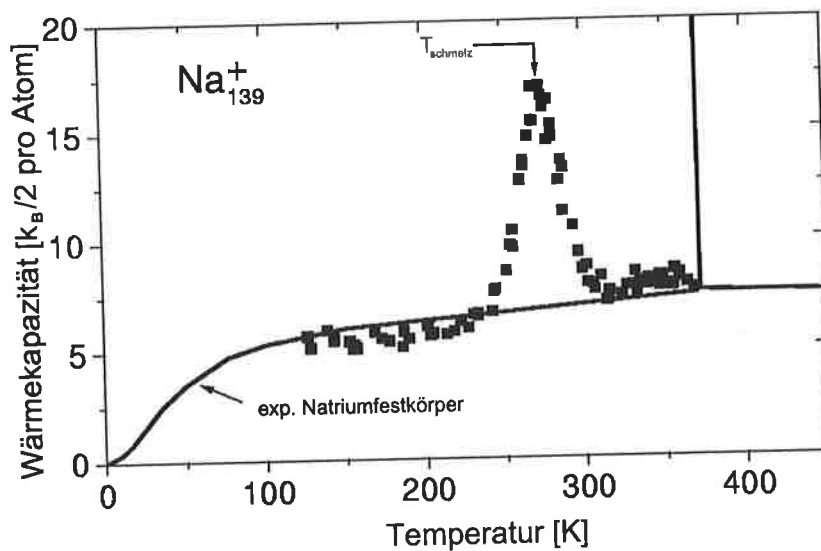


Abbildung 5.8: Experimentelle Wärmekapazitätskurven von  $\text{Na}_{139}^+$  und vom Natriumfestkörper. Der Peak ist verbreitert im Vergleich zum  $\delta$ -förmigen Festkörperpeak, wie es für kleine Systeme zu erwarten ist. Die Schmelztemperatur des Clusters (267 K) ist ebenfalls niedriger im Vergleich zum Festkörper (371 K). Man beachte, daß die Wärmekapazitätskurve des Clusters sich ohne Anpassungsparameter auf die Festkörperkurve setzen läßt.

kapazitäten präsentieren. Die Nomenklatur der Thermodynamik läßt für kleine Systeme keinen großen Spielraum, weil Begriffe wie "kanonisch" oder "mikrokanonisch" dermaßen unterschiedliche Bedeutung für kleine Systeme haben.

<sup>5</sup>Einen S-Verlauf konnte jedoch noch nicht direkt nachgewiesen werden. Das würde sofort einer experimentellen Verifikation einer negativen Wärmekapazität gleichkommen!



Abb.5.8 zeigt eine experimentell gewonnene Wärmekapazitätskurve von  $\text{Na}_{139}^+$ , die einige grundsätzliche Erkenntnisse über Cluster enthüllt. Ohne näher auf die Breite dieser Wärmekapazitätskurve in einer rein kanonischen Betrachtung einzugehen, findet man die Schmelztemperatur verringert im Vergleich zum Festkörper, die Wärmekapazitätskurve ist verbreitert und nicht mehr  $\delta$ -förmig, und die latente Wärme pro Atom ist auch kleiner. Diese Effekte sind qualitativ leicht verständlich aufgrund des hohen Oberflächenanteils.

Im nächsten Kapitel wird nun gezeigt, wie eine Kombination von experimentell kleinschrittigem Durchfahren des Phasenübergangs und einer detaillierteren Analyse des erwähnten Verbreiterungseffektes und einer Simulation mit den experimentellen Daten zu Einsicht in mikrokanonische Informationen führen.

## Kapitel 6

# Experimentelle Anzeichen für negative Wärmekapazitäten

*Das Meßverfahren ist mikrokanonisch angelegt. Durch Quantifizierung des Verbreiterungseffektes der inneren Energie (statistische Verbreiterung und Dimeranteile in der Abdampfung) gelingt es, Rückschlüsse auf den wahren Verlauf der kalorischen Kurve zu ziehen. Durch eine Entropiekurve mit einer Einbuchtung am Phasenübergang wird eine bimodale Energieverteilung am Übergang simuliert, die gefaltet mit dem Verbreiterungseffekt am besten die experimentellen Meßwerte interpretiert. Hiermit ist ein starkes Indiz für die Existenz von bimodalen Energieverteilungen der Cluster bestimmter Größe gegeben.  $\text{Na}_{147}^+$  erweist sich als guter Kandidat für die Bimodalität am Phasenübergang, während für  $\text{Na}_{185}^+$  (wenn überhaupt) die Bimodalität schwach ausgeprägt ist. Aus dem Nachweis der Bimodalität ergeben sich in der Mikrokanonik formal negative Wärmekapazitäten.*

Da das Meßsystem darauf ausgelegt ist, mikrokanonische Informationen aus dem Experiment zu extrahieren, lag es nahe, den Phasenübergang mit einer verbesserten Statistik zu durchleuchten, um dem Verbreiterungseffekt entgegenzuwirken. Vielleicht sollte es gelingen, die Bimodalität von gleichzeitig existierender fester und flüssiger Phase im Übergangsbereich direkt am Fragmentspektrum abzulesen. Diese Hoffnung wurde bald aufgegeben, da zwar das verfügbare Laserlichtspektrum hohe Photonenenergien liefern könnte, so daß die Maxima im Fragmentspektrum weit auseinanderliegen, aber die Maxima peaks sind dermaßen verbreitert, daß eine verdoppelte Anzahl von Maxima (aufgrund der Bimodalität) nicht mehr aufgelöst werden könnte.

## 6.1 Auf der Suche nach geeigneten Parametern

Es wurde die Konsequenz gezogen, Clustergrößen, deren latente Wärmen energiemäßig größer als die Verteilungsbreiten am Phasenübergang sind, näher zu untersuchen, und eine Laserwellenlänge zu wählen, die gerade der latenten Wärme entspricht. So sollten die Fragmentmaxima der festen Phase am Übergang (den Temperaturintervall kennt man aus vorherigen Messungen) aufgrund der Bimodalität ohne Versatz in die Maxima der flüssigen Phase übergehen. Bei einer verbesserten Statistik ist dies tatsächlich möglich. Dabei vergewis-

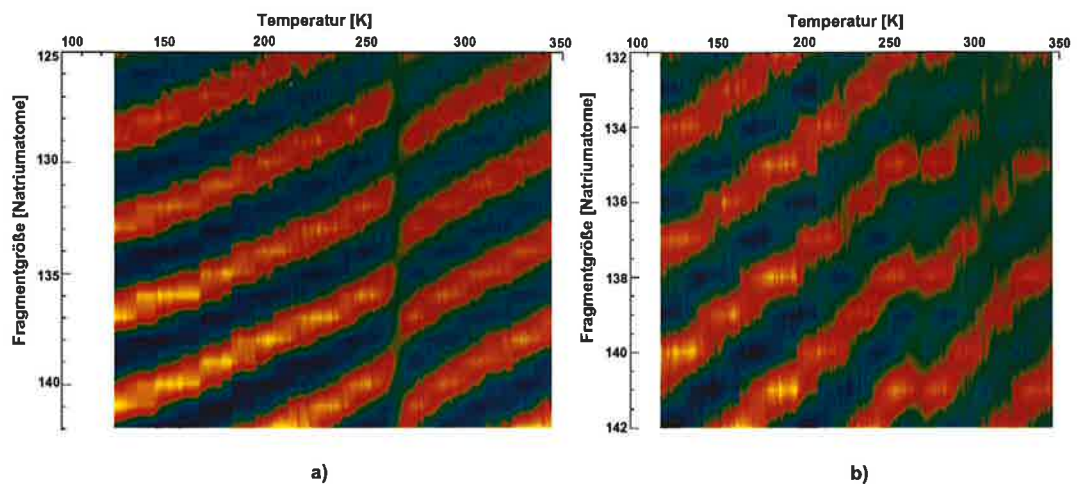


Abbildung 6.1: a) Fragmentspektrum des Mutterclusters  $\text{Na}_{147}^+$  im Temperaturbereich 125-345 K, verwendete Laserwellenlänge  $\lambda=308\text{nm}$ . Die Farben gelb+rot stehen für hohe Intensitäten, grün+blau für niedrigere. Die größten Fragmentgrößen 146-143 werden bei der Auswertung vernachlässigt. Verfolgt man ein Maximum vor dem Übergangsbereich, so geht es fließend in das um die latente Wärme versetzte Maximum nach dem Übergangsbereich über (in obiger Darstellung zu kleineren Fragmentgrößen, d.h. zu höheren Energien). b) Fragmentspektrum desselben Mutterclusters im Temperaturbereich 120-345 K, verwendete Laserwellenlänge  $\lambda=400\text{nm}$ . Verfolgt man ein Maximum vor dem Übergangsbereich, so geht es nach dem Übergangsbereich fließend in das um die latente Wärme versetzte Maximum der Verteilung, die ein *Photon weniger* absorbiert hat, über (in obiger Darstellung zu größeren Fragmentgrößen, d.h. zu niedrigeren Energien).

serte man sich, daß die Statistik so gut ist, daß eine automatische Ineinanderüberfließen am Übergang auszuschließen und daher auf eine intrinsische Bimodalität zurückzuführen ist.

Um Artefakte auszuschließen, wurden verschiedene Laserwellenlängen gewählt. So entstanden zwei Messungen an  $\text{Na}_{147}^+$  mit 308 und 400nm Wellenlänge und vier Messungen an  $\text{Na}_{185}^+$  mit 308, 340, 400 und 457nm Wellenlänge. Die Messungen an  $\text{Na}_{147}^+$  sind in Abb.6.1 a) und b) gezeigt.

Erstaunlicherweise "liefen die Fragmentgrößen" bei unterschiedlichen Laserenergien nicht immer den kürzesten Weg durch (siehe Abb.6.1 a)). Dieser Effekt blieb unverstanden, bis M.Schmidt eine umfassende detaillierte Datenanalyse vornahm. Dabei entwickelte er eine raffinierte Vorgehensweise, die die Bimodalität schlußkräftig entlarvt. Auf die Methodik soll hier im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur qualitativ eingegangen werden.

## 6.2 Rechnungen und experimentelle Ergebnisse

Ausgangspunkt sind die Rohdaten, das Fragmentspektrum. In Abb.6.2 wurde  $\text{Na}_{147}^+$ , das mit Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda=308\text{nm}$  bestrahlt wurde, untersucht. Den Fragmentspektren werden jeweils Gaußkurven angefügt, mit deren Hilfe man Maxima und deren Breiten im Fragmentspektrum bestimmen kann. Durch Verfolgen der Maxima ergeben sich die kalorische Kurven in Abb.6.2 b) und c), gekennzeichnet mit rautenförmigen Symbolen. Diese sind in b) und c) gleich, jedoch unterscheiden sich die unterlegten aus verschiedenen Ansätzen hervorgegangenen Rechnungen (durchgezogene Linien) stark voneinander. Ziel der Methodik von Schmidt ist es, herauszufinden, unter welchen Voraussetzungen die experimentellen Daten am besten beschrieben werden.

In d) und e) sind die Fragmentbreiten - ebenfalls in Rautensymbolen und in d) und e) identisch - gegen die Temperatur aufgetragen. Rein qualitativ erkennt man bereits den Phasenübergang an den verbreiterten Gaußkurven (wenn man die Lösung vorweg nennen mag: wegen der Zweihöckerstruktur bedingt durch Koexistenz fester und flüssiger Phase). Die unterlegten Kurven in d) und e) rühren ebenfalls von Rechnungen mit unterschiedlichen Ansätzen her. Diese werden näher erläutert.

Die wesentlichen Informationen über den Phasenübergang liefern die experimentell bestimmten Breitenänderungen mit der Temperatur (in d) oder e)). Diese entsprechen nicht ganz den intrinsischen Breitenänderungen (aufgrund der Bimodalität), da die Übertragung der inneren Energie des Clusters auf das Fragmentspektrum durch Verbreiterungseffekte wie statistisch bedingte Abdampfungen und Dimeranteile verwässert wird.

