

# Natriumklyngers periodiske system

Af Klavs Hansen,  
Niels Bohr Institutet

Betragter man den udviklingsproces der består i at enkelte atomer af et bestemt stof sammenlæjres gennem forskellige »molekyleformer« indtil makroskopiske dimensioner nås, vil man opdage, at en række egenskaber varierer periodisk som funktion af størrelsen. Disse variationer er mest udpræget jo mindre systemerne er. Fysikere kalder de systemer, hvor antallet af atomer endnu lader sig tælle for klynger. Visse karakteristiske variationer er periodiske i klyngernes lineære dimensioner og af den grund taler man om 'skalstruktur' hos kugleformede klynger. I mange tilfælde kan skallerne forklares ved en geometrisk pakning af atomerne lag for lag i klyngen. Det er specielt udpræget for klynger der består af ædelgasatomer Ar, Kr eller Xe. For metalklyngers vedkommende er der imidlertid variationer der kun kan forklares rent kvantemekanisk, som resultatet af kvantisering af valenselektronernes bevægelse i et sfærisk middelpotential. Man er kommet utroligt langt i beskrivelsen af periodeegenskaberne uden at specificere »molekylstrukturen« i form af de positive metalioners positioner. En simpel model hvor det blot antages at de positive ladninger udgør en jævnt udsmyrt baggrund (jellium) for elektronernes bevægelse, giver mange af de mest slående træk.

Metalelektronernes kvantisering har mange lighedspunkter med elektronernes opførsel i atomer. Men hvor atomet er begrænset i størrelse, til mindre end ca. 100 elektroner, eksisterer denne begrænsning ikke for klynger. Metalklyngerne giver derfor mulighed for ikke blot at følge det kondenserede stof fra fødslen. De giver også en chance for at danne sig et billede af hvor-

dan kvantestrukturen ville udvikle sig i atomer hvis de ikke var underlagt begrænsninger i størrelse.

Med dette formål har en gruppe på Niels Bohr Institutet opstillet apparatur til at producere og måle på klynger

af alkalimetaller. I det følgende skal beskrives resultater der belyser spørgsmålet om elektronskalstrukturen i Bohr's korrespondensgrænse, hvor kvantetallene bliver store. Selve problemstillingen er tildels beskrevet i en tidligere artikel i Dansk Kemi (se ref. (1)).

Metalklyngerne adskiller sig især fra atomerne ved at elektrontætheden er stort set konstant i metaldråbens indre og går hurtigt mod nul ved overfladen, mens atomer jo har en stærkt varierende radial elektrontæthed. Det resulterende effektive potential er tilsvarende fladt i det indre og begrænset af stejle ydre vægge.

## Produktion af klynger

Den metode der anvendes til at producere klyngerne baserer sig på adiabatisk ekspansion af en mættet gas af metalatomer, i dette tilfælde natrium. Fra en ovn med 20 g natrium ved en temperatur på omkring 800°C, ekspanderer gassen ud i vakuum gennem en dyse med diameter på 100 µm. Det resulterende temperaturfald bevirker en kondensation af metalgassen. For at fremme kondensationsprocessen påtrykkes en inert kølegas, Ar eller Xe, med et tryk på 1 - 10 atm. (se fig. 1). Med en sådan kilde kan man producere klynger i alle størrelser op til adskillige tusinde atomer. Eksempler på massespektre er vist i fig. 2. Massespektrene er optaget ved at ionisere klyngerne og efterfølgende sende dem gennem et time-of-flight massespektrometer. Som det ses, producerer man ikke en enkelt masse men snarere en bred fordeling. Massfordelingen kan varieres ved at ændre dysens dimensioner, ovns eller dysens temperatur, eller trykket af kølegassen.

