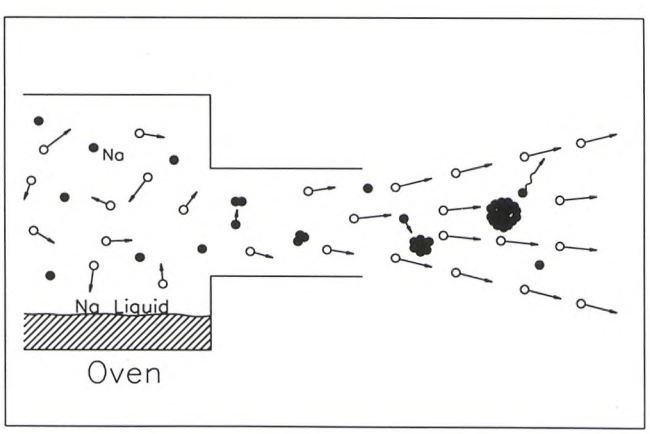
Superskaller i metalklynger.

Klavs Hansen, Niels Bohr Institutet

Betragter man den udviklingsproces der består i at enkelte atomer af et bestemt stof sammenlejres 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, og de er en af de stærkeste bevæggrunde til specielt at studere de ganske små systemer hvor antallet af atomer endnu lader sig tælle. Disse systemer kaldes klynger. Visse karakteristiske variationer er periodiske i klyngernes lineære størrelse og af den grund taler man om 'skalstruktur'. I mange tilfælde kan skallerne forklares ved en geometrisk pakning af atomerne lag for lag i klyngen. For metalklyngers vedkommende er der imidlertid variationer der kun kan forklares rent kvantemekanisk, som resultatet af kvantisering af valenselektronernes bevægelse i et sfærisk middelpotential.

Metalelektronernes kvantisering har mange lighedspunkter med elektronernes opførsel i atomet og med nukleonernes bevægelse i atomkernen. Men hvor både atomet og kernen er begrænset i størrelse, til mindre end cirka 100 elektroner for atomets vedkommende og mindre end cirka 250 nukleoner for kernens vedkommende, 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 hvordan kvantestrukturen ville udvikle sig i atomer og kerner hvis de ikke var underlagt begrænsninger i størrelse.

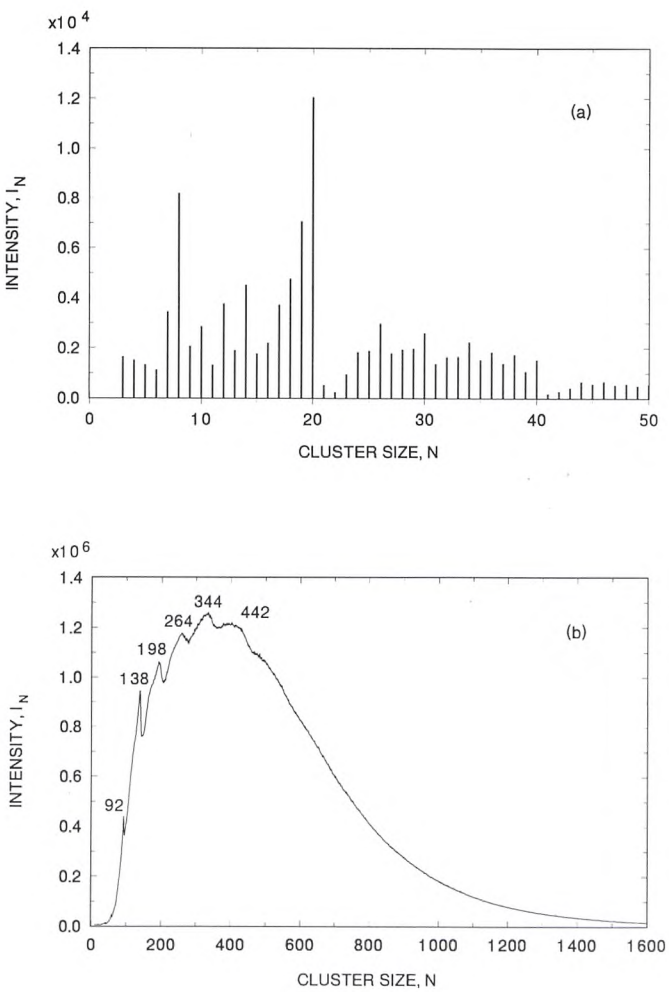
Med dette formål har en gruppe på Niels Bohr Institutet opstillet apparatur til at producere og måle på klynger af alkalimetaller. I det følgende skal beskrives resultater der belyser spørgsmålet om kvanteskalstrukturen for store kvantetal. Selve problemstillingen er tildels beskrevet i en tidligere KVANT-artikel[1].



