

# Klyngefysik

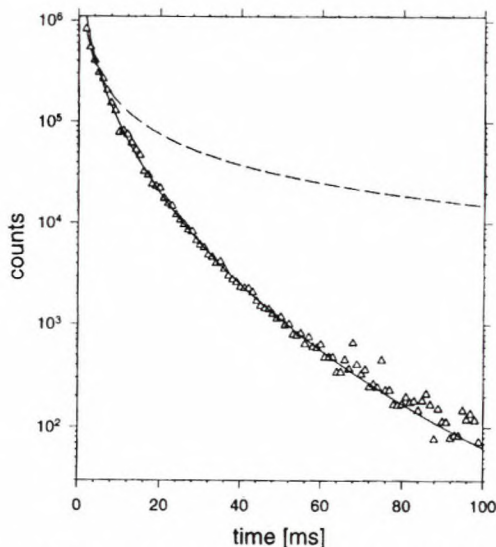
Jens Ulrik Andersen og Preben Hvelplund, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet.

Lagerringene ASTRID og ELISA er blevet anvendt til at studere stabiliteten af varme klynge-molekyler, såvel metalklynger som de meget specielle, fodboldlignende kulmolekyler, fullerenene (se figur 1). Klyngeionerne dannes i en ionkilde, f.eks. ved elektronbestråling af molekyler fra en ovn, og er typisk højt exciterede eller "varme". En del af de lagrede ioner vil derfor henfalde



Figur 1. Struktur af  $C_{60}$ , buckminsterfulleren-molekylet

spontant i ringen, for negative ioner typisk ved udsendelse af en elektron. De resulterende neutrale molekyler kan let detekteres i et hjørne af ringen, hvor de fortsætter ligeud uden magnetisk afbøjning i ASTRID eller elektrostatisk afbøjning i ELISA. Et eksempel er illustreret i figur 2, der viser tælle-tallet per sekund i detektoren som funktion af tiden efter indskydning af  $C_{60}^-$  ioner i ASTRID. Henfalds-raten falder stejlt, næsten eksponentielt over de første 100 ms.



Figur 2. Tælle-hastigheden i en neutral-partikeldetektor efter indskydning og lagring af  $C_{60}^-$  molekyler i ASTRID. Den stiplede linje viser en henfaldsrate proportional med  $t^{-1}$ , mens den fuldt optrukne kurve er fra en model der inkluderer køling af molekylerne ved varmestråling.

## Termionisk emission

For at forstå denne opførsel og "dekod" den information som målingen indeholder, må man først gøre sig klart at fysikken er helt anderledes for store klynger end for atomer eller små molekyler. Der er et stort antal atomare indre frihedsgrader ( $3 \cdot 60 - 6 = 174$  for  $C_{60}$ ) og niveautætheden af exciterede vibrationstilstande er enorm, selv for beskedne excitationsenergier ( $\approx 15$  eV for de lagrede  $C_{60}^-$  molekyler). Man kan derfor tænke på de atomare vibrationer som et makroskopisk varmebad, karakteriseret ved en temperatur  $T$ , og udsendelsen af en elektron er en statistisk proces, analog til termionisk emission fra en varm glødetråd. Emissionsraten er da givet ved formlen

$$\kappa(T) = \nu \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

hvor  $E_a$  er elektronens bindingsenergi (elektron-affiniteten for  $C_{60}$  er målt til  $E_a = 2.67$  eV) og  $k$  er Boltzmanns konstant,  $k = 8.62 \cdot 10^{-5}$  eV/K. Frekvensen  $\nu$  kan beregnes ud fra tværsnittet for den omvendte proces, indfangning af en fri elektron på et neutralt  $C_{60}$  molekyle, og dens størrelse er  $\nu \approx 10^{13} s^{-1}$ . For henfald på en millisekund tidsskala finder vi

$$T \simeq E_a/k \ln(10^{10}) \simeq 1300K. \quad (2)$$

De registrerede henfald stammer fra molekyler med en indre temperatur i et snævert interval omkring 1300 K. Fra ionkilden udsendes molekyler med et bredt spektrum i indre energi (temperatur), men for  $T \gg 1300$  K henfalder de hurtigere end omløbstiden i ringen, mens de for  $T \ll 1300$  K er stabile over hele lagringstiden. Vi skal nedenfor argumentere for at dette billede leder til en forudsigelse af en henfaldslov  $-dN/dt \propto t^{-1}$ , som er angivet ved den stiplede kurve i figur 2. Afvigelsen fra denne kurve skyldes afkøling af de lagrede molekyler gennem udsendelse af varmestråling. Hvis man slukker for strømmen til en glødetråd vil den også hurtigt køle af og ophøre med at udsende elektroner.