Dennoch läßt sich der unvermeidbare Verbreiterungseffekt abschätzen. Zum einen ist die Breite  $\sigma_T$  der inneren Energieverteilung als Gaußkurve bei einer

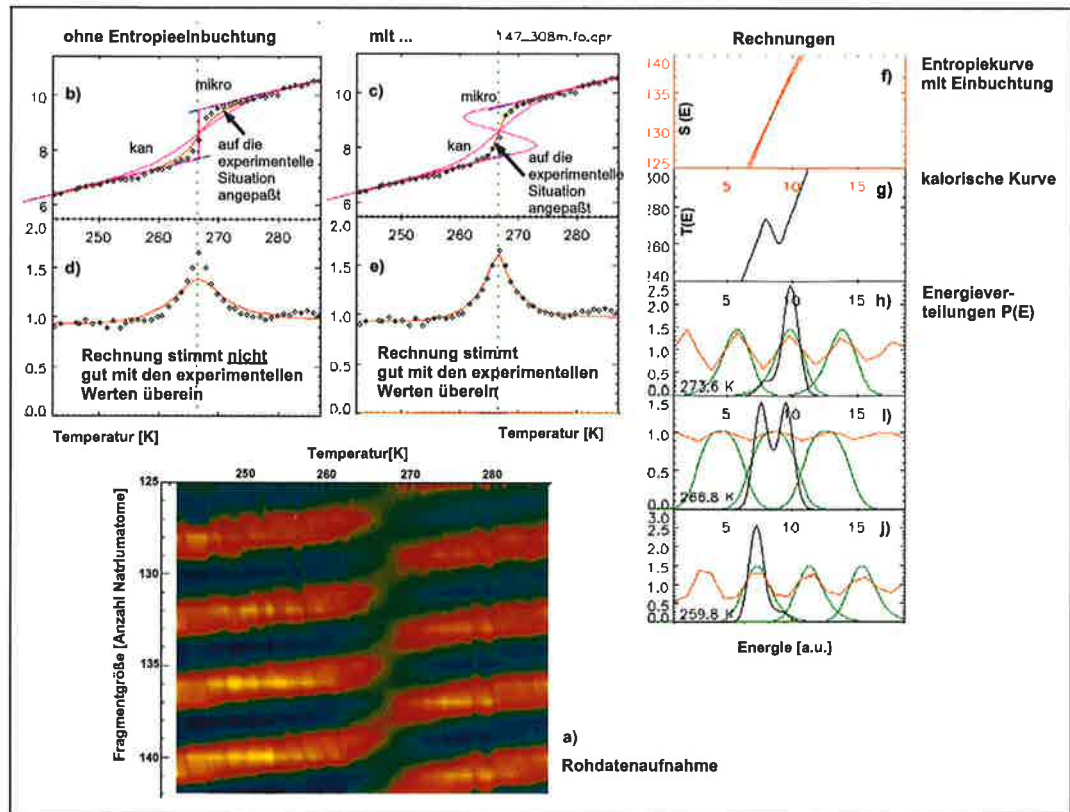


Abbildung 6.2: Experimentelle Werte und Rechnungen von  $\text{Na}_{147}^+$  bei 308nm (4eV) Laserwellenlänge. In a) zeigt die Rohdatenaufnahme das gemessene Fragmentspektrum in einem kleinen Temperaturintervall (242-287K), sie ist aus Abb.6.1 a) herausgezoomt. Die abgelesenen Maxima und die Breiten sind als Rautensymbole in b), c) bzw. in d), e) abgebildet. Die Bilder b), c) stellen dabei kalorische Kurven (Energie gegen Temperatur) dar, und in d), e) sind die Breiten gegen die Temperatur aufgetragen. Mithilfe der Steigungen der gemessenen kalorischen Kurven lassen sich intrinsische innere Energiebreiten bestimmen und mit den gemessenen vergleichen. Der Breitenunterschied rührt von der statistischen Verbreiterung und dem Dimeranteil her. In den Bildern b), d) sind die Ergebnisse von Rechnungen unterlegt, die von einer *linearen* Entropiefunktion im Übergangsbereich ausgehen, in den Bildern c), e) hat die Entropie eine *Einbuchtung*. Die Rechnungen in f)-j) zeigen die Entropie mit einer (unerkennbar kleinen) Einbuchtung, die kalorische Kurve und die bimodalen Energieverteilungen (schwarze Linie). Die grünen Kurven entstehen aus einer Faltung der bimodalen Struktur mit dem zuvor bestimmten Verbreiterungseffekt. Überlagerung der grünen Kurven ergeben die roten Kurven. Wenn die Annahme einer Einbuchtung richtig ist, sollte diese die experimentellen Ergebnisse widerspiegeln können. Dies ist in der Tat der Fall. Eine Entropie mit einem linearen Verlauf stimmt dagegen schlecht mit den Daten überein.

Temperatur  $T$  außerhalb des Phasenübergangs gegeben durch

$$\sigma_T = T \sqrt{k_B c}, \quad (6.1)$$

wobei  $c$  die Steigungen rechts und links vom Übergang in den experimentellen kalorischen Kurve in b) (oder c)) sind. Also entspricht  $c$  einer Wärmekapazität<sup>1</sup>. Zum anderen kann man den statistischen Effekt und die Verbreiterung durch Dimeranteile simulieren. Dazu unterteilt man die Verweildauer des Clusters nach Photonenabsorption in der Apparatur in einzelne Zeitschritte und setzt Wahrscheinlichkeiten an, mit der ein Abdampfungsprozess stattfindet oder ein Dimeranteil gegeben ist. Mit temperaturabhängigen Dampfdruckkurven von Monomeren und Dimeren an der Oberfläche des Natriumfestkörpers läßt sich der temperaturabhängige Dimeranteil bei der Abdampfung vom Muttercluster gut beschreiben. Es scheint diesbezüglich der Cluster für recht kleine Größen schon Festkörperverhalten anzunehmen. Die Lebensdauern von angeregten Clustern können durch verschiedene Modelle abgeschätzt werden, so daß ein Lebensdauerparameter "dehnbar" gehandhabt wird. Dies ist in [44] zusammengetragen. Es scheint eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu geben.

Welche Interpretation entspricht der experimentellen Situation am ehesten? Nimmt man einen linearen Verlauf für die Entropie im Übergangsbereich an, dann schließt man Bimodalität in den Energien am Phasenübergang aus. Rein formal kann man den Verlauf der Entropiekurve kanonisch und mikrokanonisch behandeln (vergleiche Kapitel 2). Als Resultat der Rechnungen erhält man eine kanonische und eine mikrokanonische kalorische Kurve (siehe Abb.6.2 b)). Simuliert man ein kalorische Kurve, die den Verbreiterungseffekt miteinbezieht, erhält man eine kalorische Kurve, die relativ gut den experimentellen Werten nahe kommt (b)); die Fragmentbreitenänderungen in d) jedoch werden nicht gut beschrieben.

Was passiert bei Rechnungen von Entropiekurven mit einer Einbuchtung am Phasenübergang, was Kriterium für Bimodalität wäre? Die Rechnungen sind in f)-j) dargestellt. In f) sei eine Entropiekurve  $S(E)$  mit Einbuchtung gegeben<sup>2</sup>. Daraus ergibt sich (mikrokanonisch) die kalorische Kurve mit einem typischen S-Verlauf (g)). Diese ist nochmal in c) eingefügt. Die entsprechende kanonische Kurve ist blind gegenüber einer Einbuchtung der Entropiekurve (siehe c)). Die aus der Entropiekurve berechneten bimodalen Energiestrukturen sind in j)-h)

<sup>1</sup>Gleichung 6.1 ergibt sich durch Entwicklung der kanonischen Energieverteilung  $P(E) \sim \exp[\frac{S}{k_B} - \frac{E}{k_B T}]$  und durch Vergleich mit einer Gaußverteilung, in die die kanonische Energieverteilung für genügend große Cluster übergeht.

<sup>2</sup>Man erinnere sich, eine Einbuchtung in der Entropiekurve ist fast nicht sichtbar (vergleiche Abb.2.3).

für drei verschiedene Temperaturen gezeigt (schwarze Linie).

Faltet man die bimodale Energiestruktur mit dem zuvor bestimmten Verbreiterungseffekt, so erhält man in j)-h) die anscheinend strukturlosen verbreiterten Peaks (grüne Linie). Überlagerung der grünen Kurve ergibt als Resultierende die rote Kurve. Eine Simulation eines Fragmentspektrums mit den Ergebnissen aus der roten Kurve als Fragmentmaxima, ergeben wiederum kalorische Kurven, als ob man ein fiktives Fragmentexperiment vollzogen hätte. Vorausgesetzt war ein intrinsisches bimodales Schmelzen und der experimentell bestimmte Verbreiterungseffekt. Die so gewonnene kalorische Kurve stimmt auf exzellente Weise mit den experimentellen Werten überein (siehe c)). Auch die Fragmentbreitenänderung in e) wird sehr gut angenähert. Man kann daraus schließen, daß für diese Clustergröße ziemlich sicher bimodales Schmelzen gegeben ist.

In analoger Weise wurden die experimentellen Daten des Clusters  $\text{Na}_{147}^+$ , der von Laserlicht der Wellenlänge 400nm bestrahlt wurde, in Abb.6.3 behandelt. Auch bei dieser verwendeten Laserwellenlänge läßt sich das Ergebnis von bimodalem Schmelzen reproduzieren. Bemerkenswerterweise wird durch die Rechnungen belegt, ausgehend von der festen Phase, in welche Verteilung der flüssigen Phase das experimentelle Fragmentspektrum hinüberfließt. In Abb.6.2 ergeben in i) - das ist temperaturmäßig in der Mitte des Phasenüberganges - die Schnittpunkte der grünen Kurven als Resultierende ein Minimum in der roten Kurve. Das bewirkt, daß die Maxima der roten Kurve sich genau im Schwerpunkt der eigentlichen bimodalen Struktur befinden und deshalb (so wie die experimentellen Fragmentmaxima) in die Verteilungen der flüssigen Phase, die dieselbe Anzahl an Photonen absorbiert haben, hinüberlaufen.

Bei der erhöhten Wellenlänge von 400nm (siehe Abb.6.3) überlagern sich die Schnittpunkte der grünen Kurve in i) gerade zu Maxima, was dazu führt, daß die Maxima der Fragmente aus der festen Phase heraus in die Verteilungen der flüssigen Phase ineinanderlaufen, die ein Photon weniger absorbiert haben.

Aus dem energiemäßigen Abstand der bimodalen Energieverteilung, der von dem energetischen Unterschied der flüssigen und festen Phase herrührt, läßt sich die latente Wärme zu  $1.82 \pm 0.1$  eV ablesen. Man kann auch versuchen, die Bimodalität selbst zu quantifizieren: In der Mitte des Phasenüberganges ist das Minimum in der doppelhöckerigen Struktur auf  $54.6 \pm 10\%$  abgefallen (im Vergleich zu der "Doppelhöckerhöhe").

Ebenfalls völlig analog (aber hier ohne Abbildungen) sind die experimentellen Ergebnisse von  $\text{Na}_{185}^+$  bei den verwendeten Laserwellenlängen 308, 340, 400 und 457nm ausgewertet worden. Als vorläufiges Ergebnis sei festgehalten, daß ein bimodales Schmelzen wesentlich schwächer ausgeprägt ist, wenn nicht unnachweisbar. Der Bimodalitätsparameter (wie oben) hat mit  $94.4 \pm 10\%$  geringere Aussagekraft. Die latente Wärme konnte mit diesem Analyseverfahren zu  $1.76 \pm 0.1$  eV bestimmt werden.