## Massespektre og skalstruktur

Som det fremgår af fig. 2. er

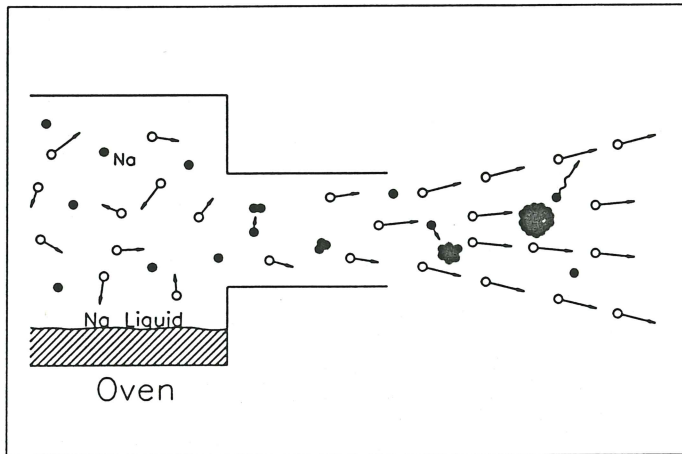


FIG. 1: Produktion af klynger. I ekspansionen af en inert gas gennem dysen med diameter 0.1 mm vil gasatomernes termiske bevægelse konverteres til en ordnet translatorisk bevægelse. Den resulterende køling af gassen bevirker at natriumatomerne kondenserer til klynger.

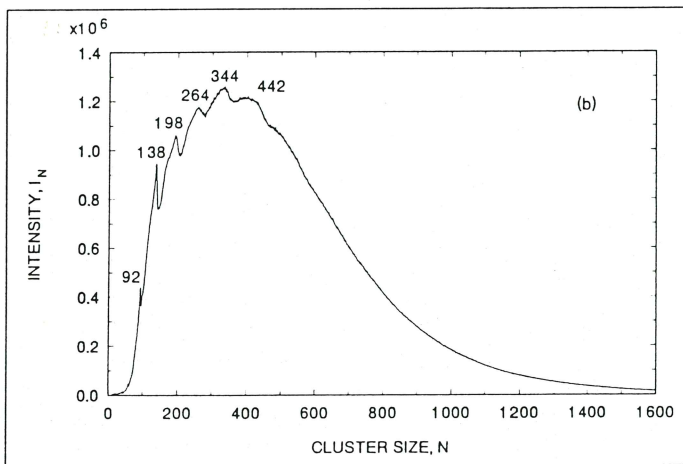
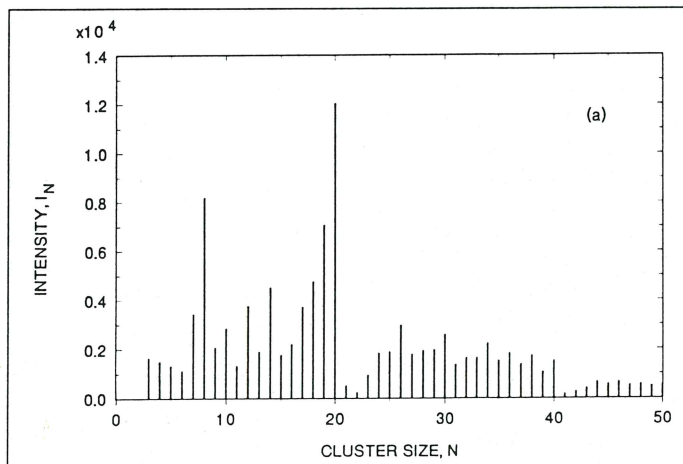


FIG. 2: Massespektre produceret med adiabatisk ekspansion og målt med et time-of-flight massespektrometer efter en forudgående fri flyvestrækning på 1 m, svarende til 1 ms. Kølegassen er (a): Argon med et tryk på 3 atm.; og (b): Xenon med et tryk på 10 atm. Monomere og dimere observeres ikke på grund af disses høje ionisationspotential [5].

intensiteten i et massespektrum ikke en jævnt varierende funktion af massetallet. Visse størrelser forekommer uforholdsmæssigt ofte. I det viste spektrum (2a), er det klyngerne med  $N = 8, 20, 40$ , hvor  $N$  betegner antallet af atomer eller ledningselektroner i klyngen. Denne ujævne intensitet afspejler den varierende stabilitet af klyngerne overfor tab af atomer ved fordampning, således at  $Na_8, Na_{20}, Na_{40}$  er specielt stabile mens  $Na_9, Na_{21}, Na_{41}$  er mindre stabile end normalt. Netop dette mønster forventer man i en model hvor elektronerne bevæger sig frit i et kuglesymmetrisk volumen med en veldefineret overflade (2). Tallet 8, 20, 40 repræsenterer i denne model det antal elektroner der er nødvendige for at fylde tre på hinanden følgende skaller og kaldes magiske tal. I analogien til det periodiske system svarer de således til ædelgasserne. (Skalafslutningerne er forskellige for atomernes periodiske system fordi det effektive potential har en anden radial form). Eksperimentelt fremkommer mønstret ved fordampning af atomer fra klyngen i tidsrummet mellem produktion og indgangen til massespektrometret, en proces der ikke har nogen direkte analogi i atomfysikken.

