

# Superatomen imiteren elementen

Echt alchemie kun je het net niet noemen, maar de zilveren 'superatomen' die Delftse wetenschappers onlangs maakten, zetten het periodieke systeem van elementen wel danig op zijn kop. "Dit onderzoek leidt tot een heel nieuwe tak binnen de chemie."

TOMAS VAN DIJK

"Een moderne vorm van alchemie? Ja, in bepaalde zin maken we nieuwe atomen, zogenaamde superatomen, maar we gaan geen goud maken. We richten ons op heel nieuwe materies. Kristallen bijvoorbeeld met nieuwe bijzondere magnetische, optische of elektrische eigenschappen. Het is fascinerend. Dit onderzoek leidt tot een heel nieuwe tak binnen de chemie, de clusterchemie." Prof. dr.ir. Andreas Schmidt-Ott van Technische Natuurwetenschappen steekt zijn enthousiasme niet onder stoelen of banken. De hoogleraar heeft samen met de onlangs bij hem gepromoveerde dr. Christian Peineke een techniek ontwikkeld waarmee hij atoomclusters, 'superatomen', van metalen kan maken die de eigenschappen van elementen in het periodieke systeem imiteren. Zo kunnen de deeltjes zich als edelgassen gedragen, maar bijvoorbeeld ook als halogenen zoals jood of chloor, afhankelijk van hun grootte en lading.

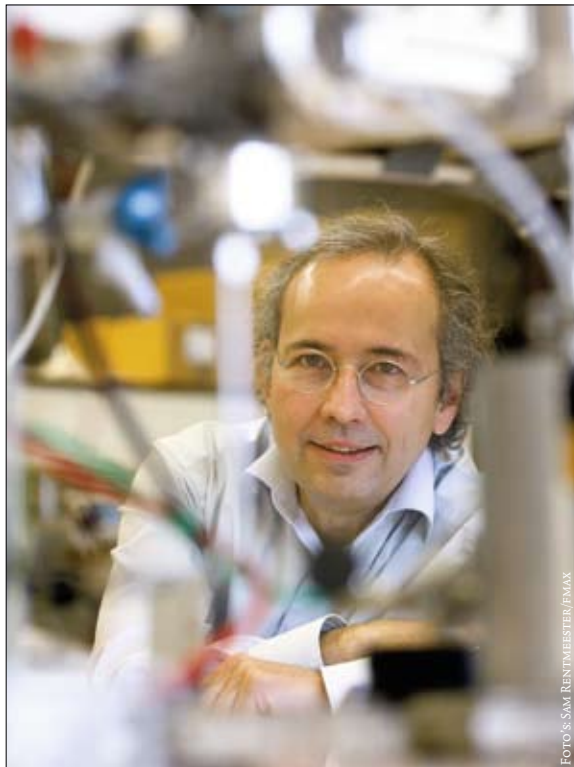
Maar belangrijker nog, de twee slaagden erin de deeltjes zeer puur, dus zonder verontreinigingen, op te vangen en op grootte te selecteren, waardoor ze er chemische experimenten mee kunnen uitvoeren. Iets waar Amerikaanse onderzoekers die enkele jaren geleden al furore maakten met aluminiumsuperatomen, slechts van konden dromen. Zij slaagden er namelijk niet in hun superatomen puur genoeg en in voldoende hoeveelheid voor handen te krijgen. Volgens Schmidt-Ott is de weg voor clusterchemie nu geopend.

## Magic numbers

Een klein gedraaid draadje zoals in een gloeilamp, maar dan van zilver, staat aan de wieg van de bijzondere zilverdeeltjes. "Als je dit zilveren draadje verhit tot zo'n negenhonderd graden Celsius, vlak onder het smeltpunt, dan ontstaat er een damp van zilveratomen", vertelt Peineke wanneer hij een rondleiding geeft in zijn laboratorium bij DelftChemTech. Net als watermoleculen die mist vormen, kleven de zwevende atomen in groepjes aan elkaar. Maar ze doen dit niet willekeurig zoals in echte mist. Klontjes zilver van onder meer 9, 13 of 55 atomen blijken energetisch heel stabiel en komen daardoor opvallend vaak voor in de zilvernevel. Het zijn de *magic numbers*. Het achterliggende mechanisme dat voor deze stabiliteit zorgt bij superatomen met *magic numbers* werd in 2005 door Amerikaanse collega's van de Virginia Commonwealth

University helder beschreven in *Science*. Zij hadden toen al metalen superatomen ontdekt, maar dan van aluminium in plaats van zilver. Hun aluminiumclusters van 13, 23 en 37 atomen gedroegen zich als losse atomen omdat ze elektronen hadden die in een baan om de gehele atoomcluster heen bewogen. Deze zogenaamde schillen leken opvallend veel op de schillen van elementen uit het periodieke systeem. De ruimtelijke ordening van de atomen gecombineerd met deze superatoomschillen zorgden voor de stabiliteit van de deeltjes.

