Klynger af atomer og molekyler

Sven Bjørnholm, Niels Bohr Instituttet

Et dagligdags fænomen

De fleste af os oplever hver eneste dag, at atomer og molekyler, som befinder sig på luftform, kan slå sig sammen og danne faste eller flydende partikler: En tågepartikel er en klynge af vandmolekyler. Det er en regndråbe også. Eller et snefnug. Det er klynger af kulstofatomer, vi ser i stearinlysets flamme eller i de sodpartikler, der sommetider stiger op fra flammen. Svejserøg indeholder klynger af jernatomer - og så fremdeles.

I de fleste industrilande foregår der en livlig forskningsaktivitet med sigte på at forstå de små partikler bedre. Hensigten med denne artikel er at give et indtryk heraf.

Tekniske anvendelser

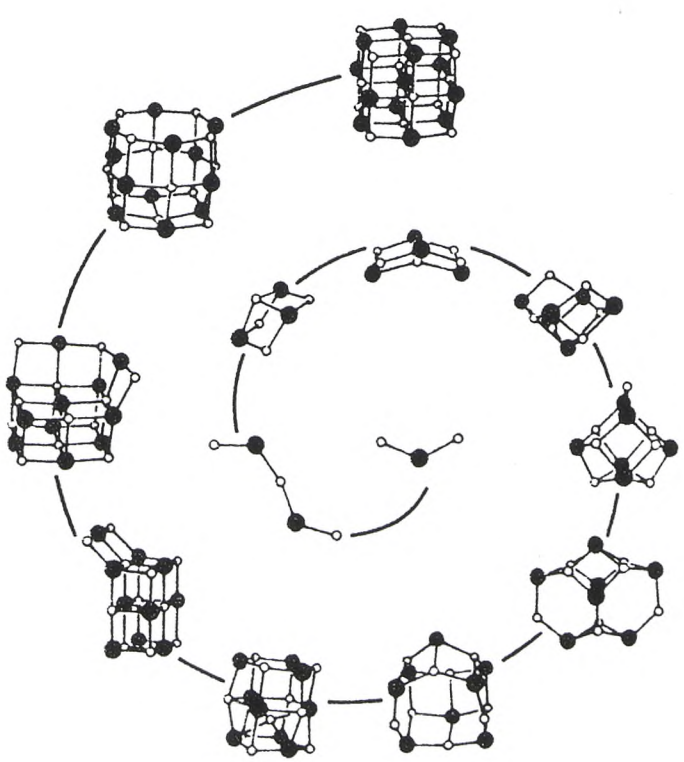
Forskningen stimuleres altid af de praktiske anvendelsesmuligheder, og mikroskopiske partikler optræder i de mest forskelligartede sammenhænge af teknologisk betydning. Småpartikler i røg og udstødningsgasser udgør et forureningsproblem, som kræver udvikling af filterteknologi og bedre forståelse af, hvordan luftforurening i form af aerosoler spredes under forskellige vejrforhold, og hvordan partiklerne kan medvirke til kemiske reaktioner i atmosfæren. Det har her vist sig, at askepartikler fra kulforbrændingen i kraftværker kan nyttiggøres ved cementfabrikation. I fotografering er småbitte sølvkorn grundlag for billeddannelsen ved eksponering og fremkaldelse. Derfra er der et spring til industriel katalyse, som i mange tilfælde er baseret på opslemninger af yderst finkornet katalysatormateriale i form af metalpartikler. Pulverteknologi er endnu et område, hvad enten det drejer sig om reproduktionsteknik som i xeroxmaskinen, eller om nye materialer fremstillet ved presning og sintring af fine pulvere. Det kan derfor ikke undre, at store firmaer som IBM, Exxon, Bell Telephone eller Research and Development Corporation of Japan har stærke forskningsgrupper, der er beskæftiget med klyngeforskning.

Teoretiske aspekter

Også på universiteter og læreanstalter er der meget i gang. Blandt andet fordi det er et arbejdsfelt, der byder på interessante og alsidige uddannelsesmuligheder, men måske især på grund af de mange spørgsmål af helt grundlæggende karakter, der åbner sig på området[1,2].