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

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 ædelgas som 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



Figur 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 pga. disses høje ionisationspotential[5].

dem gennem et time-of-flight massespektrometer. Som det ses, producerer man ikke en enkelt masse, men snarere en bred fordeling. Massefordelingen kan varieres ved at ændre dysens dimensioner, ovnens eller dysens temperatur, eller trykket af kølegassen.

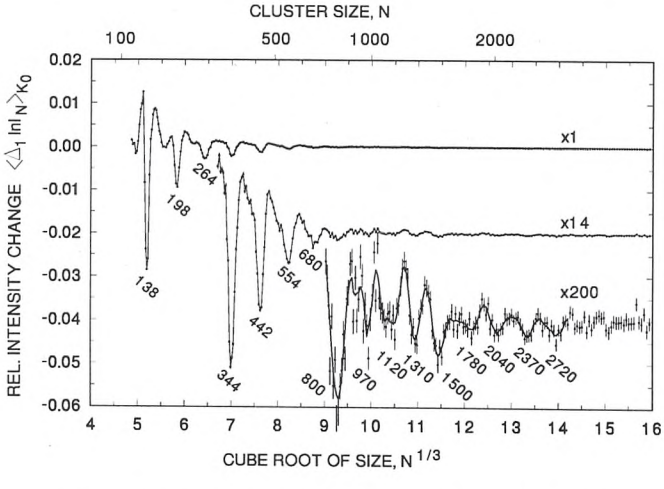
Massespektre og skalstruktur

Som det fremgår af fig.2 er 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]. Tallene 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. I eksperimentet fremkommer mønsteret ved fordampning af atomer fra klyngen i tidsrummet mellem produktionen og indgangen til massespektrometeret.

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

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

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 intensistetsvariationerne for store klynger skal kortlægges. Det viser sig nemlig, at amplituden af disse variationer aftager meget hurtigt med N. Ud fra teoretiske betragtninger



Figur 3. Relative ændringer af klyngeintensiteten som funktion af $N^{1/3}$. Ordinaten refererer 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.

ville man forvente at amplituden aftog proportionalt med $N^{1/2}$. Man observerer snarere en eksponentielt aftagende amplitude. Forskellen kan forklares ved at tage klyngernes og specielt elektronsystemets 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 f.eks. 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 cirka 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 2.1Å). Fænomenet ses helt op til en klyngestørrelse 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 allertidligste 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

$$\oint p\,\mathrm{d}l = nh \qquad (2)$$

hvor n er et heltal, p er impulsen i den lukkede, klassiske bane man betragter, og h er Placks 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, dvs være polygoner. Ydermere må impulsen være konstant langs banen. Man kan derfor udtrykke Bohrs betingelse som:

$$p\oint \mathrm{d}l = pL = nh \qquad (3)$$

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

$$L = \frac{nh}{p} \equiv n\lambda \qquad (4)$$

hvilket er de Broglies kvantiseringsbetingelse. Integralet over polygonen afhænger af dens præcise form, men er i alle tilfælde proportionalt med den lineære dimension som for et medium med konstant tæthed er proportionalt med $N^{1/3}$:

$$pL = p\oint \mathrm{d}l = p\cdot\text{konstant}\cdot r_{ws}N^{1/3} \qquad (5)$$

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 forkommer ækvidistante 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) pga. udartningerne stort set er konstant uanset klyngestørrelsen, hvis elektronernes tæthed er konstant. Vender man argumentet om og antager at fermienergien er tilnærmelsesvis konstant, er det muligt at finde udartningerne, dvs. antallet af baner med samme impuls der kan opfylde kvantiseringsbetingelsen (3). Anvender man nemlig (3) og (5) med konstant (fermi-)impuls ser man, at for en bestemt klyngestørrelse gælder at

$$n_0 \propto p_F \, N^{1/3} \tag{6}$$

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:

$$g_n = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}n} \propto n^2 \propto N^{2/3}. \tag{7}$$

Skalstrukturen giver sig derfor udslag i dels en periodisk variation af niveuatætheden som funktion af elektronens bindingeenergi for fastholdt klyngestørrelse, og dels i en tilsvarende variation for fastholdt impuls og varierende klyngestørrelse, N.

