

MATERIALEFYSIK PÅ ATOMAR SKALA

af Flemming Besenbacher

Flemming Besenbacher (født 1952) dr. scient. 1994 og siden 1996 professor ved Institut for Fysik og Astronomi Aarhus Universitet. Vice-centerleder ved grundforskningscenteret CAMP (Center for Atomic-scale Materials Physics) og leder af Interdisciplinært Nanoscience Center (iNANO) ved Aarhus Universitet.

Flemming Besenbacher modtog VILLUM KANN RASMUSSEN FONDEN's tekniske årslegat til teknisk forskning 2003 i anerkendelse af hans forskning inden for materialer og overfladerelaterede processer og nanoteknologi.

Alle materialer er opbygget af atomer. Derfor må en grundlæggende beskrivelse af et materiales egenskaber tage udgangspunkt i atomerne og deres vekselvirkninger. Der er gennem de sidste 40 år udviklet en lang række eksperimentelle teknikker, som gør det muligt på atomar skala at karakterisere overfladers geometriske og elektroniske struktur, overfladens kemiske sammensætning, atomer og molekylers bindingsstyrke til overflader m.m. Udviklingen af Scanning Tunnel Mikroskopet (STM) har imidlertid skabt et forskningsmæssigt gennembrud i vor basale forståelse af overflader og overfladerelaterede processer.

Overfladen af et fast stof er helt afgørende for, hvorledes det faste stof vekselvirker med omgivelserne. Overfladen og de kemiske reaktioner, der foregår på denne, har stor industriel og samfundsmæssig betydning f.eks. inden for heterogen katalyse, friktion, adhæsion/vedhæftning, slid, smøring samt i forbindelse med biokompatible

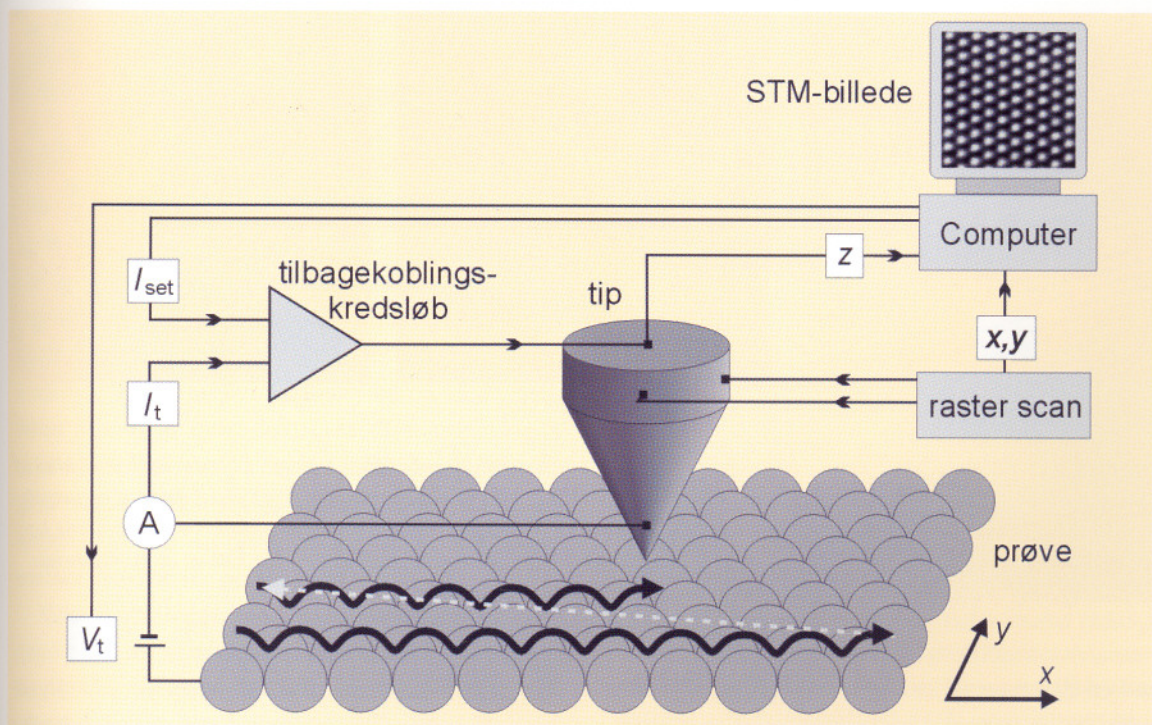
materialer til implantater som kunstige hofter og knæ. Fra et grundforskningsmæssigt synspunkt er overflader ligeledes uhyre interessante, idet overfladen er hjemsted for en lang række processer, der ikke har nogen analogi hverken i gasfasen, uden for overfladen eller inde i stoffets tredimensionale indre.