Centralt står her problemerne omkring kimdannelse og krystalvækst i underafkølede luftarter. I almindelighed er det sådan, at hvis vi har et stykke fast stof i form af en smuk velordnet krystal, f.eks. et stykke is, så vil der være en tendens til, at nogle af vandmolekylerne forlader krystaloverfladen og fordeler sig på luftform i rummet uden om krystallen. Herfra vil de igen kunne slå sig ned på krystaloverfladen, mens andre molekyler fordamper (eller sublimerer, som det hedder, når fast stof går over i luftform). Der indstiller sig en dynamisk ligevægt mellem den ordnede, tætpakkede krystalform og den uordnede, fortyndede luftform. I tidens løb vil det enkelte vandmolekyle dele sin tilværelse mellem luftform og krystalform. Ved hjælp af begreber som bindingsenergi, temperatur og entropi kan man beskrive, hvorledes ligevægten indstiller sig i hvert enkelt tilfælde.

Anbringer vi krystallen i en rummelig beholder forsynet med et bevægeligt stempel, så vil der ved en givet temperatur og en bestemt stilling af stemplet være en bestemt fordeling af molekyler på krystalform og på luftform. En forøgelse af temperaturen eller af rumfanget vil få krystallen til at svinde ind til fordel for luftformen. Men hvis vi vender tilbage til den oprindelige temperatur og det oprindelige rumfang, vil krystallen igen antage sin tidligere størrelse. Vi

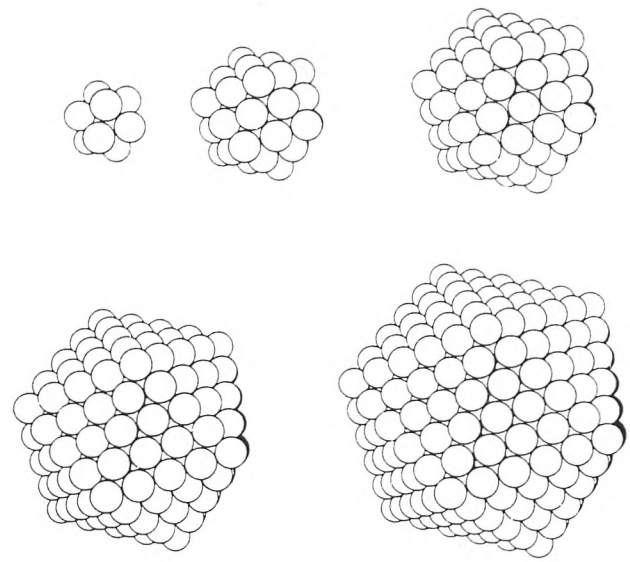


Figur 1. Vækstspiralen for krystalkorn af natriumklorid (kogsalt). Spiralen viser de første 12 trin, sådan som man forestiller sig dem ud fra teoretiske beregninger[3].

har en reversibel ligevægt mellem de to tilstandsformer.

En ny situation indtræder, hvis vi udvider eller opvarmer så meget, at krystallen helt forsvinder. Går vi nu tilbage til udgangstemperaturen og -rumfanget, så burde krystallen dukke frem igen. Men hvordan skal molekylerne i luften finde ud af det? Så længe der var en krystaloverflade til stede, kunne det foregå ved, at et overtal af molekyler slog sig ned på krystallen i forhold til dem, der fordampede. Men nu er der ikke noget sted, hvor de kan slå sig ned og bygge videre på et etableret mønster. Det er i den situation, vi taler om en underafkølet luftart (På samme måde kan man tale om underafkølede væsker eller om overmættede opløsninger).

Det kan lyde, som om situationen er låst uhjælpeligt fast. Hvis det virkelig var tilfældet, ville vi aldrig kunne opleve snevejr! Men som bekendt sner det af og til, så molekylerne må på en eller anden måde finde ud af at slå sig sammen til kim, der vokser til større krystaller. Der er ingen tvivl om, at velvoksne, kompakte krystaller er den foretrukne, mest stabile form for fast stof, men det forhindrer ikke, at snefnug, sod- og røgpartikler eller andre små kim er tilstrækkeligt stabile til, at de kan være af både praktisk og teoretisk interesse.



Figur 2. De særligt stabile trin i xenonklyngers vækstspiral. Konfigurationen (a) består af 13 kugler, (b) 55, (c) 147, (d) 309 og (e) af 561 kugler[4].