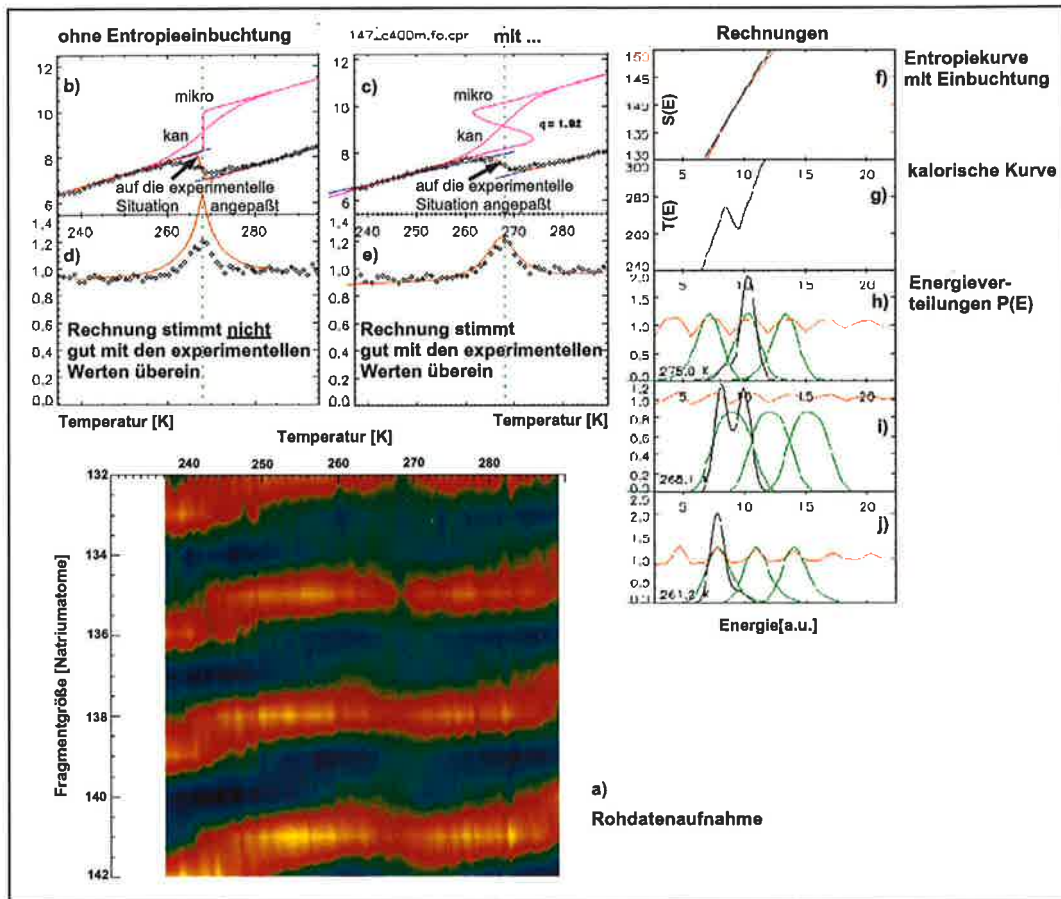


Abbildung 6.3: Experimentelle Werte und Rechnungen von  $\text{Na}_{147}^+$  bei 400nm (4eV) Laserwellenlänge. Inhaltlich entspricht die Abbildung der Abb.6.2. Aus den Rechnungen ersieht man, daß bei der verwendeten Laserwellenlänge die Maxima der Fragmente am Phasenübergang in die Maxima der flüssigen Phase der Verteilung, die ein Photon weniger absorbiert hat, ineinanderlaufen (vergleiche Abb.6.1 b)).

### 6.3 Diskussion

Äußerst interessant sind die auf diese Weise gewonnenen latenten Wärmen, die hier den energetischen Abstand der Energiebimodalität bezeichnen. Die Werte für  $\text{Na}_{147}^+$  und  $\text{Na}_{185}^+$  liegen mit 1.82 eV bzw. 1.76 eV erheblich niedriger als die nach der herkömmlichen Methode erzielten Werte 2.5 eV bzw. 2.7 eV. Die Frage könnte lauten: Wie definiert man eine latente Wärme für so kleine Systeme wie Cluster? Die ehemals bestimmten latenten Wärmen in Abb.5.3 wurden aus dem Integral der Wärmekapazitätskurven bestimmt.

Vielleicht kann man die vergrößerten Werte verstehen, wenn man ein Vor-



schmelzen vor dem eigentlichen Schmelzprozeß annimmt. Experimentelle Nachweise im Festkörper gibt es schon, davon war schon in Kapitel 2 die Rede. Auch Simulationen an Natriumclustern gehen von Vorschmelzphänomenen aus (dazu mehr in Kapitel 7). Dieser Effekt kann im Rahmen dieses Experimentes noch nicht nachgewiesen werden.

Bimodalität direkt zu sehen, wäre eine hervorragende Komplettierung des Experimentes. An doppelt geladenen Natriumclustern bei höheren Laserenergien (ab 4.7 eV Laserenergie ionisiert man zweifach) beobachtet man auch Fragmentverteilungen. Vielleicht gelingt es, die Fragmentverteilungen bei niedrigeren Laserwellenlängen weiter auseinander zu schieben, so daß man aufgrund der Bimodalität am Phasenübergang die doppelte Anzahl von Maxima observieren würde. Damit wäre der direkte experimentelle Nachweis geliefert.

Das folgende Kapitel soll das Bild des Schmelzvorgangs von Clustern abrunden. Es werden einige Simulationen an Argon-, Gold- und Natriumclustern vorgestellt, die detaillierten Einblick in die Vorstellungsweisen des Schmelzvorgangs gewähren. Von der theoretischen Seite her ergänzt dieses Kapitel die Ausführungen des Kapitels 2. Während dort die Rede davon war, daß Cluster in Koexistenz von fester und flüssiger Phase schmelzen können, wird im kommenden Kapitel die Frage nach dem *wie* erörtert.

## Kapitel 7

# Wie könnte der Phasenübergang im Detail aussehen?

*Simulationen an ausgewählten Materialien einer festgelegten Größe mit Hilfe geeigneter Techniken erlauben es, einen tieferen Einblick in das Schmelzverhalten zu bekommen. Die gewonnenen Erkenntnisse sind vorerst an den ausgewählten Cluster gebunden, jedoch sind viele Eigenschaften auf andere kleine Systeme übertragbar. Die zwei Haupttechniken Molecular Dynamics (MD) und Monte Carlo (MC) werden kurz vorgestellt und anhand drei ausgesuchter Beispiele vertieft.*

*Anhand von  $Ar_{13}$ -Simulationen wird dynamische Koexistenz, anhand von Goldclustersimulationen das Phänomen eines strukturellen Phasenüberganges vor dem eigentlichen Schmelzen aufgezeigt. Die Berechnungen an Natriumclustern lassen sich direkt mit den gewonnenen experimentellen Ergebnissen vergleichen.*

Die zwei Haupttechniken Molecular Dynamics (MD) und Monte Carlo (MC) sind in wesentlichen Punkten verschieden. Es wird ein äußerer Rahmen gesetzt, innerhalb dem die Simulationen ablaufen. Bei MD werden feste Gesamtenergien vorgegeben und daraus kinetische Temperaturen berechnet<sup>1</sup>, während bei MC Temperaturen vorgegeben werden und Gesamtenergien berechnet werden. Eine Stärke von MD liegt in der Berechnung dynamischer Größen, was MC versagt bleibt. Nichtsdestotrotz haben sich beide Techniken mit ihren speziellen Vorzügen etabliert.

---

<sup>1</sup>Es gibt auch isotherme MD-Simulationen, die aber eher seltener benutzt werden. In [57] sind einige isotherme MD-Berechnungen an Argonclustern zusammengefaßt.

## 7.1 Simulationen

### 7.1.1 Isoenergetische Molecular Dynamics (MD)

In den 50er und den 60er Jahren hat sich die MD-Technik entwickelt [58], [59]. Vorgegeben wird eine Struktur mit einer festen Gesamtenergie, was einen Satz von Anfangskoordinaten ( $\mathbf{x}_i$ ,  $\mathbf{p}_i$ ) in Ort und Geschwindigkeit für die einzelnen Atome im Cluster definiert. Nun werden die hamiltonschen Bewegungsgleichungen gelöst, wobei die Frage nach dem verwendeten Potential eine große Rolle spielt. Bei den später vorgestellten Simulationen wird das Lennard-Jones-Potential zur Beschreibung von Edelgasclustern und das EAM-Potential (embedded atom potential), das ein Standardpotential für Metalle darstellt, verwendet. Letzteres ist numerisch relativ leicht zu handhaben, schließt dabei aber Mehrkörpereffekte mit ein.

Die hamiltonsche Bewegungsgleichungen

$$-\frac{\partial E}{\partial p_i} = \dot{x}_i \quad (7.1)$$

$$-\frac{\partial E}{\partial x_i} = \dot{p}_i \quad (7.2)$$

werden bei einer festen Energie numerisch gelöst<sup>2</sup>. Daraus ergeben sich die Bahnen (oder Trajektorien) der einzelnen Atome des Clusters<sup>3</sup>. Es lassen sich dann durch Mitteln entlang einer Trajektorie statische und dynamische Größen berechnen. Wenn die Trajektorien ergodisch sind, dann gehören diese Mittelwerte zur mikrokanonischen Verteilung. Die wesentlichen berechenbaren Größen seien vorgestellt:

- Bei einer festen Gesamtenergie wird das Augenmerk auf die Verteilung in potentielle und kinetische Energie des Clusters gelegt. Man quantifiziert die mittlere kinetische Energie  $\langle E_{kin} \rangle$  und berechnet die kinetische Temperatur mit Hilfe der  $3N-6$  Freiheitsgrade des Clusters:

$$T = \frac{2 \langle E_{kin} \rangle}{(3N - 6)k_B} \quad (7.3)$$

<sup>2</sup>Es gibt dazu verschiedenste Lösungsmethoden, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

<sup>3</sup>Es hilft, sich ein zweiatomiges Molekül vorzustellen: Die Trajektorien wären gerade die Schwingungen der Atome gegeneinander.

Dabei unterscheidet man Kurzzeitmittelungen über einige Schwingungsperioden von Langzeitmittelungen über einen ganzen Lauf (einer festen Gesamtenergie)<sup>4</sup>.

- Durch eine Mittelung über einen ganzen Lauf kann man auch die Fluktuationen der Bindungslängen bestimmen (relative root mean square (rms) bond length fluctuations):

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2)^{\frac{1}{2}}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (7.4)$$

Das Lindemann-Kriterium besagt, daß, wenn diese Fluktuationen die Bindungslänge um 10% übersteigen, der Cluster als geschmolzen gilt [42].

- Der große Vorteil von MD liegt in der Bestimmung statischer *und* zeitabhängiger Größen. Man erhält auf diese Weise also auch Parameter, die die Dynamik des Systems charakterisieren, wie z.B. die mittlere quadratische Verschiebung:

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle (t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle. \quad (7.5)$$

Dies ist wichtig für die Bestimmung der Diffusionskonstanten, die mit ihr über die zeitliche Ableitung verknüpft ist:

$$D = \frac{1}{6} \frac{d \langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle (t)}{dt}. \quad (7.6)$$

$D$  wird über Zeitintervalle kleiner als die notwendige Zeit für ein Atom, über den Cluster zu wandern, bestimmt<sup>5</sup>.

- Die Geschwindigkeitsautokorrelation  $c(t)$  (normalized velocity autocorrelation function)

$$c(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}^2(0) \rangle} \quad (7.7)$$

<sup>4</sup>Diese Unterscheidung spielt eine wichtige Rolle bei der Beobachtung dynamischer Koexistenz; auch kann man über die Bestimmung der Länge der Kurzzeitmittelungen, die nötig ist für die Beobachtbarkeit von dynamischer Koexistenz oder Bimodalität, wichtige Informationen über den Cluster schlechthin gewinnen.

<sup>5</sup>Im Langzeitmittel muß  $D=0$  sein (solange der Cluster zusammenhält) wegen der endlichen Ausdehnung des Clusters.

ist wichtig für die Quantifizierung der spektralen Dichte (Powerspektrum), welche die Anzahl der Oszillationen einer gegebenen Schwingungsfrequenz angibt<sup>6</sup>:

$$I(\omega) = 2 \int_0^{\infty} c(t) \cdot \cos(\omega t) dt. \quad (7.8)$$

Wenn für eine eingestellte feste Gesamtenergie alle interessierenden Größen berechnet wurden, wird eine neue Gesamtenergie eingestellt und das dargelegte Verfahren in weiteren Zyklen wiederholt.

### 7.1.2 Isotherme Monte-Carlo-Methode (MC)

In MC sind nur zeitunabhängige Größen bestimmbar. Diese Methode ist etwas älter als MD und geht zurück auf Metropolis und Mitarbeiter [60]. Weitere Informationen über die Ursprünge dieser Methode finden sich in [61], [62].

Es wird eine feste Temperatur und lediglich die Anfangskoordinaten einer ausgewählten Struktur vorgegeben<sup>7</sup>. MC berechnet mit einem stochastischen Prozeß eine Stichprobe der kanonischen Verteilung zu der vorgegebenen Temperatur. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen: Man bewirkt ein leichtes Verrücken der alten Koordinaten und berechnet die Energiedifferenz  $\Delta E$  zur alten Konfiguration. Die neue Konfiguration wird mit der Wahrscheinlichkeit

$$p := \min(1, e^{-\Delta E/k_B T}) \quad (7.9)$$

akzeptiert. Wenn also  $e^{-\Delta E/k_B T}$  größer eins (d.h.  $\Delta E < 0$ ) ist, dann wird die neue Konfiguration auf jeden Fall angenommen. Wenn aber  $\Delta E > 0$  ist, dann zieht man eine Zufallszahl  $z$  zwischen 0 und 1 und akzeptiert nur, wenn  $e^{-\Delta E/k_B T}$  größer ist als  $z$ . Diese Vorgehensweise stellt sicher, daß man eine Stichprobe der kanonischen Verteilung erhält. Man kann nun die schon bei MD erwähnten statischen Größen berechnen. Das größte Augenmerk liegt hierbei auf der Bestimmung der mittleren Gesamtenergie bei einer festen Temperatur  $\langle E_{tot} \rangle (T)$ , weil hieraus die kalorische Kurve und durch Ableitung nach der Temperatur die Wärmekapazitätskurven gewonnen werden. Im besonderen lassen sich Vorschmelzphänomene an der Oberfläche und die größenabhängigen Schmelzpunkte bestimmen.