Scanning Tunnel Mikroskopet

På Institut for Fysik og Astronomi på Aarhus Universitet byggede vi i 1987 vort første Scanning Tunnel Mikroskop, og gennem årene er der sket mange videreudviklinger af mikroskopet, der internationalt er blevet døbt "Aarhus STM'et." Aarhus STM'et er meget kompakt og stabilt, hvilket har betydet, at vi på rutinemæssig basis har kunnet opnå atomar opløsning selv på tæt-pakkede metaloverflader. Den primære egenskab, der gør Aarhus STM'et internationalt unikt, er muligheden for at studere dynamiske processer på overflader ved at optage STM-billeder hurtigt efter hinanden og vise dem på såkaldte STM-film. Eksempler på sådanne kan ses på www.phys.au.dk/camp/stmmovies. Her vises blandt andet, hvorledes vi kan følge bevægelsen af enkelte atomer, molekyler og defekter på metal- og oxidoverflader.

Katalyse på nanoskala

En katalysator er et materiale, der kan få en kemisk reaktion til at forløbe hurtigere og i en bestemt selektiv retning, uden at katalysatoren selv bliver forbrugt i processen. Dette sker ved, at molekylerne, der indgår i reaktionen, bindes til overfladen af katalysatoren, hvor de spaltes og reagerer, inden reaktionsprodukterne løsrives fra over-



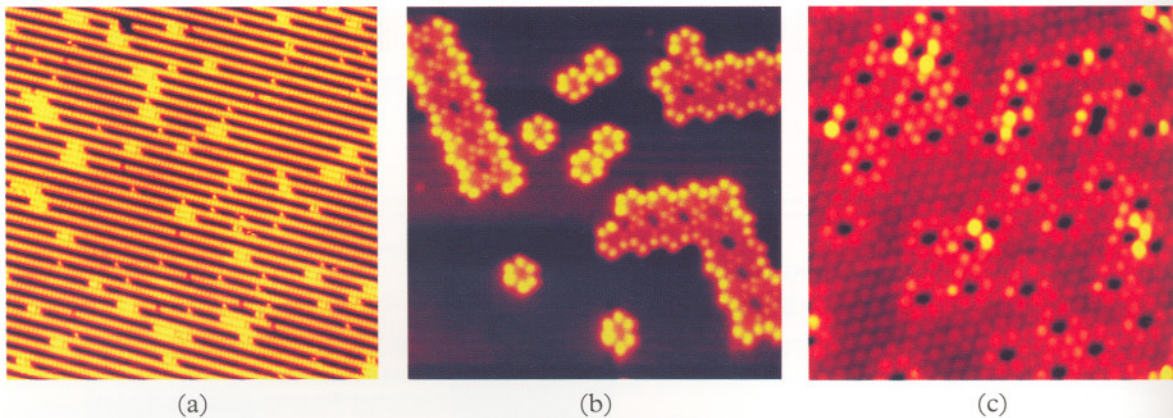
Princippet i et Scanning Tunnel Mikroskop er, at en spids metalnål pålagt en spænding på 0,1–2 volt i forhold til prøvens overflade, placeres tæt på uden dog at være i fysisk kontakt med denne. Bliver afstanden mellem nålen og overfladen meget lille, vil nålens og overfladens elektronfordelinger begynde at overlappe, og elektroner kan bevæge sig, tunnelere, fra STM-nålen til prøven eller omvendt afhængigt af spændingens polaritet, og man registrerer en meget lille elektrisk strøm ($\cong 1 \text{ nA}$, nanoAmpere = 10^{-9} A). Dette skyldes den kvantemekaniske effekt kaldet tunnelering, deraf mikroskopets navn. Nano er udledt fra det græske ord for dværg: nanos, og i den atomare verden måles afstande typisk i enheden nanometer (nm), hvor $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-6} \text{ mm}$, dvs. en nanometer er en milliontedel af en millimeter. En typisk afstand mellem atomer i overflader er 0,2 nm, og der er således ca. 5 atomare afstande på en nanometer. Nålen forskydes (scannes) hen over overfladen med stor præcision, og da tunnelstrømmen i høj grad afhænger (eksponentielt) af afstanden mellem STM-spidsen og overfladen, vil selv meget små variationer i overfladestrukturen under nålen give anledning til variationer i tunnelstrømmen. Nålens bevægelser og tunnelstrømmen kan med avanceret elektronik omsættes til information om overfladens topografi. I visse tilfælde kan disse højdekonturer tolkes som en afbildning af de enkelte atomer i overfladen. I andre tilfælde vil STM-billederne derimod repræsentere elektroniske tilstande i overfladen. Ved at variere polariteten af tunnelspændingen kan man i visse tilfælde fastlægge både den geometriske og den elektroniske struktur på en atomar skala.