Vi kan forestille os, at kimdannelse og -vækst sker ved, at to molekyler eller atomer til at begynde med finder sammen, et tredie lejrer sig derefter til, et fjerde adderes, og så fremdeles i en trinvis vækst. Det er vist på fig. 1. Det første interessante spørgsmål er nu, hvor langt vi skal ud i vækstspiralen, før det bliver trivielt. Dermed menes, at vi er nået frem til et kim, der er så stort, at dets egenskaber ikke afviger væsentligt fra en makroskopisk krystals egenskaber. Det er jo karakteristisk, at de egenskaber, vi regner for interessante ved faste stoffer, ikke afhænger af om vi har en større eller mindre klump foran os. Det andet interessante spørgsmål er, om vi på vejen ud langs spiralen støder på særlige lovmæssigheder, som vi ifølge sagens natur hverken kan finde hos luftarter eller hos makroskopiske krystaller.

Xenon klynger

Et eksempel på særlige lovmæssigheder langs vækstspiralen ser man hos klynger af xenonatomer. Her viser det sig, at der er en række magiske klyngestørrelser, som udmærker sig ved særlig stor relativ stabilitet. De magiske antal atomer er 1, 13, 55, 147, 309, 561,..., og man har kunnet vise, at de afspejler en pakning af de kugleformede atomer i såkaldte Mackay ikosaedre, fig. 2.

Det simpleste ikosaeder fremkommer ved, at to femkantede pyramider - med en kugle i hvert af de seks hjørner - omslutter en kugle i midten, altså ialt 13 kugler. Det næste dannes ved at pakke et enkelt lag kugler udenpå, og så fremdeles, lag for lag. Man kan nok forestille sig, at disse afsluttede kuglepakninger er mere stabile end forskellige mellemformer. Flere andre luftarter: krypton, argon, neon, og også kvælstof (N_2) danner klynger efter samme princip, og spiralen fortsætter, så langt man har kunnet måle, op til ca. tusind atomer.

Kuglepakningerne på fig. 2 kunne overfladisk set minde om atomer ordnet i en krystal. Men ved nærmere eftersyn viser der sig en afgørende forskel. Alle makroskopiske krystalformer er translationsinvariante: hvis man i tankerne skærer et område ud af dem, kan man ved at skubbe det, uden at dreje, bringe det til fuldstændigt at dække et andet område længere henne i krystallen. Det kan man ikke med de lagdelte, femtalssymmetriske ikosaedre - lige så lidt som man ville kunne gøre det med et løg.

Vækstspiralen for disse klynger af atomer eller molekyler viser altså nye lovmæssigheder, og vi skal i hvert fald følge spiralen mere end tusind trin, før vi når den trivielle grænse.

Andre magiske talrækker

Grundstofferne er ordnede i det periodiske system. Det enkelte grundstofs neutrale atom har et karakteristisk antal elektroner ordnet i orbitaler omkring den positivt ladede atomkerne. Her optræder der også bestemte magiske antal med særligt stor stabilitet. Det er ædelgasatomerne med elektrontallene 2 (helium), 10 (neon), 18 (argon), 36 (krypton), 54 (xenon), og 86 (radon), altså lige tal i modsætning til xenonklyngernes vækstspiral (fig.2).

Atomernes opbygning bestemmes af kvantemekanikken. Det samme gælder for atomkernerne. Her findes ligeledes magiske tal for antallet af protoner og neutroner, svarende til særligt stor stabilitet: 2, 8, 20, 50, 82 og 126. Når det ikke er de samme tal som i atomernes række, hænger det sammen med, at de naturkræfter, der holder partiklerne sammen i atomkernerne og i atomerne er helt forskellige. Atomkernernes vækstspiral er af stor betydning for dannelsesprocesserne i forbindelse med supernovaeksplosioner rundt om i mælkevejssystemet.

Disse to eksempler på en orden i naturen, der skal forstås ud fra kvantefysikkens bølgebegreb, understreger hvor fundamentalt dette begreb er. Der knytter sig derfor en ganske særlig interesse til at kunne følge vækstspiralen i sådanne tilfælde. Men her er vi stødt på uoverstigelige hindringer. Der findes kun 92 grundstoffer i naturen, og selv om det ved store anstrengelser i laboratoriet er lykkedes at fremstille yderligere 17 grundstoffer, står det nu klart, at man er ved at nå en grænse, der ikke lader sig overskride. Det ligger i, at der er grænser for atomkernernes indhold af protoner (omkring 110) og neutroner (omkring 170).