<sup>6</sup>Das Powerspektrum ist gerade gemäß dem Wiener-Khintchine-Theorem die Fouriertransformation von  $c(t)$ .

<sup>7</sup>Da der Hamiltonoperator in einen bekannten Idealgasanteil, der nur die Impulskoordinaten beinhaltet, und einen Wechselwirkungsanteil der Ortskoordinaten separiert, brauchen für das Sampling nur die Ortskoordinaten berücksichtigt werden.

## 7.2 Dynamische Koexistenz (MD)

*Anhand von MD-Simulationen an  $Ar_{13}$  sieht man [14], was man sich unter Bimodalität vorzustellen hat. Anstatt daß der einzelne Cluster am Phasenübergang eine Grenzschicht zwischen fest und flüssig ausbildet, fluktuiert der einzelne Cluster für kurze Zeiten zwischen vollständig flüssig und vollständig fest. Mit steigenden Temperaturen wird man den Cluster immer häufiger in der flüssigen Phase antreffen. Dieses Phänomen ist der Endlichkeit des Systems zu eigen, es wird als dynamische Koexistenz bezeichnet.*

Wenn man einem Festkörper kontinuierlich Energie zuführt, wird er bei einer bestimmten inneren Energie anfangen zu schmelzen. Dabei bildet sich eine Grenzschicht zwischen dem flüssigen und dem festen Bereich aus. Mit zunehmender Energie schmilzt der Festkörper vollständig durch. Der simulierte  $Ar_{13}$  verhält sich vollkommen anders! Die Ausbildung einer Grenzschicht würde dem Cluster viel zu viel freie Energie abverlangen, er entschließt sich stattdessen, zwischen den Zuständen fest und flüssig zu fluktuieren.

Diese MD-Simulation eines  $Ar_{13}$ -Clusters soll hier kurz beschrieben werden [14]. Ausgangspunkt ist die Ikosaedergleichgewichtsstruktur im Grundzustand. Sie gehört natürlich zur festen Phase und erweist sich als sehr stabil (vergleiche Abb.7.1). Das bedeutet, daß es keine Isomere mit einer ähnlich tiefen Energie gibt, als daß der Cluster mit geringem Energieaufwand zwischen dieser und anderen Geometrien, die auch zur Fest-Kategorie gehören, wechseln könnte. Ein solches tief liegendes absolutes Minimum der potentiellen Energie ist übrigens eine wichtige Bedingung für die Existenz eines Fest-flüssig-Phasenüberganges (siehe Abb.7.1). Bei  $Ar_{17}$  z.B. läßt sich keine Bimodalität in der Energieverteilung bei einer bestimmten Temperatur, also kein Phasenübergang finden. Für das Potential des verwendeten Hamiltonoperators

$$H = \sum_{i=1}^{13} \frac{P_i^2}{2m} + V(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (7.10)$$

wurden paarweise Lennard-Jones-Wechselwirkungen gewählt:

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i < j} V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (7.11)$$

mit

$$V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad \text{und} \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|. \quad (7.12)$$

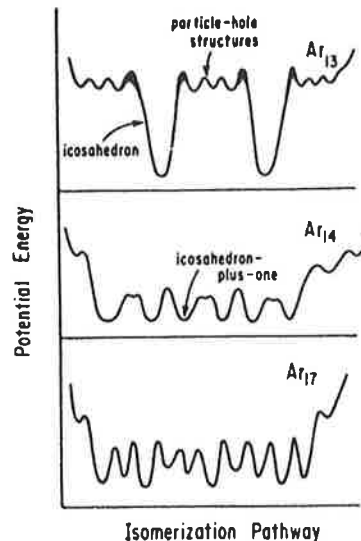


Abbildung 7.1: Ausschnitt aus der Potentialenergiefläche für drei Argoncluster. Zu den particle-hole structures: Sie entstehen, wenn man ein Atom von der Icosaederstruktur wegnimmt und auf der Oberfläche plaziert (auf der entgegengesetzten Seite des "Loches"). Bei der Icosahedron-plus-one-Struktur wird ein einzelnes zusätzliches Atom an verschiedenen Stellen an der Oberfläche des Icosaeders angebracht, was zu 20 Isomeren mit derselben potentiellen Energie führt. Ein tiefes absolutes Potentialminimum für den Fest-Zustand ist Bedingung für einen Phasenübergang, der fest und flüssig unterscheidet. Dies ist nur für  $\text{Ar}_{13}$  gegeben.

Die Parameter des LJ-Potentials lehnen sich an Argonfestkörperwerte an bzw. an üblicherweise verwendeten Erfahrungswerten (Näheres in [14]). Die weitere Vorgehensweise ist im Grundprinzip im vorangegangenen Unterkapitel "Isoenergetische Molecular Dynamics" schon beschrieben. Ansonsten referiere man [14] oder [42].

In Abb.7.2 ist die kalorische Kurve gezeigt. Dabei ist die kinetische Energie<sup>8</sup> gegen die Gesamtenergie aufgetragen. Dabei wurden die Werte für  $E_{kin}$  auf zwei unterschiedlichen Vorgehensweisen gewonnen: Zum einen durch Kurzzeitmittelungen, was einem Zeitrahmen von ca. 4-5 Vibrationen des Clusters (ca. 5 ps), seinem inneren "Atmen" entspricht. Zum anderen wurden Langzeitmit-

<sup>8</sup>Die kinetische Energie läßt sich in der Mikrokanonik üblicherweise durch die Relation

$$T = \frac{2N}{3N - 6} \frac{E_{kin}}{k_B} \quad (7.13)$$

in eine mikrokanonische Temperatur übersetzen.

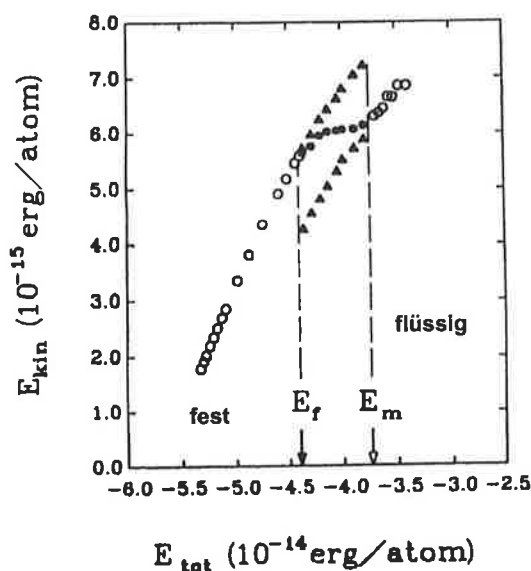


Abbildung 7.2: Die kalorische Kurve. Die  $\circ$  gehören zu Mittelungen über eine vollständige Trajektorie, die  $\blacktriangle$  zu den Kurzzeitmittelungen. Die  $\bullet$  entstehen durch gewichtete Mittelung der beiden Zweige der Kurzzeitmittel.  $E_f$  und  $E_m$  begrenzen den Energiebereich, in dem das bimodale Verhalten auftritt.

telungen in einem 100 mal so langen Zeitrahmen berechnet, wobei natürlich Detailinformationen verloren gehen können<sup>9</sup>.

Die Kurve läßt sich in drei Teilgebiete aufteilen: Oberhalb von  $E_m$  und unterhalb von  $E_f$  stimmen Kurzzeit- und Langzeitmittelung überein. Man hat hier die eindeutig charakterisierten Phasen flüssig bzw. fest, die stabil sind. Die Charakterisierung dieser beider Phasen geschieht durch die oben angeführten Parameter. In der festen Phase findet man nur kleine Fluktuationen in der kinetischen Energie vor (siehe Abb.7.3). Dies ist auf Schwingungen um die Ikosaederstruktur zurückzuführen. Bei einer festen Energie steigt kurzfristig die potentielle Energie auf Kosten der kinetischen Energie, um die Schwingung durchzuführen, um danach wieder bei einer Ikosaederstruktur anzukommen. Anhand der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und des Powerspektrums kann man auch eindeutig die feste Phase identifizieren<sup>10</sup>: Der Diffusionskoeffizient geht gegen Null, was eine geringe Mobilität bedeutet, und das Powerspektrum, das die Zahl der Vibrationen bei einer gegebenen Frequenz

<sup>9</sup>Vergleiche zwischen Kanonik und Mikrokanonik.

<sup>10</sup>Die konkreten Zahlenwerte oder das Schaubild des Powerspektrums können in [14] eingesehen werden.



angibt, ist, wie es für einen Festkörper typisch ist, strukturiert.

Die flüssige Phase zeichnet sich durch erhöhte Mobilität und Diffusion im Cluster aus; die Struktur fluktuiert wegen vielen neuen Konfigurationen, die nicht auf ikosaedrische Strukturen zurückzuführen sind. Auch die scharfen Peaks im Powerspektrum verschwinden, was einer Flüssigkeit zu eigen ist.

Etwas Besonderes in der kalorischen Kurve spielt sich für Gesamtenergien von  $E_f < E_{tot} < E_m$ , dem Phasenübergangsbereich ab. Es unterscheiden sich die Langzeitmittelungen und die Kurzzeitmittelungen, wobei die letzteren eine bimodale Verteilung der kinetischen Energie  $E_{kin}$  haben (siehe Abb.7.3). Diese drückt sich in der kalorischen Kurve durch zwei unterschiedliche Zweige im Übergangsintervall aus. Hier koexistieren simultan zwei Formen oder Phasen: Für jede Gesamtenergie in diesem Energiebereich kann der Cluster sowohl im festen als auch im flüssigen Aggregatzustand vorliegen! Diese Erkenntnis wird untermauert durch Abb.7.3, wo zum einen die Energieverteilung und zum anderen die *zeitliche* Entwicklung der kinetischen Energie aufgezeigt ist. Die Abb.7.3 liest sich von oben nach unten. Das ist auch die Richtung steigender Gesamtenergien, ein "Heizen" sozusagen im mikrokanonischen Sinne.

Die obersten zwei Bilder zeigen den Cluster in der festen Phase; nur gelegentlich gibt es ein leichtes Zappeln in der kinetischen Energie mit der Zeit: Permutationen um die Ikosaederstruktur. Entsprechend ist die kinetische Energieverteilung um einen festen Wert gaußförmig verteilt. Dabei korrelieren die zusammengestellten Bilder<sup>11</sup>. Bei gesteigerter Gesamtenergie taucht in der zweiten Bildreihe die Bimodalität der kinetische Energieverteilung auf. Die kinetischen Energien scheinen, sich um zwei verschiedene Werte anzuhäufen: Ein  $E_{kin}^{niedrig}$  und ein  $E_{kin}^{hoch}$  bei einer festen Gesamtenergie  $E_{tot}$ . Diese Bimodalität zeigt sich in der kalorischen Kurve durch die zwei verschiedenen Zweige, die durch Langzeitmittelungen die durchgezogene Kurve ergeben. Bemerkenswert sind die zeitlichen Entwicklungen der kinetischen Energie eines Clusters. In verhältnismäßig langen Zeiträumen (um Größenordnungen länger als charakteristische Vibrationen sowohl bzgl. des festen als auch des flüssigen Zustandes) verweilt der Cluster *entweder* im festen *oder* im flüssigen Zustand<sup>12</sup>, bevor er wieder in den anderen Zustand zurückfällt und so fort. Dieses Phänomen wird als **dynamische Koexistenz** bezeichnet. Wenn  $E_{tot}$  weiter gesteigert wird, trifft man den Cluster immer häufiger in der flüssigen Phase an, was sich in einer Bimodalität ausdrückt, die den flüssigen Zustand immer stärker gewichtet.

<sup>11</sup>zumindest für das Verständnis. Die genauen zueinander zugeordneten Werte für die Gesamtenergien sind: -4.72,-4.72; -4.16,-4.04; -3.99,-3.88; -3.61,-3.61 (alles mal  $\cdot 10^{-14}$  erg/atom).

<sup>12</sup>Die kinetisch tiefer liegenden Zustände entsprechen dabei dem flüssigen Zustand, denn bei einer fest vorgegebenen Gesamtenergie bedeutet ein niedriger kinetischer Anteil recht hohe Potentialenergien, und dies identifiziert gerade den flüssigen Zustand. Hohe kinetische Energien rühren von den Vibrationen des Ikosaeders her. Man beachte auch Abb.7.1.