fladen, og den katalytiske cyklus kan fortsætte. Katalysatoren bevirker, at der kræves mindre energi for at få reaktionen til at forløbe, hvilket igen bevirker, at reaktionshastigheden øges.

Heterogen katalyse er et aktivt forskningsfelt på grænsefladen mellem fysik og kemi med en enorm teknologisk og samfundsøkonomisk betydning, idet næsten 90% af alle processer i den kemiske industri er baseret på katalyse. Katalysatorer danner således grundlaget for en industri

med en årlig milliardomsætning, og værdien af slutprodukterne, hvori katalysatorer indgår, udgør typisk 10–15% af industrilandenenes bruttonationalprodukt. Også energi- og miljømæssige problemstillinger er i høj grad forbundet med katalyse, og f.eks. vil en reduktion af forureningen fra biler, kraftværker og raffinaderier kræve udvikling af nye, forbedrede katalysatorer.

En industriel katalysator har en meget kompleks opbygning, idet den består af nanopartikler



Eksempler på STM-billeder. (a) Atomart opløst billede af en platinoverflade med enkelte atomer placeret mellem rækker af platinatomer. (b) Hexa-tert-butyl-decacyclene-molekyler (HtBDC) på en kobberoverflade. (c) STM-billede af en tæt-pakket nikkeloverflade, hvorpå der er pådampet guldatomer, der i STM-billedet afbildes som mørke huller. Guldatomerne har erstattet enkelte nikkelatomer i overfladelaget og sidder nu legeret ind i det øverste overfladelag. En helt ny og overraskende overfladelegering er dannet eftersom guld og nikkel ellers ikke danner legeringer.

med en diameter på ca. 3–10 nm fordelt på overfladen af et bæremateriale med et meget stort overfladeareal. Ét gram af en katalysator har typisk et overfladeareal svarende til arealet af en fodboldbane. Det kan derfor være særdeles vanskeligt at opnå en detaljeret forståelse af katalysatorer og katalytiske processer, og udviklingen af nye katalysatorer er ofte en både vanskelig og kostbar proces, der førhen var fuldstændigt styret af "trial and error".

Nye eksperimentelle og teoretiske teknikker har imidlertid ført til et gennembrud i forståelsen af katalysators egenskaber og struktur, idet det har vist sig, at ny fundamental indsigt kan opnås ved at studere modelsystemer, der på atomart niveau imiterer overfladen af den rigtige katalysator. Hvis vi kan kontrollere dannelsen af nanostrukturer, har vi mulighed for at designe overflader og dermed nye katalysatorer med specifikke, forudbestemte egenskaber.

Afsvovlingskatalyse

Vi har for nyligt undersøgt den atomare struktur af en af de vigtigste katalysatorer, der anvendes til olieraffinering. Svovlforureningen fra fossile brændstoffer er et stort miljømæssigt problem.

Før udviklingen af effektive afsvovlingskatalysatorer til behandling af råolien gav det sig udtryk i sur nedbør og deraf følgende katastrofal skovdød og forsurening af søer og vandløb. Myndighederne i EU og USA har for nylig vedtaget nye strenge krav til renheden af brændstoffer og ønsker dermed at reducere miljøbelastningen af svovl eksempelvis fra afbrænding af olie. Det er derfor nødvendigt at forbedre afsvovlingskatalysatoren på en række punkter. Selvom processen foregår i kæmpestore reaktortanke direkte ved olieraffinerierne, er selve den kemiske reaktion, hvorved svovl separeres fra olien, en proces, der sker på katalytisk aktive nanopartikler. Det er imidlertid meget vanskeligt at karakterisere de kemisk aktive molybdendisulfid (MoS_2) nanopartikler, men ved brug af nanoteknologiske syntesemetoder er det lykkedes at dyrke MoS_2 nanopartikler mægt til dem, som findes i katalysatoren. I studier af deres morfologi og atomare struktur med STM viser det sig, at de aktive nanopartikler besidder højst overraskende egenskaber med afgørende betydning for deres katalytiske aktivitet. Ud fra disse grundlæggende modelstudier har det været muligt at besvare en lang række uafklarede spørgsmål angående katalysatorens virkemåde,

