



Aarhus Universitetsforlag



Nanoteknologi

– 12 historier om den nyeste danske nanoforskning

Nanoteknologi

– 12 historier om den nyeste danske nanoforskning er blevet til på foranledning af iNANO, Aarhus Universitet og Aalborg Universitet, og er udgivet af iNANO og Aarhus Universitetsforlag i maj 2006.

ISBN 87-7934-025-3

Redaktion: Anne-Louise Stranne Petersen og Flemming Besenbacher.

Layout og grafisk design: Elbo Grafisk A/S

Tryk: Narayana Press

Interdisciplinært Nanoscience Center (iNANO) arbejder med forskning, uddannelse og udvikling inden for nanovidenskab og nanoteknologi. Centret blev officielt indviet i januar 2002 og er ledet af professor Flemming Besenbacher. Det danner ramme for et hold af forskere inden for fysik, kemi, molekylærbiologi, biologi, ingeniørvidenskab og medicin.

Centret er placeret ved Aarhus Universitet, men der samarbejdes med Aalborg Universitet om nanoteknologi og nanovidenskab. I flere af iNANO's aktiviteter deltager danske industripartnere, lige som der er samarbejdsrelationer med flere internationale forskningsgrupper og andre nanoviden-skabscentre. For nærmere information, se www.inano.dk.

Forside: En klynge af molybdænsulfid (MoS₂) på en guld-overflade, optaget med scanning-tunnelmikroskop af Jeppe Vang Lauritsen.

Bagside: NANO by media artist Victoria Vesna and nano science pioneer James K. Gimzewski. Los Angeles County Museum of Art, 2003

<http://nano.arts.ucla.edu>

Aarhus Universitetsforlag
Langelandsgade 177
8200 Århus N
www.unipress.dk

Forord

Nanoteknologi er stadig et forholdsvis nyt felt, og det er et af de forskningsområder, hvor udviklingen går hurtigst for tiden. Flere områder af nanoteknologien kræver, at forskere fra de forskellige grene af natur- og sundhedsvidenskaben arbejder sammen. Det betyder, at nanoteknologi sjældent er "ren" fysik, kemi eller biologi/medicin, men i stedet bygger på tværfagligt samarbejde, og derfor passer nanoteknologi dårligt ind i en almindelig gymnasial lærebog. Med dette hæfte har vi derfor taget udgangspunkt i selve nanoteknologien, og i stedet for at lave en bog har vi valgt at lave et hæfte, som kan tåle at blive smidt væk, hvis og når historierne er overhalet af nyere forskning.

Ud over en introduktion til nanoområdet giver hæftet 12 eksempler på nanoforskningen lige nu og her ved Interdisciplinært Nanoscience Center, iNANO, på Aarhus og Aalborg Universitet. Artiklerne er skrevet af de forskere, der arbejder med emnerne i laboratorierne til daglig, og fortæller, hvordan nanoteknologi bliver studeret i laboratorierne i dag og i morgen.

Som det vil fremgå, er tværfagligheden meget vigtig. Ingen kan klare sig med kun at vide besked om kemi, fysik eller biologi – når man kommer ned i nanostørrelserne, kræves der ofte en bredere tværfaglig måde at tænke på. Det har været lidt af en omvæltning for mange forskere, men resultaterne af at kunne tænke på tværs vil ændre verden i årene fremover. Vi har allerede udviklet nye nanoteknologiske materialer, og der arbejdes ivrigt på at bruge nanoteknologi inden for sundhedsvæsenet både i forbindelse med medicinering fra nanopartikler og inden for udvikling af nye implantater og organer. På miljøområdet håber man, at brændsels- og solceller baseret på nanoteknologi kan medvirke til at løse nogle af de meget store energiproblemer, vi står over for.

Med nanoteknologien har forskerne fået nye værktøjer med nye muligheder, og mange har forudsagt, at nanoteknologi vil føre til den næste industrielle revolution. Tiden vil vise, om de får ret.

Vi håber, at hæftet finder en læserskare på de forskellige årgange af landets ungdomsuddannelser, og at nogle vil lade sig inspirere til selv at komme og være med i udforskningen af nanoverdenen.

April 2006,

Anne-Louise Stranne Petersen og Flemming Besenbacher.

Indhold

BIOLOGI

FYSIK

KEMI

Baggrund

Videnskaben bag nanoteknologi 4

Scanning-probemikroskoper 8

Historierne

Når fremtiden kører på hydrogen og nano ■ ■ 16

Kulstofnanorør – småt gør stærkt ■ 20

Nanokatalyse speeder kemien op ■ ■ 24

Naturens nanoteknologiske dræbermaskine ■ ■ 28

Solens energi kan tæmmes af nanoteknologi ■ 34

Organiske nanolysdioder ■ 38

Virus er naturens selviske nanoroboter ■ 42

At lede lyset på nanovejen ■ 46

Valleproteiner: mælk, nano og funktionelle fødevarer ■ ■ 50

Hårde nanokrystallinske materialer ■ 54

Genkendelse på nanoskala ■ ■ 60

Fedt set med nanøjne ■ 64

Videnskaben bag Nanoteknologi

Af professor Flemming Besenbacher, ph.d. Peter Thstrup, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet og iNANO, og cand.scient. Anne-Louise Stranne Petersen, Aalborg Universitet.

Det er blevet meget almindeligt at tale om nanovidenskab og nanoteknologi, men det er stadig de færreste, der har helt styr på, hvad man egentligt mener med ordene, og hvad vi som samfund kan bruge nanoteknologien til. I denne indledning vil vi prøve at forklare, hvad nano står for, og give en mere generel introduktion til feltet. Det skulle gerne gøre det klart, hvad der menes med nano, og hvorfor det er værd at bruge lidt tid og energi på at forstå begrebet.

Resten af hæftet vil fortælle mere konkret om nogle af de mange fordele, vi håber at få ud af nanoforskningen, og samtidig vil der være forklaringer på, hvordan mange af de nyeste teknologier virker, f.eks. transistorer, brændsels- og solceller.

Samtidig vil du få lidt at vide om de teknikker, der bruges til at undersøge nanoverdenen, og du vil kunne læse om nogle af de

personer, der beskæftiger sig med nanoteknologi i Danmark i dag.

Fremtidens målestok – nanometeren

Nano betyder 10^{-9} , og en nanometer (nm) er 10^{-9} m, eller en milliardtedel af en meter. Det svarer til tykkelsen af et hår, man har delt 80.000 gange på langs! Det er særdeles praktisk at bruge en målestok, der svarer til størrelsen af det, man måler, og da et atom blot er 0,2-0,5 nm i diameter, fandt "nano" vej ind i sproget, samtidig med at det blev muligt at måle på enkelte atomer. "Nano" bruges i dag til at beskrive fænomener og objekter, som er fra 0,1-100 nm. Dette inkluderer ikke blot atomer, men også endog meget store molekyler med tusinder af atomer, f.eks. biologiske makromolekyler.

Det er ganske overvældende, hvor meget

af det, der skaber liv og bevægelse omkring os, der begynder med fænomener på nanoskalaen. Overflader, celler, DNA, fotosyntese, atomer, kemiske reaktioner, farvespillet på en sommerfugls vinge og fremtidens computerchips – alt afhænger af, hvad der sker på nanoskalaen, og med de sidste 20 års revolution inden for mikroskopi kan vi nu se det hele ske – helt ned til det enkelte atom. Med et elektronmikroskop kan vi studere indholdet af kroppens celler og store molekyler som DNA, mens atomerne og de små molekyler kan undersøges med scanning-probemikroskoper.

Afstanden mellem atomerne i en overflade er – afhængigt af materialet – ca. 0,5 nm. Hvis man kunne skrive med nanometer-høje og -brede bogstaver, ville man på enden af en knappenål være i stand til at skrive teksten fra 25 eksemplarer af Den Store Danske Encyklopædi. Et enkelt stykke A4-papir ville kunne rumme indholdet af alle verdens bøger. Ud over at være en håndgribelig sammenligning åbenbarer dette også ét eksempel på, hvad vi kan bruge nanoteknologien til. Tænk f.eks. på overfladen af en cd eller en diskette, hvor informationerne er lagret som mikrometerstore "buler" (bits). Hvis vi kunne gøre hver bit 1000 gange mindre, ville vi ende på nanometerskalaen, og en nano-cd ville kunne rumme indholdet af 1.000.000 gammeldags cd'er.

Science fact og science fiction

Forskning i fænomener på nanoskalaen (0,1 nm-100 nm) er i sig selv ikke noget nyt. Forskerne har studeret atomer og molekyler i mere end et århundrede, og megen viden om atomer stammer fra en tid, hvor man kun kunne drømme om at se dem. Men det manglende syn for sagen var ingen hindring for at forestille sig potentialet i at styre opbygningen af et objekt atom for atom.

Den øgede viden om nanoteknologi har

Kunne nanoteknologi være løsningen på vores energi- og forureningsproblemer?

Solceller kan f.eks. fremstilles meget billigt vha. nanoteknologi, som beskrevet i en af hæftets artikler. Her til venstre er det vist, hvordan der er opsat solceller på toppen af en af Harvard Business Schools bygninger.

En anden artikel beskriver, hvordan hverdagens katalysatorer kan forbedres voldsomt med nanoteknologi.

En af disse nye katalysatorer kunne være lavet af små mængder platin på en kobberoverflade, som vist her observeret med scanning-tunnelmikroskopi og vist i 3D. Den mørkerøde baggrund er kobber, mens platinatomerne er samlet i de gule områder.

Vi er nu i stand til at undersøge sådan en overflade på atomart niveau. Det giver ny viden og f.eks. mere effektive katalysatorer.



sat fantasien i sving ikke bare hos forskere, men også hos science fiction-forfattere. Michael Crichtons bog Sværmen (på engelsk: Prey) om en sky af selvstyrende nanoteknologiske objekter gjorde f.eks. sit til at opskræmme teknologiske skeptikere, da den kom frem i 2002. Som modvægt til Crichtons skræmmebillede har nanoteknologien en trofast fanskare af videnskabsbegeistrede forretningsfolk. De mener, at nanoteknologien vil forandre hele vores måde at opleve verden på og give anledning til ny vækst og velstand i verden.

Begge dele er ægte science fiction i forhold til det niveau, vi rent faktisk befinder os på i dag, men det giver alligevel en idé om, i hvilke retninger vi ønsker, at nanoteknologien skal udvikle sig, og hvad vi skal passe på. I det følgende vil vi beskrive, hvor grænserne i øjeblikket går for, hvad vi egentligt kan med nanoteknologi; det er på samme tid en hel del og alligevel langt fra de drømme, man kan gå og have.

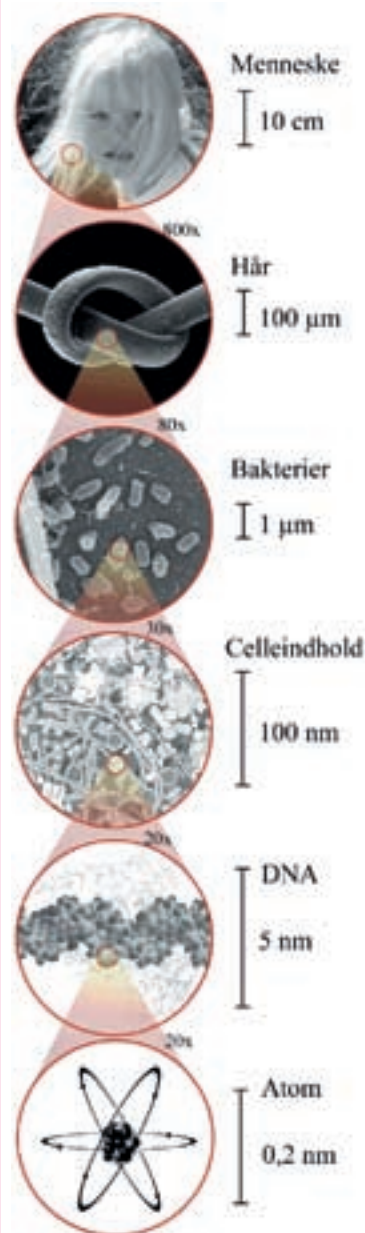
Atomer som byggeklodser

Helt afgørende for studiet og forskningen i nanoteknologi er vores muligheder for at manipulere med verden på nanoskala. Med et scanning-probemikroskop kan man ikke blot afbilde de enkelte atomer og molekyler på overflader, men også få dem til at flytte sig kontrolleret. Foreløbig kan vi kun flytte et enkelt atom ad gangen, men i princippet

vil det være muligt, at vi ad åre kan opbygge et helt objekt atom for atom, præcis som vi vil. Det betyder, at vi ikke længere vil være bundet af, hvordan materialerne fysisk og kemisk helst vil ordne sig, men at vi vil blive i stand til at manipulere overfladerne på måder, som giver dem helt nye egenskaber.

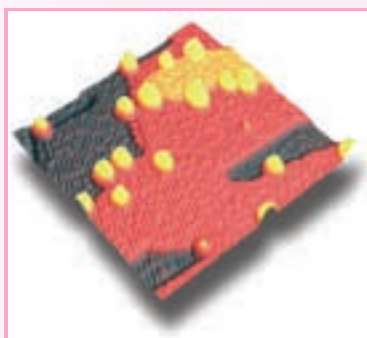
Rent praktisk vil vi kunne blande metaller og halvledere på nye måder og skabe overflader med helt nye egenskaber og strukturer. Et eksempel på en ny og kunstigt skabt overflade er at lægge små klynger af guldatomer på en overflade. Det viser sig, at mens guld almindeligvis er svært at få til at reagere med noget, så er guld i meget små klynger stærkt kemisk reaktivt. Den viden har man kunnet udnytte i industrien til at udvikle nye og bedre katalysatorer, og kun fantasien sætter grænser. Mere end noget andet er det forskernes evne til at skabe nanostrukturer med helt nye egenskaber, der har skabt den eksplosive vækst i interessen for nanoforskning.

Nanoobjekter kan også manipuleres med andet end scanning-probemikroskoper, f.eks. findes der flere fungerende prototyper af nanopincetter, der ganske som fingre kan gribe fat om meget små molekyler og flytte dem. At få en nanopincet til at fungere har været en formidabel udfordring, idet naturen på nanoskalaen er helt anderledes end den natur, vi kender og har et intuitivt forhold til.



Udstrækningen af et menneske og et atom er forskellig med en faktor 10^{10} , fra 2 meter til 0,2 nanometer.

Det er der flere årsager til: Dels bliver kvantemekaniske fænomener mere og mere markante, jo mindre objekter vi arbejder med, og dels er det ikke længere tyngdekraften, der er den styrende kraft, men såkaldte kapillærkræfter, van der Waals-kræfter og elektrostatiske kræfter. Disse tre



Meget små guldklumper

Til venstre er vist en titaniumoxidoverflade med små klynger af guldparkler. Overfladen er ikke helt glat – de helt mørke områder ligger ét atomlag dybere end den røde overflade, der igen ligger lavere end de små gule områder øverst oppe. Farverne på billedet har ikke noget med virkelighedens farver at gøre, men skal vise højdeforskelle.

I både det mørke og det røde område kan man se en sribet struktur. Det er rækker af titaniumatomer! De helt gule klumper er klyngerne af guld. De ser gule ud, fordi de er højere end alt det andet på overfladen.



Hver gang du slukker for en kontakt...

Figuren til venstre viser et nærbillede af en tråd, der er ved at blive trukket tynd. Det er trådens tyndeste sted, som er afgørende for dens elektriske ledningsevne.



Grafen til højre viser en måling af en tråds ledningsevne, G , mens der trækkes i tråden. Helt til venstre på grafen er trådens tyndeste sted nogle få atomer i diameter. Under trækningen mindskes diameteren, og det medfører kvantemekaniske spring i ledningsevnen, den trappeformede kurve. Det sidste trin svarer til, at der netop er ét atom på det tyndeste sted – som vist på tegningen øverst. Til allersidst er der ingen kontakt, tråden er knækket, og ledningsevnen bliver nul (hvilket svarer til, at modstanden bliver uendelig stor, da $R = 1 / G$).

Når du slukker for lyset på en almindelig afbryder på væggen, er effekten faktisk den samme som at trække en ledning tynd: Lige før de to metalkontakter slipper hinanden, optræder den samme kvantemekaniske effekt som nævnt ovenfor.

dominerende kræfter medfører, at atomer "klistrer" til hinanden, til nanopincetten og til overfladen på nanoskala. Det svære er derfor ikke at få fat i atomet eller molekylet, men at slippe det igen.

Når kvantemekanikken sætter ind

Et meget tydeligt eksempel på kvantemekanikkens betydning ses, når man gør en ledning tyndere og tyndere, indtil den blot er nogle få atomer bred.

Som bekendt opfylder en almindelig (og makroskopisk) ledning Ohms lov, $U = R \cdot I$, og $R = \rho \cdot L / A$, hvor ρ er ledningsevnen og L og A hhv. ledningens længde og tværsnitsareal. Når der ikke er titusinder af atomer på tværs af ledningen, men blot nogle stykker, begynder antallet, dvs. ledningens tværsnitsareal, at blive meget vigtigt for ledningsevnen.

Figuren på modsatte side viser en ledning, der er ved at blive strakt ud og nu kun holdes sammen af nogle få atomer. Grafen viser, hvad der sker med den elektriske modstand, mens man trækker ledningen tyndere og tyndere. Vi ser, at lige før tråden brækker, bliver modstanden (her er vist *ledningsevnen*, som er $G = 1 / R$) til en trappeformet kurve, så modstanden ændrer sig i hak. Hvert hak svarer omtrent til, at der nu er ét atom mindre i tværsnittet af ledningen. Til sidst er der kun et enkelt atom, og når ledningen forlænges yderligere, brydes kontakten og modstanden bliver uendelig. Man siger, at ledningsevnen (og dermed modstanden) er *kvantiseret* i enheder af

$$G_0 = 1 / R_0 = 2e^2 / h = 1 / 12,9 \text{ k}\Omega,$$

hvor e er elementarladningen, og h er Plancks konstant. Eksemplet viser, at på nanoskalaen kan man ikke ignorere kvantemekanikken.

På samme måde som med den kvantiserede modstand i eksemplet her, begynder man at mærke indflydelsen fra kvanteverdenen i mange andre målbare størrelser, når de fysiske dimensioner bliver små nok (og temperaturen er meget lav). F.eks. kan man få en strøm til at løbe mellem to objekter uden fysisk kontakt, hvis afstanden mellem dem er i størrelsesordenen nanometer. Det skyldes den såkaldte tunneleffekt, som udnyttes i scanning-tunnelmikroskopi (se artiklen om probemikroskopi).

Top-down eller bottom-up

To begreber, der ofte bruges inden for nanoteknologien er top-down og bottom-up. De dækker over to helt forskellige måder at tænke nanoteknologi på. Top-down handler om at formindske den teknologi, man har i forvejen. Dvs. at gøre, som man plejer, men at gøre det på mindre plads.

Bottom-up bygger på en helt anden tankegang. Her starter man simpelthen fra bunden og planlægger at bygge nye strukturer atom for atom. I bottom-up overvejer man i langt højere grad, hvordan man kan få de specielle forhold i nanoverdenen til at arbejde for sig. I top-down er opgaven ofte at finde en måde at undgå van der Waalskræfter og lignende på, så de ikke forstyrrer miniatureudgaverne.

Den traditionelle fysiske top-down-metode til fremstilling af objekter i nanoskalaen

består i at tage en blok af et materiale, og derefter ætse de uønskede dele væk, så man til sidst står tilbage med en meget mindre blok, som nu har de ønskede proportioner og egenskaber. Computerchips er fremstillet på denne måde. Man tager en perfekt krystal af silicium og belyser, ætser, belægger med metal og oxiderer den i flere omgange for til sidst at stå med et af de mest komplicerede objekter, menneskeheden har frembragt – en Pentium-chip. De mindste delkomponenter i disse er nu blot 90 nm, så her kan vi allerede tale om nanoteknologi.

Kemikere arbejder typisk nedefra og op (bottom-up). De starter med enkelte atomer og molekyler, som de sætter sammen til større strukturer, såkaldte makromolekylære systemer. Med opfindelsen af værktøjer til manipulering af enkelte molekyler er fysikerne dog efterhånden også godt med på bottom-up-metoden.

For at danne bottom-up-objekter benytter nanoteknologer sig ofte af et princip, der kaldes selvorganisering eller selvsamling. Princippet findes på flere forskellige længdeskalaer overalt i naturen og består i, at bestemte enheder gerne vil sidde i et helt bestemt forhold til hinanden og samle sig i store velordnede strukturer. Tænk f.eks. på kernerne i en grankogle (cm), iskrystallerne i snefnug (mm) og atomerne i krystalgitter (nm), der alle samler sig helt perfekt efter et system, som de bærer i sig selv.

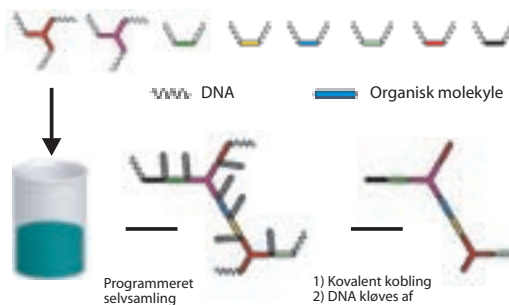
En af de mest anvendte selvsamlingsmetoder inden for nanoteknologi bygger på DNA's trang til at organisere sig i dobbeltstrengede strukturer. Her kobler man små

DNA-koblede molekyler

Til højre er vist et eksempel på, hvordan man kan udnytte DNA's ganske særlige egenskaber til at skabe store molekyler. Først bestemmer man sig for, hvilke molekyllære moduler man vil binde sammen. Derefter sætter man enkeltstrengt DNA i disse modulers ender. Det enkeltstrengede DNA vil nu ønske at binde sig til en komplementær DNA-streng – dvs. en streng af DNA, der lige præcis passer sammen med den første streng, så der kan dannes en dobbeltstreng af DNA.

Ved nu at sørge for, at de moduler, der skal forbindes med hinanden, alle er koblet til sin del af et DNA-strengs par, vil DNA-strengene sørge for at koble modulerne sammen, hvis de bliver blandet med hinanden. Det kaldes selvsamling.

Når det ønskede molekyle er skabt, kan man spalte DNA-strengene fra, og man har nu et skræddersyet molekyle.



molekyler til enkeltstrengt DNA, der herefter mikses. DNA'et vil hurtigt forme dobbeltstrengede strukturer, hvorved de små molekyler bringes i så tæt nærhed, at de kan reagere med hinanden. Ved at gentage processen kan man opbygge endog meget store molekyler som vist i boksen.

Nanoobjekter som proteiner, DNA og små molekyler er i høj grad selvorganiserede, og at kunne styre og udnytte dette princip er et af de mest lovende områder inden for nanoteknologien. Vi er dog stadig kun på kravlestadiet i vores forståelse af potentialet i teknologien, men hele naturens fantastiske nanomaskineri ligger parat til at blive analyseret og udnyttet i fremtidens teknologiske landvindinger.

Nano i alting

Selv om kroppen er udsat både for fysik, kemi og biologi, har vi været vant til at studere de forskellige videnskaber hver for sig. En fysiker ved ofte ikke andet om biologi, end hvad han eller hun har lært på gymnasiet, og de fleste biologer ville ikke bryde sig om at skulle tale om kvantemekanik. Med nanoteknologi er disse grænser ved at blive ophævet. På nanoskalaen er f.eks. et protein ren kemi og fysik, men uden en biologisk forståelse af, hvad proteinet bruges til i kroppen, er der ikke meget håb om at få noget brugbart ud af at studere det.

For at få det fulde udbytte af nanovidenskaben og nanoteknologien er det derfor en klar fordel, at man samler folk fra flere forskellige discipliner såsom fysik, kemi, biologi, molekylærbiologi og medicin. Det er

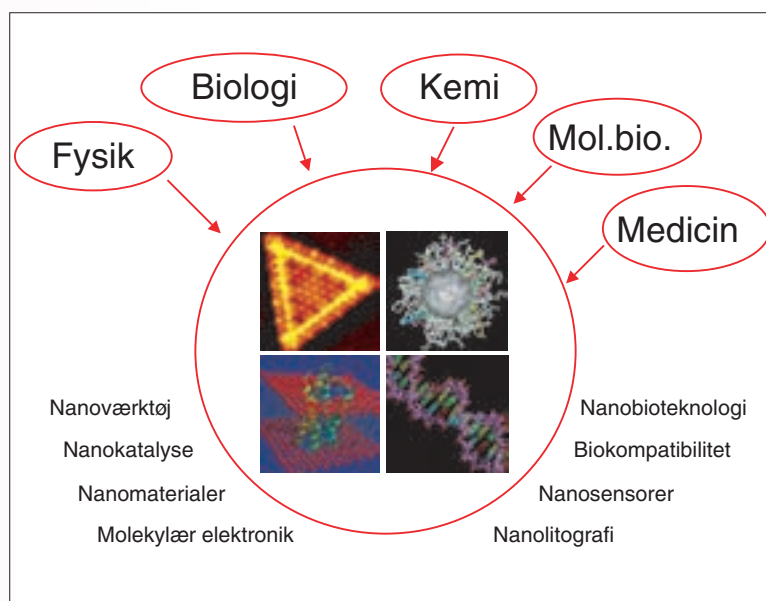
også derfor, at en uddannelse i nanoteknologi indeholder fag fra alle disse retninger.

For en fysiker eller kemiker vil nanoteknologi i første omgang handle om at fremstille nye materialer eller stoffer, mens det for en mere biologisk orienteret nanoforsker handler om at betragte, forstå, efterligne og manipulere naturen. I naturen har vi en uudtømmelig kilde af nanoprocesser og avanceret nanomaskineri, som er dannet og optimeret gennem millioner af års evolution. Ved at blande fysik, kemi og biologi kan vi fremstille materialer, der efterligner biomaterialer.

Fra en nanomediciners synspunkt er det mulighederne for bedre behandlingsformer, der lokker. Man kan drømme om nanopar-

tikler, som er i stand til at bevæge sig rundt i kroppen og identificere, reparere eller destruere syge celler. Lige for tiden arbejder man meget med at fremstille kunstige knogler, led og lemmer (implantater). Et implantats succes afhænger af, hvor villig kroppen er til at acceptere fremmedlegemet. Det afhænger igen af nanoskopiske egenskaber på overfladen af materialet, fordi det er det, blodet og kroppens celler reagerer på – altså et samspil på nanoskala. Ved at lave en overflade, cellerne synes om, kan vi også lave langt bedre implantater.

Mulighederne er enorme, men nanoteknologi er svært, og der er ingen tvivl om, at nanoteknologiens store triumfer stadig ligger og venter på os 10-20 år fremme i tiden.



Scanning-prober

Af professor Flemming Besenbacher, lektor Erik Lægsgaard og professor Ivan Stensgaard, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet og iNANO.

Nanoteknologiens historie begyndte i 1959, da fysikeren Richard Feynman gav en næsten profetisk forelæsning: "There is Plenty of Room at the Bottom" ("Der er masser af plads på bunden"). I forelæsningen foresagde han, at man en dag ville udvikle et mikroskop, der ville blive i stand til at afbilde materialernes mindste byggeklodser, atomerne. Samtidig hævdede han, at ingen naturlove ville forhindre os i at manipulere enkelte atomer eller molekyler og derved bygge nanostrukturer, som når man bygger strukturer ud fra legoklodser.

I 1959 virkede disse påstande som ren fantasi, men denne tilsyneladende uopnåelige videnskabelige "drøm" blev imidlertid realiseret kun ca. 20 år senere. Det skete,

da fysikerne Gerd Binnig og Heinrich Rohrer og deres kollegaer omkring 1980 udviklede det første scanning-tunnelmikroskop (STM). STM'et førte til en revolution inden for forskning i overflader, og i 1986 blev Binnig og Rohrer tildelt Nobelprisen i fysik for denne fremragende indsats.

Med et STM kan vi se enkelte atomer i en overflade, vi kan studere, hvorledes atomer og molekyler selv-samler sig til ordnede strukturer, og vi kan skabe verdens mindste menneskeskabte strukturer ved at flytte rundt på ét atom eller én struktur ad gangen og placere dem, hvor og når vi vil. Det har fuldstændigt ændret vores muligheder for at forske i nanostrukturer, og udviklingen af STM'et har måske mere end noget andet

åbnet vore øjne for de muligheder, der er i nanoteknologien.

STM - et nanoskop

Scanning-tunnel-mikroskopet (eng. scanning tunneling microscope) er egentligt et nanoskop, da det er et instrument, som er i stand til at forstørre ting og strukturer helt ned på en atomar, dvs. sub-nanometer-skala. I stedet for "nanoskop" har man valgt blot at kalde det ved forkortelsen STM.

Almindelige mikroskoper virker ved, at der sendes lys ned på eller op gennem en prøve. Når man ser på prøven gennem en linse, spreder linsen lyset, og billedet forstørres. Dette princip dur ikke, når man vil undersøge ting på nanoskala, for lysets bøl-

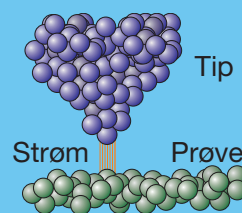
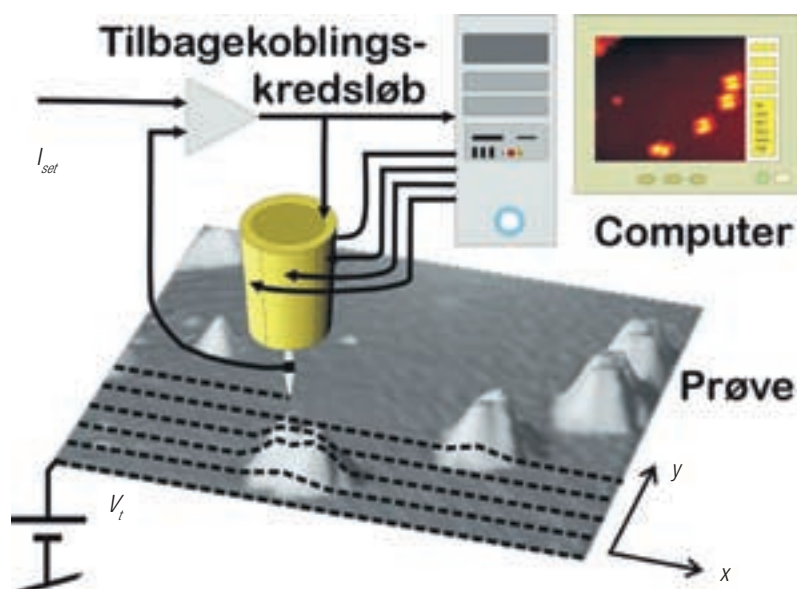
Princippet bag scanning-tunnelmikroskopi

I 1981 blev det for første gang demonstreret, hvorledes et STM kan afbilde atomerne i en elektrisk ledende overflade. En teknisk forklaring på, hvorfor atomar afbildning er mulig, kan gives med udgangspunkt i tegningen herunder.