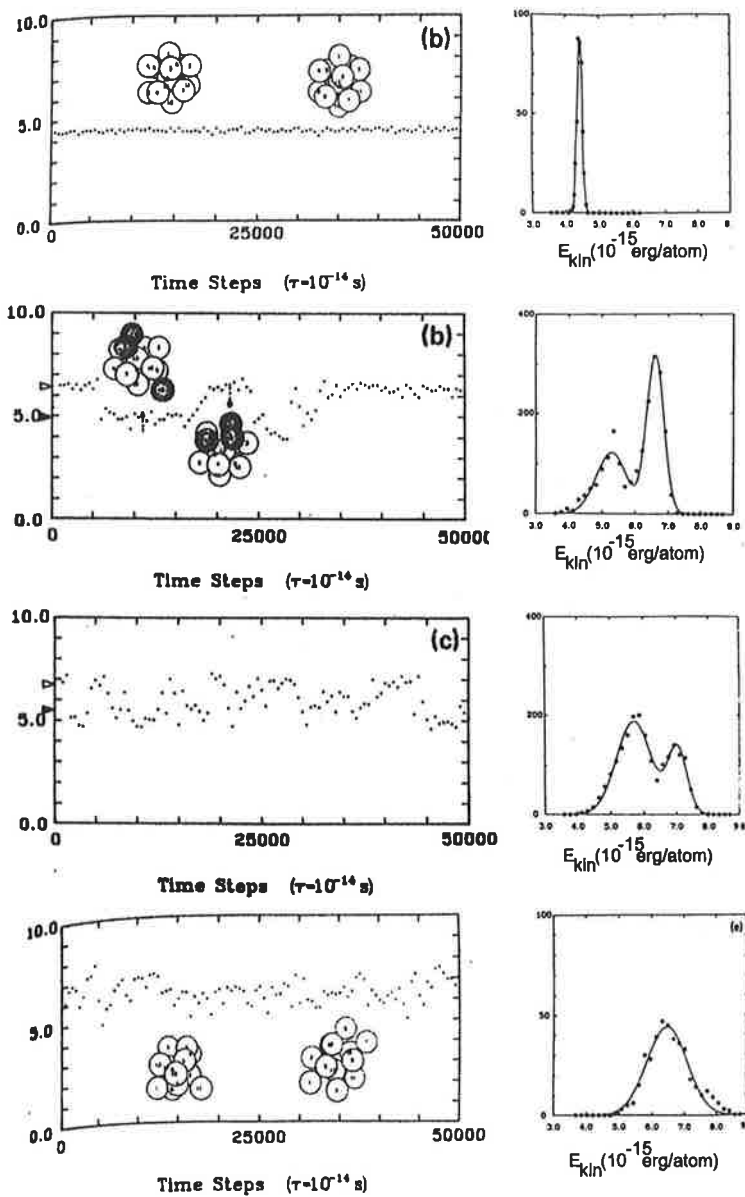


Abbildung 7.3: Die zeitliche Entwicklung der Kurzzeitmittel und die Wahrscheinlichkeitsverteilung der kinetischen Energie. In der ersten Spalte sind die kinetischen Energien ( $E_{kin}(10^{-15}$  erg/atom)) aufgetragen, in der zweiten Spalte die Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Letztlich ist in der letzten Bildreihe der Cluster vollständig geschmolzen. Die bimodale Energieverteilung ist einer verbreiterten Gaußverteilung gewichen; das Diagramm für die zeitliche Entwicklung der Kurzzeitmittel läßt die verstärkte Mobilität erkennen, ohne daß es noch zu Fluktuationen zwischen fest und flüssig kommen würde.

Diese Beobachtungen am Phasenübergang werden durch Rechnungen gestützt, die "sich auf einen Zweig der kalorischen Kurve setzen" und damit gezielt die Kurzzeitmittelungen vom Zustand fest oder flüssig auswerten<sup>13</sup>. So zeigt das berechnete Powerspektrum (oder spektrale Dichte) eine stärkere Strukturierung für den festen Zustand als für den flüssigen. Strukturierte Schwingungen und ein niedriger Wert für die Schwingungsfrequenz Null unterscheiden dabei die feste Phase von der flüssigen.

Die gewonnenen Erkenntnisse über das Schmelzen von  $Ar_{13}$  sind nicht einfach übertragbar auf andere Argonclustergrößen. Wie anfangs erwähnt (man beachte Abb.7.1), ist es für die Beobachtung einer Bimodalität (und damit auch einer dynamischen Koexistenz oder eines klar identifizierbaren Phasenüberganges) nötig, eine energetisch tief liegende Konfiguration, die den Festzustand auszeichnet, vorliegen zu haben. Es dürfen keine energetisch dicht beieinander liegende Konfigurationen vorhanden sein, weil sonst das Überwechseln von fest zu flüssig sanft von Konfiguration zu Konfiguration von statten geht. Diese Bedingung erfüllt  $Ar_{13}$ , aber  $Ar_{17}$  nicht (man findet diese Überlegungen ausführlich dargelegt in [57] und [17]). Dennoch sind die Ergebnisse prinzipiell auf andere Clustergrößen und auch Materialien übertragbar, wenn es klar unterscheidbare Zustände in der potentiellen Energie gibt zwischen einer "Phase" fest und flüssig<sup>14</sup>.

### 7.3 Schmelzen von Goldclustern (MD)

*Die MD-Simulationen von Cleveland, Luedtke und Landman [11] weisen eine neuartige Vorstellungsweise über das Schmelzen von Goldclustern auf. Sie simulierten zwei Goldcluster,  $Au_{459}$  und  $Au_{146}$ , und zeigten, daß sich bei genügend hohen kinetischen Temperaturen der Phasenübergang durch einen strukturellen Phasenübergang vor dem eigentlichen Schmelzvorgang ankündigt, und zwar einen Übergang von dem energetisch niedrigsten Grundzustand (bei  $Au_{459}$  ein abgeschnittener Oktaeder und bei  $Au_{146}$  ein abgeschnittener Dekaeder) hin zu Ikosaederstrukturen. Begleitet wird der Phasenübergang vom typischen S-Verlauf in der kalorischen Kurve.*

<sup>13</sup>Man hat es also im Übergangsbereich mit "heißen" festen und "kalten" flüssigen Clustern zu tun.

<sup>14</sup>Weitere Simulationen mit Argonclustern finden sich in [45], [57], [17].

Neuartig ist hier der strukturelle Phasenübergang vor dem eigentlichen Schmelzprozeß, auf den intensiv eingegangen wird. Da man es hier mit größeren Clustern zu tun hat, wird hier keine dynamische Koexistenz beobachtet. Vielmehr ist mit "Phasenkoexistenz" am Phasenübergang die Koexistenz von flüssigen und festen Anteilen, die durch eine Grenzfläche voneinander getrennt sind, gemeint.

In diesen MD-Simulationen wird ein EAM-Potential (many-body-embedded-atom-potential)<sup>15</sup> verwendet, das bei früheren Simulationen [63], [64] schon zu den Grundzustandsstrukturen für Au<sub>146</sub> und Au<sub>459</sub> geführt hat<sup>16</sup>. Diese Grundzustandsstrukturen sind Ausgangspunkt der Simulationen. "Geheizt" wird in Energieschritten, wobei dem Cluster jeweils  $3 \cdot 10^5 \Delta t$  (mit  $\Delta t = 3 \cdot 10^{-15} \text{s}$ ) Zeit gegeben wird, um zu thermalisieren. Die vorgestellten Ergebnisse stammen aus Zeitmittlungen nach der Thermalisierung mit der eingestellten Energie über  $2.5 \cdot 10^5 \Delta t$ .

Abb.7.4 ist folgendermaßen strukturiert: Allgemein gilt, daß die kinetischen Temperaturen<sup>17</sup> steigernd von oben nach unten angelegt sind<sup>18</sup>. In Spalte (a) ist die Atomanzahl  $N$  gegen die Distanz vom Massenzentrum für den Au<sub>459</sub>-Cluster aufgetragen; in Spalte (b) die atomare Diffusionskonstante  $D$  als die Ableitung der mittleren Verschiebung, also von  $R^2/6 = \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle / 6$ , wobei  $r_i$  die Vektorposition des  $i$ -ten Atoms vom Massenzentrum angibt. Zur strukturellen Charakterisierung werden CNA-Signaturen (common neighbor analysis) eingeführt (Spalte (c)), wobei die Signaturen a-f oktaedrische und ikosaedrische Strukturen anzeigen, während die Signaturen g-l für rein ikosaedrische Strukturen stehen. Das Fragezeichen "?" verweist auf nichtkristalline Strukturen. In Spalte (b) sind zwei Diagramme eingelegt, zum einen die kalorische Kurve (die Gesamtenergie  $E$  gegen die kinetische Temperatur  $T$ ), zum anderen die Gesamtdiffusion  $D$  gegen die kinetische Temperatur. Auf den Kurven sind einzelne Zustände fester Gesamtenergie L-H aufgetragen, sie korrespondieren selbstverständlicherweise mit den Bezeichnungen L-H in Spalte (a). Aus der kalorischen Kurve kann man direkt den s-förmigen Verlauf erkennen, der nur in der mikrokanonischen Betrachtungsweise beobachtbar ist, und in der Mitte der s-förmigen Kurve eine formale Schmelztemperatur von  $\sim 760$

<sup>15</sup>EAM-Potentiale werden häufig für Metalle benutzt.

<sup>16</sup>bei Au<sub>459</sub> ein abgeschnittener Oktaeder und bei Au<sub>146</sub> ein abgeschnittener Dekaaeder

<sup>17</sup>Gemeint sind mit Temperaturen immer kinetische Temperaturen, wobei die Übersetzung durch die mittlere kinetische Energie der Atome und die  $3N-6$  Freiheitsgrade sich ergibt:

$$T_{kin} = \frac{2 \langle E_{kin} \rangle}{3N - 6}. \quad (7.14)$$

<sup>18</sup>Dabei gilt für den Zustand "L"  $T \leq 700 \text{K}$ , für A  $T = 782 \text{K}$ , für B  $T = 788 \text{K}$ , für C  $T = 760 \text{K}$ , für D  $T = 715 \text{K}$  und für H  $T = 834 \text{K}$ .

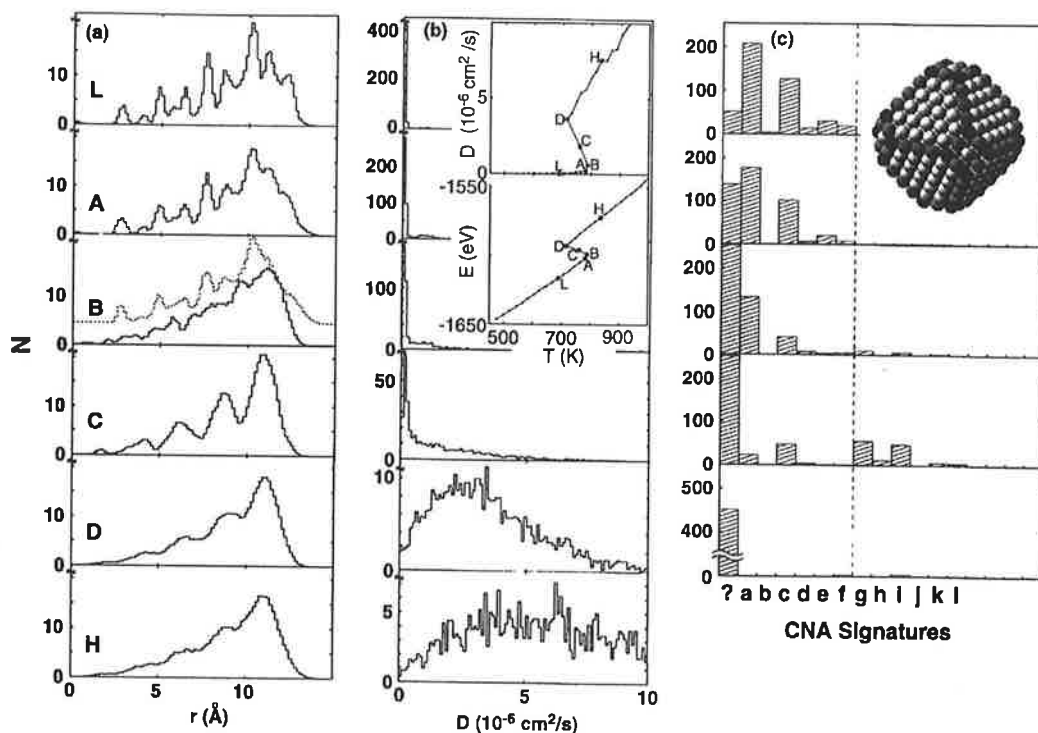


Abbildung 7.4: Eigenschaften von  $\text{Au}_{459}$  bei verschiedenen Gesamtenergien L-H (und den entsprechenden berechneten kinetischen Temperaturen). In Spalte (a): Anzahl der Atome  $N$  gegen die Distanz vom Massenzentrum  $r(\text{\AA})$ , in Spalte (b): Histogramm der atomaren Diffusionskonstanten und eingelegt die kalorische Kurve ( $E$  gegen  $T$ ) und die Gesamtdiffusion ( $D$  gegen  $T$ ), in Spalte (c): Struktur-Histogramme. Näheres siehe Text.