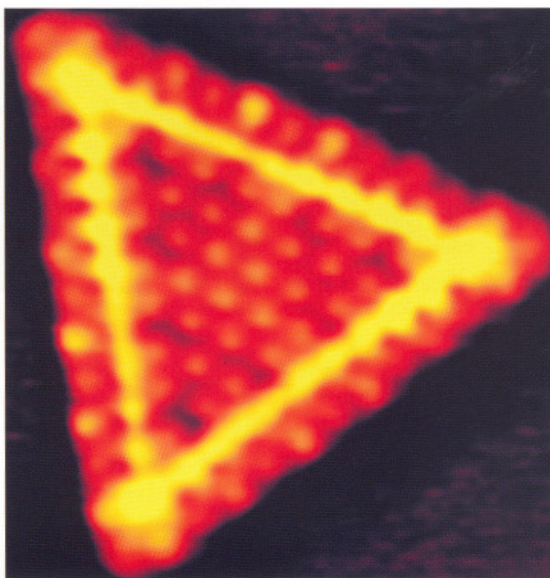
og det er håbet, at denne nye indsigt kan medvirke til at forbedre den tekniske katalysator og måske udvikle helt nye katalysatorer.

Kiral genkendelse af biomolekyler på overflader

Den basale indsigt i vedhæftning af biomolekyler på overflader er vigtig for en lang række anvendelser, f.eks. i forbindelse med biokompatible materialer og biosensorer, og der er i disse år en stigende grundforskningsaktivitet på dette felt. Man ønsker at flytte fokus, så disse teknologier ikke alene baseres på en empirisk fænomenologisk tilgang, men på en detaljeret forståelse og kontrol af de underliggende vekselvirkninger mellem molekyler og substrat.

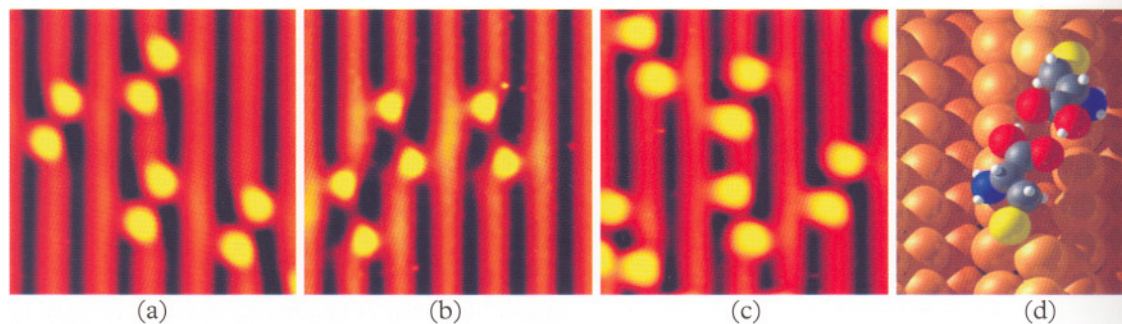
Vekselvirkningen mellem biomolekyler er i høj grad bestemt af disses rumlige struktur. Molekyler, der er opbygget af de samme kemiske grupper, kan imidlertid have vidt forskellige egenskaber afhængigt af gruppernes rumlige fordeling. Dette bliver specielt tydeligt for såkaldt kirale molekyler, der har den egenskab, at de kan eksistere i to former, som er hinandens spejlbillede, dvs. de forholder sig til hinanden som højre og venstre hånd (jfr. prof. Karl Anker Jørgensens artikel i Årsskrift 2000). Duften af henholdsvis appelsin og citron hidrører fra to kirale molekyler, der er hinandens spejlbillede, og på samme måde er duften af kommen og mynte beslægtet. At receptorer i vores næse kan skelne mellem højre- og venstreformen af dette molekyle er et eksempel på kiral genkendelse. Kiral genkendelse er af afgørende betydning inden for lægemiddelindustrien, idet spejlbilledformer af det samme stof kan have meget forskellig effekt på organismer. Mange vil erindre thalidomid-tragedien, der skyldtes manglende erkendelse af dette forhold.