Man indstiller instrumentet til at kræve en bestemt tunnelstrøm (I_{set}), f.eks. 1 nanoampere. Det betyder, at tippet hele tiden skal holdes i en bestemt afstand over overfladen. På den viste overflade er der nogle meget små

ujævnheder (molekyler), som gør, at tippet skal flyttes brøkdeler af en nanometer op og ned for at holde tunnelstrømmen konstant.

Scannerrøret på billedet sørger for at flytte tippet op og ned, og kan også bevæge den hen over overfladen, så hele arealet bliver målt. Computeren får signaler fra STM'et om, hvor højt tippet er over overfladen, og kan så danne et højdekort over overfladen. Det er dette kort, vi ser som et STM-billede.



I dette lille billede er vist, hvordan prøven og overfladen begge består af atomer, og hvor tæt prøven og tippet skal være på hinanden, for at der kan løbe en tunnelstrøm.

mikroskoper

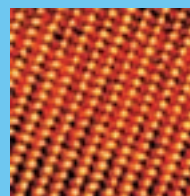
gelængde sætter en nedre grænse for opløsningen: Man kan ikke umiddelbart se detaljer, der er mindre end ca. $\frac{1}{4}$ af lysets bølgelængde, og når synligt lys har en bølgelængde i området 400-700 nm, er den nedre grænse blot ca. 100-200 nm.

Denne opløsning er god nok til, at man kan se detaljer i biologiske celler, men det er langt fra nok til at se enkelte atomer, som typisk blot er brøkdele af en nanometer store. Scanning-tunnelmikroskopet fungerer derfor ved et helt andet princip. Man kan forestille sig en slags atomar gramfon, hvor en meget tynd spids (tip) bevæges særdeles tæt hen over den overflade, man vil undersøge. Overfladen (prøven) er pålagt en spænding (V) i forhold til tippen, så hvis tippen rører overfladen, vil der naturligvis løbe en strøm. Det er ren klassisk fysik, men et STM virker faktisk ved at udnytte nogle principper fra kvantemekanikken: Hvis afstanden mellem prøven og tippen er ganske lille, vil det være muligt at få en meget lille strøm til at løbe, selv om tippen og overfladen ikke rører hinanden!

Her følger en lidt mere detaljeret gennemgang af scanning-tunnelmikroskopets virkemåde.

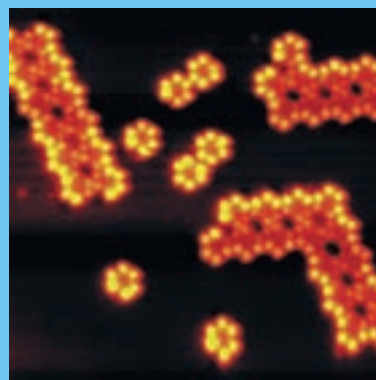
Atomer og molekyler på overflader

Med STM-teknikken blev det muligt at afbilde atomer og molekyler på overflader enkeltvis. På billederne til højre er der brugt en farvekode til at angive højder på overfladen. Højdeskalaen går fra sort (lavest) over rødt til gult (højest).



Det øverste billede viser atomer i en kobberoverflade. Atomerne (de gule kugler) har en indbyrdes afstand på blot 0,26 nm og ligger i rækker adskilt med 0,32 nm. STM-billedet viser, at overfladen i det scannede område er perfekt – der er hverken urenhedsatomer eller uorden.

Det nederste billede viser organiske molekyler (hexa-tert-butyl-decacycline) på en kobberoverflade, afbildet så man ikke ser kobberatomerne. De fleste af molekylerne sidder sammen i lange kæder, men der er også tre enkeltmolekyler og to dobbeltmolekyler på billedet. På de tre enkeltmolekyler kan man se, hvordan den komplicerede interne struktur i Hexa-tert-butyl-decacycline-molekylerne giver anledning til seks "lapper".

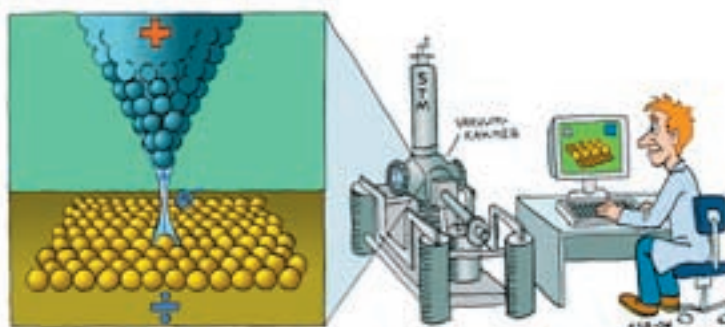


Når molekylerne af sig selv har samlet sig i de længere kæder, så binder de til hinanden, og de nye bindinger betyder, at scanning-tunnelmikroskopet afbilder molekylerne anderledes end før.

STM-måling

Til højre er en tegning først af STM-tippen, der bevæger sig hen over en overflade med en spænding og en meget svag strøm mellem overfladen og tippen.

Helt til højre ses forskeren med resultatet af målingen på computerskærmen. Mange STM-målinger foregår i vakuumkamre, hvor der ikke er noget støv eller gas til at forstyrre målingen.



Tegning af Ebbe Sloth Andersen

Den kvantemekaniske strøm (tunnelstrømmen), I , mellem tippen og prøven afhænger meget kraftigt af afstanden, d , mellem tip og prøve og i nogen grad af spændingsforskellen, V . Et tilnærmet udtryk for strømmen kan skrives som

$$I = A \cdot V \cdot \exp(-10 \cdot \sqrt{\varphi} \cdot d)$$

hvor A er en proportionalitetskonstant og φ er et mål for den energibarriere, elektronerne skal overvinde for at 'springe' fra tip til prøve (φ er ca. 4 eV, og d måles i nm). Spændingen mellem tip og prøve er typisk mellem 0,1 og 2 V, og strømmen er normalt cirka 1 nA.

For at forstå kvantemekanikken bag den lille strøm, er det nødvendigt at se nærmere på atomers opbygning. Hvis vi betragter de enkelte atomer i prøven (eller tippen), består de af en atomkerne omgivet af et antal elektroner. Niels Bohr beskrev, hvordan elektro-

nerne bevæger sig i baner omkring kernen, men i kvantemekanikken taler man i stedet om en sky af elektroner om kernen.

"Elektronnskyen" betyder, at grænserne for det enkelte atom er flydende, og man kan risikere at møde en elektron selv meget langt væk fra atomkernen. Når disse elektronskyer "mødes" – selv om der kun er tale om et meget lille overlap – kan der ske en overførsel af elektroner mellem tip og prøve. Det er præcis det, vi ser med et STM, hvor tip og prøve kommer så tæt på hinanden, at det alleryderste af elektronskyerne møder hinanden, og derved er der skabt en form for kontakt, der kan give anledning til den såkaldte tunnelstrøm.

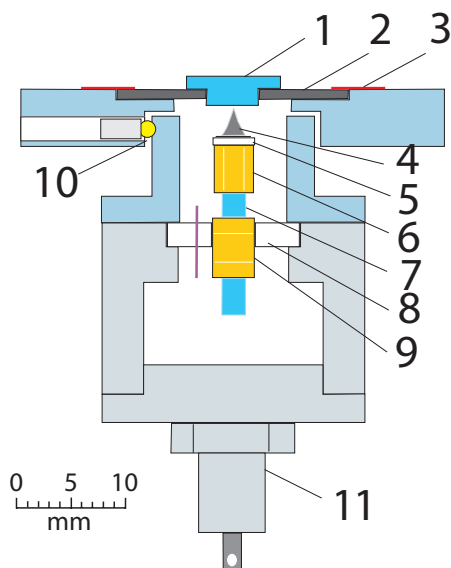
Det er netop dette princip, der bruges i et STM, så tippens elektronskyer er i virkeligheden i kontakt til prøvens elektronskyer, og mikroskopet viser derfor ikke de enkelte atomer på overfladen, men egentligt atomernes elektronfordelinger. Heldigvis er

elektronerne for det meste fordelt symmetrisk omkring atomkernene, så det højeste sted på en "sky" svarer ganske ofte til atomets faktiske placering i prøven. Derfor kan vi tillade os at påstå, at vi afbilder atomerne i overfladen.

I praksis får man billeder af overfladen ved at holde den lille tunnelstrøm konstant. Eftersom elektronskyerne i prøvens overflade ikke rager lige højt op alle steder, betyder kravet om en konstant strøm, at tippen skal bevæges op og ned hele tiden, mens den scanner overfladen. Denne bevægelse er forholdsvis simpel at styre, og eftersom tippen styres af en computer, ved man samtidig helt præcis, hvor den er henne i forhold til overfladen. Når man således har tippens placering i forhold til overfladen både vandret og lodret, så kan man bruge dens bevægelse til at danne et højdekort over overfladen som dem, der er vist på side 8.

Aarhus-STM'et

På Aarhus Universitet udviklede vi i starten af 1990'erne et STM, der er lille, kompakt og stabilt. Konstruktionen har vist sig at være meget konkurrencedygtig, så i dag er der mange forskergrupper rundt om i verden, der bruger et STM magen til vores. De konstruktionsdele, der er benyttet til bygning af Aarhus-STM'et, er vist på figuren herunder. I STM'et indgår følgende 11 elementer (bemærk, at i forhold til tegningerne på forrige side er der her vendt op og ned på tip og overflade):



1. Prøve. Måske af guld, platin, kobber eller grafit.
2. Prøveholder af tantal.
3. Fjedre til at holde prøveholderen fast.
4. STM-tippen. Typisk lavet af wolfram.
5. Tip-holder i Macor, der er en isolerende keramik.
6. Scannerrør.
7. Aksel.
8. Macoring som fastholder inchwormen.
9. Inchworm – en lille motor, der kan flytte tippen et par mm.
10. Kvartskugler, der isolerer toppladen fra STM-huset.
11. Varmeelement til temperaturkontrol.

For at illustrere de størrelsesforhold, der er involveret i konstruktionen af et STM, kan man betragte følgende lille eksempel: Hvis man forestiller sig, at scannerrør og tip i et STM (som er ca. 6 mm højt) forstørres op til Eiffeltårnets ca. 300 m, svarer afstanden mellem overfladen og tippen til en afstand på 0,05 mm mellem "prøven" og Eiffeltårnet!

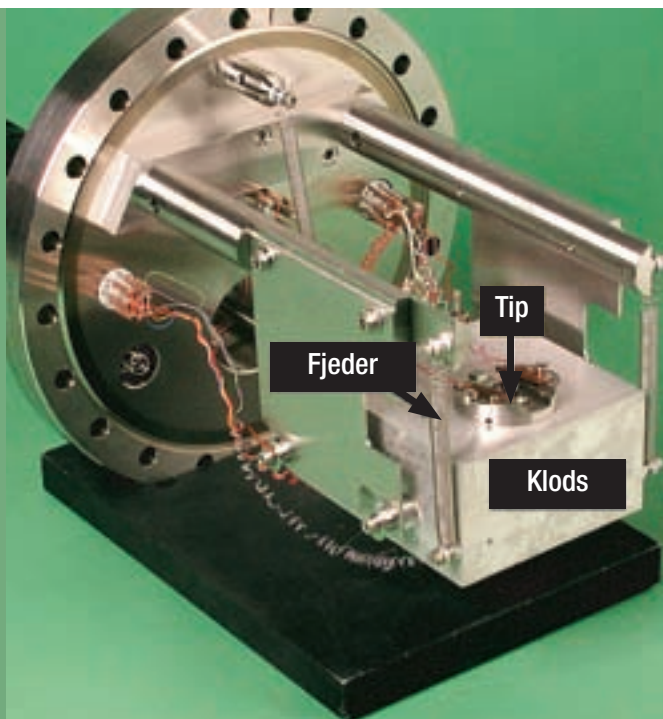


At styre tippen hen over overfladen svarer til at skulle flytte Eiffeltårnets top med høj præcision hen over jorden i en afstand af 0,05 mm!

Virkelighedens STM

Et STM er ekstremt følsomt over for støj, rystelser, og temperaturforskelle mellem prøve og STM. Derfor er prøve og STM monteret på en tung klods, der er ophængt i lange fjedre som vist til højre. Det dæmper eventuelle vibrationer og sørger for, at der ikke sker pludselige temperaturændringer.

På billedet her af et af vores STM'er er det meningen, at prøven skal indsættes med forsiden nedad hen over hullet i midten af billedet, der hvor tippens også sidder. STM-tippen (helt usynlig) peger derfor opad.



Selv om princippet bag STM er forholdsvis simpelt, så er det rent ingeniørmæssigt og konstruktionsmæssigt en stor udfordring at bygge et STM, der kan "se" de enkelte atomer. Tippens bevægelse skal kunne kontrolleres med en præcision på 0,01 nm parallelt med overfladen og med 0,001 nm vinkelret på overfladen. Derudover er det ofte nødvendigt at anbringe STM'et i et vakuumkammer med meget lavt tryk for at holde overfladen fuldstændig og aldeles ren, så de nanostrukturer, man ønsker at studere, kan dannes på den samme måde fra gang til gang. Uden vakuum vil molekyler og snavs hele tiden ramme overfladen og forstyrre målingerne.

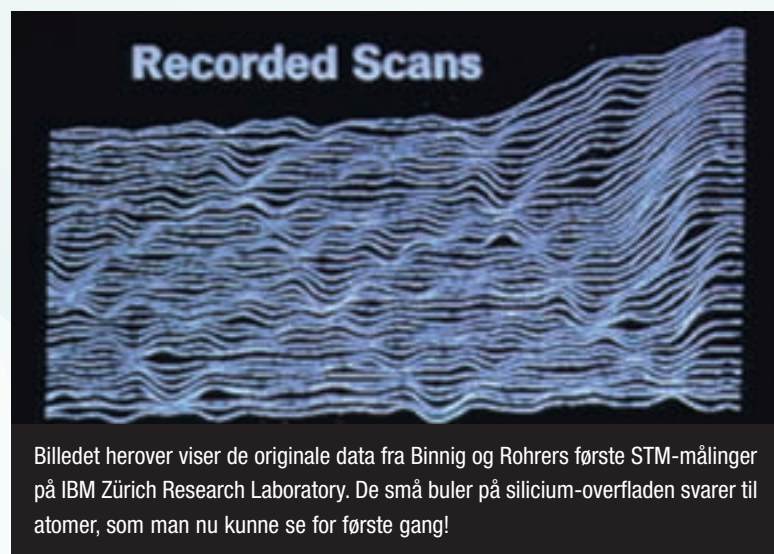
Heldigvis kommer naturen os til hjælp. Tippens bevægelse kan kontrolleres ved hjælp af såkaldte piezoelektriske materialer. Et piezoelektrisk materiale har den glim-

rende egenskab, at når man skaber en spændingsforskel hen over materialet, kan man få det til at udvide sig eller trække sig sammen. Jo mindre spændingsforskel, des mindre påvirkes materialet, så ved at styre spændingen kan man meget præcist styre materialet helt ned til bevægelser på under nanometerskala, hvilket netop er det, vi har brug for til at styre tippens!

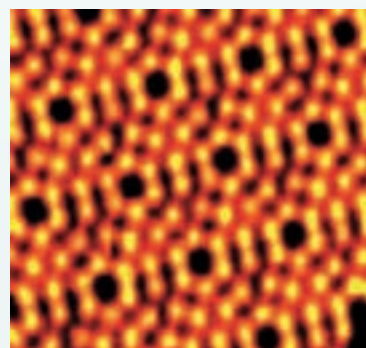
Som vist i tegningen af vores STM på modstående side, så monteres tippens for enden af et piezorør (4 mm langt og 3 mm i diameter), med elektroder på inder- og yderside. Den ydre elektrode på røret er delt i fire lige store sektioner på langs af røret. Hvis man giver to af de diametralt modsatte elektroder lige store spændinger, men med modsat fortegn, forkortes den ene sektion, mens den anden forlænges. Resultatet er, at røret bøjes meget lidt, og at tippens flyttes

næsten parallelt med overfladen. Hvis man derimod ændrer spændingen på rørets indre elektrode, bliver røret kortere eller længere, og dermed kan vi styre tippens bevægelse vinkelret på overfladen, dvs. justere afstanden mellem tip og prøve.

Det er afgørende for STM-metoden, at tunnelstrømmen kun løber mellem det alleryderste atom i tippens og overfladen. Det kræver, at tippens ender i et enkelt atom (tænk her på STM'et som en atomar gram-mofon), og det virker måske ikke helt realistisk. Men her er det værd at huske, at tunnelstrømmen, I , afhænger kraftigt af afstanden til overfladen: Hvis afstanden mindskes med 0,1 nm bliver I ca. 10 gange større. Da der selv på en makroskopisk spids tip næsten altid er et atom, der stikker 0,1 nm længere frem end de øvrige, vil dette ene atom dominere tunnelstrømmen. Skulle



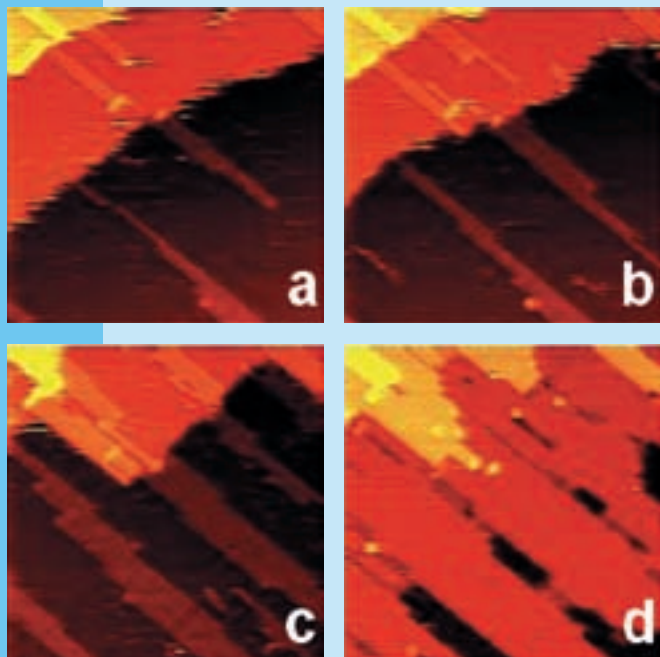
Billedet herover viser de originale data fra Binnig og Rohrs første STM-målinger på IBM Zürich Research Laboratory. De små buler på silicium-overfladen svarer til atomer, som man nu kunne se for første gang!



Overflade af en ren siliciumkrystal optaget i Århus i oktober 1989. For at gøre billederne nemmere at tyde bruges en farveskala, hvor lyse farver (gule) svarer til høje punkter (atomer).

Hvad sker der på atomart niveau, når en kobberoverflade udsættes for ilt?

STM-billederne nedenfor stammer fra en undersøgelse af, hvordan en kobberoverflade opfører sig på det atomare niveau, når den udsættes for en ilt-atmosfære.



Eksperimentet begyndte med, at en kobberkrystal blev rensed under ultrahøjt vakuum (UHV). Derefter blev overfladen eksponeret til ilt ved lavt tryk, mens der løbende blev optaget over 1000 STM-billeder over det samme $25 \cdot 25 \text{ nm}^2$ område af overfladen. Fire af billederne er vist her.

Når man sender ilt ind på en ren kobberoverflade, bliver stepkanterne (dvs. kanterne mellem områder af overfladen med forskellig højde) "ættet". Det ses ved, at kanterne bliver ujævne og trækker sig tilbage, så de højere områder bliver mindre. Ætningen betyder, at der frigives en del Cu-atomer fra kanterne, som så bruges til at bygge -Cu-O-rækker på terrasserne. Disse rækker ses som striber vinkelret på kanterne.

- Billedet viser tre terrasser (mørk, rød, gul), der er adskilt i højden af atomare steps. Et "step" kan sammenlignes med et trappetrin, der er ét atom højt. Den gule terrasse ligger derfor ét atom højere end den røde. Ilden har allerede givet anledning til nogle striber vinkelret på terrasserne.
- Stepkanterne begynder at blive "ættet", og flere striber er kommet til.
- Det er nu tydeligt, hvordan iltten får stepkanterne til at trække sig tilbage, og næsten halvdelen af overfladen er omdannet til sribestrukturen.
- Her er hele overfladen omdannet til sribestrukturen, og der er gravet huller i terrassen.

Eksemplet viser, hvordan man kan få indsigt i overfladeprocesser (som f.eks. oxidation) på det atomare niveau ved hjælp af STM.

det ske, at tippen alligevel er lidt "flad", så har vi metoder til at få "rystet" atomer af tippen og derved få den spidset.

Da instrumentet skal anvendes under ultrahøjt vakuum (UHV), er det ikke alle materialer, der er lige gode at bruge til et STM. Plastic er udelukket, fordi det ikke er stabilt i vakuum – der vil hele tiden fordampe en lille smule plastic ud i det lufttomme rum. Undtagelsen er kunststofferne teflon og

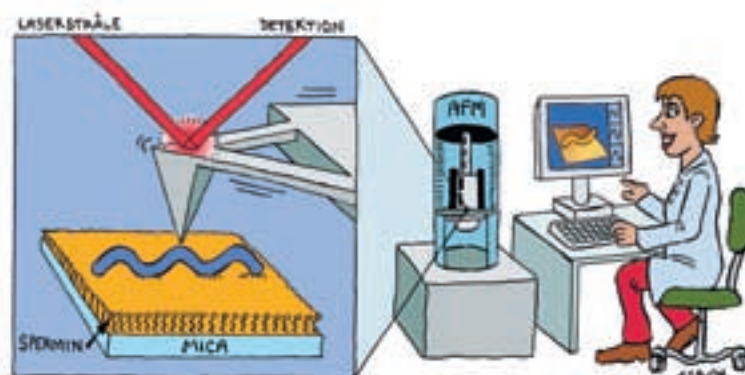
kapton. Et af de materialer, der foretrækkes blandt vakuumfolk, er rustfrit stål, som er helt stabilt og ikke alt for dyrt. Det meste af STM-apparatet er derfor lavet af rustfrit stål, mens selve STM-hovedet er lavet af invar, en jern-nikkel-legering med meget lille termisk udvidelseskoefficient. Det minimerer de relative forskydninger, som en temperaturændring vil medføre.

STM-undersøgelser

Et af de mest grundlæggende krav i den videnskabelige verden er, at man kan gentage sine forsøg og beskrive dem for andre, så de også kan gentage forsøgene. Med et andet ord skal forskningen være reproducerbar. En overflade i fri luft bliver nærmest øjeblikkeligt dækket af et lag af molekyler fra luften. Eftersom luft ikke er én enkelt type molekyler, er det helt umuligt at sige, hvad

AFM i aktion

Et AFM i aktion – selve udstyret fylder ikke så meget. Der skal sådan set bare være plads til en laser, en prøve, en lillebitte cantilever og en detektor, der kan bestemme laserstrålens afbøjning. Vakuum er ikke nødvendigt – måske er det derfor, forskeren smiler.



der ligger på en overflade i fri luft, når man tænker på det fra en overfladefysikers synspunkt. For at sikre reproducibiliteten er man derfor nødt til at undgå fri luft, og det gøres ved at placere STM og prøve i et vakuumkammer. Her bliver luften pumpet ud, indtil trykket er blot en million milliardtedele af det almindelige atmosfæriske tryk (typisk 10^{-13} bar). Det er forholdsvis besværligt at arbejde med den slags vakuum (UHV), men resultaterne har vist, at det er besværet værd.

STM-historie

Binnig og Rohrsers STM var fra starten en sensation og bidrog til forståelsen af siliciums overfladestruktur. Til trods for, at halvlederindustrien i 1981 næsten udelukkende brugte silicium, var denne overflade stadig kun dårligt forstået, indtil verdens første STM gav forskerne syn for sagen.

I Århus begyndte STM-eksperimenterne

i 1989, og en af de første overflader, vi undersøgte, var også en overflade af en ren siliciumkrystal, som vist på side 11. Silicium har mange overfladetyper, og denne komplicerede overflade havde været omdiskuteret i årevis, men med STM-billeder af overfladen kunne man endelig bringe diskussionerne til ophør. Samme år lykkedes det os i øvrigt at optage 'STM-film', hvilket er en sekvens af STM-billeder optaget hurtigt efter hinanden. Med den metode kunne vi få et indtryk af bevægelser på overflader. Vi var således nogle af de første i verden, der klart kunne vise, hvordan en kobberoverflade iltes på det atomare niveau. Billeder fra en af vores første film er vist på modstående side.

AFM – en anden form for atomkraft

I STM-instrumentet benytter man en elektrisk strøm til at måle afstand mellem tip og

prøve, og det fungerer derfor kun for elektrisk ledende materialer, dvs. metaller og halvledere. Hvis man ønsker at undersøge isolatorer som f.eks. keramiske materialer, må man ty til en anden metode. Her kommer Atomic Force Microscopy (AFM) ofte ind i billedet.

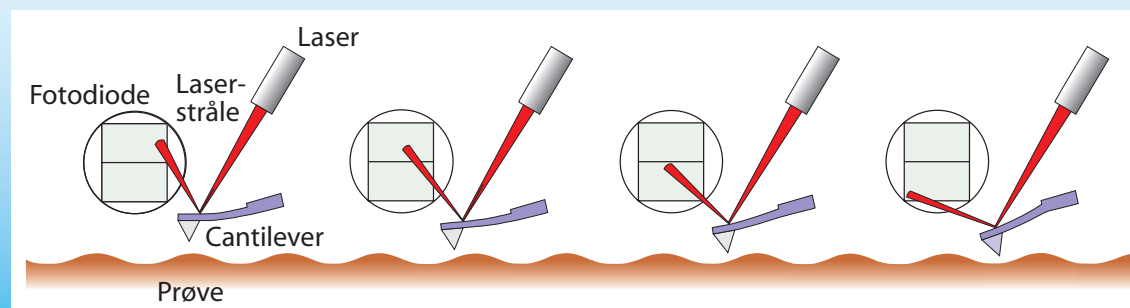
Et AFM er ikke baseret på strøm, men i stedet den kraft, der altid vil være imellem tip og prøve. Denne kraft er – ligesom strømmen – meget afstandsfølsom, hvilket giver mulighed for at få særdeles højt opløste billeder af overflader. Kraften mellem tip og prøve stammer fra en kombination af flere kræfter, bl.a. de såkaldte van der Waals-kræfter og kemiske kræfter. Effekten af dem er, at tippen kan 'mærke' overfladen, næsten som man kan føle sig frem med fingerspidsene, også selv om der ikke er fysisk kontakt mellem prøven og tippen.

I praksis monterer man tippen på en

Princippet i AFM

Når en udspringer står klar på vippen, vil vippen bøje mere eller mindre afhængigt af udspringerens vægt. Det er faktisk muligt at beregne udspringerens vægt ud fra, hvor meget han bøjer vippen. Det er det samme princip, man udnytter i AFM, hvor kraften på vippen dog ikke er en belastning ovenfra, men en tiltrækning nedefra.

Spidsen (tippen) på den lillebitte fjeder eller cantilever (vist her til højre) placeres så tæt på overfladen, at spidsen og overfladen kan mærke hinanden. Der løber ingen strøm, men der er mellem overfladen og spidsen en tiltrækning, som er stærk nok til at få cantileveren til at bøje. Kraften vil typisk – ligesom strømmen i et STM – afhænge af afstanden til overfladen, så når overfladen er ujævn, vil cantileverens afbøjning variere. Det kan man måle ved at lade en laserstråle reflektere fra cantileveren. Når cantileveren bøjes, vil også den reflekterede laserstråle blive afbøjet.



mikroskopisk fjeder og måler ved hjælp af en laserstråle, hvor meget kraften får fjederen til at bøje. Princippet er illustreret i boksen på forrige side. Fjederens dimensioner er meget små, typisk er længden 200 μm og tykkelsen bare 1 μm , og de kræfter, man kan måle, er af størrelsesordenen nanonewton. Det svarer omtrent til vægten af et 0,1 mm langt hovedhår!

Med et AFM er opløsningen normalt ikke helt så god som med et STM, men i modsætning til et STM kan et AFM anvendes på prøver af alle slags. Det skal dog retfærdigvis bemærkes, at flere forskere inden for de seneste par år har formået at presse AFM-teknikken til sit yderste og nu kan afbilde overflader med atomar opløsning som vist i boksen på side 15.

Et AFM behøver ikke et vakuumkammer for at virke. Man kan se på overflader med et AFM både i fri luft, vakuum og væske. Sidstnævnte er en stor fordel, når man undersøger biologisk materiale som for eksempel kromosomer eller andre biomolekyler, der har det bedst i deres naturlige, våde omgivelser. I det følgende afsnit er givet et eksempel på et studium, der ikke kunne have været gennemført uden et AFM.

AFM og HIV's sexliv

Muligheden for at begrænse spredningen af HIV/AIDS afhænger fuldstændigt af, om forskerne kan finde på en måde at forhindre viruset i at formere sig på. Her har forskere fra Aarhus Universitet netop opnået et lille gennembrud med brugen af AFM.

Virus indeholder arvemasse, og hver viruspartikel har ligesom mennesker to kopier af sin arvemasse. For HIV er den ekstra kopi mest en sikkerhedskopi, men den giver samtidig mulighed for, at to forskellige viruspartikler kan "parre" sig og derved kombinere deres egenskaber og muligvis skabe en endnu mere effektiv og farlig version af viruset.

HIV's arvemateriale består af to ens RNA-molekyler (kæder/strenger) på hver ca. 10.000 enheder. Enhederne udgøres af fire forskellige baser, hvor rækkefølgen af baserne bestemmer HIV's egenskaber. Det har været kendt i 10 år, at den rette rækkefølge af baser kan være selvkomplementære dvs. kan baseparre med sig selv, og sådanne basepar skulle være det, der får de to RNA-strenger til at koble sig sammen og "parre" sig.

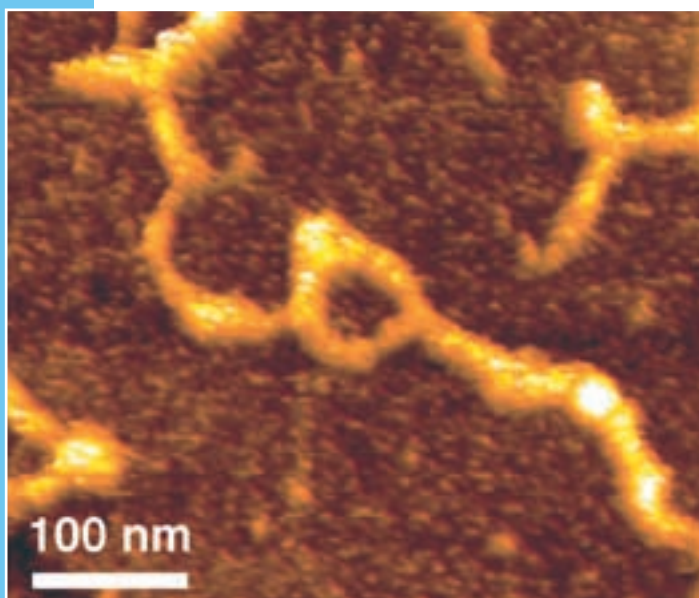
De selvkomplementære sekvenser er kendetegnet ved at være symmetriske, og

eftersom RNA-sekvenserne er kendt i detaljer, kan man med lidt held og dygtighed finde disse symmetriske områder. Det lykkedes at finde to sådanne symmetriske områder lidt fra hinanden på RNA-kæden, og man regnede med, at det betød, at der var mulighed for baseparring. Resultatet skulle gerne være, at RNA-molekylerne tilsammen ville danne en stor cirkelstruktur ved at koble netop disse to steder på hver kæde sammen.

