



Infrared Studies of Astronomically Relevant Metallic Clusters and their Interactions with Simple Molecules

D.M. Kiawi

Samenvatting

Onze tijd is er een van krimpende afmetingen. Het maken van beelden met licht is tot onder de diffractielimiet ontwikkeld waardoor microscopie door nanoscopie wordt vervangen, lasertechnologie is in staat de elektronische bewegingen tot op de attoseconde nauwkeurig te volgen en devices zijn tot op het moleculaire niveau te construeren. Een belangrijke consequentie van deze verkleining is dat een schaal is bereikt waarop materiaaleigenschappen niet langer dezelfde zijn als die van de vastestof. De ruimtelijke structuur van devices van dergelijke - vaak moleculaire - afmetingen is van beslissende invloed op hun fysische en chemische eigenschappen. Een goed voorbeeld hiervoor vormen metalen nanoclusters. Goud wordt altijd gezien als het meest inerte materiaal verkrijgbaar, maar in de vorm van nanoclusters blijkt het over een verbluffend hoge katalytische activiteit te beschikken. Gedetailleerde studies van metalen nanoclusters zijn derhalve van toenemend belang in vele takken van onderzoek; in dit proefschrift ligt de nadruk op hun relevantie voor de astronomie en katalyse.

Het werk dat in dit proefschrift wordt beschreven heeft de volgende doelstellingen: a) het vergroten van fundamentele kennis over de interacties tussen simpele liganden en metaalclusters die relevant zijn voor astronomische of (bio-)katalytische processen, b) het opzetten van een set referentiedata waartegen dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) methoden gecalibreerd kunnen worden. We zijn in het bijzonder geïnteresseerd in de wisselwerking tussen watermoleculen en deze clusters om een beter begrip te krijgen van hun bindingsmech-

anismen en om het potentieel van de clusters als katalysator in de watersplitsingsreactie bij kamertemperatuur te doorgronden. Om dit te doen bestudeerden wij clusters van zowel astronomisch (Fe, FeS en AlO) als katalytisch (MnO en Co) relevante materialen met spectroscopische technieken die inzicht geven in hun ruimtelijke structuren, maar ook in mogelijke dissociatiereacties die kunnen plaatsvinden.

In dit onderzoek vonden wij dat watermoleculen gebonden aan clusters van verschillende materialen dissociëren bij kamertemperatuur. De mate waarin dit gebeurt is van groot belang voor katalytische en astronomische modellen. Voor ijzerclusters vonden we een duidelijk voorbeeld voor de invloed van cluster grootte op de mate van activatie van watermoleculen. Dit is van belang omdat het een aanwijzing geeft voor het optimale ontwerp van katalysatoren voor de watersplitsingsreactie. Ook op mangaanoxideclusters dissocieert water, een belangrijke stap in de watersplitsingsreactie. Vanuit het astronomische gezichtspunt betekenen deze observaties dat metalen deeltjes een omgeving kunnen vormen waarin bepaalde reacties gekatalyseerd worden, wat tot de vorming van complexe(re) moleculen op hun oppervlak kan leiden. Meer algemeen leveren de beschreven spectroscopische experimenten referentiedata voor astronomische waarnemingen. Een samenvatting van het werk in dit proefschrift wordt hier gegeven.

In **Hoofdstuk 2** worden productie van clusters in een laserverdampingsbron, die in de beginfase van het onderzoek is geconstrueerd en gekarakteriseerd beschreven. Speciale aandacht is er voor de factoren die een doorslaggevende invloed hebben op de goede werking van de bron en hoe die zich vertalen in eigenschappen van de geproduceerde clusterdistributies. Daarnaast bevat dit hoofdstuk een gedetailleerde beschrijving van de massaspectrometrische en laserinstrumentatie die zijn gebruikt voor de karakterisatie van de geproduceerde clusters. Het tweede gedeelte van het hoofdstuk behandelt de spectroscopische techniek IR multiple photon dissociatie spectroscopie, waarmee de vibrationele spectra van de clusters zijn opgenomen.