Na rekenwerk aan de ruimtelijke structuur en de verdeling van de elektrische ladingen van de clusters concludeerden de onderzoekers dat nog een hele rits andere grotere en kleinere clusters stabiel moesten zijn. Ze ontdekten ook dat hun aluminium<sub>13</sub> bijzondere eigenschappen zou vertonen als er een joodatoom aan werd gekoppeld. Op het deeltje zouden dan meerdere elektrisch geladen plekken ontstaan waardoor de cluster uiterst geschikt zou worden als katalysator. ➤



Prof.dr.ir. Andreas Schmidt-Ott: "We hebben de *magic numbers* van zilver ontdekt."

Een klein draadje zoals in een gloeilamp, maar van zilver, staat aan de wieg van de zilveren superatomen. Het draadje wordt verhit tot zo'n negenhonderd graden Celsius, vlak onder het smeltpunt, waardoor er een damp van zilveratomen ontstaat. Deeltjes in die zilvermist klonten samen tot superatomen.



FOCUS

De superatomen geven het periodieke systeem er een derde dimensie bij, schreven diverse populair wetenschappelijke tijdschriften destijds. Zo denkt Schmidt-Ott er ook over. Al moet de derde dimensie volgens hem nog wel in kaart worden gebracht. “De superatomen die tot nu toe gevonden zijn hebben vergelijkbare chemische eigenschappen als elementen uit het periodieke systeem, doordat hun schillen op elkaar lijken. Het is ook mogelijk dat we superatomen vinden met andere schillen, waardoor we er compleet nieuwe eigenschappen bij krijgen. Die superatomen vormen de derde dimensie.”

Schmidt-Ott hoopt in de toekomst zulke atoomclusters te vinden met nieuwe bijzondere magnetische, optische of elektrische eigenschappen, die tegelijkertijd zo stabiel zijn dat er kristallen of andere vaste vormen mee gemaakt kunnen worden. Zo werd eind vorige eeuw de buckyball ontdekt, een bolvormig hol superatoom met opmerkelijke elektrische eigenschappen, die bestaat uit zestig koolstofatomen. “Er zijn waarschijnlijk nog veel meer superatomen die even stabiel zijn die nog ontdekt moeten worden”, aldus de professor.

Veel spectaculairder ogende bouwsels dan de buckyball liggen overigens waarschijnlijk niet in het verschiet. “Clusters die kleiner zijn dan honderd atomen zijn het interessantst omdat het voor de chemische eigenschappen van die deeltjes echt uitmaakt of je er een atoom aan toevoegt of er een van afhaalt”, zegt Schmidt-Ott, die zelf vooral gekeken heeft naar deeltjes tot negen atomen groot.

## Toepassingen

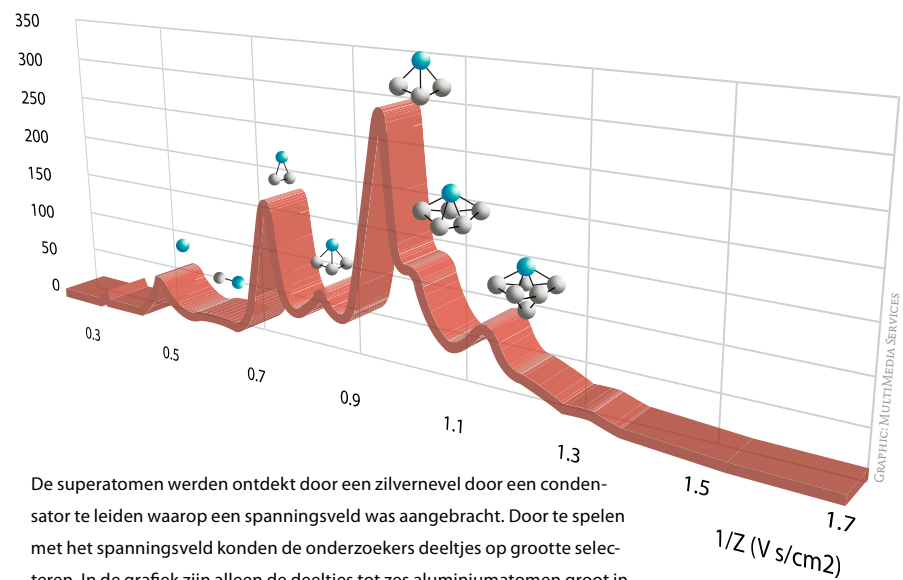
De geestelijke vader van de aluminium superatomen, professor Shiv Khanna van de Virginia Commonwealth University, heeft hooggespannen verwachtingen van het Delftse werk. Hij ziet veel toepassingen voor zijn aluminium superatomen. Als katalysators in brandstoffen bijvoorbeeld of in de vorm van supergeleidende kristallen. Maar hij heeft nog maar weinig kunnen experimenteren met de deeltjes, omdat die tot nu toe ongreepbaar waren. Met de techniek van de TU blijft het waarschijnlijk niet meer bij modelleerwerk, maar kan er daadwerkelijk geëxperimenteerd worden.