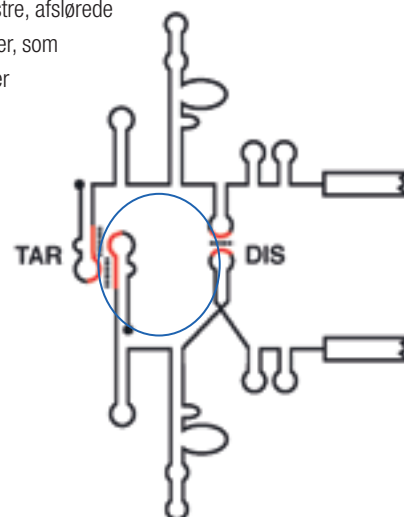
Opgaven med at finde en eventuel HIV-cirkelstruktur var perfekt for et AFM, men det krævede, at HIV-molekylerne lå helt stille på en overflade. Her brugte man et lag af proteinet spermin, der, som navnet antyder, normalt bruges i sædceller, hvor det pakker menneskets DNA-arvemateriale. Spermin-molekyler har en positiv ladning, og et lag af dem på en overflade vil derfor tiltrække de negativt ladede DNA- eller RNA-molekyler til overfladen.

Ganske som forudsagt, viste AFM-billederne tydelige cirkelstrukturer, som ved udmåling stemte overens med teorien. Derfor har man nu en bedre model af, hvordan HIV-arvematerialer "parrer" sig med hinanden, og giver HIV mulighed for at udvikle sig. Ved at forhindre parringen stoppes udviklingen, og der er håb om, at man kan finde en

HIV's "kyssende" RNA-strenger



Herunder er en skematisk tegning af den forudsagte cirkelstruktur (markeret med den blå ring), der dannes ved basekombinationerne TAR og DIS (vist med rødt). AFM-billeder som det, der er vist til venstre, afslørede tydelige cirkelstrukturer, som ved udmåling stemmer overens med vores model.



måde at bekæmpe de nuværende versioner (eller stammer) af HIV på.

Fremtidens probemikroskopi

STM og AFM har allerede revolutioneret overfladefysikken, men mulighederne i scanning-probeteknikkerne er langtfra udtømte. Udviklingen går i dag mod endnu hurtigere mikroskoper, der kan bruges til at observere overfladefænomeners dynamik, dvs. deres udvikling i tid. Både STM og AFM er i de seneste år blevet gjort væsentligt hurtigere, bl.a. ved at formindske selve instrumentets dimensioner og ved at optimere elektronikken, der kontrollerer mikroskopene og behandler de indsamlede data. Vi nærmer os i dag "video-rate", dvs. op mod 50 billeder pr. sekund.

Probeteknikkerne begyndte som et redskab for fysikere og kemikere på grund af kravet om at optage billeder i vakuum eller i det mindste på tørre overflader, men med AFM er vi langt ude over denne begrænsning. Ved at kunne bruge AFM i væske og ved atmosfæretryk har molekylærbioologerne fået et helt nyt redskab til at observere biologiske molekyler og processer i deres naturlige omgivelser. Studierne af HIV er blot begyndelsen.

Samtidig er løbet bestemt ikke kørt for STM-teknikken. Her er det for nylig blevet demonstreret, at STM kan anvendes under højt tryk og i væske, og at man ligefrem kan observere kemiske overfladereaktioner, mens de foregår. Særligt inden for katalyse er denne type viden helt uvurderlig.

Kravene til overfladernes, gassernes og væskernes renhed er dog stadig meget højere for STM end for AFM, men til gengæld er opløsningen også noget bedre med scanning-tunnelmikroskopet.

Kort sagt er der intet, der tyder på, at probeteknikkerne ikke vil være blandt de mest sofistikerede måder at afbilde meget små ting på også et godt stykke ude i fremtiden.

Om forfatterne

Professor Flemming Besenbacher, lektor Erik Lægsgaard og professor Ivan Stensgaard fra Aarhus Universitet er blandt pionererne inden for STM-teknologien. Sammen har de skabt det såkaldte Aarhus-STM, der er blevet eksporteret til forskningsmiljøer i hele verden, og som gjorde det muligt for Danmark at være med i front inden for nanoteknologiske overfladestudier lige fra starten.

Flemming Besenbacher

Kontakt

E-mail: fbe@inano.dk
Tlf.: 8942 3604
Hjemmeside: www.inano.dk/besenbacher



Erik Lægsgaard

Kontakt

E-mail: erik@phys.au.dk
Tlf.: 8942 3694
Hjemmeside: www.phys.au.dk/~erik



Ivan Stensgaard

Kontakt

E-mail: fysis@phys.au.dk
Tlf.: 8942 3715
Hjemmeside: www.phys.au.dk/~fysis



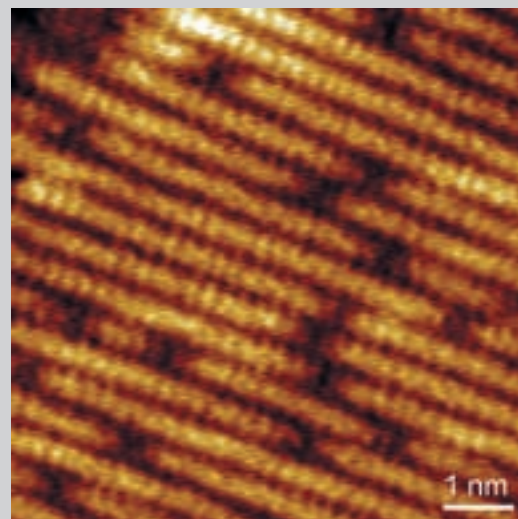
Atomar opløsning med AFM

I modsætning til et STM kan et AFM anvendes på prøver af alle slags, men på grund af den lidt svagere afstandsafhængighed af kræfter i forhold til tunnelstrømmen er AFM-opløsningen normalt ikke helt så god som med et STM.

Derfor er det bemærkelsesværdigt, at det for flere forskere inden for de seneste par år er lykkedes at udvikle AFM-teknikken til dens yderste, og at det nu faktisk er muligt at afbilde alle slags overflader (ledende som ikke-ledende) i atomar detalje med AFM. Det har betydet, at man nu også kan begynde at studere den atomare struktur af isolatorer, der er vigtige i en række sammenhænge såsom i katalyse, i elektronikindustrien og i biokompatible materialer. Hvis man ser på, hvad udviklingen i STM har betydet for ledende materialer, er potentialet med den højtopløste AFM-teknik enormt.

Metoden, der gør AFM-billeder med atomar opløsning mulig, kaldes dynamisk eller ikke-kontakt-AFM, hvor man udnytter, at AFM'ets cantilever kan bringes til at oscillere. Frekvensen af denne oscillation, som typisk er nogle hundredetusinde svingninger pr. sekund, er afhængig af de kræfter, der opstår mellem tippen og overfladen. Ved at måle variationen i frekvensen (analogt med tunnelstrømmen) i hvert punkt i overfladen kan man danne et atomart opløst billede.

I figuren er vist et atomart opløst AFM-billede af en titaniumdioxidoverflade. Iltatomerne afbildes som lyse rækker, og de mørke huller i overfladen angiver, at de atomare kræfter er mindre her. Det skyldes, at overfladen også indeholder enkelte hydrogenatomer, der sidder oven på iltatomerne.



Når fremtiden kører på

Af lektor Torben Rene Jensen, Kemisk Institut, Aarhus Universitet og iNANO og professor Flemming Besenbacher, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet og iNANO

Nanoteknologi vil spille en stor rolle i udviklingen af en ny metode til udnyttelse af de vedvarende energikilder, sol-, vind- og vandenergi. I dag har de fleste indset, at fossile brændstoffer som kul, olie og naturgas ikke i længden kan dække verdens energibehov. Det skyldes begrænsede ressourcer, politiske faktorer som ustabilitet i olieproducerende lande og betydelig vækst i energiforbruget i ulandene, men også et stigende ønske om at undgå udslip af drivhusgassen kuldioxid, CO_2 , der kan føre til en global opvarmning.

Problemet med vind- og solenergi er, at det står sløjt til med energien en vindstille nat, medmindre vi kan lagre den energi, der produceres på de sol- og vindrige dage. I dag kan man gemme overskudsenergien som elektricitet i batterier, hvilket er fint, når energien ikke skal transporteres, men ikke særligt effektiv til mobile anvendelser som f.eks. i en bil. Det er her, hydrogenteknologien kommer i spil: Ideen er at fremstille

hydrogen fra overskydende sol- og vindenergi og derefter anvende hydrogen som brændstof i biler, både og fly. På den måde kan hydrogen blive oliens afløser, og man taler derfor om at udvikle et hydrogensamfund. Hydrogen, H_2 , kaldes undertiden for brint.

Desværre er der mange uløste teknologiske problemer, men mange af disse kan løses ved hjælp af nanovidenskaben i forbindelse med udvikling af nanomaterialer med nye egenskaber. Vi vil her beskrive filosofien bag hydrogensamfundet, hvor hydrogen afløser fossilt brændstof.

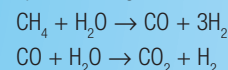
Produktion af H_2

Hydrogen findes ikke som frit grundstof, H_2 , i naturen, men forekommer altid i kemiske forbindelser, f.eks. i form af vand, H_2O . Alligevel er hydrogen det hyppigst forekommende grundstof i universet og det tredje mest forekommende grundstof på Jordens overflade målt i antal atomer. Hvis hydro-

genteknologien skaber det ventede gennembrud, vil mængden af råstoffet hydrogen derfor ikke sætte en begrænsning for anvendelserne. Man skønner, at mængderne af olie, naturgas, og kul kan dække henholdsvis ca. 40, 60 og 200 års forbrug.

Den store forskel er imidlertid, i modsætning til fossilt brændstof, der kan graves eller pumpes op af undergrunden. Derfor kaldes hydrogen for en energibærer, der kan opbevare vedvarende energi.

I øjeblikket fremstilles H_2 billigst og mest effektivt ved at spalte naturgas, CH_4 , med vanddamp til hydrogen og kuldioxid (dampreformerer). Det sker ved følgende proces: Dampreformerer:



Metoden er imidlertid ikke miljøneutral, da der udvikles lige så meget CO_2 , som hvis naturgasen bare blev brændt af. På læn-

Danmark og vedvarende energi



Danmark har hverken højtbeliggende søer eller elve som Norge, eller varme kilder som Island, men det blæser meget i Danmark, og det giver både vind og bølger. Der er også mulighed for at udnytte solens stråler til energi. En solcelle kan omdanne 10-15 % af solenergien til elektricitet.

Vind- og solenergi kan omdannes til elektricitet ved brug af vindmøller og solceller, og man arbejder desuden på at fremstille anlæg for at udnytte energien i bølgerne.

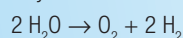
Herunder ses en oversigt over Danmarks muligheder for udnytte den vedvarende energi. Størrelsen af de enkelte energiproduktioner er angivet i % i forhold til Danmarks totale energiforbrug.

Energiform	Nu	Fremtid – muligheder (max.)
Solenergi	0 %	100 %, hvis solceller dækker ca. 5 % af DK's areal.
Biobrændsel	5,8 %	50 %, hvis vi afbrænder alt korn, halm, træ osv.
Vindenergi	2,9 %	100 %, ved 50-75 gange så mange vindmøller.
Bølgeenergi	0 %	ukendt
Vandkraft	0 %	ca. 0 % (udnyttes bl.a. ved Silkeborg).
Geotermisk	0 %	ca. 0 % (udnyttes bl.a. ved Thisted).

hydrogen og nano

gere sigt er det derfor ønskeligt at gøre hydrogen-produktionen CO₂-neutral ved f.eks. at bruge elektrolyse til at spalte vand. Elektrolyse er en proces, der kun behøver vand og energi og denne energi kan f.eks. være elektricitet fra en vedvarende energikilde.

Elektrolyse:



Problemet med hydrogen

Når man afbrænder benzin, som det sker i en forbrændingsmotor i en bil, får man frigivet en energi på 43,9 MJ/kg. Hydrogen, derimod, har et næsten tre gange så højt vægtmæssigt energiindhold, nemlig 120 MJ/kg. Men hvor benzin er flydende ved stuetemperatur, og en tankfuld på 50-60 l leverer energi nok til en lang køretur, ser sagen helt anderledes ud for hydrogen.

Hydrogen er en gas ved stuetemperatur og skal nedkøles til minus 252 °C for at bringes på væskeform. Samtidig fylder hydrogenvæske meget, og har en lav densitet, på 71 g/l. Så selv om hydrogen har meget energi vægtmæssigt, så er det rumfangsmæssige energiindhold relativt lavt, kun 8,5 MJ/l for flydende hydrogen, og 3,0 MJ/l for hydrogengas ved et tryk på 300 bar, mens benzin til sammenligning har 32,0 MJ/l. Det grundlæggende problem er derfor, at hydrogengas fylder for meget.

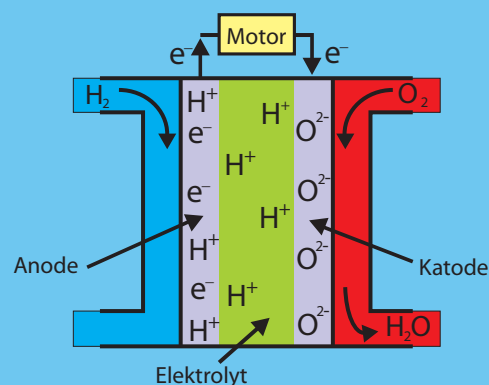
Det er dog langt fra al energien i benzin, der udnyttes til fremdrift af en bil. Bilens forbrændingsmotor omdanner først den kemiske energi i benzin til varme og derefter til mekanisk energi. Det er en ret ueffektiv proces, hvor kun 10-20 % af energien i benzin udnyttes. Til sammenligning omdanner kraftværkerne kul og olie til elektricitet med en effektivitet på op til 50 %. Kraftvarmeværker, der også udnytter forbrændingsvarmen, opnår dog en effektivitet på hele 88 %. Bemærk hvor stor forskellen i effek-

En mulig brændselscelle

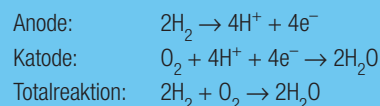
PEM brændselscellen, er en såkaldt lavtemperaturcelle, der arbejder i intervallet 60-80 °C, hvilket er et realistisk temperaturområde for en bil.

Brændselscellen virker ved, at hydrogengas ledes ind på anodesiden, hvor der dannes H⁺-ioner og elektroner. Ionerne kan diffundere igennem polymermembranen (elektrolytten) imod katoden, hvorimod elektronerne må bevæge sig igennem en ledning, et ydre kredsløb, til katoden. På katodesiden ledes oxygen (eller bare luft) ind, så det kan reagere med protonerne, og under optagelse af elektroner dannes vand. Det er strømmen fra anoden til katoden, der skal drive bilens motor.

I virkeligheden er brændselscellen opbygget af mange tynde lag af elektrode-membran-elektrode, så den indre modstand bliver så lille som mulig og polspændingen (*U*) får den ønskede værdi. Herved maksimeres den elektriske effekt, *P*, der kan fås fra cellen ($P = U \cdot I$).



En PEM (Proton Exchange Membran) brændselscelle, som kan bruges i en bil.



tiviteten er på mobile og stationære anvendelser.

Hvis man kunne udnytte hydrogen bedre, end man udnytter benzin, kunne man derfor kompensere for, at hydrogen er vanskelig at opbevare på en kompakt måde.

Brændselsceller

Forbrændingsmotoren, som vi kender fra en bil, kan godt ombygges til at køre på hydrogen, men som nævnt er den ret ineffektiv. Alternativet kunne være at benytte en brændselscelle, der omsætter den kemiske energi i hydrogen direkte til elektricitet og varme, som så kan drive en elektromotor. Brændselscellen er mindst dobbelt så energieffektiv som en forbrændingsmotor.

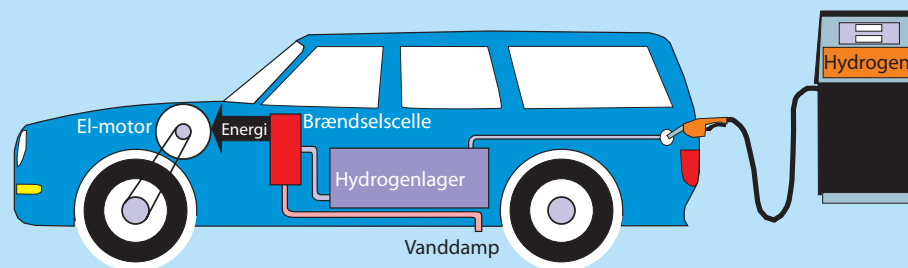
Brændselscellen blev opfundet allerede i 1839, men udviklingen kom først rigtig i gang, da NASA i 1960'erne besluttede at

anvende brændselsceller i Apollo-rumfartøjerne.

Princippet i en brændselscelle er vist ovenfor. Hydrogen spaltes på overfladen af anoden, protonerne diffunderer igennem polymermaterialet, mens elektroner i det ydre kredsløb kan udnyttes til at drive en elektromotor. En brændselscelle kan sammenlignes med et batteri, men hvor materialet i et batteri bruges op efterhånden, skal brændselscellen hele tiden tilføres reaktanter, f.eks. hydrogen og ilt.

På katoden reagerer protoner, H⁺, med oxygen, og slutproduktet fra processen bliver vanddamp.

Hidtil har vi brændt olie og kul af for at få varme, der kunne drive en turbine eller en motor og derved give bevægelse eller elektricitet. Med brændselscellen omdanner vi i stedet kemisk energi direkte til elektri-



Hydrogenbilen og opbevaring af hydrogen

På tankstationen opbevares hydrogen ofte som en gas eller på flydende form. Der stilles sjældent krav om, hvor meget opbevaringsanlægget må fylde og veje, når hydrogen skal opbevares i stationære tanke. Med hensyn til mobile anvendelser, dvs. som hydrogenlager (tank) i bilen, er det noget ganske andet, idet der er en række krav, der gerne skal være opfyldt:

1. For at være økonomisk rentabelt skal hydrogenindholdet i tanken overstige 5 % af tankens samlede vægt.
2. Det skal være nemt og hurtigt at fylde og tømme tanken.
3. Hydrogenlageret skal også have hensigtsmæssig termodynamik, dvs. lille reaktionsvarme. Hvis reaktionsvarmen er for stor, skal tanken afkøles, mens den fyldes, for ikke at blive overophedet, og der skal tilføres tilsvarende meget varme for at få hydrogen frigivet igen.
4. Hydrogentanken skal være stabil ved gentagne fyldninger og tømninger.
5. Der skal være høj sikkerhed ved normal brug og lille risiko ved uheld.

citet og varme, og dermed løfter vi os for første gang ud af stenaldermandens skygge. Målet er at udvikle en reversibel, stationær brændselscelle, der laver strøm, når der er brug for det, og som kan lave hydrogen, når der f.eks. er overskud af vindelektricitet.

Opbevaring af hydrogen

I forbindelse med brugen af hydrogen som energibærer er der nogle krav til en tank, der skal kunne lagre hydrogen: Den skal

være sikker, nem og hurtigt at tanke, og den skal kunne opbevare tilstrækkeligt med H_2 til at give køretøjet en rimelig rækkevidde. Desuden må tanken hverken fylde eller veje for meget, hvilket er et alvorligt problem, da hydrogen som nævnt er vanskelig at opbevare på en kompakt måde. For at opbevare H_2 på gasform ved stuetemperatur kræves en tryktank, hvor langt hovedparten af vægten skyldes tanken selv. Det maksimale vægtmæssige hydrogenindhold i tryktanke

ligger på blot ca. 4 vægtprocent. Selv om man arbejder på at bruge nye nanomaterialer til trykholderne, kommer man nok ikke over 6-7 vægtprocent H_2 i en gastank.

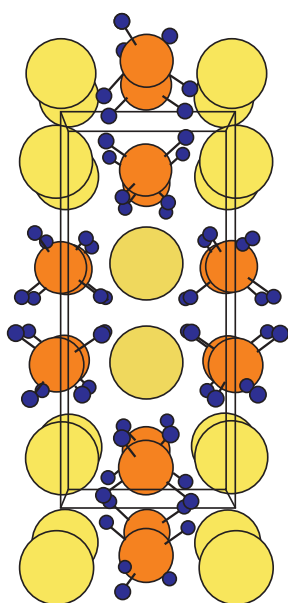
Sikkerheden er bestemt heller ikke uvæsentlig. Hydrogen på ren gas- eller væskeform er letantændelig og eksplosiv. En anden løsning kunne være at opbevare hydrogen i et fast stof.

Den nye tids materialer

Lige siden oliekriserne i 1970'erne har man forsket meget i hydrogenopbevaring på fast form. Ideen er at lade hydrogen reagere med et fast stof, som det siden kan frigives fra, efterhånden som man får brug for det. Foreløbig har man fundet mere end 2000 nye metallegeringer, der kan reagere med hydrogen og danne et hydrid. Langt de fleste legeringer har dog den ulempe, at de danner ret stærke bindinger til hydrogen. Det betyder, at hydridet ofte skal opvarmes til over 400 °C, før det igen frigiver hydrogen.

Nogle få af de 2000 legeringer kan afgive H_2 ved temperaturer under 100 °C, men de er til gengæld opbygget af ret tunge grundstoffer, så det vægtmæssige H_2 -indhold er relativt lille. Her kunne de såkaldte komplekse metalhydrider være en løsning (navnet skyldes den særlige opbygning af stoffet, som beskrevet i boksen ved siden af). De komplekse metalhydrider er faste stoffer, der kan optage og afgive hydrogen ved 100-200 °C, hvis man bruger en passende katalysator. Samtidig består de ofte af lette metaller, så vægtmæssigt kan de binde relativt meget hydrogen.

Nye metalhydrider



Natriumaluminiumhydrid, $NaAlH_4$, er et eksempel på et komplekst metalhydrid til opbevaring af hydrogen på fast form. Det kan opfattes som et salt opbygget af natriumioner (Na^+ , gule) og sammensatte ioner af aluminium (Al , orange) og hydrogen (blå), AlH_4^- , som kaldes et kompleks (andre eksempler på sammensatte ioner er sulfat, SO_4^{2-} , og fosfat, PO_4^{3-}).

Hydrogenatomerne kan pakkes ret tæt i et komplekst metalhydrid.

- $NaAlH_4$ indeholder 7,5 vægtprocent H_2 og 94 g H_2/l .
- Et andet eksempel er $LiBH_4$, som indeholder 18 vægtprocent H_2 og 121 g H_2/l .
- Til sammenligning indeholder ren flydende hydrogen blot 71 g H_2/l .

Komplekse metalhydrider regnes i øjeblikket for det bedste bud på et fast hydrogenopbevaringsmateriale, og er dermed også en hjørnesten i vores nuværende forskning og muligvis i en fremtidig bæredygtig hydrogenøkonomi.

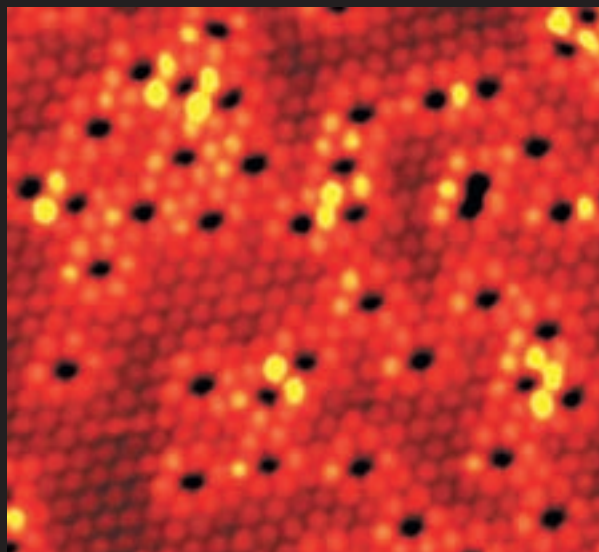
Guld og nikkel – et overfladisk bekendtskab

Det er i dag muligt at blande to metaller sammen på en overflade, sådan at det udelukkende er i det alleryderste atomare lag, at begge metaller er til stede. Det kaldes en overfladelegering. Dette sker også, selv om de to metaller ellers ikke kan danne stabile legeringer. Da det kun er på overfladen, guldatomerne sidder, skal der utrolig lidt til.

I figuren til højre kan man se et scanning-tunnelmikroskopibillede af guld/nikkel-overfladelegeringen atom for atom. Overfladen består mest af nikkelatomer, der er vist som røde prikker. De sidder i en velordnet hexagonal gitterstruktur.

Guldatomerne afbildes som de sorte huller i overfladen, og man ser, at kranen af 6 Ni-atomer omkring hvert Au-atom er afbildet lidt anderledes, mens de Au-atomer, der har to Au-naboer, afbildes endnu lysere som de gule pletter. Au-atomerne, der er langt større og har mange flere elektroner end Ni, påvirker Ni-naboernes elektroniske struktur, da de Ni-atomer, der har en Au-nabo, har en lidt anden kemisk reaktivitet.

Guld-nikkel-overfladen blev oprindelig udviklet som en ny katalysator til dampreformering, men måske kan overfladelegeringen også bruges i brændselsceller.



En guld-nikkel-overflade afbildet med scanning-tunnelmikroskopi.

Temperaturområdet 100-200 °C er realistisk i en bilmotor, så opgaven er at fremstille de bedste metalhydridler. Man eksperimenterer bl.a. med at fremstille de nye materialer, der er opbygget af nanopartikler, så overfladearealet maksimeres og hydrogenatomerne får lettere adgang til at reagere med metallet.

Nanokatalysatoren

En katalysator er et stof, der gør det lettere for en reaktion at forløbe, men som ikke selv forbruges i reaktionen. Inden for hydrogen-samfundet benyttes katalysatorer både til at øge hydrogenoptaget i lagringsmaterialerne og i forbindelse med anode- og katodematerialerne i brændselscellerne.

Når et hydrogenmolekyle lander på overfladen af metaller som f.eks. Pt, Ni eller Ti, spaltes det lettere til to hydrogenatomer, og omvendt vil to hydrogenatomer have lettere ved at blive til et H₂-molekyle. Så processen virker begge veje, og er derfor en vigtig del af både hydrogenoptagelse og -afgivelse. I øjeblikket er det et stort problem, at brændselscellerne er for dyre at producere, blandt andet pga. indholdet af dyrt ædelmetal.

For at forstå, hvordan en katalysator virker og om muligt forbedre den katalyserende virkning eller på sigt udvikle nye nanomaterialer, der kan erstatte platin, har man brug for at studere selve katalyseprocessen på nanoskala.

Med et scanning-tunnelmikroskop (STM) kan man studere overflader helt ned til det enkelte atom. Som et eksempel har vi i boksen herover vist, hvorledes man med STM

kan se de enkelte atomer i en såkaldt guld/nikkelkatalysator.

Nikkel er et billigt metal, som med fordel kunne bruges i stedet for det dyre ædelmetal platin, der typisk bruges til at katalysere hydrogenreaktioner i brændselsceller. Problemet med nikkel er, at det er meget reaktivt, men det kan deaktiveres, og her kommer guld-nikkel-legeringen ind i billedet: Ved at blande nikkel med det ædle og mindre reaktive guld kan man danne en overflade, der måske har samme katalytiske egenskaber som platin, men som er langt billigere.

Det "billige platin" er bare ét af nanovi-

denskabens bidrag til realiseringen af det miljøvenlige hydrogensamfund.

Supplerende læsning:

1. Evig Energi, Ole Trinhammer, Fysikforlaget 2005.
2. www.evigenergi.fys.dk
3. www.inano.dk
4. Hydrogen-samfundet – en renere fremtid, Torben R. Jensen, Aktuel Naturvidenskab, 2004, 1, 11-14.
5. Et nyt energisystem baseret på hydrogen, B. Møller, m.fl., Dansk kemi, 2005, 9, 27-32.

Om forfatterne

Lektor Torben R. Jensen har en ph.d.-grad i materialekemi. Hans forskning drejer sig om fremstilling og undersøgelse af nye nanomaterialer, der kan anvendes til hydrogenopbevaring.

Kontakt

E-mail: trj@chem.au.dk
Tlf.: 8942 3894
Hjemmeside: www.chem.au.dk/~webuorg/



Professor Flemming Besenbacher har skrevet en doktordisputats om hydrogens reaktion med metaloverflader. Hans forskning er koncentreret omkring studiet af overfladerelaterede processer. Han er leder af iNANO.

Kontakt

E-mail: fbe@inano.dk
Tlf.: 8942 3604
Hjemmeside: www.inano.dk/besenbacher



Kulstofnanorør – småt gør stærkt

Af professor Ryszard Pyrz og adjunkt Lars R. Jensen, Institut for Maskinteknik og Center for New Era of Materials Technology, Aalborg Universitet og iNANO

Hvis morgendagens biler, bygninger, broer og fly skal være flottere og mere effektive end dem, vi har i dag, så skal der hele tiden lettere, stærkere og stivere konstruktioner til. Traditionelt er der blevet anvendt beton, stål og andre metaller i industrien, men det er meget tunge løsninger, og fremtiden tilhører de nye, lette plast- og kompositmaterialer.

Kompositmaterialer består af to eller flere forskellige materialer, typisk plast og fibre, hvor fibrene giver det bløde plastmateriale styrke. Kompositmaterialer har været kendt længe (halm blev anvendt til forstærkning af murene i fortidens lærhytter), men udviklingen har virkelig taget fart i de senere år. I dag bruger man kompositter med fibre af glas eller kulstof i alting fra ski og tennisrackets til proteser og skibe.

Fordele ved at anvende fiberforstær-

kede plastmaterialer er, at det er muligt at forøge styrken og stivheden uden samtidig at forøge vægten af materialet. På den måde kan man skabe materialer med et styrke/vægt-forhold og et stivhed/vægtforhold, der langt overstiger traditionelle konstruktionsmaterialer såsom stål. Det har betydet en verden til forskel inden for f.eks. vindmøller, hvor de moderne møller med vingefang på op til 100 meter slet ikke havde været mulige uden de lette og stærke kompositmaterialer, der bruges til møllevingerne.

Inden for kompositforskningen spiller nanoteknologi en vigtig rolle. I stedet for almindelige, tynde fibre af kulstof, kan man nu bruge en helt ny type materialer kendt som kulstofnanorør. De har vist sig at være de almindelige kulstoffibre langt overlegne, og kulstofnanorørskompositter regnes for et af tidens mest spændende og lovende materialer.

Kulstofnanorør

Kulstofnanorør er cylinderformede kulstofstrukturer med kulstofatomer arrangeret i en heksagonal netstruktur som vist i boksen på næste side. De blev opdaget så sent som i 1991 i kølvandet på opdagelsen af de meget omtalte fullerener.