For store klynger afspejler de beskrevne forsøg oscillationerne af antallet af niveauer ved fermienergien, og den impuls der skal anvendes i kvantiseringsbetingelsen er derfor fermiimpulsen. Indsætter man fermiimpulsen svarende til en fermienergi på 3.24 elektronvolt for natrium, kan man finde fermibølgelængden og dermed det beløb vejlængdeintegralet $\oint \mathrm{d}l$ 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;

$$\Delta L = (5.30 \pm 0.06) \Delta R \tag{8}$$

eller

$$L = (5.30 \pm 0.06) R \tag{9}$$

Denne eksperimentelt fundne proportionalitetskonstant angiver længden af de klassiske baner der opfylder kvantiseringsbetingelsen - 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 nogle af dem. Tager man derimod gennemsnittet af vejlængden for en trekantet og en firkantet bane passer resultatet ganske godt. Resultaterne for disse polygoner er:

$$L_{\triangle} = 3\sqrt{3}\, R = 5.20R \tag{10}$$

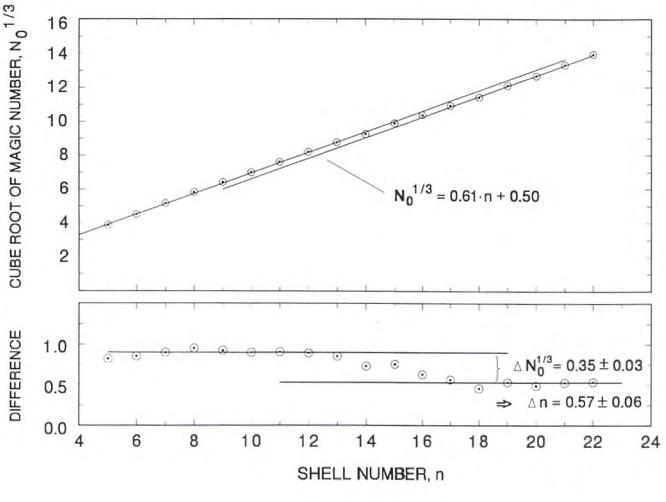
og

$$L_{\square} = 4\sqrt{2}\, R = 5.66R \tag{11}$$

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

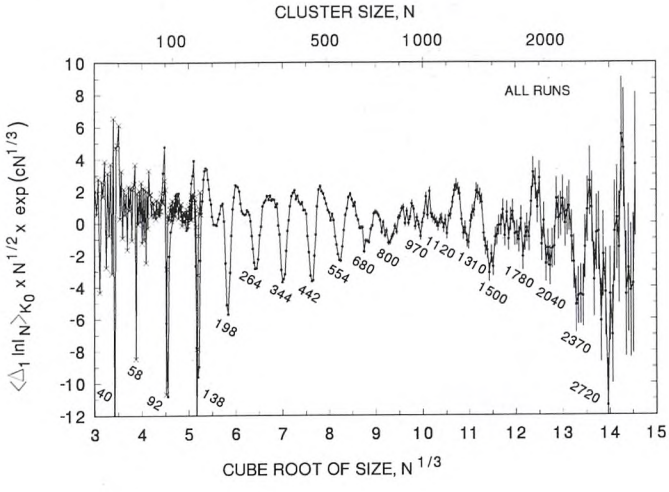
Superskaller

Man får således en forklaring 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. Tilstande 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 bl.a. 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



Figur 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 ref.6.

teoretiske beregninger foretaget med simple middelfeltsteorier[4] både i form af eksakte løsninger af Schrödingerligningen og ved semiklassiske betragtninger. De sidste giver et indblik i hvorfor netop trekant- og firkantbaner - i modsætning til femkanter, sekskanter osv. - giver de dominerende bidrag til forsøgsresultatet.



Figur 5. Punkterne fra fig.3 korrigeret for effekten af klyngernes endelige temperatur vha. faktoren $N^{1/2}\exp(0.65N^{1/3})$.

Eksistensen af dette faseskift 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 interferensminimet optræder netop der hvor faseskiftet finder sted, N ≈ 1000.

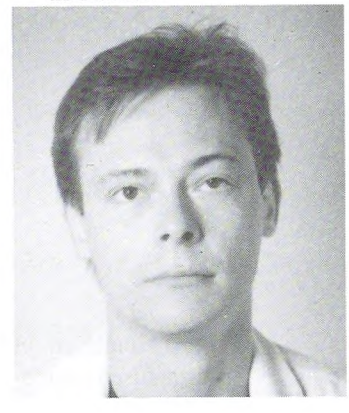
Konklusion

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 ækvidistant 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.

Disse resultater betyder langt fra, at metalklyngernes fysik er fuldstændigt kortlagt. Nogle af de uafklarede spørgsmål relaterer til ionernes rolle. De ovenstående betragtninger underspiller fuldstændig vekselvirkningen mellem ioner og elektroner, idet ionernes positioner overhovedet ikke tillægges betydning. Andre åbne problemer vedrører kollektive eksitationer af valenselektronerne. Forbindelsen til discipliner så forskellige som kerne-, atom- og faststoffysik stiller bestræbelserne på at opklare disse problemer i et specielt lys.

Referencer:

1) S.Bjørnholm, KVANT **1**, 20 (1990)
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. **19**, 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, NBI-preprint, indsendt til Nature.



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