Et bekvemt udtryk for de observerede intensitetsvariationer kan man få ved at betragte den logaritmisk afledede af intensiteterne:

$$\Delta \log I_N = \log I_{N+1} - \log I_N \approx 2 \frac{I_{N+1} - I_N}{I_{N+1} + I_N} \quad (1)$$

Med denne repræsentation af data vil skalafslutningerne fremstå som skarpe dyk ned fra en glat varierende kurve. Denne behandling af data har vist sig særdeles nyttig når intensitetsvariationerne for store klynger skal kortlægges. Det viser sig nemlig, at amplituden af disse variationer aftager meget hurtigt med  $N$ . Ud fra teoretiske betragtninger ville man forvente at amplituden aftog proportionalt med  $N^{1/2}$ . Man observerer snarere en eksponentielt aftagende amplitude. Diskrepansen kan forklares ved at tage klyngernes og specielt elektronsyste-

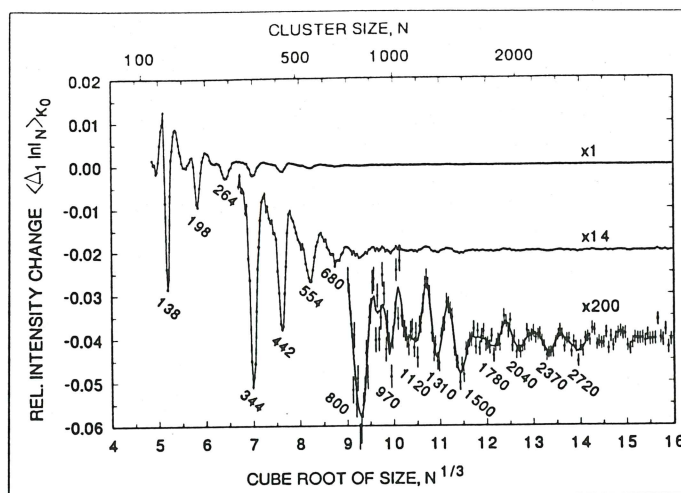


FIG.3: Relative ændringer af klyngeintensiteten som funktion af  $N^{1/3}$ . Ordinaten referer til den generaliserede logaritmisk afledede omtalt i teksten. Derfra er fratrukket en jævnt varierende funktion for at opnå en kurve med middelværdi nul. De magiske tal findes som minima.

mets endelige temperatur i betragtning (3). Med en passende konstrueret, midlet logaritmisk afledet er det muligt at skelne selv meget små systematiske variationer i intensiteterne fra de statistiske fluktuationer. Anvender man denne midlede afledede på for eksempel spektrum 2b, viser det sig, at den tilsyneladende helt glatte kurve dækker over ganske små systematiske variationer, også for  $N$  større end 600. Det fremgår af fig. 3 som viser den afledede som funktion af  $N^{1/3}$  for det summerede massespektrum fra en lang række eksperimenter. Foruden den hurtigt aftagende amplitude bemærkes det, at skalafslutningerne forekommer meget regelmæssigt med en afstand i  $N^{1/3}$  på ca. 0.6. Hvis man går ud fra at klyngens radius kan skrives  $R = r_{ws} N^{1/3}$ , svarer det til at klyngens radius skal vokse med et bestemt (ret lille) beløb for hver afsluttet skal. (Konstanten  $r_{ws}$ , der kaldes Wigner-Seitz radius, er for natrium  $2.1 \text{ \AA}$ ). Fænomenet ses helt op til en klynge-størrelse på  $N = 2800$  med 22 skaller. Denne øvre grænse er endda ikke nogen absolut grænse. Den udtrykker kun, at for større klynger er antallet af tællinger i de beskrevne forsøg utilstrækkelige til at separere signalet fra støjen.