De mekaniske egenskaber af kulstofnanorørene er helt ekstraordinære. Styrken af et enkelt nanorør er blevet målt til mellem 30 og 100 mia. N/m², mens stivheden er i nærheden af 10¹² N/m². Det er 400 gange mere end almindelige kulfibre! Tanken er dog ikke at erstatte kulfibrene, men at bruge nanorørene sammen med fibrene, så der skabes nanorørsforstærkede kompositter.

Nanorørene er så små, at de vekselvirker med plastmaterialet helt ned på molekylært niveau og dermed påvirker de mekaniske egenskaber af materialet.

Der er ingen grænser for, hvor disse nye kompositter kan anvendes. I forhold til de almindelige kompositter vil de være stærkere og stivere og simpelthen udgøre det næste skridt inden for den teknologiske udvikling af materialer. Et af de steder, hvor der hele tiden er brug for ny materialeteknologi, er inden for rumfarten. De ekstreme forhold i rummet stiller høje krav til materialerne, og hver ny satellit, raket eller rumskib skal helst kunne mere end den forrige og samtidig veje mindre, så opsendelsen bliver så billig som mulig.

Et eksempel på en mulig anvendelse af nanorørskompositter er solpanelet på en satellit. En satellit får sin energi fra solen ved brug af et gigantisk solsejl eller solpanel. Under opsendelsen er sejlet foldet sammen, og når satellitten er på plads i sin bane, foldes sejlet ud. Jo større sejl, des mere energi kan satellitten samle, og jo mere kan satellitten foretage sig på sin ensomme plads i jordomløbet. Størrelsen på solsejlet bestemmes af de materialer, der holder det

Kompositmaterialers egenskaber

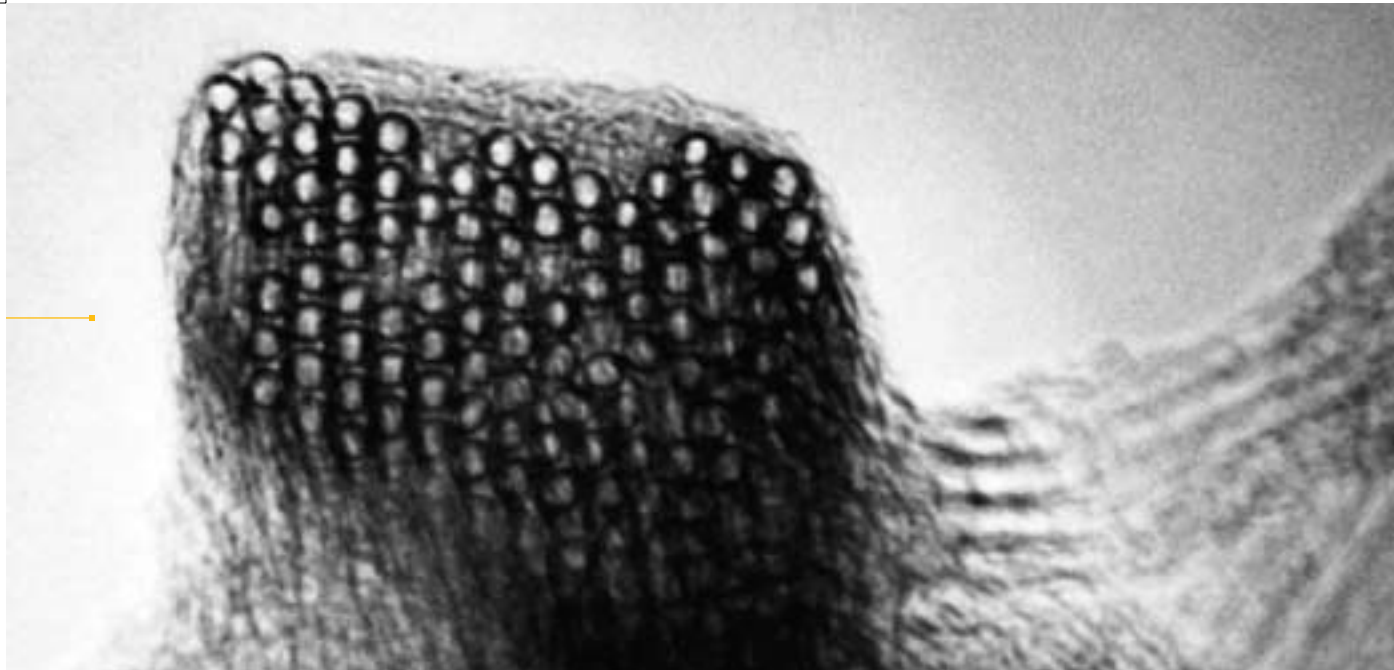
Stivheden og styrken i fiberforstærkede plastmaterialer afhænger af styrken og stivheden i både fibrene og det omgivende plastmateriale, der kaldes for matrixmaterialet. Her har erfaring vist, at særligt to typer fibre udmærker sig til brug i kompositter, nemlig glas- og kulfibre.

Styrken, S , i tabellen fortæller, hvor kraftigt man skal trække i materialet per arealenhed, før det går i stykker. Stivheden, E , fortæller, hvor nemt det er at bøje materialet. For at illustrere de to begreber kan man forestille sig to stænger med samme størrelse, men hvor den ene er af træ og den anden af stål. Træet er let at trække i stykker og let at bøje, så værdierne for både S og E er små. Stål er meget svært at bryde og bøje, så her er værdierne store for både S og E .

En ting er de absolutte værdier, men vægten af et materiale spiller typisk så stor en rolle, at det er værd at se på, hvor stærkt og stift et materiale er i forhold til dets vægt. Det er vist i tabellen herunder, hvor det er tydeligt at se, at i forhold til deres vægt (her angivet som densitet eller tæthed) er kulfibrene både langt stærkere og stivere end glasfibre og stål.

Materiale	Densitet ρ (10 ³ kg/m ³)	Styrke S (MPa)	S/ρ	Stivhed E (GPa)	E/ρ
Stål	7,9	2400	304	200	25
Glasfibre	2,56	2000	781	76	30
Kulfibre	1,85	2700	1459	310	168

Kulstofnanorør samlet i bundter. Billedet er taget med et transmissions-elektronmikroskop, og man kan tydeligt se enderne af nanorørene. Gengivet med tilladelse fra Thess et al., SCIENCE 273: 483-87 (1996). Copyright 1996 AAAS



på plads, og her er der håb om, at nanorørsforstærkede kompositter kan gøre solsejlet både større og mere driftsikkert.

Ud over at være stive og stærke har nanorørene nogle helt fantastiske elektroniske egenskaber. Afhængigt af den præcise opbygning af rørene kan de opføre sig både som isolatorer og som halvledere eller metaller. Der er ingen tvivl om, at vi i fremtiden vil få elektronik med nanorør i.

Ikke helt i mål endnu

Til trods for den indlysende fordel ved kulstofnanorør er der stadig lang vej, før kulstofnanorørskompositterne vil være anvendelige som almindeligt konstruktionsmateriale. Det skyldes, at der stadigvæk er en række fundamentale problemer med fremstillingen både af nanorørene og kompositten. Disse problemer vil blive beskrevet i det følgende.

Vekselvirkningerne mellem forskellige materialer er fundamentalt anderledes på den nanoskala, hvor kulstofrørene befinder sig, end den er for "normale" materialer af størrelsesordenen millimeter og opefter. Dette giver sig bl.a. udtryk ved, at nanorørene tiltrækker hinanden og klumper sig sammen i bundter. Bundterne holdes sammen af rørenes indbyrdes tiltrækningskraft, som er forholdsvis stor, og det gør det

Kulstof 60, fullerener og nanorør

Indtil for tyve år siden kendte man kun til to former for rent kulstof: Diamant og grafit. Det ændrede sig i 1985, hvor tre forskere ved Rice University i USA forsøgte at efterligne betingelserne i verdensrummet ved at opvarme noget kulstof med en kraftig laser. De opsamlede kulstofdampen og førte den ind i et vakuumkammer, hvorefter gassen dannede partikler.

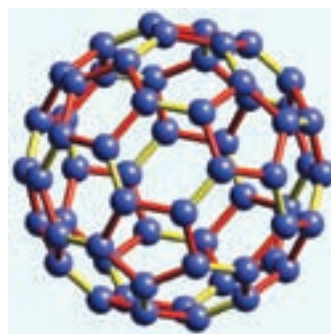
Blandt disse partikler var kulstof 60, C_{60} , der vakte stor opsigt ved at have atomerne placeret i et gitter, der var skabt af skiftevis seks- og femkanter – nøjagtigt som læderlapperne i en fodbold. En model af C_{60} -molekylet er vist til højre.

Hurtigt efter opdagelsen af C_{60} fandt man C_{30} , C_{40} , C_{70} og kulstofnanorør, og de mange nye typer kulstof blev benævnt fullerener. Navnet er afledt fra R. Buckminster Fuller, som var en amerikansk arkitekt med speciale i kupler. Han skabte i 1940'erne en kuppelstruktur, hvis opbygning minder meget om C_{60} -molekylet.

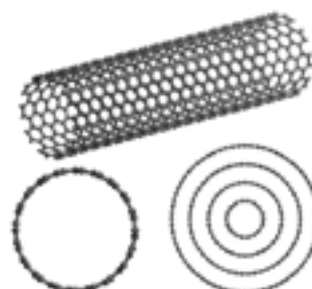
De tre forskere, Richard E. Smalley, Harald Kroto og Robert Curl, fik Nobelprisen i kemi i 1996 for deres opdagelse.

Kulstofnanorør, som er vist i model til højre, er en variant af fullerenerne og kan enten have "åbne" ender eller ender, der er afsluttet af halve kulstofsferer. Der findes to forskellige nanorørsstrukturer: De enkeltvæggede nanorør, som kun består af ét lag, og de flervæggede nanorør, som består af flere cylindre inden i hinanden. Nanorørene har en vægtykkelse på blot ét enkelt kulstofatom, og en diameter på mellem 0,4 og 30 nm. Et nanorør kan være op til adskillige millimeter langt.

Selv om fullerener og nanorør har været kendt i 20 år, så er det stadig dyrt at fremstille og købe dem. Et enkelt gram nanorør koster \$700! Man regner dog med, at det bare er et spørgsmål om få år, før nanorørene er nede i en mere fornuftig pris.



Model af C_{60} -molekyle



Model af et kulstofnanorør og tværsnit af et enkeltvægget og et flervægget kulstofnanorør

svært at fordele nanorørene i plastmateriale.

Så længe nanorørene er i bundter, kan man ikke udnytte rørenes mekaniske egenskaber særligt effektivt, så det har vist sig nødvendigt enten at modificere nanorørene kemisk eller at anvende en meget kraftig blandemaskine såsom en ultralydsmixer med risiko for delvist at ødelægge nanorørene.

Nanorørenes små dimensioner giver også store problemer i forhold til at styre orienteringen af rørene. Det har betydning, fordi rørene ikke er lige stærke i alle retninger, men typisk er både stivest og stærkest i længderetningen. I de tilfælde, hvor man på forhånd ved, hvordan materialet vil blive belastet, ville det være fordelagtigt at orientere nanorørene i den retning, der har den største belastning, men her kommer forskningen foreløbig til kort.

Endnu et problem er nanorørenes kemiske stabilitet, som gør det svært at få f.eks. plastmolekyler til at binde sig til rørene. Dette problem kan dog i mange tilfælde løses ved at give rørene en kemisk behandling. For at løse problemerne med nanorørene er det nødvendigt at forstå dem og effekten af dem bedre på både nano- og makroskala.

Karakterisering

Vi er én af adskillige forskningsgrupper rundt om i verden, der arbejder med at undersøge og løse problemstillinger vedrørende kulstofnanorørbaserede kompositter.

For det første er det nødvendigt at karakterisere nanorørene, inden de anvendes, for at bestemme deres dimensioner og struktur og den indflydelse, disse har på kompositens egenskaber. Da rørene er i nanostørrelse, er det ikke muligt at anvende almindelige optiske mikroskoper til at undersøge dem; der skal mere avancerede former for mikroskopi såsom scanning-probemikroskopi (SPM), transmission-elektronmikroskopi (TEM) eller Raman-spektroskopi til at klare opgaven.

Disse metoder har hver deres fordel. Med Raman-spektroskopi kan man studere molekylestrukturer ved at undersøge, hvordan atomerne i stoffet vibrerer. I TEM bruger man en elektronstråle i stedet for lys til at

”se” rørene. Elektronerne reflekteres fra rørenes overflade og danner et billede, der meget ligner et fotografi af overfladen på en meget lille skala. Et flot eksempel er vist på side 21. SPM kan vise rørene på den mindst mulige skala: den atomare.

For at måle kompositens styrke og stivhed udsættes materialet for en såkaldt trækprøvning, hvor materialet bliver belastet, indtil det går i stykker. Hvis Raman-spektroskopi udføres på materialet samtidigt med trækprøvningen, er det muligt delvist at bestemme, hvad der sker med nanorørene i kompositten, mens kompositten bliver belastet.

Til trods for de mange laborieteknikker er det ikke muligt at få et fuldstændigt

billede af, hvad der foregår på nanoskala. Derfor er det nødvendigt at anvende computersimuleringer, der kan bidrage med information. Som vist i boksen herunder er det muligt at simulere, hvorledes et nanorør opfører sig, når det bliver blandet med en plast.

Ud fra informationen fra computersimuleringen og laborieundersøgelserne kan man opnå en viden om, hvilke parametre det er nødvendigt at ændre for at opnå den optimale kulstofnanorørskomposit. Men det er en lang proces, for man er nødt til at prøve sig frem, og undervejs kommer der hele tiden ny viden og nye problemer til. Men sådan er forskning, og vi bliver hele tiden lidt klogere.

Computersimuleringer af nanorør

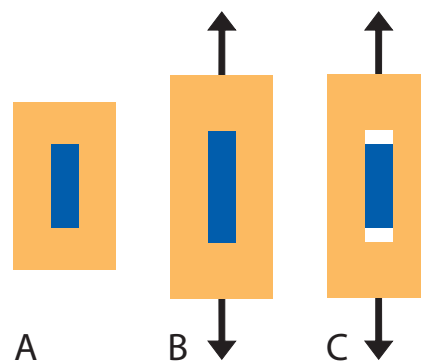


I dag kan man se og manipulere molekyler og atomer med f.eks. scanning-tunnelmikroskopi, men det er besværligt og kræver, at materialet ligger helt stille, og metoden kan ikke fortælle, hvad der sker i et materiale, når man trækker i det.

I forbindelse med kulstofnanorør er man især interesseret i at vide, hvad der sker lige dér, hvor plastmaterialet og nanorøret mødes. Hvis nanorøret ikke hæfter til plasten, vil nanorørenes mange gode egenskaber ikke blive overført til materialet, som det ses i tegneserien forinden. Her viser figur A et plasticmateriale (orange) med et kulstofnanorør (blåt) i midten. I B bliver der trukket i materialet, og fordi nanorøret hæfter godt til plastmaterialet, bliver både plast og nanorør trukket langt. I figur C hænger nanorøret ikke fast i plastmaterialet, så når plasten bliver deformeret, bliver nanorøret bare siddende, og rundt om røret opstår huller i plastmaterialet.

I stedet for at undersøge materialet direkte forsøger man at bruge computersimuleringer. Her fodrer man computerne med information om materialet og bevægelsen og regner sig frem til nanorørenes vedhæftningsegenskaber. Bagefter kan man gå i laboratoriet og kontrollere, om man har regnet rigtigt, og dermed får man samtidig undersøgt, om man har forstået, hvad der foregår. På den måde bliver computersimuleringer og modellering af materialer et yderst værdifuldt og praktisk forskningsværktøj.

I figuren foroven er vist en molekylær computermodel af et nanorør omgivet af polymerkæder. Nanorøret ses som en stang i midten.



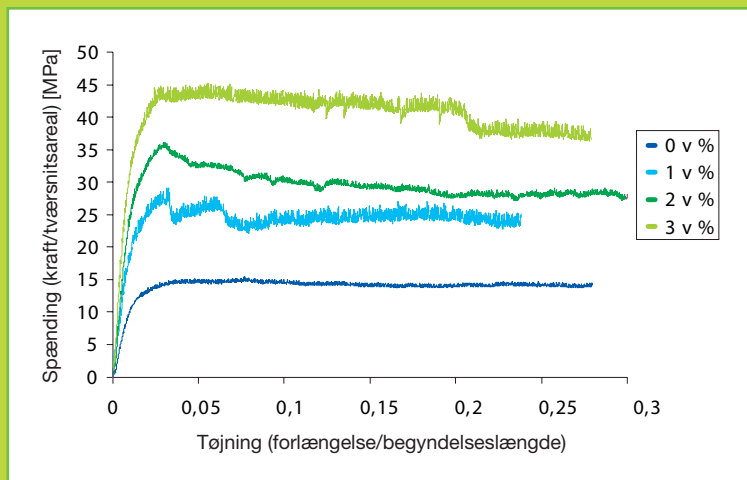
Kulstofforstærket polypropylenkompositter

Polypropylen er en meget anvendt plast og kendes bl.a. fra plasticbeholdere til opbevaring af fødevarer og som fibre til bleer. Polypropylen består af kulstof- og hydrogenatomer sammensat i lange kæder med den kemiske sammensætning $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$. For at teste effekten af nanorør i en ren plast, blandede vi polypropylen med nanorør i forskellige mængder og spandt plasten til fibre som vist på billedet til højre. Når plasten er som fiber, er den nem at lave forsøg med.



Vi fremstillede forskellige fibre med forskellige indhold af nanorør for at bestemme, hvor meget ekstra styrke der kom ud af hver ekstra procent nanorør. Fibrene blev undersøgt vha. trækprøveforsøg. Her sætter man prøven fast i to greb og trækker grebene fra hinanden. Resultatet er afbildet i grafen herunder. På x-aksen ser man, hvor meget materialet udvider sig, og op ad y-aksen er spændingen i trækket vist.

Stivheden af et materiale kan bestemmes ud fra hældningen af den lineære del af kurverne lige i begyndelsen. I denne del af trækket er udvidelsen elastisk, så hvis man fjerner kraften, vil materialet genfinde sine oprindelige dimensioner. "Styrken" af et materiale er den maksimale spænding, som materialet kan udsættes for uden at blive varigt deformeret. Den findes, ifølge grafen, ved en tøjning på ca. 0,02.



Ved at tilsætte hhv. 1, 2 og 3 vægtprocent (v %) af kulstofnanorør er stivheden øget med hhv. 79, 176 og 252 %, mens styrken (spændingen) af materialet er blevet øget med hhv. 87, 133 og 193 %!

Resultaterne fra trækprøveforsøgene viser, at kulstofnanorørene har et enormt potentiale som forstærkningsmateriale i kompositmaterialer.

Definitioner:

Tøjning: Mål for relativ forlængelse af et materiale under deformation, defineret som forlængelse/begyndelseslængde.

Spænding: Mål for belastning af materiale, defineret som kraft/tværsnitsareal af prøveemne.

Om forfatteren

Professor Ryszard Pyrz er professor ved Institut for Maskinteknik på Aalborg Universitet. Han er uddannet civilingeniør med speciale i materialeteknologi og har en ph.d.-grad i materialeforskning fra Warszawas Tekniske Universitet. Derudover har han en dr. techn.-grad i materialeforskning fra Aalborg Universitet.

Hans forskning omfatter undersøgelse af konstruktionsmaterialer og nanomaterialer samt bestemmelse af materialernes opbygning og egenskaber. Undersøgelserne spænder over forskellige skalalængder fra atomart og molekylært niveau til makroskopisk niveau. Dette kræver en tværdisciplinær fremgangsmåde, der blander materialefysik, materialekemi, materialemekanik og materialekarakterisering til en fascinerende cocktail af forskningsværktøjer.



Kontakt

E-mail: rp@ime.aau.dk
Tlf. 9635 9326
Hjemmeside: www.ime.aau.dk/~rp

Adjunkt Lars Rosgaard Jensen afsluttede sit ph.d.-studium i november 2005 ved Institut for Maskinteknik, Aalborg Universitet.

Nanokatalyse speeder

Af adjunkt Jeppe Vang Lauritsen, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet og iNANO

Der er rigtig mange penge i katalyse, selv om det ikke er et emne, der omtales så tit. I industrien er katalysatorer involveret i tusindvis af kemiske processer og danner grundlaget for en produktion på adskillige billioner kroner på verdensplan.

Samtidig giver katalysatorer en uundværlig miljøbeskyttelse, som vi bl.a. kender det fra bilkatalysatoren, der renser udstødningsgassen, og katalysatorer optræder i mange andre sammenhænge uden at gøre noget større væsen af sig. F.eks. er det vel de færreste, der tænker over, at enzymerne i vaskepulveret er en katalysator, der hjælper sæben med at vaske tøjet.

Enzymer er naturens egne specialdesignede og ekstremt effektive katalysatorer, der

gennem evolutionen er blevet perfektioneret til at styre kemiske processer såvel i planter som i vores egen krop. I den forstand er naturens enzymer uovertrufne, og menneskeskabte katalysatorer kan i dag på ingen måde hamle op med enzymerne. Men det kan ændre sig i fremtiden, når vi får en bedre forståelse af fænomenet katalyse.

Bedre katalysatorer vil ikke kun være til gavn for industrien, men også i høj grad for miljøet: Nye og bedre katalysatorer skal bl.a. hjælpe med at fjerne forureningen mere effektivt fra biler og kraftværker. Samtidig kan udviklingen i katalysatorer bidrage til ny teknologi, f.eks. inden for udnyttelsen af brint som et alternativt brændstof, som det beskrives i en anden artikel i dette hæfte.

Derfor ofres der i dag mange kræfter på at forbedre eksisterende katalysatorer og på at finde helt nye materialer med katalytiske egenskaber.

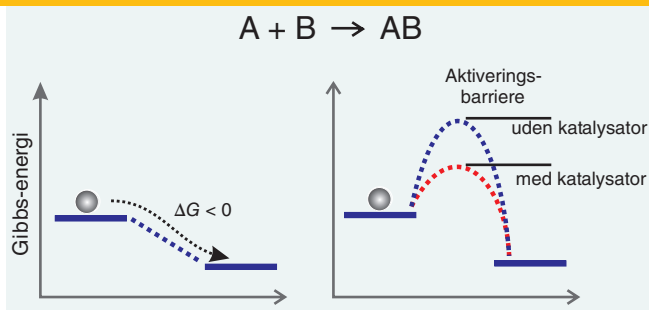
Det er uden tvivl inden for forskningen i katalyse, at nanoteknologien hidtil har haft nogle af sine vigtigste triumfer: Det er nemlig lykkedes at afbilde og forstå katalyseprocesser helt ned på atomart niveau, hvilket har betydet, at helt nye katalysatorer er blevet opdaget og fremstillet.

I denne artikel vil det blive beskrevet, hvilke problemer der i dag møder en katalyseforsker, og hvordan nanoteknologien kan hjælpe.

Pointen med katalyse

En katalysator er et stof, der får en kemisk reaktion til at forløbe hurtigere, men som ikke selv bliver brugt i reaktionen.

Til højre er vist et energidiagram for en simpel kemisk reaktion. Når slutproduktet har lavere Gibbs-energi end startproduktet (ΔG er negativ), kan reaktionen i princippet finde sted. Det er vist i den første figur.



Et fald i Gibbs-energi fører dog ikke nødvendigvis til en reaktion: Diamant og grafit består f.eks. begge af rent kulstof, og da diamant har en højere Gibbs-energi end grafit, burde de dyre sten derfor spontant blive omdannet til værdiløs grafit. Når diamanter alligevel "varer evigt", skyldes det, at reaktionen trods fald i Gibbs-energi skal overvinde en energi- eller aktiveringsbarriere.

Alle reaktioner har en aktiveringsbarriere. Den findes, fordi reaktanterne fysisk skal bringes tæt nok på hinanden til at reagere, eller fordi der kan være stærke bindinger at overvinde, før omdannelsen eller den kemiske reaktion kan foregå. Det er illustreret i figuren til højre, hvor vejen til det endelige resultat går "over" en bakke i stedet for blot ned ad bakke. Aktiveringsbarrieren kan overvindes ved at øge temperaturen, idet varmen øger sandsynligheden for, at atomerne brager sammen med så meget energi, at reaktionen kan forløbe. Det svarer til, at kuglerne på venstre side får nok fart på til at trille over "bakken".

Højden af barrieren bestemmer direkte, hvor hurtigt reaktionen forløber, og en katalysators opgave er at sænke barrieren for den kemiske reaktion. Da hastigheden af reaktionen er eksponentielt afhængig af højden af barrieren, vil en katalysator kunne speede tingene op mange tusinde eller millioner gange. Tilmed bliver katalysatoren ikke forbrugt i reaktionen og kan således hjælpe med at skubbe et stort antal reaktanter over barrieren.

kemien op

Katalysens ABC

Når man vil have to stoffer til at reagere med hinanden, ser man i første omgang på reaktionens termodynamik og specielt på forskellen i Gibbs-energi for de to stoffer (ΔG).

Hvis værdien af ΔG er <0 , kan reaktionen i princippet forløbe, men som forklaret i boksen på forrige side fortæller ΔG ikke noget om, hvor hurtigt reaktionen vil finde sted. Det kan tage timer, år eller uendeligt lang tid. Det er i den forbindelse, at man har brug for en katalysator, der kan accelerere en kemisk reaktion eller styre den i en given retning.

Med en god katalysator kan man få kemiske reaktioner, der normalt ville tage årevis, til at forløbe på et splitsekund. En katalysator er i princippet karakteriseret ved, at den ikke selv bliver forbrugt i den kemiske proces, således at den i princippet vil kunne deltage i uendeligt mange reaktioner. I praksis forholder det sig desværre ikke sådan, og katalysatoren bliver langsomt mindre og mindre effektiv. Det er bl.a. inden for udviklingen af mere stabile katalysatorer, at nanoteknologien har et stort potentiale.

Heterogen katalyse

Normalt skelnes der mellem heterogen og homogen katalyse. Homogen katalyse dækker over kemiske processer, hvor katalysatoren befinder sig i samme fase som reaktanterne, oftest som en væske. Homogen katalyse anvendes især til syntese af komplekse organiske molekyler og i den farmaceutiske industri til medicinalproduktion.

For heterogene katalysatorer gælder det, at reaktanterne befinder sig i en anden fase (væske eller gas) end katalysatoren (typisk fast stof). Normalt placerer man katalysatoren i en reaktortank og lader de reagerende gasser eller væsker passere igennem tanken ved højt tryk og temperatur som vist i boksen til højre.

Mens reaktortankene kan være enorme, foregår selve katalysen på overfladen af nogle ganske små partikler. De aktive katalysatorpartikler virker ved, at reaktanterne binder sig til overfladen af partiklerne. Dermed kommer de ikke blot tættere på hinanden, men forbliver også i nærheden af hinanden i længere tid. Det giver en større sandsynlighed for, at reaktanterne reagerer med hinanden, og på den måde sænkes reaktionsbarrieren.

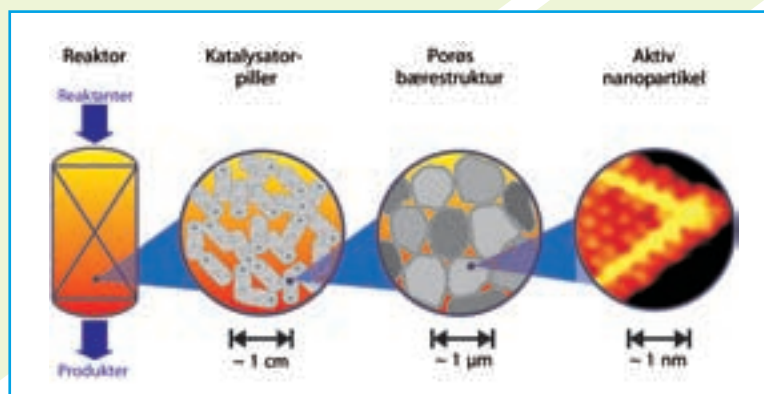
Det sker på overfladen

Katalysepartiklerne er blot 1-100 nanometer brede og består oftest af metaller. Figuren på side 27 viser sammenhængen mellem en kugleformet partikels overfladeareal og dens rumfang og forklarer, hvorfor størrelsen virkelig betyder noget: Jo mindre partikel jo bedre, da det er på

overfladen, katalysen finder sted. Målet er at have hver enkelt katalysatorpartikel sidende så frit som overhovedet muligt, så reaktanterne "ser" mest mulig overflade. For at opnå denne effekt er nanopartiklerne strøet ud over et porøst bæremateriale med et meget stort overfladeareal. På den måde får blot et gram af en katalysator et aktivt areal i størrelsesordenen af en fodboldbane!

Nanokatalyse

Begrebet nanokatalyse dækker brugen af nanovidenskab til at opnå en bedre forståelse af katalysatorer. Selv om man har brugt katalysatorer i industrien de sidste 100 år, ved man i mange tilfælde sørgeligt lidt om, hvad katalysen egentligt består i, og hvorfor katalysatorerne i det hele taget virker! Det betyder, at man må gætte sig frem, når der



Et kik ind i reaktortanken

Herover gives et kig ind i en reaktor fyldt med en fast katalysator. Selve reaktoren kan variere i størrelse fra kæmpestore tanke på kemiske anlæg og raffinaderier til den noget mindre katalysator, som sidder i udstødningen på moderne biler.

Katalysatormaterialet er placeret inde i tanken og kan have mange forskellige udformninger afhængigt af anvendelsen, men fælles for dem alle er, at det katalytisk aktive materiale sidder som nanopartikler på overfladen af et porøst bæremateriale. Selve katalysatorprocessen sker på overfladen af nanopartikler, som er så små, at det kan være nødvendigt at se på dem med et scanning-tunnelmikroskop (STM).

skal udvikles nye katalysatorer, hvilket er tidskrævende og kostbart.

Det er i høj grad nanopartiklernes størrelse, der gør det så svært at gennemskue katalyseprocesserne. De små nanopartikler og deres overflade er umulige at observere med normale teknikker. Oven i købet finder katalysen typisk sted ved høj temperatur og mange atmosfærers tryk, hvilket absolut ikke gør tingene nemmere. Det er imidlertid inden for de sidste par år lykkedes forskere at udvikle metoder, så det rent faktisk er muligt at observere processerne på nanoskalaen. Det har allerede ført til nye og forbedrede katalysatorer, og vi har kun set begyndelsen.

Nye nanokatalysatorer

Et af de bedste eksempler på, hvad nanovidenskab kan gøre for katalysatorforskningen, handler om noget så velkendt som guld. Guld er et af ædelmetallerne, som alle er fælles om ikke at ville reagere med ret meget (ligesom ædelgasser). Mens sølv trods alt reagerer med ilt i luften og derfor skal pudses for at bevare glansen, så dannes der ingen overfladelag på guld. Det gør guld til det "ædleste" af ædelmetallerne og samtidig til et ideelt smykkemetal, fordi det altid skinner.