Vi har for nyligt studeret kiral genkendelse mellem biomolekyler vedhæftet på en overflade. Som modelmolekyle har vi anvendt cystein, der er en af de 20 naturligt forekommende aminosyrer, altså en af byggestenene i proteiner. Ved at lade cysteinmolekylerne sætte sig fast på overfladen af



Trekantet, få nanometer bred molybdendisulfid (MoS_2)-klynge af den slags, der findes i afsvovlingskatalysatorer til råolie. At MoS_2 -klyngerne er trekantede og ikke sekskantede, som man umiddelbart ville have forventet på baggrund af krystalstrukturen af MoS_2 , er af stor betydning, idet det kun er atomerne på kanten af nanopartiklerne, der er aktive i den katalytiske proces.

en guldkrystal var det muligt at observere de enkelte molekyler med STM. Det viste sig, at cysteinmolekylerne parrer sig to og to ved stuetemperatur. Hvis vi kun vedhæftede den ene spejlbilledform (højre) af cysteinmolekylet på guldoverfladen, fandt vi, at alle cysteinparrene dannede en vinkel på 20 grader *med* uret i forhold til rækkerne af guldatomer i overfladen. Hvis vi derimod udelukkende vedhæftede den anden spejlbilledform (venstre) af cysteinmolekylet, dannede cysteinparrene nu igen en vinkel på 20 grader, men denne gang *mod* uret i forhold til guldrækkerne. I eksperimentet spredte vi nu en ligelig blanding af højre- og venstrehændede cysteinmolekyler ud på guldoverfladen, og vi kunne konkludere, at der kun blev dannet de allerede kendte højre par og venstre par, dvs. ingen nye højre-venstre cysteinpar. Molekylerne valgte således udelukkende at "trykke hånd" i højre-højre og venstre-venstre kombinationer. Observatio-



(a) STM-billede af fire L-cystein par på en guldoverflade. (b) Tre D-cystein par. Bemærk, at parrene nu er roteret 20° mod uret, dvs. er spejlede i forhold til L-cystein. (c) Molekylære par dannet af en (50/50)-blanding af D- (højre) og L- (venstre) cystein. I dette tilfælde er alle parrene enten D- eller L-par, og der er ingen tegn på LD-par. (d) Den teoretisk beregnede optimale konfiguration af et L-cystein par.

nen af bimolekylær kiral genkendelse blev efterfølgende undersøgt teoretisk, og ved hjælp af omfattende computerberegninger har vi opnået en detaljeret indsigt i den underliggende mekanisme for kiral genkendelse på atomart niveau.

Konklusion

Megen natur- og teknisk-videnskabelig frontforskning er i disse år rettet mod grænseområder mellem traditionelle fagområder som fysik, kemi, biologi og molekylærbiologi som illustreret i de ovenfor omtalte eksempler. Det er dette tværfaglige aspekt, der karakteriserer det spændende nye område, der i dag verden over kaldes nanoscience og nanoteknologi. I dette felt handler det dels om at forstå de særlige egenskaber, som nanoskalastrukturer udviser, dels om at udnytte denne viden til at designe og bygge strukturer, komponenter og maskiner med dimensioner fra 0,1–500 nanometer.

Hvis opbygningen af strukturer kan styres atom for atom eller molekyle for molekyle, bliver det muligt at designe strukturer med nye og bedre fysiske, kemiske og biologiske egenskaber, hvilket åbner op for en lang række nye perspektiver. Beherskelse af nanoteknologi betragtes i verdens førende industrilande som en hjørnesten i bestræbelserne på at opretholde og forbedre den økonomiske og teknologiske konkurrencedygtig-

hed i det 21. århundrede. Det er derfor helt afgørende, at man i disse år fokuserer på den grundlæggende nanoscience, der er forudsættelse for på sigt at udvikle nanoteknologi.

Tildelingen af VILLUM KANN RASMUSSENs årslegat for teknisk-videnskabelig forskning er en stor glæde og opmuntring, og legatet vil have stor betydning for de fortsatte forskningsaktiviteter i forskningsgruppen på CA ved Aarhus Universitet.

MATERIALS SCIENCE AT THE ATOMIC LEVEL

The surface is the playground for all physical and chemical processes that determine how a solid material interacts with its surroundings. Fundamental studies of surfaces are therefore of great importance for a number of technological applications such as heterogeneous catalysis, adhesion, friction, and biocompatibility. The scanning tunneling microscope (STM) has given us the unique capability to study the surfaces directly with atomic resolution. This direct sight has revolutionized the way we think about surfaces and their chemistry. From such fundamental studies it has now even been proven possible to tailor interesting surfaces with new functional properties at the atomic scale. The Aarhus STM Laboratories are frontrunners in this rapid development.