#### Semiklassisk fortolkning

Periodiciteten i de magiske tal kan forstås ved hjælp af de kvantiseringsregler der blev

opstillet i den allersidste fase af kvantemekanikkens udvikling, når man desuden tager Pauliprincippet i betragtning. Ifølge Bohrs kvantiseringsbetingelse for tilstandene i brintatomet, er de tilladte energier bestemt ved betingelsen

$$\oint p dl = nh \quad (2)$$

hvor  $n$  er et heltal,  $p$  er impulsen i den lukkede, klassiske bane man betragter, og  $h$  er Plancks konstant. I brintatomet er det Kepler ellipser. Da potentialet i det indre af metalklyngens volumen er tilnærmelsesvis fladt må de lukkede baner bestå af rette liniestykker, det vil sige være polygoner. Ydermere må impulsen være konstant langs banen.

Man kan derfor udtrykke Bohrs betingelse som:

$$p \oint dl = pL = nh \quad (3)$$

Det vil sige at banens længde for en bestemt impuls også er kvantiseret.

$$L = \frac{nh}{p} = n\lambda, \quad (4)$$

hvilket er de Broglies kvantiseringsbetingelse.  $\lambda$  er elektronens de Broglie bølgelængde. Integralet over polygonen afhænger af dens præcise form, men er i alle tilfælde

fortsættes side 14

## Ny generation af elektroniske laborievægte

- ★ Solidt støbejernskabinat
- ★ Enkel betjening
- ★ 12 forskellige modeller
- ★ Vejekapacitet op til 4000 g
- ★ Nøjagtighed fra 0,001 g
- ★ Mulighed for vejning under vægten



**OHAUS**

OHAUS Precision findes i 2 udførelser. *Standard*-serien med 5 modeller og *Plus*-serien med 7 modeller. *Plus*-serien er udstyret med bl.a. Styktælling, Procentvejning, 4 stabilitetsniveauer, 4 niveauer for gennemsnitsberegning og RS 232 to-vejs interface. OHAUS Precision er uovertruffen på verdensmarkedet med hensyn til pris og ydeevne.

Forlang specialprospekt!

Marielundvej 36  
2730 Herlev  
4291 7511

*Buch & Holm A/S*

## Natriumklyngers...

fortsat fra side 13

proportionalt med den lineære dimension som for et medium med konstant tæthed er proportional med  $N^{1/3}$ :

$$pL = p \int dl = p \cdot \text{konstant} \cdot r_{ws} N^{1/3} \quad (5)$$

hvor konstanten vil afhænge af den præcise geometri af banen.

For en given impuls af elektronen vil de kvantemekanisk acceptable tilstande ifølge Bohr således forekomme periodisk i  $N^{1/3}$ . Og da skalstruktur netop er udtryk for en periodisk variation i forekomsten af elektrontilstande som funktion af energien eller impulsen, kan man allerede nu begynde at forstå hvorfor de magiske tal forekommer ækvivalente i  $N^{1/3}$ . For også at forstå hvorfor afstanden er 0.6 må man tage i betragtning, at elektronerne er fermioner og derfor adlyder Pauli princippet. Fylder man tilstandene efter dette princip, viser det sig, at energien af det højst besatte niveau (fermienergien) på grund af udartningerne stort set er konstant uanset klynge størrelsen, hvis elektronernes tæthed er konstant. Vender man argumentet om og antager at fermienergien er tilnærmelsesvis konstant, er det muligt at finde udartningerne, det vil sige antallet af baner med samme impuls der kan opfylde kvantiseringens betingelse (3). Anvender man nemlig (3) og (5) med konstant (fermi-) impuls ser man, at for en bestemt klynge størrelse gælder at

$$n_0 \propto pFN^{1/3} \quad (6)$$

hvor  $n_0$  angiver værdien af  $n$  ved fermienergien. Tilstande med mindre impuls vil imidlertid også være besatte. Der er præcis  $n_0$  af disse impulser der opfylder (5). Kvantetallet  $n_0$  vil således også angive antallet af fyldte skaller i klyngen med  $N$  elektroner. Antallet af elektroner i en skal er:

$$g_n = \frac{dN}{dn} \propto n^2 \propto N^{2/3} \quad (7)$$

Skalstrukturen giver sig derfor udslag i dels en periodisk variation af niveautætheden som

funktion af elektronens bindingsenergi for fastholdt klynge størrelse, men også i en variation af den effektive bindingsenergi for det øverst besatte niveau som funktion af klynge størrelsen,  $N$ .