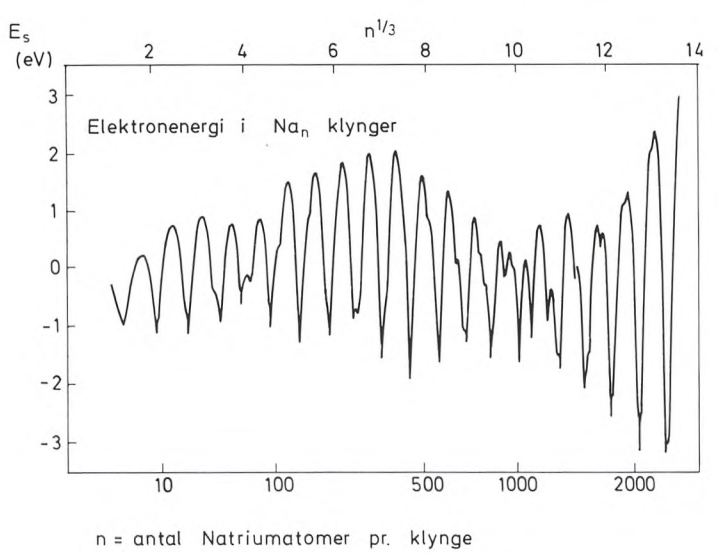
Et nyt perspektiv for kvantefysikken

I den situation ligger der et betydeligt perspektiv i en opdagelse, som for nogle år siden blev gjort af en amerikansk forskergruppe[5,6]. De kortlagde vækstspiralen for klynger bestående af natriumatomer og fandt her lige magiske tal: 2, 8, 20, 40, 58 og 92. Kort efter kunne en japansk gruppe fremvise lignende resultater i forsøg med klynger af sølvatomer[7]. Det har siden vist sig, at metallerne kalium, kobber og guld opfører sig på samme måde. Man har yderligere kunnet vise, at det næste magiske tal er 138, og det næste igen ser ud til at være 198. Alt tyder på, at vi her igen står over for systemer, der er domineret af den kvantemekaniske orden - i dette tilfælde hos ledningselektronerne i metallet. Samtidig er det klart, at for klynger af metalatomer kan vækstspiralen fortsættes lige så langt ud det skal være, uden nogen form for begrænsning.

Det er nu et spørgsmål hvor langt ud, det i praksis vil vise sig muligt at følge den form for orden, som tidligere kun var kendt fra atomernes og atomkernernes begrænsede verden. Hvad nyt kan man vente sig ? Og hvornår bryder overlejringsprincippet for elektronernes bølgefunktioner sammen for at erstattes af det mere gængse sideordningsprincip, som beskriver makroskopiske metalstykker (''den trivielle grænse'') ?

Hvad det sidste spørgsmål angår, kan man støtte sig til begrebet *fri middelvejlængde* for ledningselektronerne. De elektroner, der leder den elektriske strøm i metaller, er nok frit bevægelige, men den elektriske modstand er udtryk for, at elektronerne af og til bremses ved at støde på noget inde i metallet. Dette ''noget'' er dels urenheder og fejlsteder i metallet, dels metalionernes varmesvingninger (fononer). Bølgebeskrivelsen af elektronerne og af deres overlejrede bølgemønstre vil miste sin mening, hvis den udstrækkes til områder, der er større end den frie middelvejlængde. Så her ligger en grænse. Men ud fra det, der vides om metallernes elektriske modstand, er det ikke nogen snæver grænse. Metalklyngerne kan vokse til størrelser på mange tusinde atomer, inden der opstår problemer. Og jo mere klyngerne køles, desto større kan de blive uden at nå denne grænse.

Hvad nyt kan man i givet fald vente sig ved at gå adskillige tusinde skridt ud ad vækstspiralen ? På en vis måde vil det svare til at udvide grundstoffernes periodiske system til at omfatte tusinder af grundstoffer. Men kun på



Figur 3. Beregning af ledningselektronernes energi i natriumklynger som funktion af antallet af atomer i klyngen[8]. De nedadrettede spidser svarer til de særligt stabile (magiske) systemer. De første fire peger på de magiske tal 2, 8, 20 og 40.

en vis måde. En lille metalkugle er ikke det samme som et atom, selv ikke, hvis antallet af ledningselektroner skulle passe med antallet af elektroner i atomet, og antallet af metalioner skulle svare til antallet af positive protoner i atomkernen (så de begge var elektrisk neutrale). I atomet er den positive ladning samlet i praktisk taget eet punkt, atomkernen. Der er også atomets masse samlet (på nær de få tusindedele, som elektronerne vejer). I metalklyngen derimod, er elektronernes negative ladninger og metalionernes positive ladninger (samt deres masse) jævnt fordelt over hele klyngens rumfang.