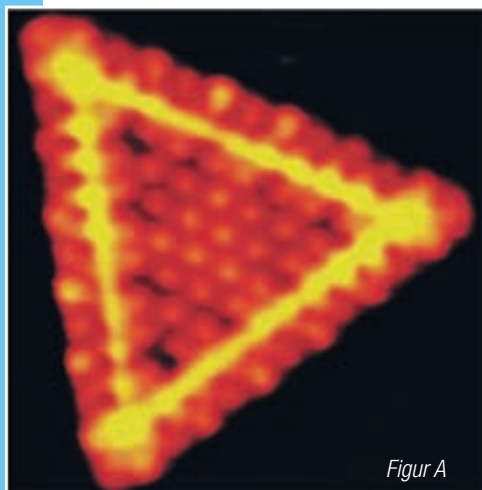
På grund af gulds manglende evne til at reagere med andre stoffer, har det været den generelle opfattelse, at guld ikke ville

være nogen god katalysator. Dette er da også sandt for almindelige guldoverflader, men det viser sig, at når guldet formes til nanopartikler, er det overordentligt reaktivt og en glimrende katalysator!

Opdagelsen af dette fænomen kom som en stor overraskelse og illustrerer meget godt potentialet i nanokatalyse: Når vi bevæger os ned i størrelse til nanometerstore partikler, kan materialer totalt ændre karakter. Det er blandt andet det, vi ønsker at udnytte i nanokatalyse. Målet er at blive i stand til at forudse og designe nye nanokatalysatorer ved at kontrollere partiklernes form og størrelse.

I dag kan vi med scanning-tunnelmikro-

Et nærbillede af en afsvovlingskatalysator



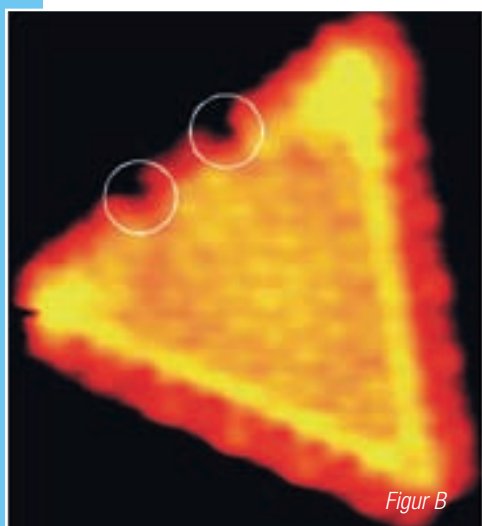
De aktive nanopartikler i afsvovlingskatalysatoren består hovedsageligt af stoffet molybdændisulfid (MoS₂). Vi har lavet en model af katalysatorpartiklerne ved at fordampe små mængder metallisk molybdæn (Mo) på en guldoverflade. Det gav en overflade med Mo-nanopartikler, som derefter blev udsat for gasformig svovlbrinte (H₂S). Resultatet var MoS₂-nanokrystaller. I figur A er vist et STM-billede af en sådan 3 nm bred MoS₂-nanopartikel. STM-billedets sort-rød-gule farveskala viser højdekontourerne af partiklen, hvor sort repræsenterer de laveste punkter og gul de højeste. De små kugler angiver positionen af de enkelte svovlatomer på toppen af nanopartiklen.

Katalysatoren i figur A er endnu ikke katalytisk aktiv. Det bliver den først, når hydrogenmolekyler ledes hen over katalysatoren og reagerer med den. Hydrogenmolekylerne reagerer med svovlet i katalysatorpartiklerne og efterlader en tom plads, en såkaldt svovl-vakance, som man mener er det aktive center i katalysatoren.

Figur B viser det første billede nogensinde af en MoS₂-katalysatorpartikel i den aktive tilstand. Efter reaktion med hydrogen ses det tydeligt, at enkelte af svovlatomerne mangler langs kanten, hvilket er et direkte bevis for dannelsen af aktive svovlvakancer. Svovlvakancerne kan "suge" svovlet til sig fra et svovlholdigt oliemolekyle, og derved fjerne svovl fra råolien og binde det til katalysatorpartiklen. Når det hele foregår i en H₂-fyldt atmosfære, vil svovlet på partiklen reagere med et nyt hydrogenmolekyle og danne en ny vakance. Dermed sluttet den katalytiske cyklus. Det svovl, der har reageret med hydrogen omdannes til H₂S, som frasepareres i reaktoren.

Andre STM-studier har vist, at den klare, gule rand, der ses langs kanten på de trekantede MoS₂-nanopartikler, også spiller en vigtig rolle i afsvovlingsprocessen. Den gule farve langs kanten på partiklen i figur A og B fortæller, at der er forholdsvis flere elektroner i kanten af partiklen end i midten. Det medvirker til at åbne for strukturen af de ofte meget store og komplekse svovlholdige oliemolekyler. Derved lettes adgangen til svovlatomet, som ofte sidder dybt inde i et kulstofmolekyle, og svovlet kan således lettere reagere med en af vakancerne i figur B.

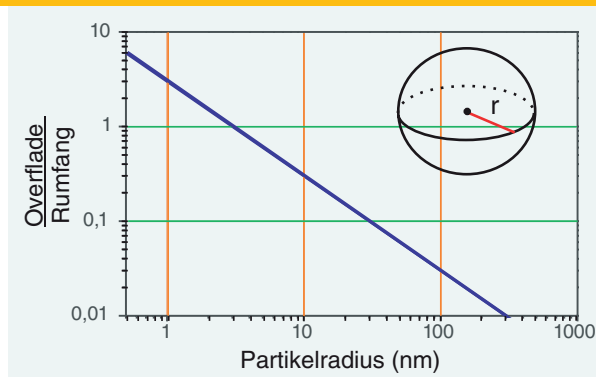
Den gule rand er en effekt, der skyldes, at partiklerne kun er få nanometer brede, og er et godt eksempel på, at materialer generelt ændrer karakter, når de eksisterer i form af nanopartikler.



Sammenhængen mellem overfladeareal og rumfang

Grafen viser forholdet mellem overfladearealet og rumfanget af en kugleformet katalysatorpartikel. Da det kun er overfladen, der er katalytisk aktiv, er man interesseret i at få så meget overflade som muligt ud af hvert eneste gram eller cm^3 .

En typisk katalysatorpartikel med en diameter på en nanometer indeholder færre end hundrede atomer, og figuren viser, at partikler med denne størrelse vil give et meget stort overfladeareal pr. gram katalysator, hvilket man udnytter i katalysatorer.



skopi (STM) studere, hvordan katalysatorer er sammensat atom for atom og i nogle tilfælde observere de enkelte trin i de kemiske reaktioner i vores mikroskop, mens de finder sted. Dette værktøj har vi brugt til at finde ud af, hvad der foregår, når man katalytisk fjerner svovl fra råolie.

Afsvovling

Når olien pumpes op af undergrunden, indeholder den svovlforbindelser. Denne svovl forsvinder ikke af sig selv, blot fordi olien bliver omdannet til benzin eller diesel på et raffinaderi. Det betyder, at medmindre raffinaderiet gør en indsats for at fjerne svovl fra de færdige produkter, så frigives det til omgivelserne, hver gang vi starter bilen.

Desværre reagerer svovl med vanddamp i atmosfæren og danner syreregn, der forurenser vandløb, søer og skove. For at forhindre dette har myndighederne i stort set alle industrialiserede lande pålagt olieindustrien at reducere mængden af restsvovl i den færdige diesel og benzin. På raffinaderierne kan svovl fjernes katalytisk fra olien ved en proces, der hedder afsvovling. Den går i al sin simpelhed ud på at lade det svovlholdige olie reagere med hydrogen ved brug af en katalysator. Resultatet er den stærkt lugtende gas H_2S , som derefter kan fjernes fra olien og senere indgå i eksempelvis produktion af svovlsyre.

Behovet for nye katalysatorer

Lovgivningen i EU kræver, at svovlindholdet i diesel skal reduceres fra typisk 350 parts-per-million (ppm) til 50 ppm allerede i år, og til 10 ppm senest i år 2010, og det kan ikke

klares med de eksisterende katalysatorer. Der skal udvikling til, og både behovet og interessen for mere effektive katalysatorer er markant og påtrængende.

Den mest brugte afsvovlingskatalysator i dag består af molybdendisulfid (MoS_2)-nanopartikler. Det overordnede princip bag denne katalysator har været kendt i årevis, men indtil for nylig har det ikke været muligt at iagttage MoS_2 -katalysatoren på atomart niveau. Det betød, at man ikke vidste, hvilken form nanopartiklerne i katalysatoren havde, eller hvilke steder på nanopartiklerne der egentlig var aktive i katalysen. Derfor var det også svært at gennemskue, hvad der skulle til for at forbedre katalysatoren.

Med STM har vi for første gang fået direkte syn for sagen, atom for atom: Det er lykkedes os at skabe en realistisk model af MoS_2 -katalysatoren i laboratoriet og studere dens atomare opbygning, og med STM var

det endda muligt direkte at observere den mekanisme, hvormed svovlet fjernes. Resultaterne af vores undersøgelser er vist i boksen på modstående side.

Den unikke indsigt fra disse studier har allerede hjulpet med at besvare en lang række grundlæggende spørgsmål om katalysatoren. Det betyder, at vejen fra laboratorierne til olieraffinaderierne er blevet kortere for en eventuel ny og forbedret katalysator. Den danske katalysatorproducent, Haldor Topsøe A/S, har brugt den nye viden, vi fik, til at udvikle en ny generation af mere effektive afsvovlingskatalysatorer!

MoS_2 -katalysatoren er et godt eksempel på, hvordan grundforskning udført på universitetet har stor betydning i den virkelige verden. I fremtiden håber vi, at flere katalysatorer kan designes direkte fra grundvidenskabelige principper, hvilket vil spare udviklingstid og give mere effektive katalysatorer, end hvis man bare prøver sig frem.

Om forfatteren

Jeppe Vang Lauritsen har en ph.d.-grad i fysik fra Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet.

Han arbejder til dagligt med nanokatalyse som forskningsadjunkt ved Interdisciplinært Nanoscience Center (iNANO).



Kontakt

Tlf: 8942 8369
E-mail: jvang@phys.au.dk
Hjemmeside: www.phys.au.dk/~jvang
Adresse: Institut for Fysik og Astronomi
Aarhus Universitet
Ny Munkegade
8000 Århus C

Naturens nanoteknologiske

Af professor Daniel Otzen, Institut for Bio- og Miljøteknologi, Aalborg Universitet og iNANO

Kroppens egne celler er det bedste og mest fuldkomne eksempel på naturlig nanoteknologi. Inden for et rumfang på omtrent 10^{-15} l kan hver eneste celle skabe, nedbryde, udvikle og afvikle mindre molekyler i en fantastisk, kompliceret og endeløs proces, der tilsammen holder cellen i live og i gang. En stor del af de dannede molekyler er proteiner. De er som oftest forbausende effektive, men det er desværre ikke kun af det gode. En enkelt fejl i et protein kan be-

tyde en ødelagt celle og være begyndelsen på nedbrydningen af kroppens organer.

Man kender i dag over tyve sygdomme, der er forårsaget af såkaldte fibriller, der er klumper af affald fra proteiner. Fibriller kan hobe sig op i cellerne og gøre stor skade. Det viser sig faktisk, at op mod halvdelen af den medicin, vi spiser, virker ved at forhindre dannelsen af fibriller!

I det følgende vil problemerne med fibriller blive uddybet sammen med et eksempel

på den forskning, der er i fænomenet. At kunne bidrage til at afhjælpe eller forhindre en sygdom som f.eks. Alzheimers sygdom, der kommer af fibriller i hjernen, er et meget stærkt incitament til at studere fibriller. Det kan derfor ikke undre, at der forskes i fibriller overalt i verden.

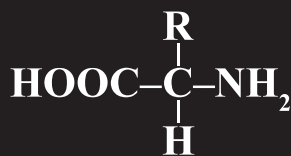
Cellen som nanofabrik

Celler er geniale til at tilpasse sig. Alt efter, hvad kroppen skal præstere, eller hvordan

Aminosyrer og proteiner

Man kan ikke leve uden aminosyrer, og der er kun to måder at få dem på: Enten må kroppen lave dem selv, eller også må de komme via kosten. Kun proteinholdig mad indeholder aminosyrer, som det vil fremgå af det følgende.

Som molekyler betragtet er der ikke noget særligt spændende ved aminosyrer. Det er blot små, simple molekyler, der har en aminogruppe ($-NH_2$) og en carboxylsyregruppe ($-COOH$) bundet til ét og samme kulstofatom som vist herunder.

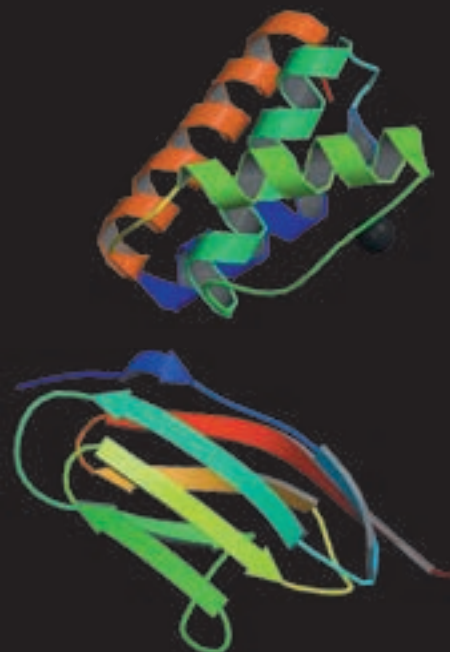


R i figuren symboliserer en sidegruppe, og det er den, der giver anledning til forskellige aminosyrer.

I princippet kunne R være uendeligt mange ting, men naturen tillader ikke hvad som helst, så der findes kun i alt 20 forskellige aminosyrer i kroppen, og alle proteiner er lavet ved, at de samme 20 aminosyrer er bundet sammen i en helt bestemt rækkefølge – hvert protein sin rækkefølge.

Når kæden er lavet, skal den foldes. Det foregår ved, at den lange og uformelige kæde af aminosyrer vrider og drejer sig i en ubegribeligt avanceret proces, der resulterer i et færdigt protein med en smuk og regelmæssig struktur.

Som en demonstration af styrken i kroppens og cellernes tilgang til nanoteknologi klarer molekylet hele processen på egen hånd i løbet af brøkdelen af et sekund. Det er en bedrift, nanoteknologer kun gør efter i drømme.



Eksempler på proteiner. De farvede bånd består af sammenkædede aminosyrer. Proteinet øverst er acyl CoA-bindende protein og nederst er det muskelproteinet titin.

dræbermaskine

miljøet i kroppen ændrer sig (f.eks. et fald i temperatur eller ændret pH-værdi), reagerer cellen øjeblikkeligt, som den skal. Måske betyder det, at cellen skal dele sig, gå til grunde, ændre saltbalancen eller opbygge knoglemasse. Hvad der end skal til, sørger cellerne for det, og at det kan lykkes, skyldes et fantastisk samarbejde mellem mange forskellige molekyler i cellen. Blandt de mest markante cellemolekyler er DNA-strengene, der indeholder generne, fedtmolekylerne, der omgiver cellen, og de mange proteiner.

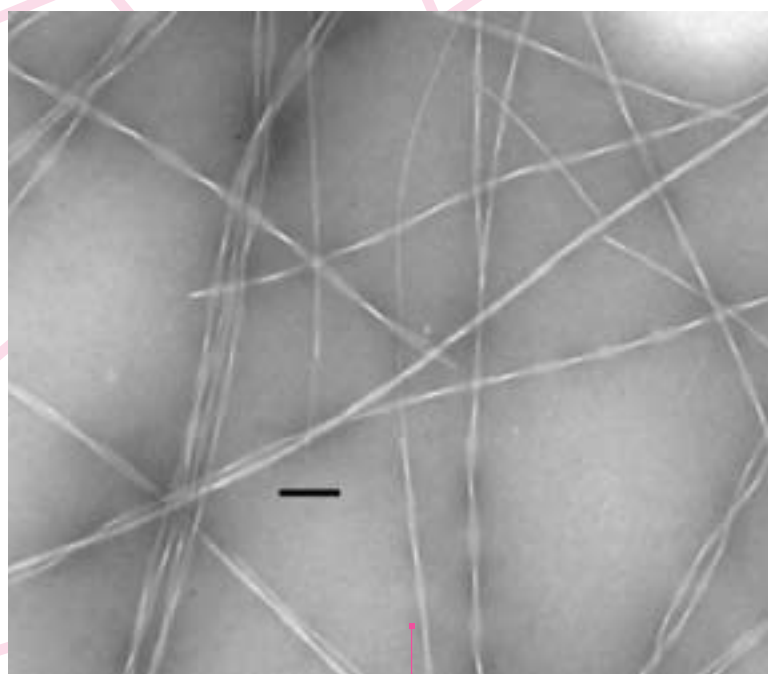
Af disse tre grupper er proteinerne langt den mest varierede og specialiserede. Det er proteiner, der "oversætter" den genetiske information i DNA-molekylerne, og som sørger for at sluse molekyler ind og ud gennem den membran, fedtmolekylerne danner omkring cellen. Og det er kun to af de mange tusinde opgaver, proteinerne udfører i cellen.

I alt består ca. 15 % af kroppens vægt af proteiner (vand udgør 60-70 %), og proteinbegrebet dækker over langt mere end blot det kød, vi spiser. Kroppens muskler er godt nok skabt af proteinmolekyler, men det er hormonerne også! Hud, hår og store dele af blodet er desuden lavet af proteiner, så selv om grundformen i alle proteiner er ens, nemlig en kæde af aminosyrer, er den nøjagtige funktion meget forskellig.

Proteinstrukturen

Proteinernes styrke er deres specialisering, hvor hvert enkelt protein fra naturens side er designet til at udføre én bestemt funktion. Funktionen bestemmes af proteinets struktur eller fold, og denne struktur er igen bestemt ud fra den rækkefølge af aminosyrer, som proteinet er opbygget af.

Som beskrevet i boksen på modstående side er aminosyrer små, organiske forbindelser, der kan binde sig sammen i lange



Billede af fibriller af det lille protein glukagon optaget med et elektronmikroskop. Den sorte målestok svarer ca. til 100 nm.

kæder, og proteiner er netop sådanne aminosyre-kæder. Eftersom der findes tyve naturlige aminosyrer, og hvert protein typisk består af nogle hundrede aminosyrer, er det teoretisk set muligt at lave et astronomisk højt antal forskellige aminosyresekvenser. Det er kun en brøkdel af disse, som kan bruges til noget: Hvis en aminosyre-kæde ikke kan foldes til en veldefineret og entydig struktur, kan kroppen ikke bruge det resulterende protein, og et udfoldet eller ufoldet protein er et unyttigt protein.

Der findes flere tusinde forskellige strukturer, men som regel vil aminosyresekvenser, der "minder" om hinanden, også have den samme struktur. For at proteinet kan

forblive velfungerende og foldet, skal alt gå op i en højere enhed: Der skal være de rigtige aminosyrer i kæden, og miljøet omkring proteinet skal være tilpas i temperatur og surhedsgrad.

Proteinet trues fra flere sider: Det kan komme til at skifte en "god" aminosyre ud med en, der ikke kan bruges. Sådanne fejl sker hele tiden overalt i kroppen, men kroppen er trænet i at skille sig af med de falske proteiner. En anden trussel er temperaturændringer; det er ikke for sjov, at feberen ikke må blive for høj, men fordi kroppens systemer og molekyler bryder sammen ved temperaturer over 42 grader!

Fluorescens-spektroskopi

Skal man følge, hvordan proteiner ændrer struktur og f.eks. skifter fra den udfoldede til den foldede tilstand, så er det en meget god idé at benytte optisk spektroskopi. Her udnytter man det heldige tilfælde, at proteiners vekselvirkning med lys afhænger meget af, hvilken struktur de har.

I den sammenhæng er der særlig én aminosyre, der er vigtig, nemlig tryptophan (Trp). Det er en stor og temmelig hydrofob (vandskyende) aminosyrerest.

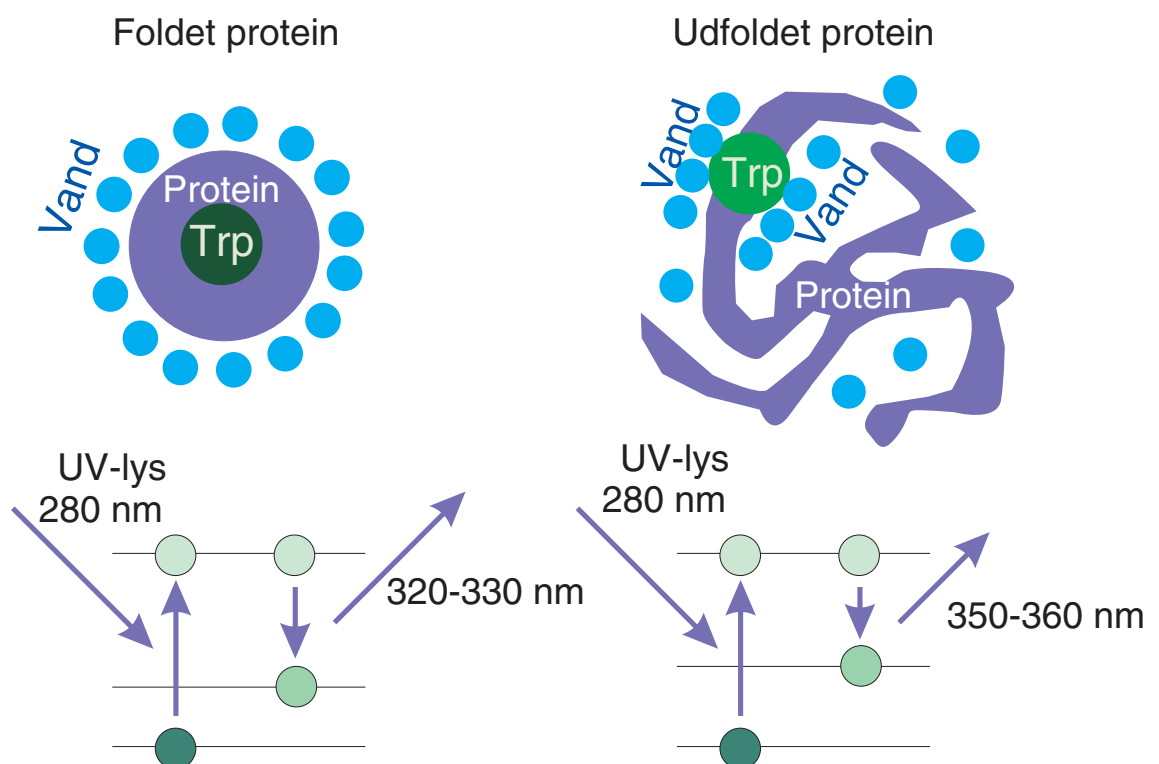
Trp findes i stort set alle proteiner og er i stand til at fluorescere, dvs. absorbere lys med én bølglængde og udsende det igen ved en højere bølglængde. Normalt bruger man ultraviolet lys med en bølglængde på 280 nm til at belyse proteinerne med.

Det er så heldigt, at bølglængden af det udsendte lys afhænger af, hvilket miljø aminosyren Trp befinder sig i. Hvis proteinet er

foldet, vil Trp, netop fordi det er så hydrofob, typisk være begravet i proteinets indre og udsende lys omkring 320-330 nm.

Hvis proteinet er udfoldet, vil der derimod være en masse vandmolekyler, som kan komme i kontakt med Trp og "stjæle" en del af lysets energi, så lyset fortrinsvist udsendes ved endnu højere bølglængder, typisk 350-360 nm. Det er vist på figuren herunder.

Fluorescensen betyder, at man kan måle, hvor stor en del af proteinmolekylerne der er foldet snarere end udfoldet ved at se på det udsendte lys. Fluorescens er ikke særlig meddelsom, hvad angår proteinets struktur i detaljer, men teknikken er dog så følsom, at man med nogle særligt snedige opstillinger faktisk kan måle signaler fra et molekyle ad gangen og dermed følge det enkelte molekyles overgang fra foldet til udfoldet. Det kan ske i løbet af alt fra få mikrosekunder til mange minutter eller timer.



Fyrre, fed og fibrilleret

Kort sagt er det bedst, hvis et protein holder sig til den struktur, det er født med, indtil den tid kommer, hvor cellen ikke har brug for dets funktion længere. Herefter er det planen, at cellen skal nedbryde proteinet til aminosyrer og derefter genbruge aminosyrerne til nye og mere nyttige processer og molekyler.

I cellen findes et yderst veludviklet renovationssystem, der normalt sørger for at nedbryde proteinerne. Undertiden sker der fejl under destruktionen, og nogle af proteinstykkerne kan klumpe sig sammen og hindre den fortsatte nedbrydning. Klumperne af delvis nedbrudt protein kan ende som lange, tynde tråde kaldet fibriller.

På deres egen bizarre måde er fibrillerne et smukt syn i elektronmikroskopet, for de er lejret på en meget regelmæssig måde i forhold til hinanden. Uheldigvis er fibrillerne ikke ligefrem til gavn for cellen og dermed kroppen, for deres blotte tilstedeværelse kan blokere for cellernes almindelige aktiviteter og simpelthen medføre organsvigt. Og det er ikke det eneste: "Minifibriller" kan gå sammen og danne små cylindere, der sætter sig ind i cellemembraner og punkterer (og dræber) celler. Det er sådanne fænomener, der er årsag til sygdomme som demenssygdommen Alzheimers, som rammer i størrelsesordenen hvert 4. menneske over 80 år.

Man kunne tro, at fibriller var en undtagelse, men det besynderlige er, at så godt som alle proteiner kan danne fibriller, og selv på det molekylære plan minder forskellige fibriller meget om hinanden. Så selv om proteinerne udviser en utrolig individualitet i de strukturer, de antager for at udfylde deres biologiske funktion, er deres affaldsprodukter forbløffende ens, og effekten af

S6 bryder sig ikke om varmt saltvand

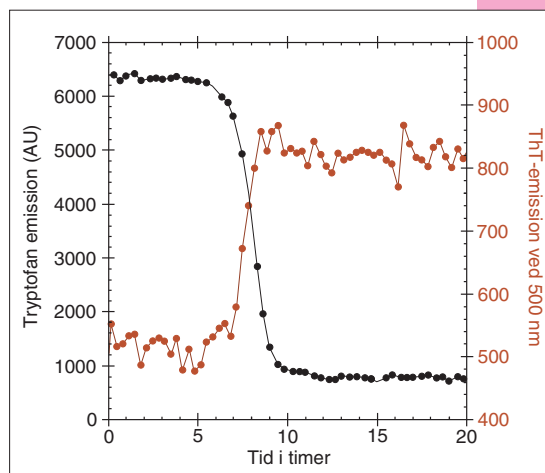
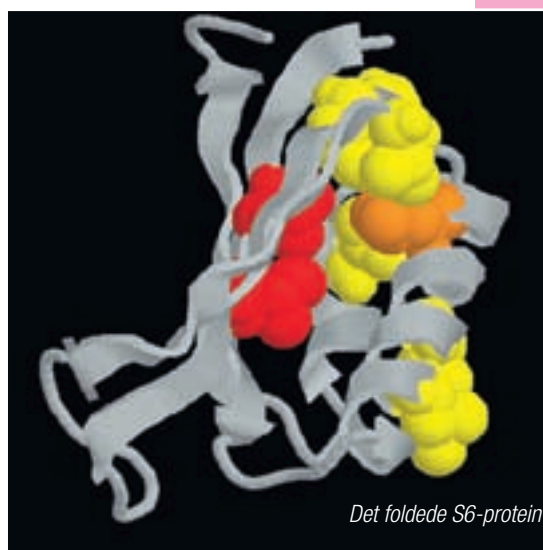
Selv om så godt som alle proteiner kan danne fibriller, kræver det som regel nogle særlige betingelser: Typisk skal proteinet stresses ved opvarmning eller ved at udsætte det for et surt miljø, således at strukturen bliver ustabil.

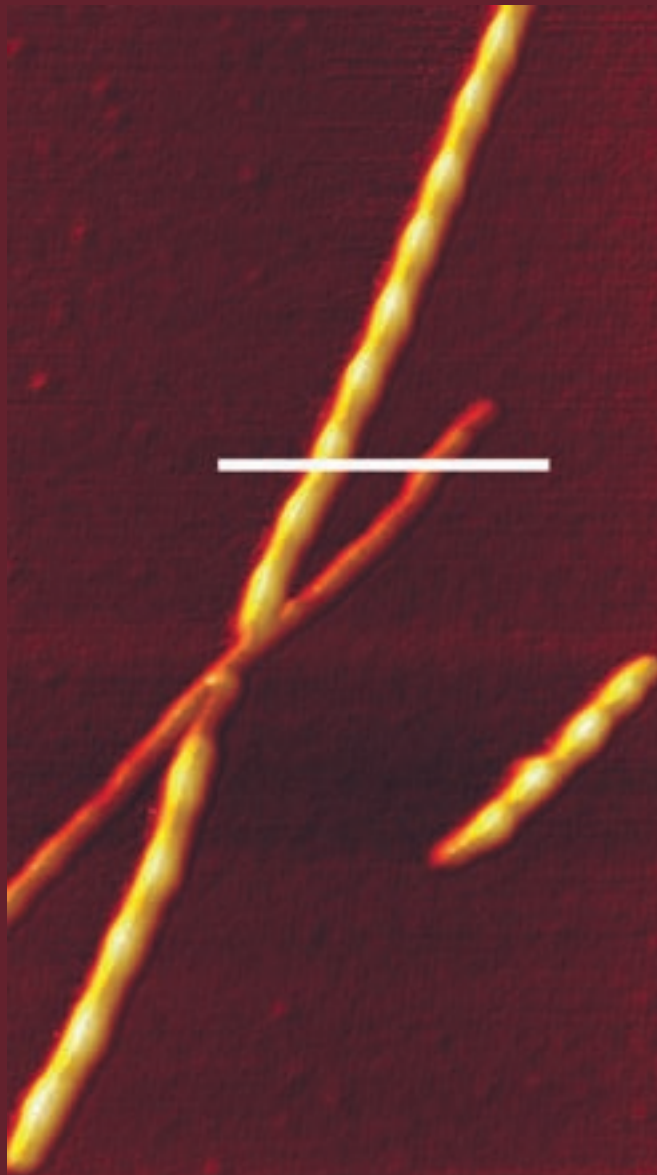
Den løse struktur betyder, at proteinet begynder at vekselvirke med andre proteiner på en sådan måde, at nye strukturer, der i sidste ende bliver til fibriller, dannes.

Vi har undersøgt proteinet S6, vist her til højre, fra en bakterie, der trives i varme, og har fundet ud af, at proteinet kan fibrillere i saltvand ved en pH-værdi på 2 og en temperatur på 42 °C. Det viser sig, at under disse betingelser er der et bestemt lokalområde (vist med gult), der foldes ud. Det er netop dette område, som er involveret i dannelsen af fibrille kontakter.

Mens fibrillerne dannes, når det gule område foldes ud, så er det det røde område, der betyder noget for den "rigtige" foldning af S6 (i rødt).