For store klynges kan man forstå de beskrevne forsøg på den måde, at de afspejler oscillationer af antallet af niveauer ved fermienergien. Som den impuls der anvendes i kvantiseringens betingelse kan man derfor anvende fermiimpulsen svarende til en fermienergi på 3.24 elektronvolt for natrium, kan man finde fermibølglængden og dermed det beløb vejlængdeintegralet  $\int dl$  skal forøges før man får en ny skal. Ved desuden at anvende den eksperimentelt fundne værdi,  $\Delta N^{1/3} = 0.61 \pm 0.01$ , finder man den tilsvarende forøgelse i klyngens radius. Dermed kan man finde vejlængdeintegralet i forhold til klyngens radius,  $R$ . Resultatet er

$$\Delta L = (5.38 \pm 0.06)\Delta R, \quad (8)$$

eller

$$L = (5.38 \pm 0.06)R. \quad (9)$$

Denne eksperimentelt fundne proportionalitetskonstant angiver længden af de klassiske baner der opfylder kvantiseringens betingelse – i forhold til klyngens radius. Sammenligner man det eksperimentelle resultat med længderne af simple lukkede polygoner, opdager man, at konstanten 5.38 ikke svarer til nogen af dem. Tager man derimod gennemsnittet af vejlængden for en trekantet og en firkantet bane passer resultatet ganske godt. Resultaterne for disse polygoner er:

$$L_{\Delta} = 3\sqrt{3}R = 5.20R \quad (10)$$

og

$$L_{\square} = 4\sqrt{2}R = 5.66R \quad (11)$$

Dette indikerer, at de klassiske baner der er relevante for skalstrukturen, er de trekantede og de firkantede baner.

### Superskaller

Man får således en forklaring

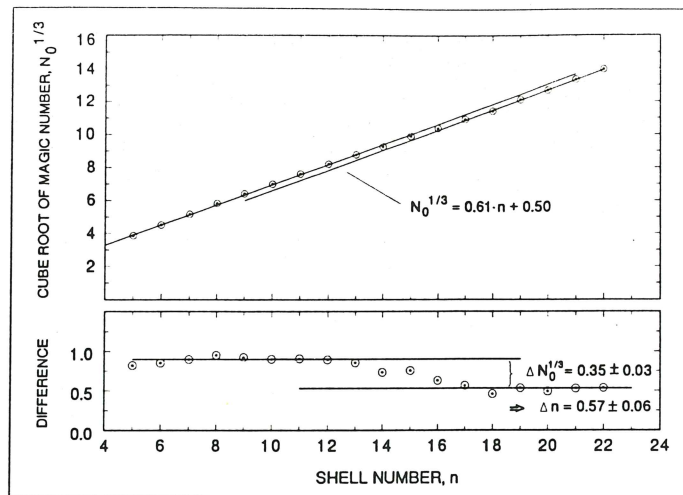


FIG. 4: Kubikroden af de magiske tal fra fig. 3 plottet mod skalnummeret,  $n$ . Punkterne falder på to linier med samme hældning, 0.61, men forskudt med et beløb svarende til en halv skalafstand. Faseskiftet ses lettere på nederste del af figuren, hvor en ret linie er fratrukket. Figuren er fra [6].

på periodiciteten og samtidig en ret præcis bestemmelse af perioden med dette billede. Men derudover har en sådan lige vægtning af trekantede og firkantede baner en anden interessant konsekvens. Plotter man værdien af  $N^{1/3}$  for skalafslutningerne som funktion af skalnummeret, ser man, at den lineære afhængighed ikke holder helt perfekt (fig. 4). Omkring  $N^{1/3} \approx 10$  har kurven et lille knæk der forskyder linien med en halv skalafstand. Denne forskydning er en konsekvens af de lidt forskellige perioder for de trekantede og de firkantede baner der giver anledning til skalstrukturen. Tiltande der svarer til enten trekantede eller firkantede baner forekommer begge periodiske i  $N^{1/3}$ , men perioden er en smule forskellig. En sådan