De superatomen werden tot nu toe vooral gemaakt in vacuüm met zogenaamde clusterbeams. Deeltjes worden bij dat proces door condensatie van een damp geproduceerd en direct daarna aangezogen naar een massaspectrometer om geanalyseerd te worden. Met deze techniek kun je de deeltjes wel waarnemen, maar je kunt ze vervolgens niet meer gebruiken. Schmidt-Ott en Peineke slaagden er daarentegen in de deeltjes bij normale druk op te vangen in een inert gas, argon, en ze nauwkeurig op grootte te selecteren, een paar belangrijke vereisten voor verder experimenteel werk.

“Bij onze gloeidraadtechniek maken we gebruik van kleine positieve ladingen in de supermoleculen”, vertelt Peineke. “We leiden de deeltjes met argongas door een condensator. Wanneer we daarop een spanning aanbrengen, buigen de deeltjes af omdat ze geladen zijn. Hoe groter ze zijn, hoe meer weerstand ze ondervinden van het gas en hoe minder ver ze afbuigen. Door met de spanning te spelen kunnen we ze dus op grootte selecteren en opvangen.”

“Hier zie je een grafiekje met de clusters gemaakt door middel van deze mobility analyse”, zegt Schmidt-Ott. “In het begin zagen we alleen kleine uitschieters die nauwelijks significant leken. Maar we hebben de grafieken van vele

ectrometer signal (au)



De superatomen werden ontdekt door een zilvernevel door een condensator te leiden waarop een spanningsveld was aangebracht. Door te spelen met het spanningsveld konden de onderzoekers deeltjes op grootte selecteren. In de grafiek zijn alleen de deeltjes tot zes aluminiumatomen groot in beeld gebracht (de blauwe bolletjes zijn kaliumatomen).

tests met elkaar vergeleken en telkens bleken de pieken op dezelfde plek te zitten. We hadden de magic numbers van zilver ontdekt. Samen met een Franse collega, dr. Michel Attoui, hebben we de techniek verfijnd door de temperatuur te verlagen en gevoeliger apparatuur te gebruiken.” Khanna, Peineke en Schmidt-Ott werken nu samen aan een artikel over zilveren superatomen. “Het onderzoek aan superatomen is nu een joint effort geworden”, zegt de Amerikaan vanuit de Verenigde Staten. Schmidt-Ott beaamt dat: “Zij kunnen rekenen aan superatomen en bepaalde eigenschappen voorspellen. Wij kunnen de deeltjes die veelbelovend lijken vervolgens met onze techniek op maat leveren.”

Hun succes hebben Schmidt-Ott en Peineke ironisch genoeg te danken aan een verontreiniging van kalium in de zilveren gloeidraadjes. Juist die verontreiniging zorgde

## De superatomen geven het periodieke systeem er een derde dimensie bij

ervoor dat de deeltjes op grootte geselecteerd konden worden. “Zilver bevat altijd sporen van kalium”, vertelt Schmidt-Ott. “Tijdens het verhitten van het draadje laten kaliumionen los en hechten vervolgens aan de zilverclusters. Het zijn deze atomen die het zilver een licht positieve lading geven. Ze beïnvloeden de stabiliteit en de elektronische eigenschappen van de superatomen nauwelijks terwijl ze het wel mogelijk maken dat we de superatomen later van elkaar te scheiden. Op vergelijkbare wijze kunnen we ook aluminium superatomen maken. Het enige wat we dan hoeven te doen is wat kalium aan de draadjes toevoegen, of cesium, daar gaan we ook mee experimenteren. Verder is het dezelfde techniek. We hebben het door puur toeval ontdekt.”

«