K ablesen im Gegensatz zu einer Berechnung mit dem EAM-Potential für den Festkörper (1090 K). In Spalte (c) ist die Grundstruktur von  $\text{Au}_{459}$  (ein abgeschnittener Oktaeder) eingelassen.

In Abb.7.5 ist ein Clusterkonfigurations- und Eigenschaftenplot gezeigt. Die beiden Abbildungen 7.4 und 7.5 korrelieren dabei. Was passiert beim "Heizen" oder Zuführen von Energie mit dem Cluster? Der Einfachheit halber werde ich die zwei Abbildungen spaltenweise durchnummerieren: in Abb.7.4 von a-c und in Abb.7.5 von a-e.

In 7.4a tritt im Zustand L klar die Struktur der Atomshalen zum Vorschein, die beim Heizen bis zum Zustand B allmählich verschwinden. Ausgehend von einer kinetischen Temperatur unterhalb von 700 K, ist man bei einer kinetischen Temperatur von 788 K angelangt. Begleitet wird dieses "Aufweichen" der Oktaederstruktur durch ein Abklingen der CNA-Signaturen für die okta-

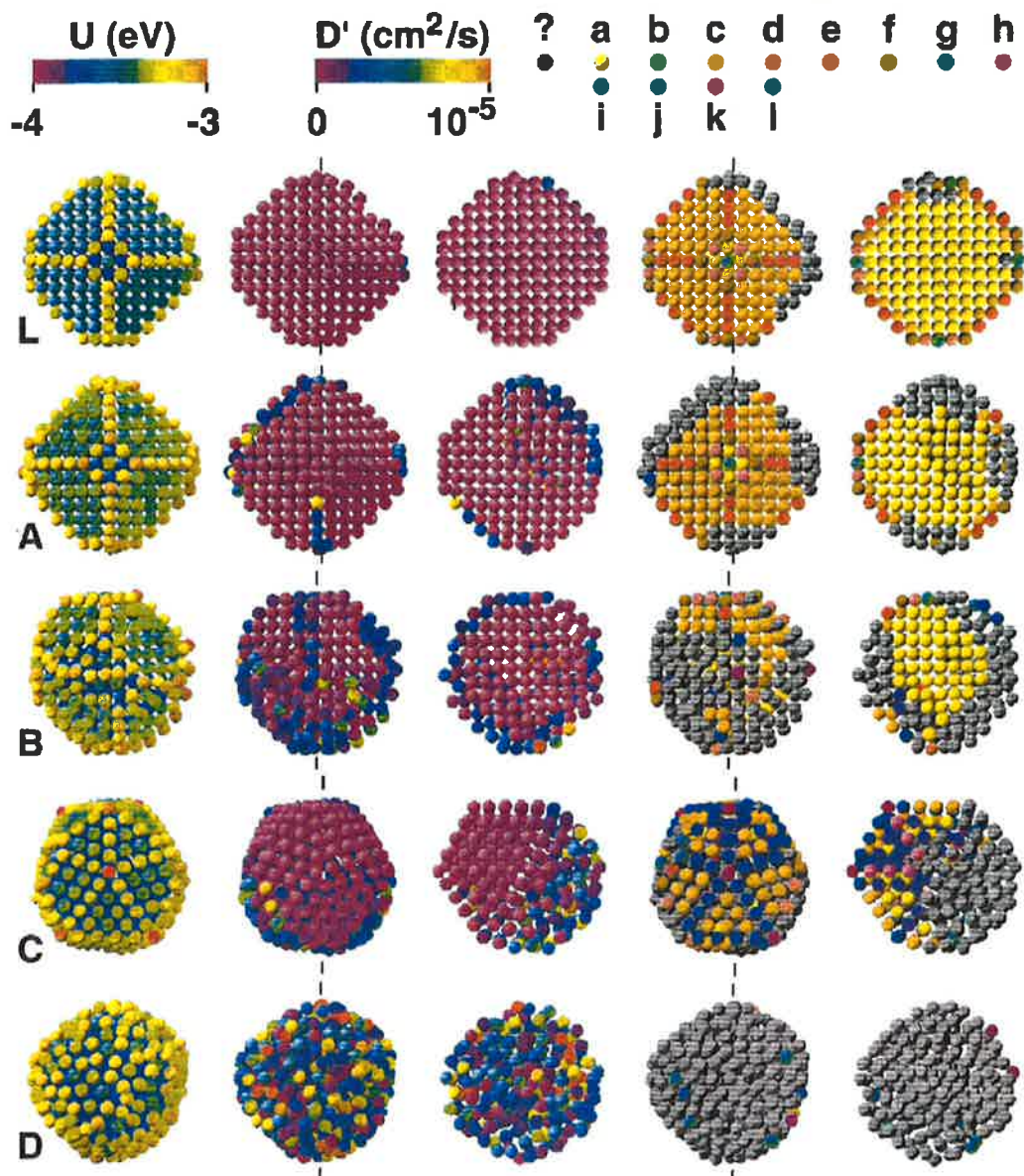


Abbildung 7.5: Plot der Clusterkonfigurationen- und Eigenschaften. Die Buchstaben L-D korrespondieren mit den in der kalorischen Kurve in Abb.7.4 eingezeichneten Zuständen. Die Buchstaben a-l und "?" bezeichnen die CNA-Signaturen. Die erste, zweite und vierte Spalte betrachten den Cluster entlang der Normalen auf die (100)-Oberfläche des in der vorherigen Abbildung gezeigten Au<sub>459</sub>-Clusters, wohingegen man in der dritten und fünften Spalte den Cluster sich aufgeschnitten entlang der in der zweiten und vierten Spalte angedeuteten Ebene denken muß und zusätzlich noch um 90 Grad nach links gedreht. In der ersten Spalte sind die potentiellen Energien  $U$  pro Atom (in eV), durch Farben gekennzeichnet, aufgetragen, in der zweiten und dritten Spalte die atomare Diffusion (in cm<sup>2</sup>/s), in der vierten und fünften Spalte die CNA-Signaturen.

edrische Strukturen in 7.4c, 7.5c, 7.5d und eine sichtbar erhöhte Mobilität der Randatome in 7.5a. Dabei beobachtet man ein leichtes Steigen der atomaren Diffusion in 7.4b, was auf bewegliche Eckatome zurückzuführen ist.

Eine dramatische strukturelle und dynamische Änderung wird im Zustand C eingeleitet: Man erkennt in 7.4a deutlich eine Neuordnung der atomaren Verteilung, was in 7.4c den ikosaedrischen Signaturen zugutekommt. Detaillierte Analysen der atomaren Trajektorien und der strukturellen Entwicklung zeigen, daß dieser Prozeß diffusionslos, schnell und kollektiv von statten geht. Dies ist nur durch kleine, aber kooperative Auslenkungen der Atome erklärbar! In 7.5a und 7.5d sieht man klar in den potentiellen Energien und den CNA-Signaturen den Fest-zu-fest-Übergang: Der ehemals oktaedrische Cluster ist in einen ikosaedrischen Zustand übergewechselt.

Man beobachtet auch bei diesem Zustand C die Koexistenz von einem festen und einem flüssigen Anteil in ein und demselben Cluster (vgl. 7.5c und 7.5e), eine Eigenschaft, die ein kleiner Cluster *nicht* hätte. Es gibt also einen Übergang von dynamischer Koexistenz in kleinen Clustern hin zur "direkten" Koexistenz von größeren Clustern.

Das eigentliche Schmelzen tritt im Zustand D ein, so daß in 7.4c und 7.5d, 7.5e kaum noch kristalline Strukturen vorhanden sind. Dies läßt sich auch durch ein starkes Ansteigen der atomaren Diffusion und Gesamtdiffusion in 7.4b belegen.

Im Zustand H, mittlerweile bei einer kinetischen Temperatur von 834 K angelangt, verschwinden die letzten Schalenstrukturen (vgl. 7.4a).

Man beachte bei allem Aufgeführten, wie die einzelnen Zustände in der kalorischen Kurve zugeordnet sind. Auf diese Weise versteht man anschaulich den S-Verlauf der kalorischen Kurve. Diese Simulation verdient wegen ihrer detaillierten Berechnungen und Anschaulichkeit Beachtung, wobei ein Fingerzeig mitgegeben wird, auf welche Weise das Schmelzen von großen Clustern "in natura" ablaufen könnte.

## 7.4 Natriumclustersimulationen (MC)

*Calvo und Spiegelmann stellen in ihren MC-Simulationen das Schmelzen von neutralen und einfach positiv geladenen Natriumclustern der Größen 8 - 139 vor ([10], [9]). Die Grundkonfigurationen werden berechnet und die Wärmekapazitätskurven geplottet. Man findet größenabhängig Vorschmelzen bzw. Schmelzen mit einem einfachen Peak.*

Auf die einzelnen Parameter der beiden Simulationen oder die detaillierten Vorgehensweisen sollen hier nicht eingegangen werden. Hierzu konsultiere man

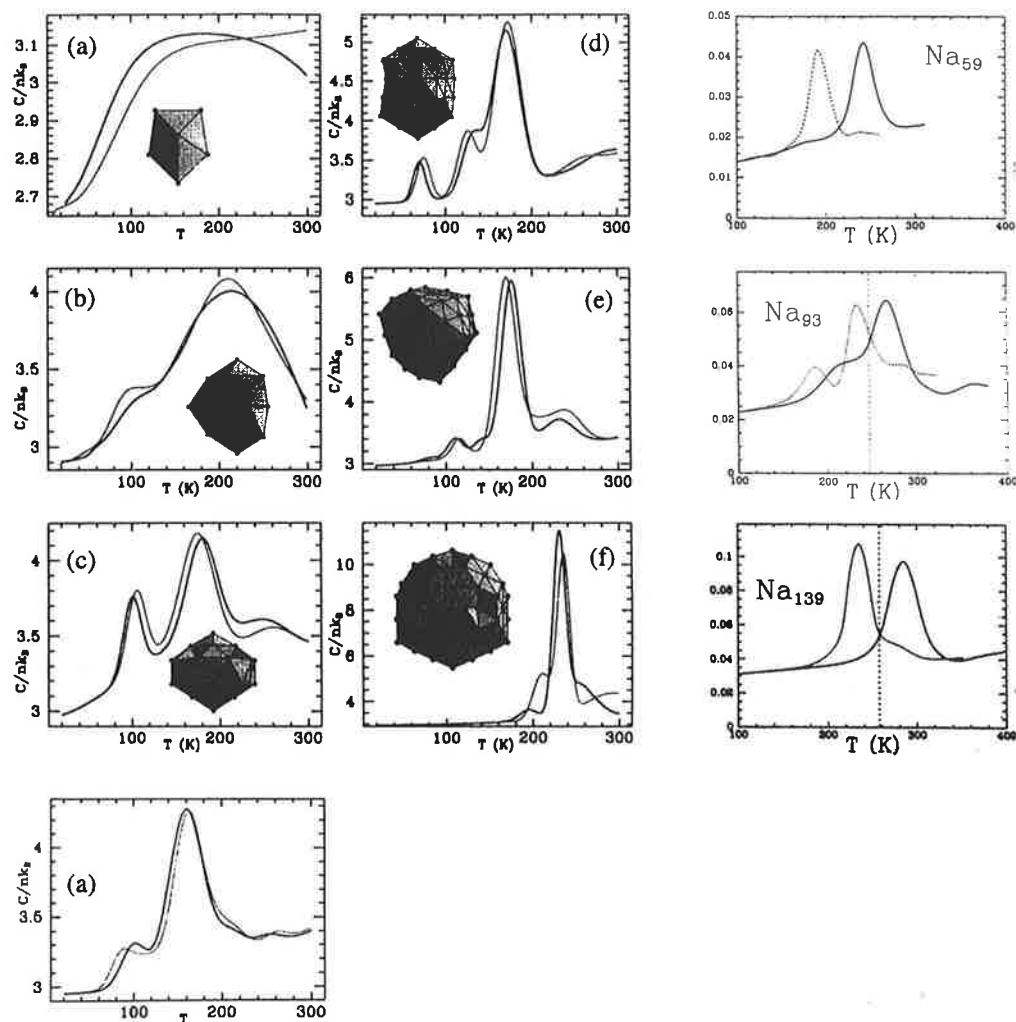


Abbildung 7.6: Die ersten zwei Spalten sind Ergebnisse aus [9], wohingegen die dritte Spalte aus [10] zitiert ist. In den ersten zwei Spalten: kanonische Wärmekapazitäten für  $\text{Na}_n$  (durchgezogene Linie) und  $\text{Na}_n^+$  (gepunktete Linie); in der dritten Spalte: lediglich neutrale  $\text{Na}_n$ , wobei die durchgezogene Linie für Berechnungen im Tight-Binding-Modell und die gepunktete Linie für Berechnungen im Gupta-Modell stehen. Die Größen  $n$  sind für die ersten zwei Spalten folgendermaßen gegeben. Erste Spalte (von oben nach unten):  $n=8, 20, 40, 59$ ; zweite Spalte:  $n=75, 93, 139$ .