Grafen her til højre viser, hvordan S6's fluorescens ændrer sig over tid, når proteinet fibrillerer. Det sker efter ca. 5 timer. De sorte punkter viser ændringen i Trp-fluorescens, mens de røde punkter viser ændringen i farvestoffet thioflavin t (ThT). ThT øger sin fluorescens, når det binder fibriller.

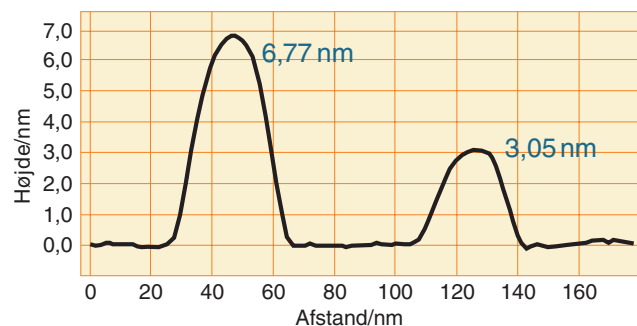




Atomic Force Microscopy – AFM

Med et AFM afbilder man en overflade ved at føre en meget lille stift (cantilever) i en lige linje hen over overfladen. Når stiftens spids møder en bule på overfladen, skubbes den op, og summen af alle skub kan omdannes til et billede som vist herover, hvor tre fibriller er vist (røde og gule). Jo lysere, des mere er stiftens afbøjet, og jo højere er fibrillen på overfladen.

På billedet er tegnet en hvid streg. Hvis man fører stiftens spids hen langs stregen fra venstre mod højre, kan man måle ændringen i højde. Det er vist i figuren til højre. Det ses, at den røde fibril kun er knap halvt så høj som den gule fibril, der er sammensat af to af de røde fibriller. Det kunne tyde på, at den gule fibril består af to sammensnoede røde fibriller.



Årsagen til dannelsen af fibriller skal findes i proteinerne indbyggede skrøbelighed. Hver eneste binding og atom i proteinet skal være på sin plads for at holde proteinet foldet og velfungerende. Blot en lille ændring i miljøet er rigeligt til, at proteinet begynder at gå op i "limningen". Når det sker, vil dele af proteinet bryde løs fra den faste struktur og begynde at "flagre" omkring. De flagrende dele har en tendens til at slutte sig sammen og danne fibriller, samtidig med at resten af proteinet udfolder sig og bliver ubrugeligt.

A view to a killer

Hvis man direkte vil se, hvordan fibrillerne ser ud, findes der to særligt velegnede teknikker: Elektronmikroskopi og Atomic Force Microscopy (AFM). Elektronmikroskopet sender en byge af elektroner gennem et tyndt lag af de proteiner, man undersøger. Proteinernes atomer vil afbøje elektronerne og skabe et meget fint billede af fibrillerne.

AFM, som også er beskrevet i kapitlet om scanning-probemikroskoper, er baseret på samme princip som en blind mand, der famler sig frem med en stok for at danne sig et billede af sin omverden: Man bevæger ganske enkelt en meget lille stift op og ned over proteinmolekylet for at aftegne dets omrids. Stiften kaldes en cantilever og kan også bruges til at studere den kraft, der er i foldningen, ved at sætte cantileveren ned på proteinet og forsøge at hive molekylet med op. Når der trækkes i proteinet, vil det til sidst folde sig ud og blive længere. Det mærkes i cantileveren som en svækkelse af den kraft, der skal trækkes med, og den kraft, der skal til for at strække proteinet ud, fortæller noget om, hvor let det folder sig ud.

AFM har den fordel frem for elektronmikroskopi, at der kan måles på prøver i opløsning, og dermed kan man følge, hvordan fibriller bygges op over tid!

Forskning i fibriller

På Institut for Bio- og Miljøteknologi i Aalborg har vi blandt meget andet de omtalte fluorescens-spektrometre, samt stopped-flowapparat, der kan måle meget hurtige reaktioner og et helt nyt lysspredningsudstyr, doneret af private fonde, der kan måle, hvor store de forskellige proteinsammenklumpninger er.

Vi forsker i mange aspekter ved fibrillering: Både hvordan proteinerne danner fibriller, og hvilke betingelser der driver fibrilleringen. Rundt om i verden forfølger man mange forskellige strategier for at forhindre fibriller i at dannes. I Aalborg forsker vi i, hvordan store og små proteiner

kan danne fibriller under forskellige omstændigheder, hvilke betingelser der driver fibrilleringen, og hvordan det sker. Forskningen sker i samarbejde med Aarhus Universitet.

Andre steder undersøger man nogle småmolekyler, der har den egenskab, at de kan gøre proteinerne robuste og forhindre dem i at folde sig ud. Der findes også anti-stoffer, der kan genkende fibriller på et tidligt stadi og forhindre dem i at udvikle sig. Forhåbentlig vil vi inden alt for længe kunne forhindre, at livet for nogen skal slutte med *The Long Goodbye*, der er et af de mere uhyggelige navne, som Alzheimers sygdom går under.

Om forfatteren

Daniel Otzen er professor ved Institut for Bio- og Miljøteknologi, Sektion for Bioteknologi på Aalborg Universitet, og tilknyttet iNANO



Han har en ph.d.-grad i protein-biofysik fra Aarhus og Cambridge Universitet og har arbejdet hos Novo Nordisk og på Lunds Universitet i Sverige.

Daniel Otzens gruppe består af 20 forskere, som alle arbejder med proteiner foldning eller udfoldning. En stor del af arbejdet omhandler proteiner i cellens fedthinde eller membran. Membranens proteiner bestemmer, hvad der kan passere ind og ud af cellen, og man arbejder stadig på at forstå, hvordan man kan overføre proteiner fra et vandigt miljø (blodet og det indre af cellen) til det fedtholdige miljø i membranerne.

Daniel Otzen er med i iNANO samt forskningscentret INSPIN under Danmarks Grundforskningsfond og deltager i forskningsnetværket BioNET, der støttes af Villum Kann Rasmussen Fonden

Kontakt

E-mail: dao@bio.aau.dk
Tlf: 9635 8525
Hjemmeside: www.biophysics.dk

Solens energi kan tæmmes af

Af ph.d.-studerende Jesper Matthiesen og professor Flemming Besenbacher, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet og iNANO.

Siden vore forfædre lærte at beherske ilden, har vi brændt resultatet af naturens fotosyntese af for at opvarme vores boliger, skabe energi til industrien og transportere os selv og alt mulig andet rundt på denne jord og ud i rummet.

I starten var det kun træ og andet plantemateriale, vi brændte. Men gennem de sidste hundrede år har vi gjort et stort indhug i de ressourcer, der er blevet lagret gennem millioner af års fotosyntese: De fossile brændstoffer kul, olie og naturgas. Hvis vi bliver ved med at bruge de fossile brændstoffer i samme omfang som nu, vil de kun række til omkring hundrede år mere. Det er endda mest sandsynligt, at det samlede energiforbrug stiger, efterhånden som udviklingslandenes energiforbrug nærmer sig vores.

I fremtiden er vi derfor nødt til at finde et alternativ til kul og olie – et sådant alternativ kan være solceller. Ikke den slags, vi kender fra lommeregner og har set på satellitter, men såkaldte Grätzelceller. Det er en ny type solcelle baseret på nanoteknologi. Den blev udviklet i starten af 1990'erne af kemiingeniøren Michael Grätzel og hans forskningsgruppe i Lausanne i Schweiz. Grätzelcellen kan fremstilles billigt og er så simpel, at man kan lave den selv!



Demonstrationsanlæg med traditionelle siliciumsolceller ved havnefronten i Tokyo.

Kan solceller dække vores energibehov?

Jordens samlede energibehov er enormt, så indledningsvis er det et godt spørgsmål, om det overhovedet giver nogen mening at satse på, at solceller kan dække behovet i fremtiden.

Faktisk skal der ikke mere end 500 x 500 km² solceller til. Det kunne i princippet klares, ved at lægge solceller ud midt i Australiens ørken, som vist på tegningen, men det er nok på alle måder mere praktisk at benytte f.eks. hustage. Under alle omstændigheder kan det sagtens lade sig gøre. Den lille firkant modsvarer globalt forbrug ved

100 % omdannelse, mens den store firkant er ved 10 % omdannelse af solenergien. Den store firkant har et areal på ca. 500 x 500 km². (<http://www.electrosolar.co.uk/page1.htm>)



Den traditionelle solcelle

Der findes som sagt flere typer af solceller. Den traditionelle solcelle kender vi fra små solcellepaneler på lommeregner, store paneler på satellitter og fra demonstrationsanlæg som det, der er vist på billedet. Denne type solcelle er lavet af silicium, hvilket er det samme materiale, computerindustrien bruger til fremstilling af mikrochips. Fremstillingsprocessen er også den samme, som man bruger til fremstilling af computerchips, og derfor er prisen på solcellerne rimelig høj og fuldstændig bestemt af computerindustrien.

Siliciumsolcellen har den store fordel, at den er god til at udnytte solens energi. Hele 15-20 % af energien i sollyset kan laves om til elektrisk energi, hvilket ikke er særlig langt fra den teoretiske grænse på cirka 30 %.

Energi koster – energi!

En stor ulempe ved denne type solcelle er det energiforbrug, der går til at producere den. Der går typisk omkring ti år (!), inden

solcellen har produceret lige så meget energi, som der er blevet brugt for at producere den. Ti år svarer til næsten halvdelen af solcellens levetid, så den Si-baserede solcelle er simpelthen for dyr til, at den for alvor kan konkurrere med kul, olie og naturgas.

Jagten på den billige solcelle

På grund af de høje økonomiske og energimæssige omkostninger ved siliciumsolcellen har forskere længe set sig om efter alternativer til silicium. Et materiale, som er langt billigere end silicium, som findes i rigelige mængder, ikke er giftigt, og som i princippet kan benyttes i en solcelle, er titandioxid (TiO₂). Desværre er TiO₂ ikke så god til at absorbere lys som silicium. Faktisk er en solcelle lavet af TiO₂ kun i stand til at absorbere UV-lys, men ikke det synlige lys. Det giver solcellen en meget lav nyttevirkning, da det synlige lys udgør den største del af solens stråling, mens UV-lyset kun er en lille del af det.

nanoteknologi

Forskerne opgav dog ikke TiO_2 af den grund. I stedet søgte de en metode til at modificere titandioxiden, så det også absorberer det synlige lys. Den første idé kom faktisk fra planternes verden, nærmere bestemt fra fotosyntesen.

En farvet løsning

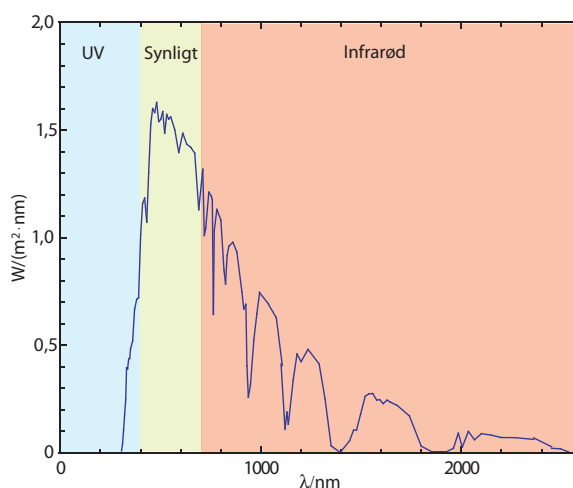
Klodens planter tapper solens energi ved hjælp af farvestof i bladene: Når solens synlige stråler rammer et farvestofmolekyle, absorberer farvestofmolekylet det synlige lys og overfører energien til resten af planten. Den grønne del af solens lys kan ikke absorberes, så den tilbagekastes og giver bladene den grønne farve, men resten af lyset kan bruges af planten. Det er denne metode til at høste energien i sollyset, som kaldes for fotosyntese.

Tanken var nu at koble nogle farvestofmolekyler til TiO_2 , så de kunne fange det synlige lys og overføre energien fra lyset til TiO_2 . På denne måde ville en solcelle baseret på TiO_2 også være i stand til at absorbere det synlige lys. Det regnede man med at

Sollysets elektromagnetiske spektrum

Solens stråler er alle sammen ren elektromagnetisk energi, men der er stor forskel på, hvordan energien opleves, afhængig af om det er den infrarøde, ultraviolette eller den synlige stråling, der er tale om.

Grafen viser energien i sollyset som funktion af bølglængde. Det ses, at den største del af energien ligger i det synlige område, så det er helt afgørende for effektiviteten, at en solcelle er i stand til at absorbere lyset fra denne del af spektret.



kunne gøre ved at få et nanometer tykt lag af farvestofmolekyler til at samle sig på en glat titandioxidoverflade.

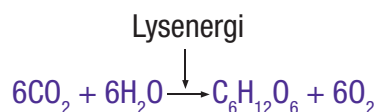
Selv om dette i teorien er en rigtig god løsning, så var det tynde lag langt fra nok i

praksis: Et nanometer-tykt lag farvestofmolekyler er kun i stand til at optage en meget lille del af det synlige lys, under 1 %, og et tykkere lag ville bringe farvestoffet for langt væk fra TiO_2 -overfladen til at energioverførslen kan ske effektivt. Der skulle tænkes nye tanker.

Fotosyntese

Fotosyntese er den proces, der omdanner solens lys til energi til glæde for levende organismer som planter, alger og nogle særlige typer af bakterier. Uden fotosyntesen kunne planterne ikke overleve.

I selve fotosyntesen bruges sollyset til at omdanne kuldioxid og vand til sukkerstof og ilt. Undervejs omdannes lysenergien til kemisk energi, der gemmes i sukkerstoffet. Biokemisk er fotosyntesen beskrevet ved flg. formel:



I forhold til solcellen er fotosyntesen interessant, fordi lyset fanges ind af enkelte farvestofmolekyler, som derefter videregiver energien til andre dele af planten.

Farvestoffet ligger i klorofylcellerne i bladene og i mange lag, så hvis ikke det første lag fanger sollyset, så kan lag nummer to, tre eller hundrede fange det.

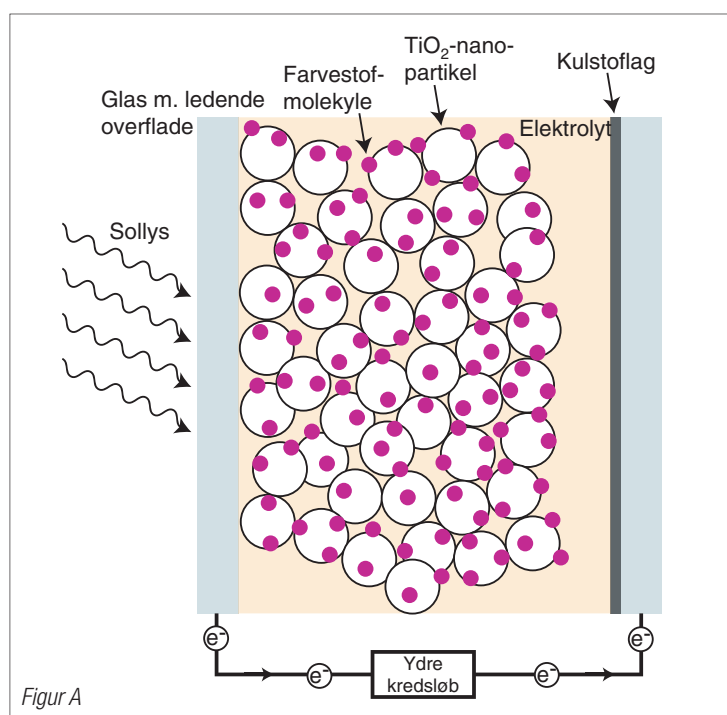
En nanoteknologisk solcelle

For at få mere farvestof absorberet på titandioxiden, kunne man f.eks. gøre overfladen ru, for en ru overflade har et større overfladeareal end en glat overflade og kan binde mere farvestof. Det ville dog stadig langt fra være nok. Michael Grätzel fik så den geniale idé at bruge små partikler i stedet for en ru overflade. Et lag af små partikler har et overfladeareal, der er cirka lige så stort som overfladen af et ru krystal, men partiklerne kan ligge i lag. Ved at lægge mange lag af partikler oven på hinanden fik Grätzel lavet en struktur med et overfladeareal, der var cirka 1000 gange større end overfladearealet af den glatte krystal. På den måde vil farvestofmolekylerne optage næsten 100 % af sollyset.

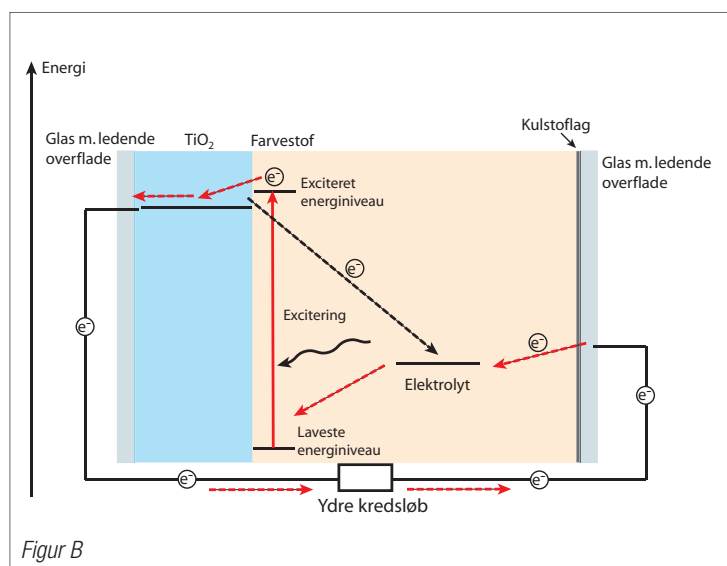
Grätzelcellen

På figur A ses en skematisk udgave af Grätzelcellen. De to lag glas sørger for at holde solcellen sammen og beskytter de indre dele. De aktive dele er farvestoffet, titandioxid-nanopartiklerne, elektrolytten og kulstof-laget. I den virkelige celle er laget med TiO_2 , farvestof og elektrolyt samt kulstoflaget meget tyndere end de to stykker glas. Den ledende belægning på glasset skaber elektrisk kontakt mellem titandioxidfilmen og det ydre kredsløb samt mellem det ydre kredsløb og kulstoflaget.

Figur B viser elektronernes vej rundt i Grätzelcellen. De røde pile viser elektronens vej gennem solcellen og kredsløbet. De vandrette sorte streger markerer de forskellige energiniveauer. Den sorte pil markerer strømmen af elektroner fra titandioxiden til elektrolytten, hvilket medfører en dårligere nyttevirkning. Denne strøm er stor, hvis farvestoflaget ikke dækker titandioxiden ordentligt.



Figur A



Figur B

Desværre er det normalt meget vanskeligere at lede en elektron gennem mange lag af partikler sammenlignet med at lede elektronen gennem et enkelt krystal. Grätzel og hans medarbejdere fandt dog ud af, at hvis de brugte nanopartikler, dvs. partikler med en diameter på 10-20 nm, så kunne de gøre de mange lag meget tynde og stadig få et meget stort overfladeareal. Ved at gøre hele TiO_2 -strukturen meget tynd kunne man kompensere for dens dårlige evne til at lede elektroner, og med nanopartiklerne blev solcellen mere end ti gange så effektiv som før.

I naturen ligger farvestof i planternes blade også i mange lag, og er dermed i stand til at optage en langt større mængde af sollyset, end hvis der bare var et enkelt lag. Det kunne derfor godt tænkes, at Grätzel har ladet sig inspirere af naturen.

Hvad sker der i Grätzelcellen

Den rigtige solcelle er opbygget mellem to lag glas. Lyset kan sagtens trænge gennem glasset, og glasset yder alle de aktive dele af solcellen beskyttelse mod vind og vejr. Mellem de to lag glas ligger et meget tyndt lag af TiO_2 -nanopartikler, der har farvestofmolekyler påhæftet. Sollyset trænger gennem glasset i den ene side og rammer farvestoffet på nanopartiklerne.

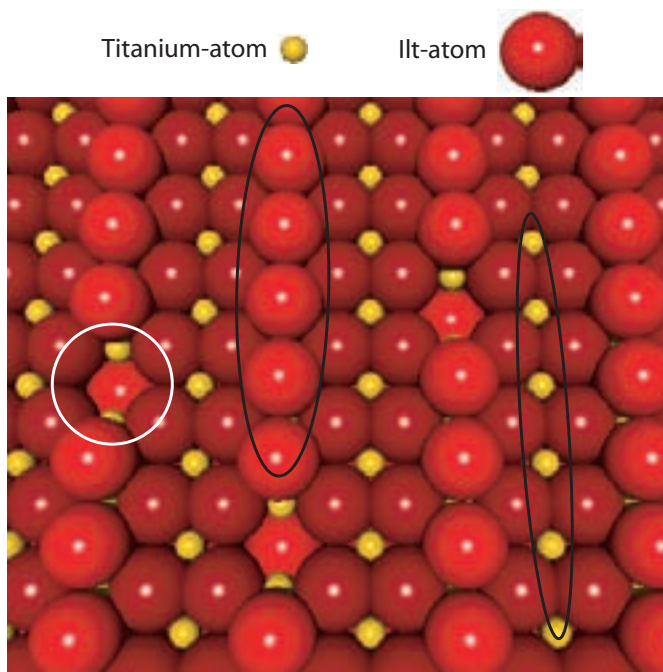
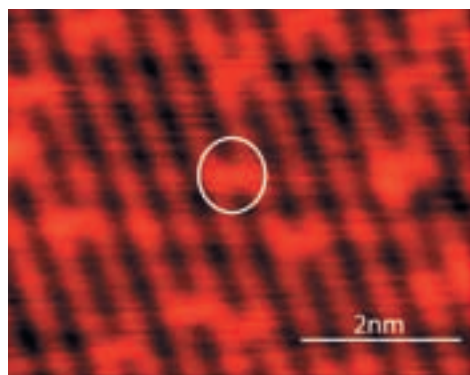
Vi har indtil videre diskuteret egenskaber ved de to vigtigste komponenter i solcellen, titandioxiden og farvestoffet uden at komme ind på, hvad der egentligt sker, når lyset rammer solcellen og dermed farvestoffet, og bliver opfanget af dette.

Lyset består af fotoner, som man kan opfatte som små pakker af energi. Når en foton optages af farvestoffet, sker det ved, at én af farvestofmolekylerne exciteres, dvs. en elektron hopper fra ét energiniveau til et højere energiniveau. Den elektronen er i stand til at bevæge sig fra farvestofmolekylet og ind i det titandioxid, som molekylet er bundet til. Når først elektronen er kommet ind i titandioxiden, kan den forholdsvis let bevæge sig ud i det kredsløb, som er forbundet til solcellen. Her vil elektronen afsætte sin ekstra energi.

Når farvestofmolekylet har overført sin exciterede elektron til titandioxiden, mangler molekylet en elektron og er positivt ladet. For at få det tilbage i dets oprindelige tilstand

STM-undersøgelser af titandioxid-overfladen

Billedet til venstre er et STM-billede af TiO_2 's overflade. Den hvide ring markerer et manglende iltatom på overfladen, svarende til det manglende iltatom i modellen af TiO_2 's overflade til højre. De manglende iltatomer, eller ilt-vakancer som de kaldes, har stor betydning for overfladens egenskaber. De kan vise sig også at have betydning for, hvordan farvestofmolekylerne binder sig til overfladen. I modellen til højre er rækkerne af ilt- og titanatomer markeret med sorte ovaler.



skal der tilføres en elektron. Den nye elektron kommer fra en såkaldt elektrolyt, som er en væske, der indeholder ioner. Elektrolytten omgiver de farvestofbelagte nanopartikler, så farvestoffet kan nærmest øjeblikkeligt få en ny elektron, når det har afgivet en. Elektrolytten får så en ny elektron leveret fra glasset med kulstoflaget, og på den måde bliver kredsløbet sluttet. Processerne er illustreret på figuren i boksen på modstående side.

Der er stadig problemer

Selv om Grätzel-solcellen ved nanopartiklernes hjælp optager næsten 100 % af det synlige lys, er det endnu ikke ensbetydende med, at solcellen formår at udnytte alt lyset. Der er forskellige processer i solcellen, som medfører en forringelse af nyttevirkningen i forhold til, hvad der er teoretisk muligt at opnå. For eksempel forringes nyttevirkningen, hvis det farvestoflag, der dækker nanopartiklerne, ikke er helt tæt og homogent. Det giver nemlig elektronerne mulighed for at løbe begge veje i solcellen (se boksen), og det er et problem, vi arbejder på at løse lige nu.

For at forstå og måske løse problemet er vi nødt til at vide, hvordan TiO_2 -overfladen ser ud helt ned på nanometerskala, samt vide, hvor og hvordan farvestofmolekylerne binder sig til overfladen. Disse ting kan undersøges med et scanning-tunnelmikroskop (STM) som beskrevet i kapitlet om scanning-probeteknologi. Herover er vist et STM-billede

af en TiO_2 -overflade samt en model af overfladen. Billedet viser, at overfladen består af rækker af ilt- og titanatomer. Man kan også se, at nogle af iltatomerne mangler. Dette viser sig som lyse pletter på STM-billedet.

I øjeblikket studerer vi, hvordan farvestofmolekylerne egentligt binder sig til overfladen. Det undersøges ved at lægge farvestofmolekyler på overfladen af titandioxid og

derefter undersøge overfladen med et STM. Vi er interesserede i at se, om farvestoffet binder sig til titaniumrækkerne, ilttrækkerne eller måske til vakancerne. Når vi ved det, kan vi ændre overfladen af partiklerne sådan, at farvestoffet binder bedst muligt. Målet er at danne et tæt og homogent lag af molekyler. På den måde vil solcellens effektivitet blive større, end den er i dag.

Om forfatterne

Jesper Matthiesen er ved at tage en ph.d.-grad i fysik fra Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet og iNANO.

Han arbejder til dagligt med STM-undersøgelser af overfladen af TiO_2 . Her undersøger han specielt, hvordan iltvakancerne på overfladen reagerer med forskellige molekyler som for eksempel O_2 og H_2O .

Kontakt

E-mail: jesperm@phys.au.dk
Tlf: 8942 5545
Hjemmeside: www.inano.dk



Professor Flemming Besenbacher har skrevet en doktordisputats om hydrogens reaktion med metaloverflader. Hans forskning er koncentreret omkring studiet af overfladeprocesser. Han er leder af iNANO.

Kontakt

E-mail: fbe@inano.dk
Tlf.: 8942 3604
Hjemmeside: www.inano.dk/besenbacher



Organiske nanolysdioder

Af lektor Thomas Garm Pedersen, Institut for Fysik og Nanoteknologi, Aalborg Universitet og iNANO

Når en lampe tændes og begynder at lyse, så skyldes det, at en tråd i pæren varmes op til den er hvidglødende. Vores almindelige lys fra glødepærer er derfor bare et biprodukt af en voldsom opvarmning, og langt det meste af den elektriske energi går til at opvarme glødetråden og ikke til at skabe lys. Det er ikke særligt effektivt, og det giver plads til en ny spiller på markedet: Lysdioden.

Lysdioder er ekstremt effektive, idet de omdanner elektrisk energi direkte til lys uden opvarmning, og oven i købet er de meget kompakte. Desuden kan moderne lysdioder laves, så de lyser med en ganske bestemt farve, som det ses i nyere, røde cykelbaglygter. Det kan ikke lade sig gøre

med glødepærer, hvor man må bruge et rødt plasticus til at give farven. Da farven i plasticen absorberer alt det ikke-røde i glødepærens lys, går endnu mere af glødepærens energi tabt.

Lysdioderne er allerede i brug mange steder. Ud over cykellygter bruges de i moderne trafiklys og i alle on/off indikatorer i elektronik. Derudover er lysdioder til almindelig belysning ved at vinde frem.

OLED'er

For ti år siden var der ikke mange lysdioder i almindelig handel, men der er blevet stadig flere, og området står over for en revolution. Revolutionen består i lysdioder baseret på



En moderne diode-cykellygte. Læg mærke til, at lyset er rødt, selv om lysdioden er af farveløs plast.

organiske plastmaterialer. De forkortes OLED'er for Organic Light Emitting Diodes og er så simple, at det næsten er for godt til at være sandt: Man tager et lag af en speciel plastic, leder en elektrisk strøm igennem ved at koble et batteri til, og plasten lyser!

Perspektiverne er enorme. For det første er plastteknologi meget simpel sammenlignet med fremstillingen af de halvledere, som traditionelle lysdioder består af. For det andet er plastlagene meget tynde og fleksible, så OLED'er kan bøjes og rulles sammen. For det tredje kan plast nemt laves i store arealer. Og endelig kan farven af det udsendte lys ændres blot ved at ændre på den kemiske sammensætning af de polymerer, som plasten består af.

Fremtiden med OLED'er

Med alle disse nye egenskaber er plastdioderne simpelthen som skabt til computer-, mobiltelefon-, og fjernsynsskærme, og derfor arbejder store firmaer som f.eks. Seiko-Epson allerede nu på at udvikle skærme baseret på OLED-pixels. I fremtiden får vi måske OLED-tapeter til at lyse op i stuen og aviser af OLED'er.

Der er selvfølgelig en del problemer, der skal overvindes, før dette fremtidsscenario bliver virkelighed, og her kommer nanotek-

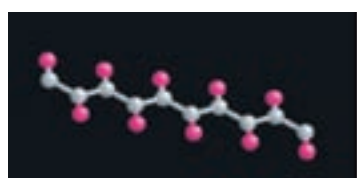
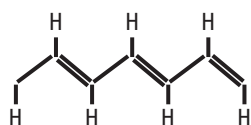
Plast og polymerer

Al plastic består af en sammenfiltret masse af lange kædeformede molekyler – polymerer.

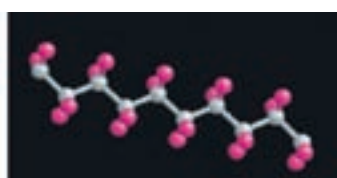
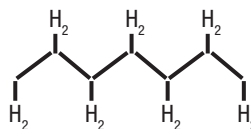
Blandt de mest kendte polymerer er akryl, som også kaldes plexiglas, $(C_3H_6O_2)_n$ og polyethylen $(C_2H_4)_n$. Disse polymerer er "mættede", fordi de ikke indeholder dobbeltbindinger, og de er glimrende elektriske isolatorer, som det kendes fra plastic omkring ledninger.

I de "umættede" polymerer er hver anden binding langs kæden en dobbeltbinding. Elektroner i dobbeltbindingerne er løst bundne og kan derfor lede en strøm gennem materialet, så de umættede polymerer er typisk halvledende.

Polymererne polyethylen og polyacetylen nedenfor illustrerer forskellen. Kulstof og brint er vist som hhv. grå og rød, og forskellen er udelukkende, at polyacetylen mangler hvert andet brintatom, hvilket efterlader dobbeltbindinger langs kæden, og gør polymeren til en halvleder.