In **Hoofdstuk 3** bestuderen we de interactie tussen kationische cobalt clusters met water moleculen $\text{Co}_n^+ - \text{H}_2\text{O}$ in de gasfase variërend in grootte van $n=6-20$. Ons doel hierbij is te bepalen hoe accuraat de theoretische methoden dit type interactie beschrijven, waarbij

we specifiek testen of water dissociatief of moleculair bindt aan de clusters. Hiertoe beschouwen we de vibraties waarin de cobalt-water binding een rol speelt tot in het ver-infrarood spectrale gebied ($200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$), waar de waargenomen resonanties een geleidelijke, maar duidelijke evolutie met cluster grootte laten zien. Als we de experimentele data vergelijken met theoretische voorspellingen zien we dat deze laatste zeer accuraat zijn voor de sterk gelokaliseerde buigingsvibratie van water, maar dat ze bij lage frequenties - ongeacht de gebruikte methode - niet goed werken. Dit suggereert dat de sterkte van de koppeling tussen relatieve bewegingen van het water ten opzichte van het cluster en de vibraties binnen het cluster wordt overschat in de theoretische beschrijving. Een alternatieve verklaring is dat het potentiaaloppervlak van de $\text{Co-H}_2\text{O}$ binding sterk anharmonisch is voor deze systemen.

Dezelfde methoden worden in **Hoofdstuk 4** gebruikt om de adsorptie van watermoleculen op ijzerclusters te bestuderen. Bij adsorptie van water op uitgestrekte ijzeroppervlakken wordt algeheel aangenomen dat het watermolecuul dissocieert, maar het is niet duidelijk of dit ook voor clusteroppervlakken geldt. In onze studies vinden we overtuigend bewijs voor moleculaire adsorptie in de vorm van een resonantie op de voor water karakteristieke frequenties van de buigvibraties. In het ver-infrarode spectrale gebied ($200\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) vinden we tegelijkertijd sterke aanwijzingen dat dissociatie soms ook plaatsvindt. Deze aanwijzingen bestaan uit een sterke absorptieband bij 530 cm^{-1} die niet kan worden toegekend aan een vibratie van moleculair geadsorbeerde structuren, maar juist wel aan een structuur met gedissocieerd water. Een berekening van het potentiaaloppervlak van de adsorptie- en dissociatiereactie van water op een clusters levert energiebarrières van 0.32 eV en 0.73 eV voor respectievelijk partiële en gehele dissociatie van water. Dergelijke barrières maken een partiële dissociatie bij kamertemperatuur, waarbij de experimenten zijn uitgevoerd mogelijk, terwijl gehele dissociatie niet erg waarschijnlijk is. Deze resultaten duiden er tevens op dat een partiële dissociatie ook in beschouwing zal moeten worden genomen.

Het oxygen-evolving complex, het hart van het biologische fotosysteem II waar in groene planten, algen en cyano bacteriën de splitsingreactie van water onder invloed van zonlicht plaatsvindt, wordt ge-

vormd door een inorganisch CaMn_4O_5 cluster. In **Hoofdstuk 5** bootsen we deze reactie na door water te laten adsorberen op twee modelsystemen (Mn_2O_2^+ en Mn_4O_4^+). De combinatie van infraroodspectroscopie en berekeningen met DFT geven aan dat dissociatie van water gebeurt door middel van hydroxylatie van Mn-O-Mn μ -oxo bruggen in het cluster. Dissociatie vindt plaats in elk bestudeerd systeem vanaf het eerste geadsorbeerde watermolecuul totdat elke beschikbare Mn-O-Mn μ -oxo brug is gehydroxyleerd. Verdere watermoleculen die adsorberen blijven intact en vormen H_3O_2 groepen met de eerder gehydroxyleerde μ -oxo bruggen. Voor het specifieke geval van $\text{Mn}_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n^+$ vinden we dat de adsorpties van watermoleculen structuurveranderingen in het voorheen tweedimensionale cluster induceren waarbij het verandert in een open kubusstructuur voor $n \geq 3$ tot een gesloten kubusstructuur voor $n \geq 6$.