[9] und [10]. Die Doktorarbeit [10] von Calvo ist die etwas ältere Arbeit; die berechneten Wärmekapazitäten sind in der Abb.7.6 in der dritten Spalte abgebildet. Hier sind auch die experimentellen Schmelzpunkte (vgl. das Kapitel "Experimentelle Ergebnisse") für  $\text{Na}_{93}^+$  und  $\text{Na}_{139}^+$  als gepunkteter vertikaler Strich eingetragen, wobei das Maximum der Wärmekapazität als die Schmelztemperatur identifiziert werden. In [9] wird allgemein gezeigt, daß es für die Simulation von Natriumclustern kaum einen Unterschied macht, ob der Cluster eine Ladung trägt oder nicht. So kann man in diesen beiden Fällen die experimentellen Schmelzpunkte den berechneten Ergebnissen gegenüberstellen und erkennt, daß die Simulationen recht gut die Schmelzpunkte widerspiegeln können<sup>19</sup>. Allein bei dem simulierten  $\text{Na}_{93}$ -Cluster könnte der Vorhügel vor dem Hauptpeak als Vorschmelzen an der Oberfläche (oder durch eine wachsenden Zahl von Isomeren) interpretiert werden.

Nun zu den etwas neueren Daten aus [9]. In den ersten zwei Spalten in Abb.7.6 sind die berechneten Grundstrukturen (bei 10 K) und die gewonnenen Wärmekapazitäten aufgelistet. Bei dieser Arbeit sei erwähnt, daß jeweils 40 verschiedene Temperaturen von 10 K-400 K getestet wurden, wobei jeder Temperaturlauf aus  $5 \cdot 10^5$  MC-Zyklen besteht. Hierbei dienen jeweils die ersten  $2 \cdot 10^5$  Zyklen der Thermalisierung des Clusters. Aus den Berechnungen gehen die Grundstrukturen und die Wärmekapazitätskurven hervor. Zu den einzelnen Clustergrößen:

- $\text{Na}_8$  und  $\text{Na}_8^+$ : Die Wärmekapazitätskurve zeichnet sich durch einen breiten Hügel aus, was auf die kleine Größe des Systems zurückzuführen ist.
- $\text{Na}_{20}$  und  $\text{Na}_{20}^+$ : Nach Heizen auf 80 K tauchen zwei neue Isomere auf, was sich durch einen leichten Sprung in der Wärmekapazitätskurve bemerkbar macht. Ab 160 K kommen neue Isomere ins Spiel, die bei 210 K zu einem Schmelzen führen (Schmelzen als Übergang zu einer großen Zahl von Isomeren).
- $\text{Na}_{40}$  und  $\text{Na}_{40}^+$ : Der Verlauf ist hier sehr ähnlich. Bei 100 K findet man ein Dutzend Isomere, was sich durch einen Vorpeak in der Wärmekapazitätskurve zeigt. Bei 180 K hat die Wärmekapazität ihr Maximum erreicht: Eine große Zahl an Isomeren liegt vor.
- $\text{Na}_{59}$  und  $\text{Na}_{59}^+$ : Auch hier beobachtet man eine Vorpeak bei 100 K, was wiederum auf eine wachsenden Zahl an Isomeren schließen läßt (ca. 10). Die Schmelztemperatur läßt sich zu 160 K bestimmen.

<sup>19</sup>Der genaue Vergleich zwischen einer berechneten und einer gemessenen kalorischen Kurve ist nicht möglich (vgl. Kapitel 5).

- $\text{Na}_{75}$  und  $\text{Na}_{75}^+$ : Dieser Cluster zeichnet sich durch eine kompakte Struktur mit vier zusätzlichen Oberflächenatomen aus. Diese Oberflächenatome können beim Heizen sehr mobil werden, was man in einem Vorpeak bei 80 K bestätigt findet. Der weitere Verlauf erinnert wieder an die Vorschulter vor dem Hauptpeak.
- $\text{Na}_{93}$ ,  $\text{Na}_{93}^+$ ,  $\text{Na}_{139}$  und  $\text{Na}_{139}^+$ : Diese Cluster weisen ein vollständig anderes thermodynamisches Verhalten auf. Die Wärmekapazitäten sind unimodal mit einem abrupten statt einem kontinuierlichen Anwachsen der Wärmekapazität. Dies erinnert eher an ein festkörperähnliches Schmelzen, skaliert an die Clustergröße. Lediglich äußere Atome, die nicht so fest in die Struktur eingebunden sind, bedingen jeweils ein Vorhügelchen vor dem Hauptpeak.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bis zu einer Clustergröße 75 Vorschmelzen ein generelles Phänomen darstellt, wobei nicht eindeutig ein Phasenübergang fest-flüssig auszumachen ist wegen der wachsenden Isomerenanzahl beim Heizen. Heizen ermöglicht ein vielschrittiges, hierarchisches Öffnen des Konfigurationsraumes. Diese Uneindeutigkeit wird auch durch die Bestimmung von Lindemannparametern gestützt<sup>20</sup>, die nicht automatisches Ansteigen bedeutet, wenn neue Isomere auf der Potentialfläche auftauchen. Das Vorschmelzen wird begünstigt durch "Defekte" in einer stabilen Struktur (Fehlen von Eckatomen z.B.).

Anscheinend haben größere Natriumcluster beim Schmelzen Ähnlichkeit zum Festkörperschmelzen. Wie dies genau vonstatten gehen soll, müssen weiterführende Simulationen oder eindeutige experimentelle Messungen klären. Bezüglich Festkörperschmelzen sei auch auf das Phänomen des Vorschmelzens bei Festkörpern hingewiesen. In [7] wird der Schmelzvorgang von Blei untersucht. Man stellte fest, daß bei etwa 75 % der Schmelztemperatur des Festkörpers die *Oberfläche* unstruktuiert wird. Es entsteht eine flüssige Grenzschicht, deren Dicke bei weiterem Heizen kontinuierlich zunimmt, bis bei der Schmelztemperatur der ganze Festkörper durchschmilzt: Die Oberfläche stellt einen "Schmelzkeim" dar, so daß das Durchschmelzen des gesamten Festkörpers abrupt erfolgt: Die noch festen Anteile des Festkörpers lösen sich in seiner eigenen Schmelze.

<sup>20</sup>Die parallel zu den MC-Simulationen durchgeführte Bestimmung des Lindemannparameters mit Hilfe eines MD-Verfahrens ist hier nicht aufgeführt.

## Kapitel 8

### Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte ein recht abgerundetes Bild des Schmelzens von Natriumclustern sowohl in theoretischer und als auch in experimenteller Hinsicht gegeben werden, das aber noch einige Fragen offen läßt.

Einerseits werden von der theoretischen Seite her seit geraumer Zeit Anhaltspunkte geliefert, wie der Schmelzvorgang von statten geht. Aus experimenteller Sicht schien es jedoch schwierig zu sein, die theoretischen Voraussagen zu verifizieren. Andererseits gelingt es mit dem dargestellten Kalorimeterkonzept, Schmelzpunkte und latente Wärmen von positiv geladenen Natriumclustern der Größen 55-199 zu bestimmen. Dabei agiert der Cluster selbst als sein eigenes sensibles Kalorimeter. Es konnte gezeigt werden, daß sich die innere Energie des Clusters auf das Fragmentspektrum projizieren läßt. Man gewinnt eine Energieeichung, die zur Bestimmung von kalorischen Kurven genutzt wird. Durch einen differentiellen Prozeß kann man Wärmekapazitäten direkt bestimmen. Bei den Messverfahren muß man sich immer bewußt sein, in welchem Maße man "mikrokanonisch mißt".

Ungeklärt bleiben die größenabhängigen Variationen in den Schmelzpunkten und latenten Wärmen. Vermutlich werden erst größenabhängige Simulationen, wie sie in Kapitel 7 vorgestellt wurden, Klarheit verschaffen. Da die zwei Schmelztemperaturmaxima (für  $\text{Na}_{57}^+$  und  $\text{Na}_{142}^+$ ) größenmäßig zwischen elektronischen und geometrischen Schalenabschlüssen liegen, wird ein drittes Maximum im Bereich 309-340 erwartet.

Eine wesentliche Vorhersage über den Schmelzvorgang von bestimmten Clustern (in Größe und Material) ist die Eigenschaft des bimodalen Schmelzens, was in der mikrokanonischen Betrachtungsweise kleiner Systeme formal negative Wärmekapazitäten mit sich bringt. Bisher war keine experimentelle Verifikation möglich. Anhand von  $\text{Na}_{147}^+$  konnte ein starkes Indiz für solch ein Verhalten gegeben werden, wohingegen  $\text{Na}_{185}^+$  nicht in eindeutiger Weise bimodal schmilzt. Diese Erkenntnisse wurden durch eine bessere Einschätzung der

Verbreiterungseffekte bei der Übertragung der inneren Energie des Clusters auf das Fragmentspektrum erreicht.

Zur Zeit wird die Thermalisierungsstufe modifiziert, so daß zum einen tiefere Temperaturen erreicht werden können als auch der Thermalisierungsvorgang feinschrittiger in der Temperatur eingestellt werden kann. Nach Fertigstellung der neuen Thermalisierungsstufe wird es in naher Zukunft möglich sein, die Ergebnisse des bimodalen Schmelzens zu reproduzieren bzw. die dargestellten Vorgehensweisen an anderen Clustergrößen zu testen. Im besonderen ist es von Interesse, die Bimodalität der Energieverteilungen am Phasenübergang direkt zu beobachten. Bei größeren Laserenergien lassen sich die Fragmentverteilungen auf der Massen- oder Energieskala weiter auseinanderschieben, so daß die Chance bestehen könnte, am Phasenübergang eine doppelte Anzahl von Fragmentmaxima zu observieren (bei Bimodalität). Bei so hohen Laserenergien (höher als 4.7eV) ionisiert man zum zweiten Mal; doch geben Fragmentspektren mit Natriumclustern bei hohen Laserenergien die Hoffnung, daß die Intensitäten der Fragmente des zweifach geladenen Mutter-Clusters für das kalorimetrische Verfahren ausreichen.

Sicherlich stellt sich auch die Frage der Reproduzierbarkeit der Erkenntnisse über das Schmelzen für andere Alkalimetalle wie z.B. Kalium.

Gemessene Wärmekapazitätskurven der Natriumcluster lassen sich ohne Parameteranpassung (bis auf den Phasenübergangsbereich) im Temperaturbereich 120-350 K auf eine Natriumfestkörperkurve setzen. Es wäre interessant zu sehen, in welcher Form die Endlichkeit eines Clusters bei sehr niedrigen Temperaturen Abweichungen von der Festkörperkurve bewirkt. Sicherlich wird man nicht genügend tiefe Temperaturen erreichen, um den Elektronenanteil zu quantifizieren (die lineare T-Abhängigkeit). Ein  $T^3$ -Anteil gemäß der Debye-Näherung für Festkörper sollte für Cluster wegen der endlichen Ausdehnung nicht anwendbar sein. Man würde eher einen exponentiellen Abfall in der Wärmekapazität für tiefe Temperaturen erwarten.

In dieser Arbeit wurden Simulationen vorgestellt, die ein Vorschmelzen vor dem Hauptschmelzprozeß beobachten. Da es experimentell unter Umständen sehr schwierig ist, bei Natriumclustern diesen Effekt nachzuweisen, könnte die experimentelle Verifikation mit einem Mischcluster gelingen: ein "harter" Clusterkern (aus Gold z.B.), der von einer Natriumschicht umgeben ist. So müßte das Aufschmelzen der Natriumschicht vor dem Hauptschmelzvorgang ein ausgeprägtes Signal in der kalorischen Kurve liefern.