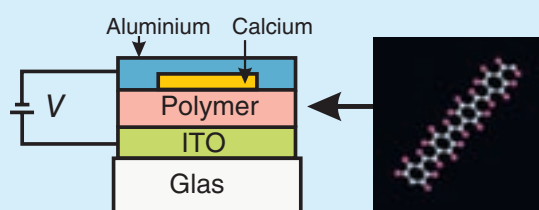


Halvledende polyacetylen



Ikke-ledende polyethylen

Princippet i en OLED



Øverst er vist et snit gennem en OLED. Polymeren i midten er vist som molekyle til højre. Det er en typisk halvledende polymer: poly(para-phenylen-vinylen), hvor de grå og røde atomer er hhv. kulstof og brint.

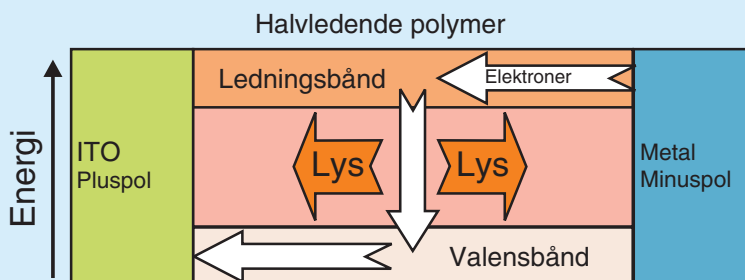
Forenklet set kan elektronerne i en halvleder befinde sig i to forskellige tilstande eller "bånd": Elektroner med lav energi er i "valensbåndet", mens elektroner, der har en høj energi, er at finde i "ledningsbåndet".

Normalt er alle elektronerne i en halvleder i valensbåndet, mens ledningsbåndet er tomt. Det betyder, at der ikke er nogen elektroner til at lede strømmen, og i denne tilstand er halvlederen ikke-ledende. Det kan ændres, hvis man sætter en spænding hen over en halvleder som f.eks. den halvledende polymer i en

dioder. Spændingen giver ekstra energi til nogle af elektronerne i valensbåndet, og derfor flytter de til ledningsbåndet, hvorefter halvlederen er ledende. Herved hopper elektroner fra minuspolen ind i plastens ledningsbånd. Samtidig vil elektroner fra plastens valensbånd ledes over i metalelektroden med positiv spænding. Resultatet er, at begge bånd bliver delvist fyldte, og dermed kan strømmen løbe.

I tilfældet med dioden slutter man ITO-siden til den positive pol, og elektronerne i ledningsbåndet vil derfor søge mod ITO-siden. Omvendt er metalkontakten negativ og tilfører elektroner med høj energi til ledningsbåndet. Det er illustreret i figuren herunder.

I polymeren vil nogle af elektronerne med den høje energi hoppe fra ledningsbåndet til valensbåndet, hvorved de mister noget energi. Det er denne energi, der omdannes til lys i OLED'en. Elektroners vandring er vist med pilene på figuren.



nologi ind i billedet. Det største problem er nemlig, at plastlaget i OLED'er kun må være ca. 100 nanometer (nm) tykt, for at strømmen kan løbe, og de elektriske kontakter, som tilfører strømmen, skal være endnu tyndere. Desuden er det kun ganske særlige "halvledende" polymertyper, der kan bruges. Almindelig plastic fra plasticposer og alverdens emballage dur altså ikke!

Det tynde plastic stiller specielle krav til fremstilling og håndtering. Hvis man ydermere vil lave en farveskærm, så skal man have dioder af forskellig farve til at sidde lige ved siden af hinanden, og det kræver høj præcision. Endelig betyder jagten på polymerer, der lyser med bestemte farver som

f.eks. rød, grøn og blå, at man prøver at "skræddersy" plasten atom for atom.

Der forskes i fremstilling og test af nye plasttyper og nye lysdioder mange steder i verden, bl.a. på Aalborg Universitets Institut for Fysik og Nanoteknologi. Her skabes plasten af kemikere, mens fysikere og ingeniører fremstiller dioder og prøver at forstå, hvordan OLED'er fungerer.

OLED-lagkagen

I boksen ovenfor til venstre er vist et snit gennem en typisk OLED. Det nederste lag i strukturen er en glasplade, som blot tjener som underlag. Oven på glasset ligger et lag Indium-Tin-Oxid eller ITO. Det er et gen-

nemsigtigt metalleg, som både leder strømmen ind i plasten og samtidig lader lyset slippe ud.

Det næstsidsste lag i lagkagen er plasten, der lægges oven på ITO-laget. Det sker normalt ved brug af spin-coating, hvor polymeren dryppes på underlaget, som så sættes i hurtig rotation i ca. 20 sekunder. Herved dannes det ultratynde plastlag, og tykkelsen kan til dels kontrolleres ved at ændre rotationshastigheden – jo højere hastighed, des tyndere film.

Spin-coating dækker selvfølgelig hele underlaget med plastic, men hvis man kun vil have små områder med plastic – f.eks. til pixels – kan der bruges injekt-printerho-

veder til at forme meget små øer af plastic.

Oven på plastlaget skal der deponeres en top-elektrode. Det sker typisk i et vakuumkammer, hvor forskellige metaller kan opvarmes, til de simpelthen begynder at fordampe. Når lysdioden placeres i kammeret, sætter de fordampede metalatomer sig på plasten og danner den elektriske kontakt. De bedste metaller er fra hovedgruppe I og II i det periodiske system, for de er meget villige til at afgive elektroner til polymeren. Det kunne være lithium, magnesium og calcium. Uheldigvis er netop disse metaller også ekstremt reaktive over for ilt og vand (de kan faktisk brænde!), så derfor indkapsler man det reaktive metal i endnu et metallag, der normalt består af det mere fredelige aluminium eller kobber.

Nu er dioden klar til test, og herunder er vist et billede af en typisk OLED sammen med et spektrum af det udsendte lys. Spektret viser farvefordelingen fra dioden.

Forskning i OLED'er

Forskningen inden for organiske lysdioder drejer sig om flere ting: For det første skal dioderne helst holde længe og lyse kraftigt. For det andet håber man at kunne udvikle nye polymertyper, så man får flere farver og måske endda kan lave lysdioder, der udsender ultraviolet eller infrarødt lys.

En diode, der kan udsende ultraviolet lys ville kunne bruges i mange medicinske og biologiske sensorer, mens infrarødt lys benyttes, når optiske signaler sendes gennem lysledere, eller når fjernsynet eller videoen får signaler fra fjernbetjeningen. For at opnå alt det er vi nødt til at blive klogere på, hvad der egentlig foregår inden i dioderne, og hvad sammenhængen er mellem polymerkædernes opbygning og farven af det lys, de udsender.

Inden for kemien arbejdes der på at fremstille nye polymerer både ved at ændre på kendte molekyler og ved at afprøve helt nye principper. For eksempel er der nogle, der forsøger at indbygge atomer fra de grundstoffer, der kaldes de sjældne jordarter, i polymerkæderne. Det særlige ved netop disse atomer er, at de udsender lys i et meget snævert bølgelængdeinterval, der kan

ligge i enten den infrarøde eller den synlige del af spektret afhængig af atomnummer.

Udvikling er ikke bare forskning i principper, men handler i høj grad også om, hvorvidt principperne kan bruges uden for laboratoriet. Det er fint at kunne vise, at dioderne kan bruges i teorien, men det er selvfølgelig langt bedre, hvis forskningen også kan bruges i praksis, og det giver helt nye problemer at overveje.

Et af problemerne er, at dioderne er særdeles følsomme over for snavs. For at gøre dem holdbare og effektive prøver vi at kontrollere alle trin i fremstillingen ved at arbejde i ultrarene omgivelser og sørge for, at både plast og metal er frie for forurening. I lysdioder er helt almindelig ilt fra luften omkring os faktisk "forurening", så nogle af processerne skal helst foregå i vakuum eller i en kvælstofatmosfære.

Test af dioderne

Afprøvning og udforskning af dioderne sker

vha. en række laboratorteknikker. Det centrale er at måle den spektrale fordeling af lyset i et spektrometer. Man kan få dioden til at lyse ved at lægge en spænding over den, men man kan også benytte en mere simpel genvej: Ved at lyse på dioden med ultraviolet lys vil UV-lyset blive absorberet i polymeren, og noget af energien vil blive genudsendt som lys fra lysdioden i en proces kaldet fotoluminescens.

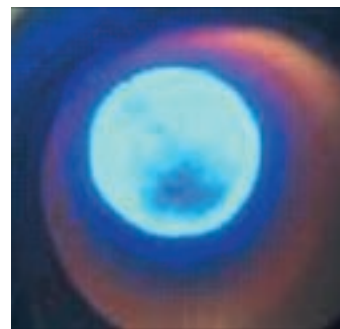
Fotoluminescensen har næsten samme farve som den "elektroluminescens", vi skaber ved at sende strøm gennem dioden. Fordelen ved fotoluminescenceteknikken er, at det ikke er nødvendigt at lave metallkontakter, så man undgår problemer med f.eks. kortslutninger mellem kontakterne.

Teori og modeller

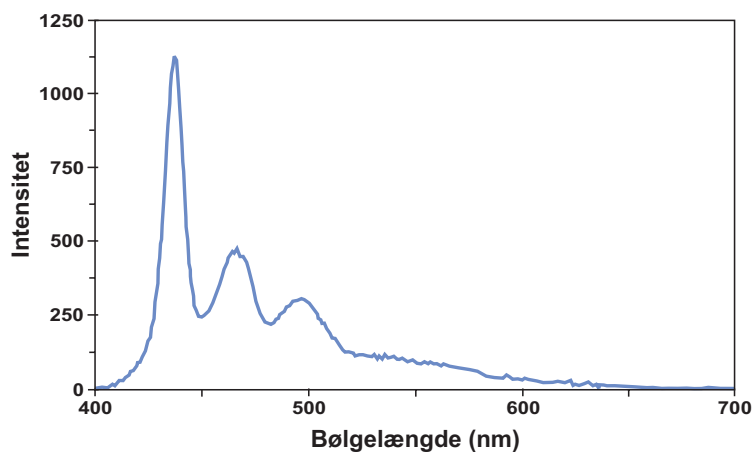
Der bruges også meget tid på at lave modeller og teoretiske beregninger. Tanken med det er dels at få en bedre idé om, hvad der sker inde i dioderne, og dels at prøve at

Lyset fra en diode

Til højre er et billede af en blå lysdiode, hvor det lysende felt er calciumkontakten og den større cirkel udenom er indkapslingen af aluminium.

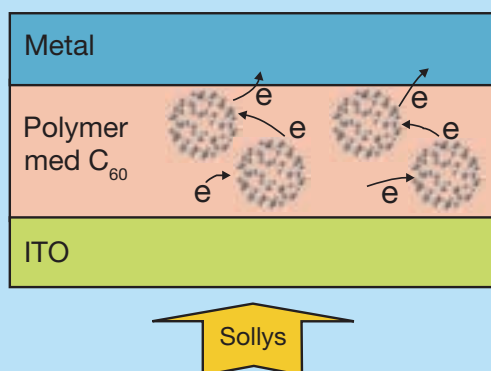


Herunder ses den spektrale fordeling af lyset fra samme lysdiode. De to toppe ved ca. 440 nm og 470 nm ligger i den blå del af det synlige spektrum (ca. 420-490 nm), og den svage tredje top ved ca. 500 nm ligger i den grønne del. Resultatet er den klare blå farve.



Plasticsolceller: omvendte OLED'er

I OLED'er skabes lys, og elektrisk energi forbruges. Derfor kunne det jo være nærliggende at tro, at de samme dioder kunne producere elektrisk energi, når man lyser på dem – altså fungerer som solceller.



Det viser sig faktisk at være tilfældet, men effektiviteten er umiddelbart meget ringe. Det skyldes, at elektronerne, som absorberer lyset, ikke frivilligt vil flytte sig og dermed skabe en elektrisk strøm.

Det har for nylig vist sig, at man kan løse problemet ved at tilsætte C_{60} -molekyler til plasten. Elektronerne indfanges tilsyneladende af disse "kulstoffodbolde" og hopper derefter fra det ene molekyle til det næste, indtil de når metalelektroden som vist på figuren.

På Aalborg Universitet arbejder studerende og forskere med at undersøge og forstå denne proces. Der er opbygget en måleopstilling, og via teoretiske modeller prøver vi at forklare, hvorfor C_{60} -molekylerne virker så tiltrækkende på elektroner.

Med tiden håber vi at kunne bidrage til udviklingen af billige, effektive og fleksible plasticsolceller.

forudsige farven af forskellige polymerer alene baseret på deres kemiske struktur.

At det overhovedet kan lade sig gøre at forudsige farven, hænger sammen med, at kvantemekanikken fortæller, hvordan alle materialets egenskaber (f.eks. hårdheden og den elektriske modstand) bestemmes af den måde, hvorpå de forskellige atomer er sat sammen i stoffet. Problemet er, at det i praksis er meget svært at løse kvantemekanikkens ligninger. Derfor bruges der mange kræfter på at finde tilnærmede løsninger, som (forhåbentlig) nogenlunde nøjagtigt kan forudsige farven af lyset fra en polymerkæde.

Målet er dioder ikke blot i alle regnbuens farver, men også i infrarød og ultraviolet, og hvad fantasien ellers rækker til.

Om forfatteren

Thomas Garm Pedersen er lektor ved Institut for Fysik og Nanoteknologi på Aalborg Universitet og tilknyttet iNANO. Han er uddannet civilingeniør med speciale i optik og har en ph.d.-grad i fysik. Hans forskning i stof-fers optiske egenskaber har bla. foregået på Forskningscenter Risø og på Osaka University i Japan.

I forskningen fokuserer han på nye nanomaterialer såsom halvledende polymerer, "nanowires" og kulstofnanorør. Det er meget afvekslende arbejde, der spænder fra kvantemekaniske beregninger til afprøvning af nye materialer.

Kontakt

E-mail: tgp@physics.aau.dk
Tlf: 9635 9228
Hjemmeside: www.physics.aau.dk/~tgp



Virus

er naturens selviske nanorobotter

Af ph.d.-studerende Ebbe Sloth Andersen og professor Jørgen Kjems,
Molekylærbiologisk Institut, Aarhus Universitet og iNANO

Der har været megen snak om at skabe "nanorobotter", og det er let at overse, at der allerede findes milliarder af nanorobotter inde i hver af os. "Robotterne" bliver produceret ud fra cellernes DNA og er blandt andet opbygget af proteiner og/eller RNA-molekyler. Det er disse nanorobotter, som holder cellerne i gang, og som udfører alle de livsvigtige funktioner i cellens indre maskineri. Robotterne sørger f.eks. for at aflæse og kopiere DNA-molekylerne og for at

fragte stoffer og molekyler rundt i cellevæsken til de steder, hvor de skal bruges.

Viruspartikler er opbygget af de samme byggesten som cellens molekyler, men er skabt med det ene formål at snyde cellen til at skabe kopier af viruspartiklerne i stedet for kopier af cellens egne nanorobotter. Man kan sammenligne det med en computervirus, der udnytter en computers regnekraft til at sende nye vira ud via netværket.

I denne artikel vil vi give en introduktion

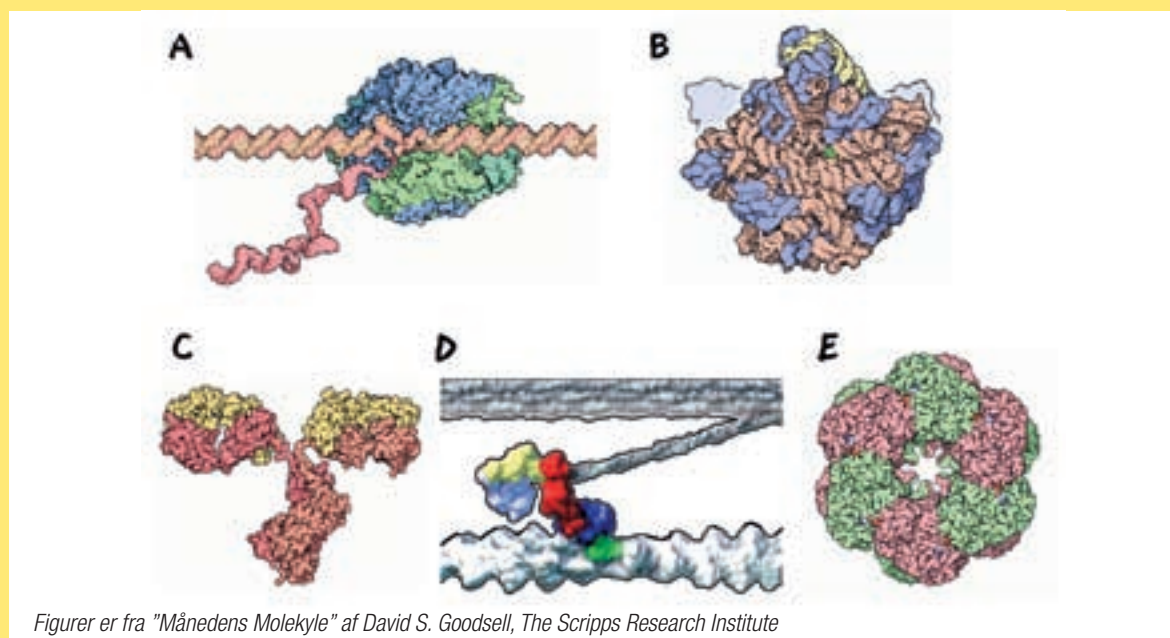
til det, man kunne kalde molekylærbiologiske eller nanoteknologiske robotter, og beskrive vores forskning i, hvordan HIV-virus fungerer og formerer sig. Til slut vil vi kort fortælle, hvordan man kan udnytte nanoteknologien til at ødelægge eller udnytte virus.

De gode og de onde robotter

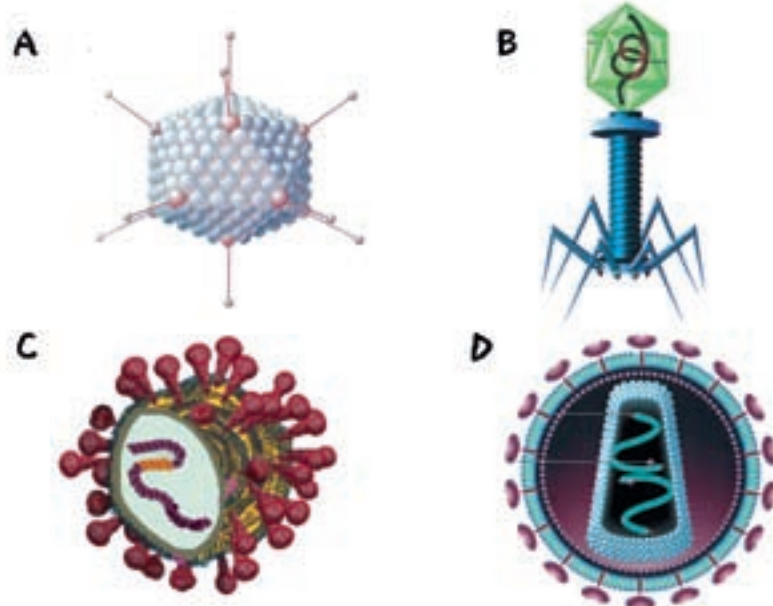
En robot kan defineres som en programmerbar maskine, der både er i stand til at fornemme og påvirke verden omkring sig.

Cellens nanomaskiner og deres egenskaber

- A Kopimaskiner som RNA-polymerase kopierer DNA til RNA med en hastighed af 100 enheder pr. sekund.
- B Proteinfabrik: RNA-molekyler kan rumme opskrifter på cellens nødvendige proteiner. Oversættelsen af RNA til protein foregår i ribosomet, der er et stort molekyle på ca. 30 nm opbygget af både RNA og protein.
- C Antistof: Antistofmolekyler er 10 nm store og indgår i immunforsvaret. Antistoffet binder til antigenet med en bindingsstyrke på 70-170 nano-Newton. Med den meget stærke binding kan antistoffet trække fremmedlegemer ud af blodbanen som f.eks. virus.
- D Nanomotorer: Når du bøjer armen, er der ca. 10^{15} myosinmolekyler involveret. Myosiner er molekulære motorer, der udøver mekanisk kraft. Hvert myosinmolekyle trækker med en kraft på ca. 6 piconewton og 50 % af energien udnyttes. Til sammenligning er det kun 10-20 % af energien, der udnyttes i en bils benzinmotor.
- E Enzymer: Glutaminsyntetasen er et enzym på 23 nm, der kontrollerer nitrogen i cellen. Reaktionen med enzymer er op til 10 milliarder gange hurtigere end uden enzymer.



Figurer er fra "Månedens Molekyle" af David S. Goodsell, The Scripps Research Institute



Figur A, B og D er fra lærebøgerne "Principles of Virology" og "Retrovirology". Figur C er fra PLoS Biology's hjemmeside

Eksempler på virustyper

- A Adenovirus: Adenovirus kan forårsage forkølelse, mens andre typer kan medføre kræft. Viruspartiklen er 70-90 nm i diameter og består af en symmetrisk proteinskal, der indeholder virusets DNA.
- B Bakteriofag: Bakteriofag betyder bakterieæder og er blandt de mest komplekse vira. T-bakteriofagen ligner nærmest et månelandingsmodul, og består af et hoved, der indeholder DNA, en cylindrisk stilk, gennem hvilken DNA bliver indsprøjtet i bakteriecellen, og halefibre, som den bruger til at gribe fat i cellen.
- C Coronavirus: SARS er et eksempel på et coronavirus. Corona betyder krone, og navnet kommer af de store pæreformede proteiner, der stikker ud fra viruspartiklen. Partiklen afgrænses af en membran og indeholder virusets arvemateriale, der består af et enkelt RNA-molekyle.
- D HIV: HIV-partiklen er ca. 100 nm stor og afgrænses af en membran med proteiner, der som en slags fangarme genkender en receptor på særligt nyttige værtsceller. HIV indeholder to ens RNA-molekyler i en konisk kerne.

Denne beskrivelse passer præcis på mange af de biologiske molekyler, som skabes i kroppen ud fra cellernes DNA, og som kan manipulere og sanse ved hjælp af fysiske og kemiske interaktioner mellem molekylet og det resterende indhold i cellerne.

I en typisk interaktion mellem to molekyler sker der først en genkendelse og dernæst en reaktion. Et eksempel kan være, når et bakterieenzym genkender en speciel DNA-sekvens og klipper den i stykker, eller når en lysreceptor i øjet først opfanger en foton og dernæst sørger for, at hjernen modtager et synsindtryk.

Alle cellens funktioner opretholdes af denne type nanomaskiner med hver deres specialiserede funktion, f.eks. kopiering af DNA til RNA, oversættelse af RNA til protein eller som motorkraft i musklerne, genkendelse eller enzymatisk aktivitet. Disse nanoroboter er særdeles effektive og udfører alle opgaver til fordel for cellens og organismens generelle livsopretholdelse. Det er de gode og livsnødvendige nanoroboter.

Desværre findes der også robotter, som ikke tjener andre herrer end sig selv: Virus (flertal vira) er sammensatte partikler på omkring 100 nm i diameter. En viruspartikel indeholder sit eget arvemateriale, der beskriver både opbygningen af viruset selv, og hvordan viruset skal snyde cellen til at massefremstille nye viruspartikler.

På overfladen har viruspartiklerne sensorer og manipulatorer, som de bruger til at genkende en given celletype. Når en passende celle er blevet genkendt, bruger viruset mekanisk kraft for at trænge ind i cellen og kopiere sig selv. I nogle tilfælde dræber det cellen, men det er normalt ikke intentionen – virus får mere ud af at holde liv i cellen end af at dræbe den...

Er virus liv eller en maskine?

Vira er nogle af de mest simple biologiske enheder, man kender, og ligger på grænsen mellem liv og dødt stof. Et virus er en ansamling af biologiske molekyler, der ikke af sig selv kan reproducere sig eller udføre de

normale funktioner, som almindeligvis betegner liv. Derfor bliver virus ikke beskrevet som organisme og er ikke i teknisk forstand i live.

Selv om et virus i sig selv ikke kan skabe flere af sin slags (replikere sig), så er det et ubehageligt faktum, at verden omkring os – og nogle gange vores egen krop – er fyldt med vira, der spreder og multiplicerer sig. Forklaringen er, at vira bruger kroppens egne celler til at formere sig. Et virus vil simpelthen kunne påvirke kroppens celler til at skabe nye viruspartikler, hvor de burde have koncentreret sig om andre og bedre ting. Så et virus i sig selv er ikke i live, men et virus med adgang til celler udviser i høj grad tegn på liv.

Virusets vej gennem cellen

Virus er sagt på en anden måde en parasit, der er opbygget med det ene formål at snyde cellens systemer til egen fordel, hvilket også betyder, at det ikke kan eksistere uden sin værtscelle. Virus er blevet beskrevet

vet som "selviske gener", der er undsluppet cellens kontrol. Uden for cellen eksisterer virus som en partikel (forskellige typer er vist i figuren herover), men når det trænger ind i værtscellen, åbnes partiklen, og ud strømmer forskellige virusproteiner, der sørger for at manipulere cellen til at kopiere virusets arvemateriale.

Den inficerede celle vil fortsætte med at gøre som normalt: Dens robotter bliver ved med at kopiere DNA og lave RNA og protein, men i stedet for at få nyttige informationer ud af kopieringen, skabes nu nye viruspartikler! Cellens mange robotter adlyder nemlig blindt ordrene fra DNA- og RNA-koderne, og når de pludselig beordrer virusproduktion, er der intet, der kan stoppe det.

Det er f.eks. tilfældet med HIV, der inte-

grerer en DNA-kopi af virus i selve cellens arvemateriale, hvorved den fungerer som et almindeligt gen. Det giver viruset adgang til at udnytte cellens system af nanorobotter til produktion af utallige nye viruspartikler, der afsnøres fra cellens overflade, som vist på figuren herunder.

At forstå HIV og dens replikationsmetode er første skridt mod at kunne forhindre replikeringen, og der er indlysende nok ganske mange forskere verden over, der studerer emnet på alle mulige måder. Vi er nogle af dem, og vores forskning koncentrerer sig om at studere præcis, hvordan HIV snyder menneskecellen.

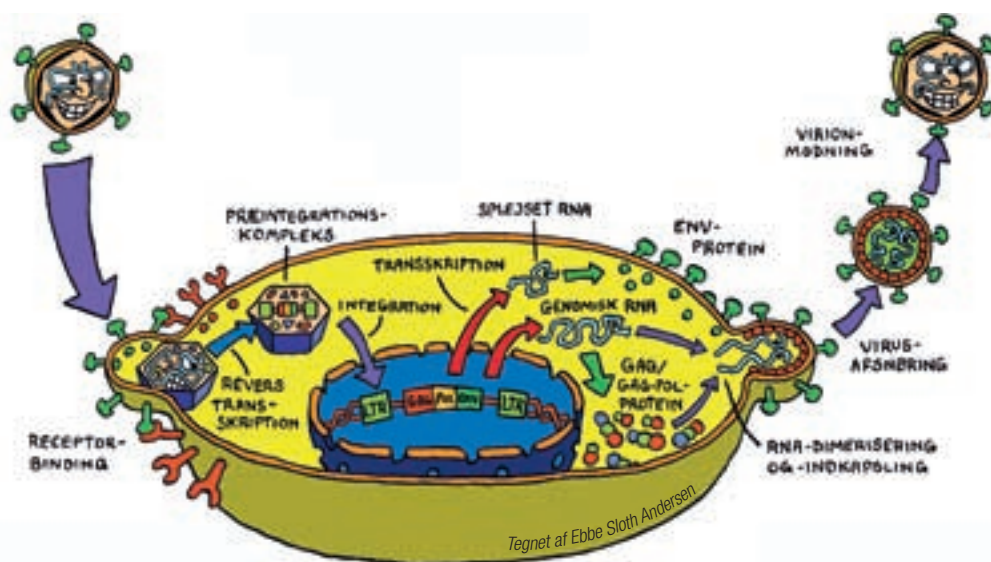
Til det formål har vi anvendt en metode, der praktisk talt svarer til at sætte en lysende el-pære fast på ryggen af HIV-partiklerne. Dette sker ved at fastgøre et protein, der

kan udsende lys, på virus og derefter følge virus med et såkaldt fluorescensmikroskop. Med mikroskopet er det nu muligt at følge virusets præcise vej gennem cellen og dermed finde ud af, nøjagtigt hvilken vej virus bruger for at komme ind i cellen og ind til cellens DNA-materiale.

I HIV's indre med AFM

Selv om fluorescensmikroskopet gav os mange oplysninger, var det ikke nok. Vi ville vide mere om detaljerne i den nanorobot, der kaldes HIV. Til det brugte vi en af nanoteknologiens nye metoder, (beskrevet i kapitel om probeteknologier), som tillader forskeren at se og vekselvirke direkte med de enkelte molekyler. Resultatet er vist på næste side og kan forhåbentlig være til nytte i bekæmpelsen af HIV.

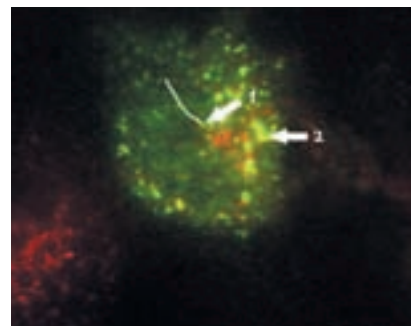
Virus' vej gennem cellen



Herover er en skematisk tegning af HIV-virus' vej ind i cellen. Først kobler det sig til særlige receptorer på cellens overflade. Dernæst integrerer det sig i cellens DNA (det blå område i cellens midte) og bliver afskrevet som et normalt gen.

Virus-DNA bliver transskriberet til RNA, der bliver oversat til protein. Virus-RNA og -protein samles til en ny viruspartikel ved cellens overflade, hvor den afsnøres fra cellens membran. Hver eneste inficeret celle kan producere tusinder af viruspartikler.

Til højre er et billede fra et fluorescensmikroskop, der viser virus-RNA (grønt), og en cellestruktur, der lyser rødt. Pil 1 og streg viser bevægelsen af et virus-RNA. Pil 2 viser, hvor virus-RNA og cellestruktur overlapper (gul).



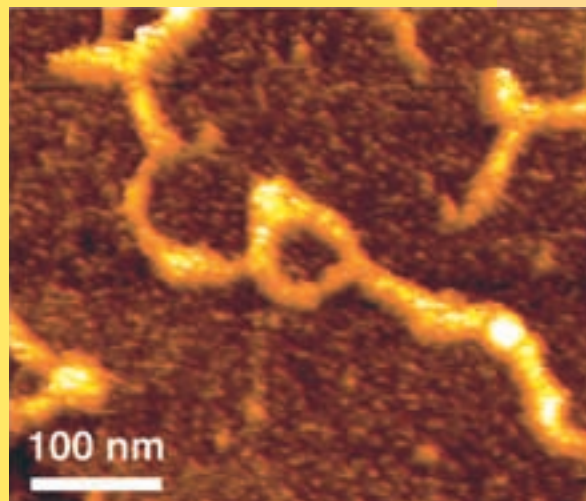
I HIV's indre med AFM

Med AFM undersøgte vi HIV's to RNA-streng, som befinder sig i virusets indre. Til vores overraskelse fandt vi, at den ene ende af arvematerialet dannede en cirkelstruktur, som det ses her til højre.