In **Hoofdstuk 6** bestuderen we de aluminiumoxideclusters van verschillende groottes en composities. Een belangrijk doel van deze studie is uit te vinden wat de kleinste stabiele bouwstenen voor bulk aluminiumoxide zijn. Met de gebruikte productietechniek worden vooral clusters bestaand uit meer zuurstof- dan aluminiumatomen gevormd. Bestraling met infraroodlicht leidt tot een fragmentatie van zuurstofrijke in zuurstofarme clusters die golfengteafhankelijk is. Sterke overeenkomsten tussen verschillende cluster groottes in de spectrale afhankelijkheid van de fragmentatie duiden op het bestaan van 'families' van clusters. Uit de spectrale karakteristieken, met name de aanwezigheid van banden in de buurt van 1500 cm^{-1} , de frequentie van de strekvibratie van moleculair zuurstof, concluderen we dat de clusters bestaan uit een relatief stabiele clusterkern waarop zuurstofmoleculen zijn geadsorbeerd. Als we de spectra van aluminiumoxideclusters gemeten in dit experiment, waar verlies van een zuurstofmolecuul de 'boodschapper' van een resonantie is, vergelijken met eerder gemeten spectra waar een helium atoom deze boodschapperfunctie heeft constateren we dat de spectra sterk op elkaar lijken, met een kleine roodverschuiving voor de met zuurstof als boodschapper gemeten spectra. Deze roodverschuiving wordt toegekend aan de iets grotere verstoring van het cluster door de binding met het zuurstofmolecuul. De hier gemeten spectra voor Al_3O_4^+ , Al_4O_8^+ , en Al_4O_7^+ clusters worden vergeleken met berekende absorptiespectra voor eer-

der gepubliceerde structuren. De structuren met de laagst berekende energie bestaan allemaal uit een vier- zes- of achtvoudige ringstructuur met alternerend aluminium- en zuurstofatomen.

Deze clusters zijn astronomisch van belang omdat verwacht wordt dat ze worden gevormd in de omgeving van bijvoorbeeld rode reuzen, waar temperaturen en drukken dusdanig zijn dat condensatie vanuit de gasfase voor kan komen. Deze clusters kunnen uitgroeien tot grotere deeltjes waarvan de optische eigenschappen die van bulk Al_2O_3 zijn. Afhankelijk van de omstandigheden waaronder deze grotere deeltjes gevormd zijn, met name de temperatuur en de typische aggregatietijd, kunnen de deeltjes kristallijn (κ -, α - of γ -alumina) of amorf zijn. Infraroodwaarnemingen van de rode reus W Hya geven duidelijke aanwijzingen voor een brede band vlakbij $11 \mu\text{m}$ (910 cm^{-1}) die wordt toegekend aan amorphe aluminadeeltjes, terwijl de omstandigheden rond deze ster de vorming van kristallijne deeltjes juist zouden bevoordelen. Een mogelijke verklaring voor deze discrepantie zou eruit kunnen bestaan dat de emissie afkomstig is van clusters in plaats van de grotere deeltjes. Eerdere studies hebben aangetoond dat Al_2O_3 clusters spectrale eigenschappen hebben die sterk lijken op die van amorphe aluminadeeltjes, maar met een structuur die meer weg heeft van γ -alumina. Om de waarnemingen in overeenstemming te brengen met laboratoriumdata zou de emissie kunnen worden toegekend aan grote Al_2O_3 clusters. Zulke clusters zijn dynamisch goed met het aanwezige gas gekoppeld, terwijl ze door hun geringe afmetingen en hun hoge transparantie maar een geringe stralingsdruk door stellare fotonen ondervinden.

Tenslotte bestuderen we in **Hoofdstuk 7** de vorming van ijzersulfide (FeS) deeltjes in het interstellair medium (ISM) door middel van gasfase laboratoriumexperimenten. Vast FeS is een belangrijke stof in het ISM omdat het de belangrijkste bron van zwavel is in ons zonnestelsel. De relatieve abundantie van atomair zwavel in de gasfase is substantieel hoger in diffuse wolken dan in moleculaire wolken in het ISM, wat duidt op een efficiënte chemisch route voor de opslag van atomair zwavel in zwavelhoudende stoffen, zoals vast FeS. Onlangs zijn sterke aanwijzingen gevonden voor de aanwezigheid van FeS in interstellair stof door Westphal en zijn medewerkers: in drie op de zeven stofdeeltjes verkregen uit de Stardustmissie en waarschijnlijk

afkomstig van buiten ons zonnestelsel, vonden zij sporen van FeS. In de experimenten vormen we FeS clusters door laserverdamping van een pyrietstaaf. De hoeveelheid gevormde clusters is voldoende voor een spectrale karakterisatie en een eerste IR spectrum van kationische Fe_4S_4^+ clusters gecomplexeerd met een watermolecuul wordt gepresenteerd.