sum af to periodiske funktioner med næsten samme frekvens giver anledning til de relativt hurtige oscillationer der ligger med en afstand i  $N^{1/3}$  bestemt af gennemsnittet af frekvenserne. Men desuden vil amplituden moduleres periodisk med en frekvens der svarer til den halve forskel mellem de to frekvenser. Denne modulation er blevet kaldt superskaller, fordi den omfatter et større antal almindelige skaller. Superskallerne giver sig blandt andet udslag i en ændring af positionen af skalafslutningerne på en halv periode når man passerer gennem punktet hvor amplituden er minimal. Det er netop dette faseskift man ser omkring  $N^{1/3} = 10$ . Positionen af dette faseskift er i god overensstemmelse med teoretiske beregninger

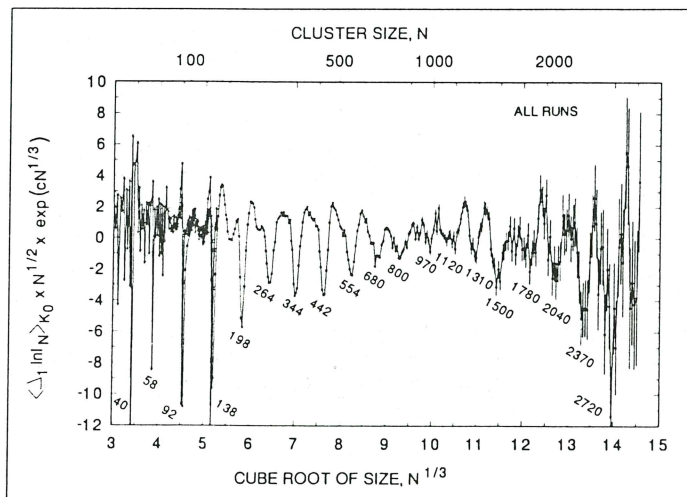


FIG. 5: Punkterne fra fig. 3 korrigeret for effekten af klyngernes endelige temperatur ved hjælp af faktoren  $N^{1/2} \exp(0.65N^{-1/2})$ .

føretaget med simple middel-feltteorier (4) både i form af eksakte løsninger af Schrödingergligningen og ved semiklassiske betragtninger. De sidste giver et indblik i hvorfor netop trekant- og firkantbaner – i modsætning til fremkanter, sekskanter osv. – giver de dominerende bidrag til forsøgsresultatet.

Eksistensen af dette fase-skift er et af de bedste eksperimentelle signaler på superskallerne og en slående bekræftelse på gyldigheden af den forholdsvis simple beskrivelse af elektronernes opførsel i disse små metaldråber. En yderligere bekræftelse på interferensen mellem trekant- og firkantbaner får man ved at gange resultaterne fra fig. 3 op med en korrektion for størrelse og temperatur af formen  $N^{1/2} \exp(0.65N^{1/3})$ . Resultatet fremgår af fig. 5. Man ser hvorledes interferensminimumet optræder netop der hvor faseskiftet finder sted,  $N \approx 1000$ .

#### Konklusion

I det foregående er beskrevet hvordan valenselektronerne i natriumklynger udgør et kvantesystem analogt til grundstoffernes periodiske system. Ved at betragte to typer klassiske lukkede baner er det muligt at forklare hvorfor de magiske tal forekommer ækvivalent i  $N^{1/3}$ , at bestemme afstanden og at forstå det observerede faseskift ved  $N^{1/3} \approx 10$ . Natriumklynger er således et godt modelsystem når man ønsker at studere korrespondensen mellem klassisk bevægelse og kvanteskalstruktur.

Den fordampningsproces der danner grundlag for massespektrenes struktur, er en typisk unimolekular kemisk dissociationsproces, hvor temperaturens indflydelse på elektron-systemet viser sig at være af betydning. Studiet af metalklynger kan på denne måde kaste nyt lys over en klassisk kemisk disciplin.

De resultater der her er præsenteret, betyder langt fra, at metalklyngernes fysik og kemi er fuldstændigt kortlagt. Nogle af de uafklarede spørgsmål relaterer til ionernes rolle. De ovenstående betragtninger underspiller fuld-

stændig vekselvirkningen mellem ioner og elektroner, idet ionernes eksakte positioner overhovedet ikke tillægges betydning. Andre åbne problemer vedrører kollektive eksitationer af valenselektronerne. Endeligt skal nævnes de mange åbne spørgsmål vedrørende kemisk reaktivitet og katalytiske egenskaber. Studiet af disse spørgsmål er endnu i sin vorden men giver dog håb om, at resultaterne ikke blot har akademisk interesse men også kan finde praktisk anvendelse.