Wie man sieht, kann in der vorliegenden Arbeit in umfassender Weise der Schmelzvorgang von Natriumcluster beschrieben werden. Aber umso mehr man Erkenntnisse über Dinge erhält, die im Verborgenen lagen, umso mehr Fragen drängen sich auf (wie so oft), deren Beantwortung der Zukunft vorbehalten ist.

## Literaturverzeichnis

- [1] G.Mie. Beiträge zur Optik dünner Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann.Phys*, **25**:377, 1908.
- [2] P.Pawlow. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers. *Zeitschrift für phys. Chemie*, **65**:1–34, 1909.
- [3] A.Hüller. Finite size scaling at first order phase transitions? *Z.Phys.B*, **95**:63–66, 1994.
- [4] A.Hüller. First order phase transitions in the canonical and the microcanonical ensemble. *Z.Phys.B*, **93**:401–405, 1994.
- [5] Y.Imry. Finite-size rounding of a first-order phase transition. *Phys.Rev.B*, **21**(5):2042–2043, 1980.
- [6] S.Ota und S.B.Ota. Finite Size Scaling of Metastability in First Order Transitions. *Int.Jour.Mod.Phys.*, **12**(20):2063–2066, 1998.
- [7] J.W.M.Frenken. Structure, Dynamics and Melting of Metal Surfaces. *Doktorarbeit, FOM-Institut für Atom- und Molekularphysik, Amsterdam*, 1985.
- [8] J.W.M.Frenken, J.F. van der Veen. Observation of Surface Melting. *Phys.Rev.Lett.*, **54**:134–137, 1985.
- [9] F.Calvo und F.Spiegelmann. Geometric Size Effects in the Melting of Sodium Clusters. *Phys.Rev.Lett.*, **82**(11):2270–2273, 1999.
- [10] F.Calvo. Quelques aspects statiques, dynamiques et thermodynamiques des agrégats. *Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse III*, 1998.
- [11] C.L.Cleveland, W.D.Luedtke, U.Landman. Melting of Gold Clusters: Icosahedral Precursors. *Phys.Rev.Lett.*, **81**(10):2036–2039, 1998.

- [12] R.S.Berry. When the Melting and Freezing Points are not the Same. *Scientific American*, pages 50–56, Aug. 1990.
- [13] R.S.Berry. Clusters, Melting, Freezing and Phase Transitions. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **86**(13):2343–2349, 1990.
- [14] J.Jellinek, T.L.Beck, R.S.Berry. Solid-liquid phase changes in simulated isoenergetic Ar<sub>13</sub>. *J.Chem.Phys.*, **84**(5), 1986.
- [15] F.Gulminelli und Ph.Chomaz. Critical Behavior in the Coexistence Region of Finite Systems. *Phys.Rev.Lett.*, **82**(7):1402–1405, 1999.
- [16] J.-B.Maillet, A.Boutin, S.Buttefy, F.Calvo, A.H.Fuchs. From molecular clusters to bulk matter. I. Structures and thermodynamics of small CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> clusters. *Journal of Chem. Phys.*, **109**(1):329–337, 1998.
- [17] T.H.Hill. *Thermodynamics of Small Systems, Part I*. W.A.Benjamin, inc., New York, 1963.
- [18] W.Thirring. Systems with Negative Specific Heat. *Z.Physik*, **235**:339–352, 1970.
- [19] W.Nolting. *Grundkurs: Theoretische Physik, Band 6: Statistische Physik*. Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1994.
- [20] B.Diu, C.Guthmann, D.Lederer, B.Roulet. *Grundlagen der Statistischen Physik*. Verlag Walter de Gruyter, New York, 1994.
- [21] L. van Hove. Quelques propriétés générales de l'intégrale de configuration d'un système de particules avec interaction. *Physica*, **15**:951, 1949.
- [22] I.N.Bronstein, K.A.Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 24. edition, 1989.
- [23] D.H.E.Gross, A.Ecker, X.Z.Zhang. Microcanonical thermodynamics of first order phase transitions studied in the Potts model. *Ann.Physik*, **5**:446–452, 1996.
- [24] D.H.E.Gross, M.E.Madjet, O.Schapiro. Fragmentation phase transition in atomic clusters I. Microcanonical thermodynamics. *Z.Phys.D*, **39**:75–83, 1997.
- [25] P.Labastie und R.L.Whetten. Statistical Thermodynamics of the Cluster-Liquid Transition. *Phys.Rev.Lett.*, **65**(13):1567–1570, 1990.

- [26] T.Reiners. Spektroskopische Untersuchungen an massenselektierten Natrium-Cluster-Ionen mittels Photodissoziation. *Doktorarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg*, 1992.
- [27] M.Schmidt. Optische Spektroskopie aller kleinen und mittelgroßen Natriumcluster. Systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit. Beobachtung von Phasenübergängen. *Doktorarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg*, 1996.
- [28] W.Kronmüller. Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte kleiner Natriumcluster, Wechselwirkung von ultrakurzen Laserpulsen mit massenselektierten Natriumclustern. *Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg*, 1996.
- [29] C.Ellert. Größen-, Temperatur- und Potentialeinfluß auf die optischen Resonanzen kleiner Alkalicluster. *Doktorarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg*, 1995.
- [30] J.Westergren, H.Grönbeck, S.-G.Kim, D.Tománek. Noble gas temperature control of metal clusters: A molecular dynamics study. *J.Chem.Phys.*, **107**(8):3071–3079, 1997.
- [31] F.Reif. *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. de Gruyter, New York, 3. edition, 1987.
- [32] D.E.Gray. *American Institute of Physics Handbook*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 2. edition, 1963.
- [33] M.Schmidt, R.Kusche, W.Kronmüller, B.von Issendorff, H.Haberland. Experimental Determination of the Melting Point and Heat Capacity for a Free Cluster of 139 Sodium Atoms. *Phys.Rev.Lett.*, **79**(99):99–102, 1997.
- [34] G.Bertsch. Melting in Clusters. *Science*, **277**:1619, 12. Sept. 1997.
- [35] M.Schmidt, R.Kusche, B.v.Issendorff, H.Haberland. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. *Nature*, **393**:238–240, 21.Mai 1998.
- [36] R.Kusche, T.Hippler, M.Schmidt, B.v.Issendorff, H.Haberland. Melting of Free Sodium Clusters. *Europ.Phys.Journal D*, 1999, zur Publikation angenommen (Proceeding der ISSPIC 10, Lausanne 1998).
- [37] C.E.Klots. The evaporative Ensemble. *Z.Phys.D*, **5**:83–89, 1987.

- [38] C.E.Klots. Evaporation from Small Particles. *J.Phys.Chem.*, **92**:5864–5868, 1988.
- [39] R.Schlipper. *Doktorarbeit in Vorbereitung, Fakultät für Physik, Universität Freiburg*, 1999.
- [40] W.Orlik. Entwicklung eines hochauflösenden Massenspektrometers für Photofragmentationsexperimente an Clusterionen. *Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg*, 1991.
- [41] D.Bahat, O.Chesnovsky, U.C.Even, N.Lavie, Y.Magen. *J.Phys.Chem.*, **91**:2460ff., 1987.
- [42] H.Haberland, editor. *Clusters of Atoms and Molecules I*. Springer-Verlag, 1995.
- [43] U.Becker, M.Mennig, M.Schmitt, H.Schmitt. Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold Colloids. *Phys.Rev.Lett.*, **78**(11):2192–2195, 1997.
- [44] M.Schmidt. Die Bestimmung von Dissoziationsenergien aus dem Fragmentationsverhalten angeregter Cluster. *Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Freiburg*, 1991.
- [45] A.Rytkönen, S.Valkealathi, M.Manninen. Melting and evaporation of argon clusters. *J.Chem.Phys.*, **106**(5):1888–1892, 1997.
- [46] Bergmann, Schaefer, editor. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band V*, chapter Vielteilchen-Systeme, H.Haberland, pages 549–626. de Gruyter, 1992.
- [47] An.N.Nesmeyanov. *Vapour Pressure of the Elements*. Infosearch Ltd., London, 1963.
- [48] K.P.Huber und G.Herzberg. *Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
- [49] Ph.Buffat und J.-P.Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys.Rev.A*, **13**(6):2287–2298, 1976.
- [50] U.Buck und I.Ettischer. Experimental evidence for an isomeric transition of size selected methanol hexamers. *J.Chem.Phys.*, **100**(9):6974–6976, 1994.



- [51] J.W.Hovick und L.S.Bartell. Phases and phase changes in clusters of tert-butyl thiol. *J. of Molecular Structure*, **413**:615–620, 1997.
- [52] T.P.Martin. Shells of Atoms. *Phys.Reports*, **273**:199–241, 1996.
- [53] S.L.Lai, J.Y.Guo, V.Petrova, G.Ramanath, L.H.Allen. Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements. *Phys.Rev.Lett.*, **77**(1):99–102, 1996.
- [54] M.Brack. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Rev.Mod.Phys.*, **65**(3):677–732, 1993.
- [55] W.A. de Heer. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev.Mod.Phys.*, **65**(3):611–676, 1993.
- [56] N.W.Ashcroft und N.D.Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart, Einstein, New York, 1976.
- [57] R.S.Berry, T.L.Beck, H.L.Davis, J.Jellinek. Solid-Liquid-Phase Behaviour in Microclusters. *Advances in Chem. Phys.*, ed. I. Puigogine, S.A.Rice, **70B**:75–133, 1988.
- [58] B.J.Alder und T.E.Wainwright. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *The Journal of Chem.Phys.*, **31**(2):459–466, 1959.
- [59] A.Rahman. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys.Rev.*, **136**(2A):405–411, 1964.
- [60] N.Metropolis, A.W.Rosenbluth, M.N.Rosenbluth, A.H.Teller, E.Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chem.Phys.*, **21**(6):1087–1092, 1953.
- [61] J.P.Valleau und G.M.Torrie. A Guide to Monte Carlo Statistical Mechanics: 2. Byways, in B.Berne(Ed.). *Statistical Mechanics. Part A. Equilibrium Techniques*, Vol 5 of Modern Theoretical Chemistry, Plenum, New York 1977.
- [62] J.Kushick und B.J.Berne. Molecular Dynamics Methods: Continuous Potentials, in B.Berne(Ed.). *Statistical Mechanics. Part B. Time-Dependent Processes*, Vol 6 of Modern Theoretical Chemistry, Plenum, New York 1977.
- [63] C.L.Cleveland, U.Landman, T.G.Schaaf, M.N.Shafiqullin, P.W.Stephens, R.L.Whetten. Structural Evolution of Smaller Gold Nanocrystals: The Truncated Decahedral Motif. *Phys.Rev.Lett.*, **79**:1873ff, 1997.

- [64] C.L.Cleveland, U.Landman, M.N.Shafigullin, P.W.Stephens, R.L.Whetten. Structural evolution of larger gold clusters. *Z.Phys.D*, **40**:503–508, 1997.

*An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.*

*Zuerst seien meine Eltern erwähnt, die mich mental und finanziell während des Studiums unterstützt haben.*

*Hellmut Haberland versteht es durch seine erfrischenden Art, eine sehr nette Arbeitsatmosphäre zu schaffen. Seine Begeisterung für die Clusterphysik übertrug sich auf mich. Umsomehr freute es mich, auf einem so brandaktuellen Themengebiet mitarbeiten zu können.*

*Mit Robert teile ich nicht nur die Leidenschaft für den SC. Zusammen gingen wir auf die Jagd nach den wohlbehüteten Geheimnissen des Clusterschmelzens. Die Zeit mit ihm war schlichtweg super!*

*Johannes und Martin waren meine Theoriementoren. Mit ihrer Hilfe scheinen statistische Physik und Thermodynamik ein Kinderspiel zu sein.*

*Werner kennt die Berta sehr gut...dafür kennt er keine technischen Probleme.*

*Bernd kann man fragen was man will. Er ist ein wandelndes Lexikon. Und ein Nachtschpender (die gingen aber zumeist an Marga).*

*Danken möchte ich noch Markus für seinen Rechner, Eric, der alle Probleme mit demselbigen bereinigte, Christoph, dem Latexguru, Christine für alle logistischen Fragen und allen aus der Kaffeerunde, bei der man immer 'was Neues erfuhr (z.B. bei Dominics Rätselstunde): Jürgen, Oli, Daniela, Marga, die beiden Andreasse, Michael, You, Daniel, Jörn....*