## $t^{-1}$ -loven

Vi skal nu udlede den approksimative henfaldslov  $-dN/dt \propto t^{-1}$ , hvor  $N$  er antallet af lagrede ioner og  $t$  er lagringstiden. Forudsætningen er at henfalds-raten varierer hurtigt med temperaturen, f.eks. som angivet i ligning (1), således at henfaldene i det tidsinterval som målingen omfatter (1–100 ms i figur 2) svarer til

molekyler i et temperaturinterval, der er lille sammenlignet med bredden af temperaturfordelingen af ionerne fra ionkilden. Situationen er skitseret i figur 3, hvor  $G_0(T)$  angiver den oprindelige temperaturfordeling ( $t = 0$ ), og  $G(T, t)$  er fordelingen til tiden  $t$ ,

$$G(T, t) = G_0(T) \cdot \exp(-\kappa(T)t), \quad (3)$$

med  $\kappa(T)$  givet ved ligning (1). Vi har her antaget at afkøling ved stråling kan negligeres. Afskæringen af  $G(T, t)$  ved høje temperaturer kan karakteriseres ved en temperatur  $T_0(t)$ , hvor henfaldet har reduceret fordelingen med en faktor  $e^{-1}$ ,

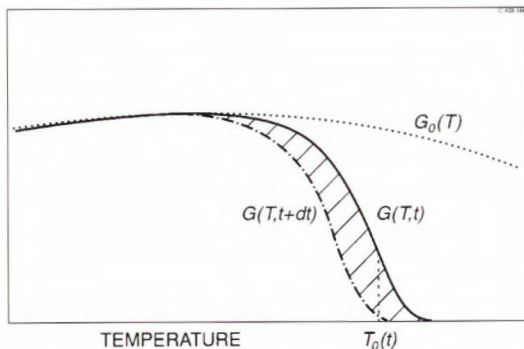
$$\kappa(T_0) \cdot t = 1. \quad (4)$$

I et lille tidsrum  $dt$  henfalder især molekyler med en temperatur nær  $T_0$ , illustreret af det skraverede område i figur 3. Arealet af dette område giver ændringen  $-dN$  i antallet af lagrede molekyler, og vi får for henfaldsraten

$$-\frac{dN}{dt} \simeq G_0(T_0) \left( -\frac{dT_0}{dt} \right). \quad (5)$$

Den sidste faktor kan vi omskrive ved at differentiere ligning (4) med hensyn til  $t$  og udnytte udtrykket for  $\kappa$  i ligning 3,

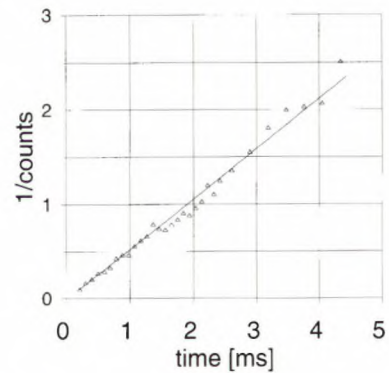
$$-\frac{dT_0}{dt} \simeq \frac{E_a}{k} \cdot \frac{G_0(T_0)}{[\ln(vt)]^2} \cdot \frac{1}{t}. \quad (6)$$



**Figur 3.** Fordelinger i temperatur (indre energi) af ioner til forskellige tidspunkter efter emission fra ionkilden.

Da logaritmen er stor,  $\ln(vt) \sim 25$ , varierer den meget langsomt. Det samme gælder  $G(T_0(t))$  hvis fordelingen er bred, og dermed får vi omtrentligt  $-(dN/dt) \propto t^{-1}$ . I modsætning til den eksponentielle henfaldslov for molekyler i en bestemt anslået tilstand indeholder loven ingen karakteristisk tid, d.v.s. den er skalainvariant.

Derimod er loven ikke som den eksponentielle henfaldslov invariant over for en forskydning af nulpunktet for tidsskalaen. Den indeholder et bestemt begyndelsespunkt,  $t=0$ , som her er det tidspunkt hvor molekylerne forlader ionkilden.



**Figur 4.** Den reciprokke tællerate (renormeret) af neutrale partikler efter indskydning og lagring af Ag-klynger i ELISA.

Klyngeeksperimenter ved ELISA har givet mange eksempler på denne lov som illustreret i figur 4. Vi har her for klynger med fem sølvatomer,  $\text{Ag}_5^-$ , plottet det reciprokke tælletal som funktion af  $t$ , og  $t^{-1}$ -loven svarer da til at punkterne skal ligge på en ret linie gennem begyndelsespunktet. Det ses at være godt opfyldt når der ses bort fra de eksperimentelle fluktuationer. Imidlertid er der, som vist i figur 2 for buckminsterfullerenanionen  $\text{C}_{60}^-$ , i mange tilfælde en betydelig afvigelse som skyldes varmeudstråling fra molekylerne.