Forfatteren ønsker at udtrykke påskønnelse af samarbejdet med kollegerne i klyngegruppen og med S. Bjørnholm i særdeleshed.

#### Om forfatteren:

*Klavs Hansen: Adjunkt ved Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet. Cand.Scient. med speciale i teoretisk højenergifysik i 1986 og fra 1987 tilknyttet klyngefysikgruppen ved Niels Bohr Institutets Tandem Accelerator Laboratorium ved Roskilde. Ph.D. 1991 i eksperimental klyngefysik.*

#### Referencer

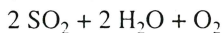
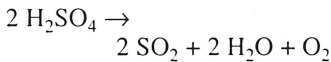
- (1) M.S. Hansen, *Dansk Kemi*, 70, 71 (1989).
- (2) W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 52, 2141 (1984).
- (3) M. Brack, O. Genzken, og K. Hansen, *Z.f. Phys.* D19, 51 (1991).
- (4) H. Nishioka, K. Hansen, og B.R. Mottelson, *Phys.Rev.* B42, 4377 (1990).
- (5) S. Bjørnholm, J. Borggreen, O. Echt, K. Hansen, J. Pedersen, H.D. Rasmussen, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1627 (1990).
- (6) J. Pedersen, S. Bjørnholm, J. Borggreen, K. Hansen, T.P. Martin, og H.D. Rasmussen, *NATURE*, 353, 733 (1991)

# Nyt om fremstilling af dihydrogen (brint)

Kemikalier fremstillet med solenergi er et aktuelt emne.

Israel Dostrovsky (rektor for Israels Nationale Forskningsråd) har for nylig givet en oversigt over mulighederne for at fremstille dihydrogen.

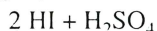
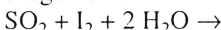
Udgangspunktet er, at svovlsyre ved høj temperatur (og her kommer Solen ind) spaltes under dannelse af svovldioxid



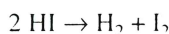
Med svovldioxid er der tre muligheder for at fremstille dihydrogen.

#### San Diego

Lader man svovldioxid reagere med diiod, dannes der hydrogeniodid

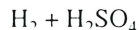
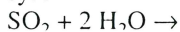


Hydrogeniodid spaltes ved opvarmning i dihydrogen og diiod



#### Westinghouse metoden

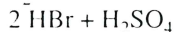
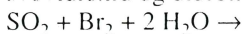
Ved elektrolyse af en vandig opløsning af svovldioxid dannes der dihydrogen og svovlsyre



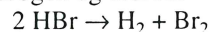
Ved denne elektrolyse er det tilstrækkeligt med 0,29 V i stedet for de omkring 2 V, der skal bruges ved elektrolyse af en vandig opløsning af svovlsyre.

#### Ispra metoden

Denne metode er udviklet på EF's Fælles Forskningscenter i Ispra (Varese), Italien. Den beror på omsætningen mellem svovldioxid og dibrom



Ved elektrolyse ved 0,69 V omdannes hydrogenbromid til dihydrogen og dibrom



Bos

#### Litteratur:

I. Dostrovsky, I.L.: »Chemical Fuels from the Sun«. *Sci. Amer.* December 1991, s. 50

**CLAUS DAMM**  
42 28 44 00

Udstyr til:

- \* steril produktion
- \* bioteknologi
- \* forskning

### Laboratorietilbehør 40.000 varenumre

Indenfor:

- Slang og slangkoblingsudstyr m.m.
- Filtre og filtrationsudstyr
- Plastforbrugsvarer
- Væskekromatografi (HPLC, MPLC og solid phase)
- Laboratoriespecialiteter som antistatika, klæbe- og beskyttelsesmidler

Vi kan levere den mængde/længde – stort eller småt – Der står og skal bruge.

Ring og spørg efter Reichelt's store program hos:

## DANDIAG

Århusgade 108 E  
2100 København Ø  
Tlf. 3543 3077  
Fax. 3543 3177