Men metalklyngerne kan alligevel betragtes som en slags pseudo-atomer, og de danner, som forsøgene har vist, et periodisk system ligesom de rigtige atomer. Man ved endnu ikke, hvordan dette meget større system er indrettet. Dog er der meget, der tyder på, at det har større lighed med atomkernernes periodiske system af kernepartikler (protoner og neutroner) end med atomernes elektronsystem. Skal man gætte, hvordan det vil gå, kan man derfor hente inspiration fra den teoretiske kernefysik. Her forudser teorien, at det periodiske system fortsætter, men at perioderne bliver længere og længere. Metalklyngens diameter skal vokse med et ganske bestemt beløb for hver ny periode. Jo større metalklyngen er, jo flere atomer skal der lægges på, for at diameteren vokser et bestemt stykke (fordi klyngens overflade er proportional med diameteren i anden potens).

I princippet er der ikke noget i vejen for at fremstille pseudo-atomer svarende til den 25'ende eller den 30'te periode i systemet. Det kan lyde lidt kedsommeligt og ville vel også være det, hvis det var hele historien. Men teorien forudsiger mere. Ifølge den skal der være en overordnet periodicitet. De første ti perioder udvikles normalt, men fra den tiende til den femtende periode bliver kontrasten mellem de magiske og de mellemliggende kvantesystemer svagere og svagere - for så at tiltage i styrke fra den femtende til den tyvende periode! Figur 4 viser resultatet af en konkret beregning. Denne vekslen mellem svag og stærk kontrast fortsætter (i teorien) op til klyngestørrelser med over 10.000 atomer.

En nærmere diskussion af, hvad der ligger bag denne overordnede periodicitet hos kvantesystemernes vækstspiral, vil føre for vidt i denne sammenhæng. I første omgang ville det også være mere interessant, hvis man kunne henvise til eksperimenter, der viser, om teorien overhovedet har noget på sig. På Niels Bohr Institutet ved Københavns Universitet er eksperimenter af denne art i gang. Indtil nu har man påvist den forventede periodicitet i klynger med op til ca. 600 atomer.

En af de ting, der kan gøre udfaldet usikkert, er de positive metalioners rolle. I teorien beregnes alene ledningselektronernes kvanteenergi og det forudsættes, at metalklyngerne er strengt kugleformede. Den energi, der kan vindes ved, at metalionerne danner et krystalgitter, der vil ødelægge kuglesymmetrien, antages at spille en underordnet rolle. For klyngestørrelser op til 600 atomer er dette åbenbart rigtigt nok, men om det holder stik for meget større klynger, er et åbent spørgsmål.

Nye fagkombinationer

De her omtalte eksempler på klynger af metalatomer og af xenonatomer er på ingen måde dækkende for hele den forskning, der søger at klarlægge, hvorledes faste stoffer i makroskopiske størrelser opstår ved en trinvis sammenbygning af frie atomer eller molekyler. Måske er det dog tilstrækkeligt til at give et indtryk af en forskningsaktivitet, der forbinder veletablerede discipliner som atomfysik, kernefysik, kvantekemi, faststoffysik, overfladefysik og krystallografi på en ny måde.

Referencer:

1. Klavs Hansen, Fysisk Tidsskrift **85**, 179 (1987).
2. Michael Steen Hansen, Dansk Kemi, marts 1989, 71 (1989).
3. G. Benedek, T. P. Martin og G. Pacchioni (eds.), Springer Series in Materials Science: *Elemental and Molecular Clusters* Springer (Berlin og Heidelberg 1988).
4. O. Echt, K. Sattler og E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. **47**, 1121 (1981).
5. W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou og M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).
6. W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou og M. L. Cohen, Solid State Physics **40**, 93 (Academic Press 1987).
7. I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai og H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes **67**, 229 (1985).
8. Beregninger af K. Hansen og H. Nishioka, Niels Bohr Instituttet.



Sven Bjørnholm dr.phil (1965), docent ved Niels Bohr Instituttet, Københavns Universitet. Arbejdede indtil ca. 1986 hovedsageligst med atomkerners struktur og dynamik, derefter med klyngefysik.