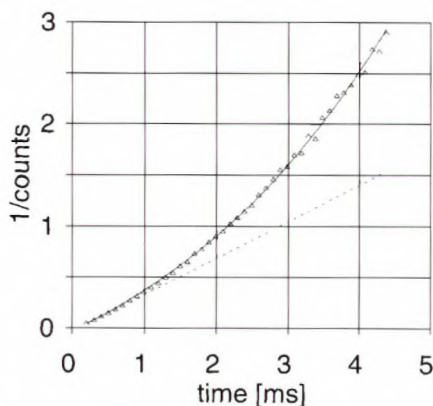
### Køling ved varmeudstråling

Man kan i ovenstående regning inkludere afkølingen ved varmestråling, som forskyder fordelingen  $G(T, t)$  mod lavere temperaturer. Man finder da en modificeret henfaldslov,

$$-\frac{dN}{dt} \propto (\exp(t/\tau) - 1)^{-1}, \quad (7)$$

hvor parameteren  $\tau^{-1}$  karakteriserer hastigheden af molekylets afkøling. For  $t \ll \tau$  genfinder man  $t^{-1}$ -loven ved rækkeudvikling af eksponentialfunktionen til første orden. På grund af den kortere omløbstid i den mindre ring ELISA er der her mulighed for måle henfaldet af  $\text{C}_{60}^-$  ioner for kortere tider som vist i figur 5. Vi har her igen plottet det reciprokke tælletal som funktion af tiden, og inden for det første millisekund følger punkterne pænt en ret linie som i figur 4. Over hele intervallet beskrives målingerne godt af funktionen i ligning (7) som angivet ved linien gennem punkterne.

Denne ligning med en konstant værdi af  $\tau$  gælder imidlertid kun i et begrænset tidsinterval. Når målingen udstrækkes til tider  $t \gg \tau$  må der tages hensyn til at varmestrålingens intensitet aftager hurtigt med faldende temperatur. Det leder til en krumning af henfaldskurven på et logaritmisk plot, som illustreret i figur 2, og fra den målte krumning kan varmestrålingens temperaturafhængighed bestemmes.



**Figur 5.** Den reciproke tællerate (renormeret) af neutrale partikler efter indskydning og lagring af  $C_{60}^-$ -ioner i ELISA. Den stiplede linie er et lineært fit til de første punkter mens kurven repræsenterer et fit med funktionen i ligning (7) med  $\tau = 3.65$  ms.

Studierne af klyngeioner i lagerringene ASTRID og ELISA har således ledt til etablering af en ny, skalainvariant henfaldslov,  $-(dN/dt) \propto t^{-1}$ , for klynger og molekyler med en bred fordeling i indre energi. De har desuden givet oplysninger om hvor hurtigt klyngerne nedkøles gennem udsendelse af varmestråling. Denne nedkøling er et vigtigt element af varme klyngers dynamik, og nedkølingsraten er en parameter som er vanskelig at bestemme på anden måde.



*Jens Ulrik Andersen* er professor ved Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet, og leder af ACAP (Aarhus Center for Atomfysik).



*Preben Hvelplund* er dr.scient. og docent ved Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet.

## Molekyler studeret i ASTRID og ELISA

*Lars H. Andersen, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet.*

### Molekyler i ringe

Forsøg med kemiske reaktioner forbindes ofte med glaskolber og farvede væsker. Jeg skal her beskrive, hvordan man kan benytte lagerringe, der traditionelt har været benyttet til forskning med elementar-partikler, til at opnå kendskab om reaktioner, der involverer molekyler. Da lagerringe benytter elektriske og magnetiske felter til at styre og lagre partikler, kan man kun lagre ioner. Man får imidlertid information om neutrale molekyler ved i ringen at tilføje manglende elektroner til lagrede positive molekyllioner, eller ved at skyde overskydende elektroner af negative molekyllære ioner f. eks. med en laser.

Lad mig begynde med at nævne nogle oplagte fordele ved at benytte en lagring til molekylfysiske studier:

For det første er det essentielt at kende molekylets tilstand når det påbegynder en given reaktion, idet udfaldet kan være meget afhængig af denne begyndelsestilstand. I ringene kan man udnytte at molekyler kan

lagres i adskillige sekunder før man starter sin måling. I denne – på atomar og molekylær tidsskala – meget lange tid kan molekylerne relaxere vibrationelt og rotationelt under udsendelse af infrarød stråling (lang bølgelængde). De fleste molekyler henfalder hurtigt til den laveste vibrationstilstand og opnår rotationsmæssigt en energifordeling, der svarer til stuetemperatur. Der findes molekyler og molekyllioner, der er meget lang tid om at udsende overskydende energi, men i disse tilfælde kan man benytte sig af laserteknikker til at ødelægge netop de molekyllioner, der ikke er i laveste energi tilstand, altså de eksiterede molekyllioner. Som vi skal se senere, findes der molekyllioner, der på grund af overskydende indre energi spontant går i stykker selv efter mange sekunders lagring. Denne type meta-stabile molekyllioner har været studeret både i den magnetiske ring ASTRID og i den elektrostatiske ring ELISA (se også artiklen om klyngefysik i dette nummer af KVANT).

For det andet kan molekyllioner i ASTRID accel-