Ved yderligere laboratorieforsøg lykkedes det os at karakterisere cirkelstrukturen og finde ud af, at cirklen blev dannet vha. et af HIV's egne proteiner. Det tyder på, at cirkelstrukturen er involveret i selve kopieringen af HIV's arvemateriale. Fundet giver derfor håb om, at man kan hæmme HIV på den mest effektive måde, nemlig ved at ødelægge dets kopiering.

I vores forskningsgruppe har vi arbejdet på at udvikle molekyler, der præcist som et mål-søgende missil rammer denne cirkelstruktur. De nyudviklede medicinmolekyler er blevet undersøgt i menneskeceller inficeret med HIV og viste sig meget effektive til at hæmme virusets replikation.

Da HIV er et virus, man ikke har lyst til at tage med sig hjem, foregik dette arbejde naturligvis efter meget strenge sikkerhedsforskrifter i et særligt laboratorium i Holland.



Mester i mutation

Meget af den medicin, der er udviklet mod HIV, er kun effektivt i en begrænset periode. Dette skyldes, at HIV udvikler sig meget hurtigt ved at mutere og derved ændrer udseende for bedre at kunne snyde cellen og klare sig mod cellens forsvarsmekanismer. HIV har altså en fordel af at mutere meget, for selv om nogle ændringer fører til døde viruspartikler, så vil andre ændringer statistisk set føre til mere effektive vira.

Det usædvanlige – ikke bare ved HIV, men ved alle vira – er at disse ændringer sker meget hurtigt sammenlignet med evolutionen i cellens biologiske molekyler. Det skyldes antallet af fejl i kopieringen, hvor flere fejl helt enkelt vil føre til flere levedygtige mutationer.

Et af de vira, der er hurtigst til at ændre sig, er netop HIV, som laver én fejl pr. kopi af sit arvemateriale, der er ca. 10.000 enheder langt. Derfor udvikler vira sig meget hurtigere end celler og er altid foran, når det kommer til at snyde cellens infektionsforsvar. Det er vigtigt at vide dette, når man skal designe medicin mod HIV. Normalt tackler man problemet ved at rette medicinen mod flere forskellige dele af virus, så viruset skal ændre sig meget for at undslippe.

Design og brug af nanoroboterne

Vira kan være særdeles ubehagelige bekendtskaber, som vi kender det fra influenza, kysesyge og røde hunde. Men vira er samtidig meget lovende som brug til sygdomsbekæmpelse, da de netop fra naturens hånd er optimeret til at trænge ind i cellerne og aflevere deres indhold. Derfor arbejder vi ikke kun på at ødelægge virus, men også på at bruge viruspartiklen til "drug delivery". Her udnyttes vira som naturens egne kanyler, der får medicinen ind i cellen til det helt rigtige sted.

I andre laboratorier bruges virus i genterapi, hvor man skifter virusets arvemateriale ud med "gode gener", som man så lader virusets snydemekanismer indsætte i cellen. I det lys kan man håbe, at de ellers så skadelige vira kan blive brugt som fremtidens medicinske nanoroboter.

Referencer

"HIV's hemmelige sexliv", *Aktuel Naturvidenskab*, nummer 6, 2004.

Om forfatterne

Ph.d.-studerende Ebbe Sloth Andersen forsker i opbygningen af HIV. Til det formål bruger han tværgående metoder fra datalogi, molekylærbiologi og fysik.

Kontakt

E-mail: esa@mb.au.dk
Tlf.: 8942 2633
Hjemmeside: www.rna.dk/esa/



Professor Jørgen Kjems forsker i molekylærbiologi og nanoteknologi.

Kontakt

E-mail: jk@mb.au.dk
Tlf.: 8942 2616
Hjemmeside: www.rna.dk/jk/



At lede lyset på nanovejen

Af professor Martin Kristensen, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet og iNANO

Optik handler om at manipulere lys på forskellig vis. Brillor og kikkerter er gode eksempler på optiske instrumenter, der får lyset til at sprede eller samle sig, så øjet bedre kan se, og typisk er vi vant til, at al optik handler om at komme til at se tingene på en anden og bedre måde.

Men man kan bruge manipuleret lys til andet end at se med. Lysledere, hvor lys i kabler eller fibre sender information fra ét sted til et andet, og teknikken bag cd og dvd er begge baseret på optik. I dvd-afspilleren er det f.eks. små lasere, der sender lys ned på disken for at aflæse filmen, og det sker så diskret, at kun de færreste tænker over, at det er lys, der styrer slagets gang.

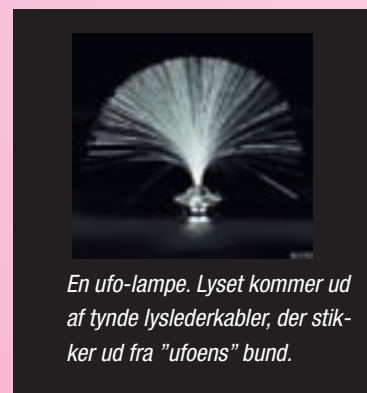
Mange har allerede fået bredbåndsforbindelser til internettet og bruger på den måde lyslederkabler hver dag. Men lyslederkablet stopper, når forbindelsen skal ind i huset og i computeren. Her bruger man stadig elektriske kabler, mens man venter på endnu en optisk revolution, der er på vej: Man arbejder nemlig med at få lys til at løbe i nanolysledere, der består af "veje" på ganske få nanometer inde i faste materialer som silicium! Sådanne nanolyskabler kan bruges til at få information fra lysleder-

kablerne helt ind i computeren og måske på sigt udgøre en del af selve computeren.

Optisk integration

Fordelen ved at bruge nanolysledere i stedet for de almindelige elektriske ledninger er i høj grad økonomisk: En typisk hurtig internetforbindelse er i dag på 2 Mbit/s (2 mio. informationer i sekundet). Når der bruges lysledere, vil standardopkoblingen blive mindst 100 Mbit/s og formentlig det 10-dobbelte.

Kort sagt vil grænserne for, hvad man kan sende over internettet, blive voldsomt udvidet. Desværre er optikken stadigvæk lidt for dyr, men fra elektronikindustrien ved man, at den bedste måde at gøre ting bil-



En ufo-lampe. Lyset kommer ud af tynde lyslederkabler, der stikker ud fra "ufoens" bund.

ligere på er at lave dem mindre. Det er her, nanolyslederne kommer ind i billedet.

I elektronikken har den stadige kamp for at gøre alting mindre ført til integrerede kredsløb, hvor alle delene til en computer-



Integrerede kredsløb: et typisk motherboard i en computer, med processoren i centrum. På et par cm er der tusindvis af elektroniske komponenter, der hver kan udføre en enkelt opgave.

Fotonik-ordbog

Total intern refleksion: Når lys pga. forskelle i brydningsindekset ikke kan passere fra ét materiale over i et andet.

Diffaktiv refleksion: Når lyset ikke kan trænge ind i et materiale pga. periodiske strukturer i materialet.

Lysledere: Kabler, der kan lede lys fra ét sted til et andet. Lysledere benytter total intern refleksion til at "holde på" lyset og er i praksis meget tynde kabler eller fibre.

Komponenter: Optiske eller elektroniske enheder, der kan gøre én ting – f.eks. bøje lyset eller fungere som kontakt.

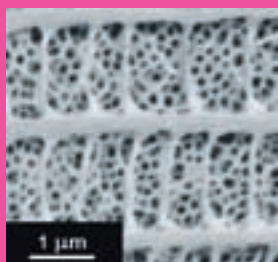
Integrerede kredsløb: Når man sætter mange komponenter sammen, får man en større enhed, der kan udføre mange funktioner – f.eks. en computerprocessor eller et RAM-kort inden for elektronikken, eller en kortaflæser, der både kan bruge laserlys til at aflæse en strejkode og til at konkludere, hvilken pris der hører til varen. Chips er integrerede kredsløb.

Fotonisk krystal: Et materiale, hvori man har lavet små huller i et mønster og dermed efterlignet en krystal, som netop er kendetegnet ved et periodisk mønster. Fotoniske krystaller udviser diffaktiv refleksion, så lyset kan ikke trænge ind i en fotonisk krystal.

Nanolysledere/krystalbølgeledere: Små komponenter baseret på fotoniske krystaller, som kan bøje lyset ligesom en almindelig lysleder, men på meget mindre plads.

Naturens fotoniske krystaller

Visse sommerfuglevingers iriserende (skinnende) effekt er forårsaget af naturligt forekommende periodiske mikrostrukturer, såkaldte fotoniske krystaller. Elektronmikroskopbilledet til højre viser den periodiske mikrostruktur i en sommerfuglevinge.



Figuren er gengivet med tilladelse fra Biró et al, Phys. Rev. E 67, 021907-1 (2003). Copyright (2003) by the American Physical Society.



processor eller et ram-kort er samlet i en lille chip. Det samme ønsker man at gøre med optik – alle delene til f.eks. en optisk strekkodelæser skal være samlet i én lille dims: En chip af integreret optik.

Lys er elektromagnetiske bølger, og derfor kan man påvirke lys med magneter eller elektriske spændinger. Tanken med integreret optik er at bruge noget andet end fine glaslinser til at styre lyset med. Helst skal lyset manipuleres ved brug af brydningsindeks og nanoteknologi og styres på enkelte punkter af elektricitet. Teknikken i cd- og dvd-maskiner er gode eksempler på integreret optik, hvor lyset er en del af en større sammenhæng, på samme måde som elektronikken, der styrer maskinerne, er det.

Brydningen bestemmer

Når man skal have lys gennem en almindelig lysleder, skal der bruges to materialer (eller medier) med forskelligt brydningsindeks. En lysleder består af en kerne af et materiale omgivet af en kappe af et andet materiale. Kernematerialet har et højere brydningsindeks end det omgivende materiale, så hvis der sendes lys ind i kernen, vil lyset blive i kernen, så længe det rammer kappen med en lille vinkel. Dette er illustreret i boksen til højre.

Fænomenet kaldes total intern refleksion og er velkendt fra klassisk optik. Man kan selv opleve effekten, når man står på en bro ved en stille og algefri sø. Når man kigger lige ned, bliver dagslyset reflekteret i søbunden, og man kan tydeligt se bunden og fiskene. Men man kan ikke se hele bunden

– længere ude bliver søens overflade spejlende. Ved denne vinkel kan det reflekterede lys ikke nå op gennem overfladen og dermed ses af beskueren. Lys, der sendes ud ved denne vinkel, bliver reflekteret tilbage mod søbunden.

Det er værd at huske, at jo større forskellen er på brydningsindekset i kerne og i kappe, des større vinkler giver total intern refleksion.

Follow the money

Når man skal fremstille elektroniske komponenter, starter man med en såkaldt wafer. Det er en tynd siliciumskive på mindst 10 cm i diameter skåret af én lang krystal af silicium. Wafere er ryggraden i fremstillingen af elektroniske komponenter, for det er ved

at skære, ætse og pådampe materiale direkte i og på wafere, at en chip bliver til. Wafere er meget dyre, så prisen på en komponent bestemmes af, hvor mange af dem man kan lave på hver wafer.

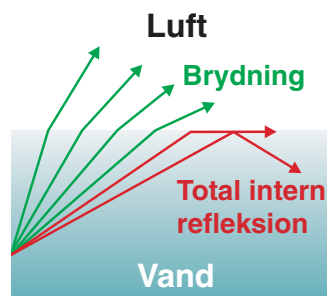
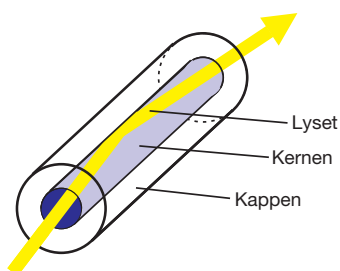
Til lysledere og lyslederkomponenter bruger man lys i det infrarøde område med en bølglængde på 1550 nm divideret med

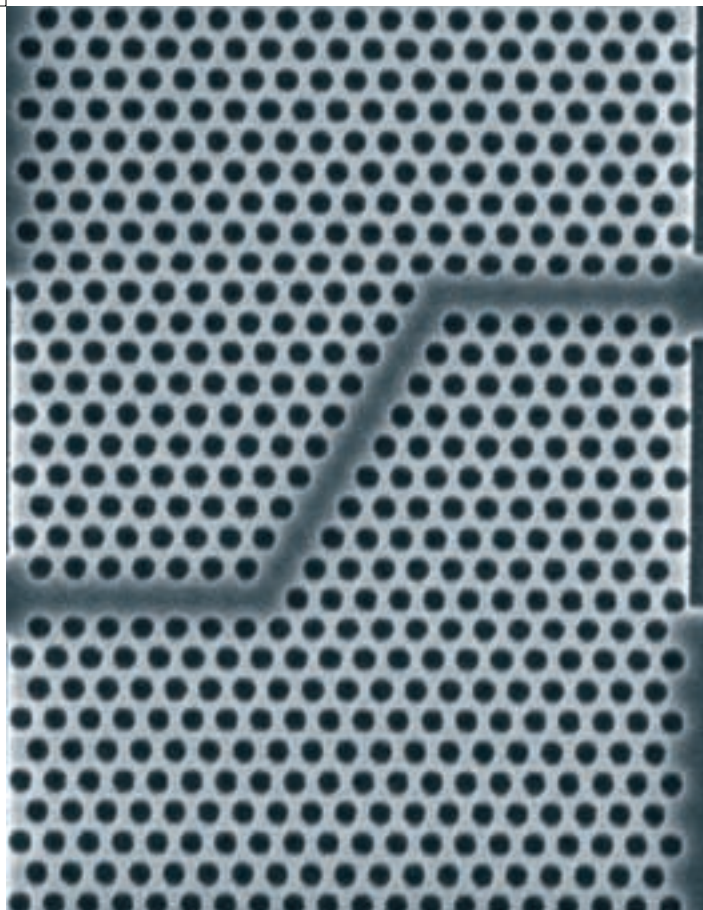
Intern refleksion

Herunder er en principskitse af et lyslederkabel med kappe, kerne og lyset, der holdes i kappen.

Til højre ses et eksempel på total intern refleksion ved overgangen fra vand til luft. Hvis lysstrålens vinkel med vandoverfla-

den bliver tilstrækkelig lille, kan lyset ikke komme væk fra vandet. Generelt forekommer total intern refleksion, når lys under passende små vinkler bevæger sig fra et medium med højere brydningsindeks til et med et lavere brydningsindeks.

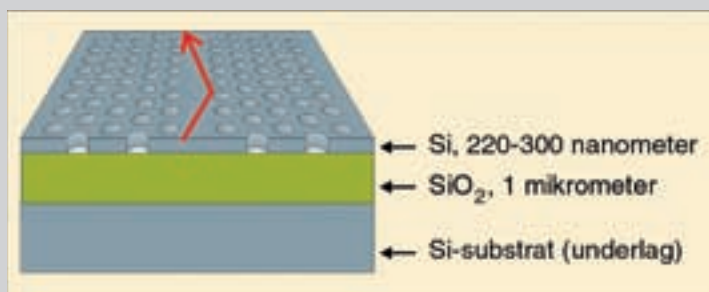




Krystalbølgeleder

Herunder er en skematisk illustration af krystalbølgelederen. Lyset (med rødt) løber i kanalen i det øverste tynde siliciumlag og bliver "holdt på plads" af hullernes diffraktive effekt i det vandrette plan og af total intern refleksion ud af planet.

Til venstre er et elektronmikroskopbillede af to simple 60° bøjninger i en krystalbølgeleder. Afstanden mellem to nabohuller er ca. 430 nm. Lyset skal løbe i kanalen, der går fra venstre mod højre.



brydningsindekset. Den såkaldte diffraktionsgrænse for lys betyder, at der er visse krav til kernens bredde, som skal opfyldes for at fastholde lyset i bølgelederens kerne. Hvis forskellen på brydningsindekset for kernen og omgivelserne er stor, så skal kernens bredde mindst være 1550 nm divideret med 2 gange kernens brydningsindeks. Hvis forskellen er lille, skal bredden være mindst 10 gange større. Samtidig kræver total intern refleksion, at lyset drejer sig ad flere omgange, sådan at vinklerne er små nok. Det betyder, at små lyslederkomponenter, der kan dreje lyset 60 grader, i dag er én cm i diameter!

En wafers 78,5 cm² er nok til at fremstille millioner af elektriske komponenter, men kun ca. 5 avancerede lysledere, så mens en elektronisk komponent koster i omegnen af 1 kr. at fremstille, er prisen for en avanceret, optisk komponent omkring 10.000 kr! Der er ingen vej uden om at gøre de optiske komponenter mindre, hvis de skal være billigere og dermed have en fremtid!

Man kan gøre de optiske komponenter 10-100 gange mindre ved at bruge andre materialer til at øge forskellen i brydningsindekset på kernen og kappen, men den

ultimate løsning er at benytte nanoteknologi til at lave et kunstigt mønster, der i praksis forhindrer lyset i at komme væk. Det vil give plads til 10 mio. optiske komponenter på en enkelt wafer, hvilket er et noget mere interessant perspektiv. Det er denne kamp for at bruge nanoteknologi til at gøre det umuligt muligt, resten af artiklen skal handle om.

Fotoniske krystaller

Krystaller og krystallinske materialer er kendetegnet ved, at atomerne sidder i et regelmæssigt mønster. Diamanter, snefnug og saltkorn er gode eksempler på krystaller, mens atomerne i f.eks. almindeligt glas og plastic sidder mere tilfældigt. På grund af den faste struktur kan krystaller opføre sig forskelligt, alt efter hvordan man drejer dem, så en diamant har forskellig farve, afhængigt af hvordan lyset rammer den.

Nogle af krystallernes egenskaber kan man efterligne ved at fremstille materialer med regelmæssige huller i; det er en teknik, sommerfuglene har brugt længe, som vist i boksen på forrige side.

Nu er det ikke alting, man kan sende lys igennem – i en lysleder kræves det selvfølgelig, at lyset ikke absorberes af kernema-

terialet. Samtidig ville det være at foretrække, hvis kappen bestod af et materiale, der slet ikke ville lukke lyset ind, og på den måde kunne tvinge lyset til at blive i kernen. Det er her, de fotoniske krystaller kommer ind i billedet: Hvis man borer bittesmå huller meget tæt og med den korrekte afstand i et materiale med et højt brydningsindeks (typisk over 2,5 – f.eks. silicium), kan man sørge for, at det overhovedet ikke er muligt at sende lys gennem materialet. Et sådant materiale kaldes en fotonisk krystal, og en optisk komponent, der benytter dette princip til at styre lyset, kaldes i daglig tale for en krystalbølgeleder. Her er det ikke længere en total intern refleksion, der holder lyset i kernen, men i stedet en diffraktiv optisk effekt. Det diffraktive kommer af diffraktion, der helt kort handler om, hvordan lys kastes tilbage fra en krystal.

I den ideelle krystalbølgeleder ville der være hulmønster i tre dimensioner, men det er ualmindeligt besværligt at fremstille, og i praksis forsøger man at klare sig med en plan struktur, hvor der kun er huller i to dimensioner. I den tredje dimension bruger man så almindelig total intern refleksion. Hele strukturen bliver bygget på silicium, som vist i boksen herover.

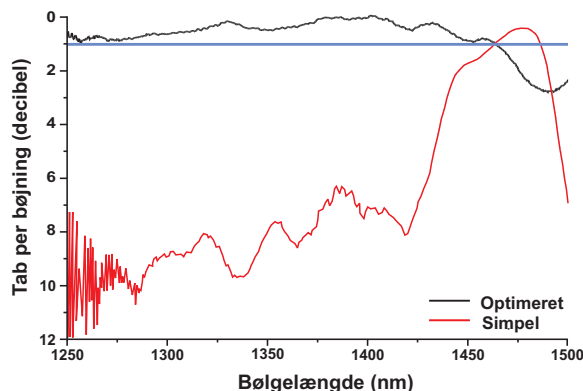
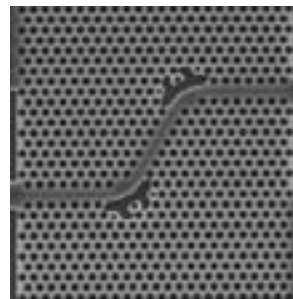
Lyset foretrækker runde former

Den fotoniske krystal virker ved, at man ikke lader lyset få plads til at komme igennem. For at lyset kan udbrede sig, skal der være plads til lysbølgen, og de mange huller virker forstyrrende – en bølge med en bølgelængde på nogenlunde afstanden mellem hullerne gange materialets brydningsindeks kastes hele tiden tilbage i sig selv og kan derfor ikke udbrede sig.

Ved at lade den planlagte rute for lyset bestå af helt lige rækker uden huller adskilt af skarpe knæk, som i figuren på modsatte side, er det kun muligt for lidt af lyset at finde igennem. Det meste reflekteres ved de skarpe knæk og en mindre del spredes ud imellem hullerne.

Hvis man derimod laver knækkene på den planlagte rute mere runde og samtidig sørger for, at der er store huller ved knækkene, så tvinges lyset til at blive på sin plads. Det er vist i figuren herover, der er et elektronmikroskopbillede.

I grafen herover har man målt, hvor meget af lyset, der tabes undervejs i en kurve ved henholdsvis en simpel rute med



skarpe knæk og en optimeret rute med "bløde" knæk. Den vandrette blå streg svarer til det maksimalt acceptable tab på 1 dB (ca. 15 %). Da forskellige bølgelængder kræver lidt forskellige betingelser for at holde sig på den smalle sti, afhænger lystabet af bølgelængden, men det er tydeligt, at de bløde former (optimeret) virker bedst. Bølgelængden svarer til infrarødt lys.

Grundstoffet silicium er ikke bare et ideelt materiale til elektroniske komponenter, men på grund af et brydningsindeks på 3,5 er det også ideelt til optiske kredsløb. Det betyder, at man kan bruge elektronikkens siliciumskiver og fremstillingsprocesser til at lave optiske kredsløb med. Det har ikke bare betydning for prisen, men åbner også mulighed for på længere sigt at have optik og elektronik på den samme computerchip. Det vil sige, at man kan føre lyslederkablerne helt ind i computeren og bruge ultrahurtig optik til en del af processerne. Det er slet ikke utænkeligt, at fremtidens computer vil være delvis optisk!

Nanofotoniske komponenter

En krystalbølgeleder er kun en lille del af alt det, der skal til for at kontrollere og udnytte lyset, så der er lang vej fra at kunne lave en krystalbølgeleder til at kunne lave egentlige optiske, integrerede kredsløb. I første omgang arbejder vi her i PIPE-projektet (samarbejde mellem DTU, Aarhus Universitet og Aalborg Universitet) med temmelig simple komponenter, der f.eks. kan bøje lyset om hjørner eller splitte det ud i flere kanaler. Udviklingen ligner lidt den, man kender fra elektronikken, hvor man først udviklede

nogle fundamentale byggesten, hvorefter man kunne begynde at lave avancerede kredsløb.

En simpel krystalbølgeleder kan dreje lyset 60°, og den nemme løsning er at lave knækket som vist i figuren ovenfor. Imid-

lertid vil dette design betyde, at kun 10-20 % af lyset kommer igennem – resten sendes tilbage i hovedet på afsenderen eller finder en vej mellem hullerne. Som vist i boksen herover, skal der en "blødere" løsning til.

Om forfatteren

Martin Kristensen er professor ved iNANO. Han har en doktorgrad fra Danmarks Tekniske Universitet og har haft mange forskningsophold i både Holland og Tyskland.



Martin Kristensens forskningsområde er nanofotonik. Det handler om meget små optiske elementer, der bruger minimal plads på at behandle lys signaler. Integreret optik kan bruges til telekommunikation, f.eks. sortering og filtrering af forskellige signaler fra det samme fiberkabel. Den vil i fremtiden også kunne bruges til så forskellige ting som at opsamle og karakterisere lys fra kroppens celler og til at udgøre en egentlig optisk computer.

Kontakt

E-mail: mk@inano.dk
Tlf.: 8942 5532
Hjemmeside: www.inano.dk og www.pipe.com.dtu.dk

Valleproteiner: Mælk, nano

Af ph.d.-studerende Jane Bjerregaard Pedersen, Institut for Fysik og Nanoteknologi, Aalborg Universitet og iNANO

Hvor ville vi være uden proteiner? Proteiner er nanometerstore molekyler, der udgør en stor del af vores krops struktur. De er en vigtig del af produktionen og vedligeholdelsen af vores DNA og sørger for nedbrydningen af den mad, vi spiser. Proteiner er dog ikke bare inden i os, men i høj grad også til stede i verden omkring os og særligt i fødevarerindustrien. Det er f.eks. proteiner, der danner og stabiliserer skummet, når vi pisker fløde eller æggeghvider, og det er proteiner, der er ansvarlige for den ændring, der sker i mælken, når man laver ost.

Meget af den viden, vi har om effekten af proteiner i madvarer, stammer fra gammel tid, hvor man også piskede fløde, men uden at forstå, hvad der gav stivheden. Nu giver ny viden om proteiners strukturer og stabilitet under forskellige betingelser os mulighed for at skabe fødevarer, vi end ikke har drømt om. Inden for en meget nær fremtid vil vi kunne forbedre både næringsværdien,

smag, udseende, konsistens og ydeevne af et givent fødevarerprodukt.

I denne artikel vil udgangspunktet være anvendelsen af proteiner i mælkeprodukter, og hvordan man løser opgaven med at studere og forbedre noget så småt som proteiner.

En ny tid for valle

Ostevalle – dvs. den væske, der er tilbage, når man producerer ost – indeholder nogle helt unikke proteiner med usædvanlig høj næringsværdi og nogle helt specielle egenskaber. Før i tiden blev vallen anset for et restprodukt og brugt som grisefoder, men nu er man godt i gang med at udnytte valleproteinernes funktionelle egenskaber.

Der råder lidt forvirring omkring begrebet "funktionelle fødevarer". Det engelske *functional foods* dækker over, at fødevarer ud over at tjene som energikilde eller byggesten til den normale menneskelige metabolisme

Valle er et biprodukt fra ostefremstilling og ligner meget tynd mælk. For hvert kilogram ost, der produceres, dannes der ca. 9 l valle. Valle består hovedsageligt af vand, men indeholder også laktose (mælkesukker), proteiner og mineraler.

samtidig tilfører noget sundhedsmæssigt positivt. For valleproteinernes vedkommende kan dette være hæmning af sygdomsfremkaldende mikroorganismer, sultregulering, blodtryksnænkning og en masse andet.

Når man taler om funktionelle mælkeproteiner, kan man også hentyde til, at proteinerne har en positiv effekt på den fødevarer, hvori det tilsættes. Proteinet kan f.eks. medvirke til en mere tiltalende konsistens i et syrnet produkt å la yoghurt. Det kan også virke som emulgator, dvs. hindre at sovsen/dressingens skiller, eller medvirke til at en kage bliver mere luftig, og at buddingen ikke klasker sammen.

Den øgede efterspørgsel på funktionelle fødevarer har sat fokus på anvendeligheden af valleproteiner i diverse fødevarerprodukter. Vi vil alle sammen gerne være sunde på en nem måde og have fødevarer, der er så tiltalende som muligt, og med funktionelle fødevarer håber man at kunne give forbrugeren det, de vil have.

Valleproteiner, og proteiner generelt, er i sig selv nanopartikler af størrelsesordenen 4-8 nm. Under de rette betingelser kan disse nanopartikler samle sig (aggregere) og danne et større netværk i nm-µm-størrelsen – en gel. Dannelsen af denne nanostruktur drejer sig grundlæggende om, at nanopartiklerne reagerer på hinandens tilstedeværelse. Hvis man ved, hvordan par-

To funktionelle fødevarer



Yoghurt, kvark, mælkedesserten og andre fermenterede produkter er ideelle kandidater, hvis man ønsker at tilsætte funktionelle mælkeproteiner. Proteinerne kan give en forbedret viskositet, konsistens og/eller vandbindingsevne og kan derudover forhøje næringsværdien af fødevarer.

Funktionelle mælkeproteiner anvendes allerede i is for at forbedre smagen, konsistensen og smelteegenskaberne. Desuden hjælper proteinerne til at bevare den gode smag i isprodukter med lavt fedt- og/eller kalorieindhold.



Information og billeder fra www.arlafoodsingredients.com

og funktionelle fødevarer

tiklerne fornemmer hinanden, så er det muligt at manipulere det omgivende miljø til at favorisere proteinaggregering og dermed danne nanostrukturer. Jo mere vi ved, des flere og bedre strukturer kan vi skabe, men først skal vi vide helt præcist, hvordan valleproteinerne er opbygget og reagerer i forskellige omgivelser.

Aminosyrerne styrer

Proteiner består af kæder af forskellige aminosyrer, der foldes sammen på kompliceret og snedig vis afhængig af rækkefølgen af aminosyrer.

Der findes naturligt 20 aminosyrer, der både kemisk og strukturelt set er forskellige. Således er nogle aminosyrer ladede, mens andre er uladede, nogle er små, mens andre er store, og nogle aminosyrer er vandopløselige, mens andre ikke blandes let med vand. Rækkefølgen af aminosyrer i kæden bestemmer proteinets 3-dimensionelle struktur og dermed også proteinets funktion.

Aminosyrekæderne foldes sammen i understrukturer, kaldet sekundære strukturer. De sekundære strukturer kan være foldet som spiraler, kaldet β -helix, eller i strenge, kaldet β -strenge. Strengene kan også bindes sammen i plader, kaldet β -plader, hvilket er vist i figuren øverst til højre. Aminosyrekæden kan derudover foldes i en mere fleksibel struktur kaldet *random coil*. De sekundære strukturer sammensættes så i en såkaldt tertiær struktur, der udgør proteinets 3D-struktur.

3D-strukturen er det, der bestemmer, om proteinerne overhovedet vil aggregere, og i princippet burde man kunne forudsige 3D-strukturen ud fra rækkefølgen af aminosyrerne. Men selv om vi nogenlunde ved, hvordan de enkelte aminosyrer påvirkes af naboerne, så er det en formidabel udfordring at skulle forudsige 3D-strukturen bare

Aminosyrernes strukturer

Valleproteinet, β -Lactoglobulin, er opbygget af 162 aminosyrer, der er sat sammen i både α -helix (de røde spiraler) og β -plader (de gule bånd). Til at forbinde dem er der helt simple kæder af aminosyrer (vist med grønt), kaldet *random coils*.

α -helix og β -plader dannes, når aminosyrerne i kæderne kan binde til andre end de to naboer, som de er kemisk bundet til. De bindinger, der giver anledning til strukturerne, er typisk svagere og ofte såkaldte hydrogenbindinger.



ud fra rækkefølgen af aminosyrerne, og så langt er forskningen ikke kommet endnu. Den viden, vi faktisk har til rådighed, bygger på bestemmelser af proteiners 3D-struktur ud fra røntgenkrystallografi og/eller kernemagnetisk resonans (NMR). Disse strukturer forsøger vi så at forske i, og forhåbentlig finder vi en dag ud af, hvilken rækkefølge af aminosyrerne, der danner de 3D-strukturer, som er nødvendige for at få dannet et proteinnetværk. Indtil da prøver vi os frem.

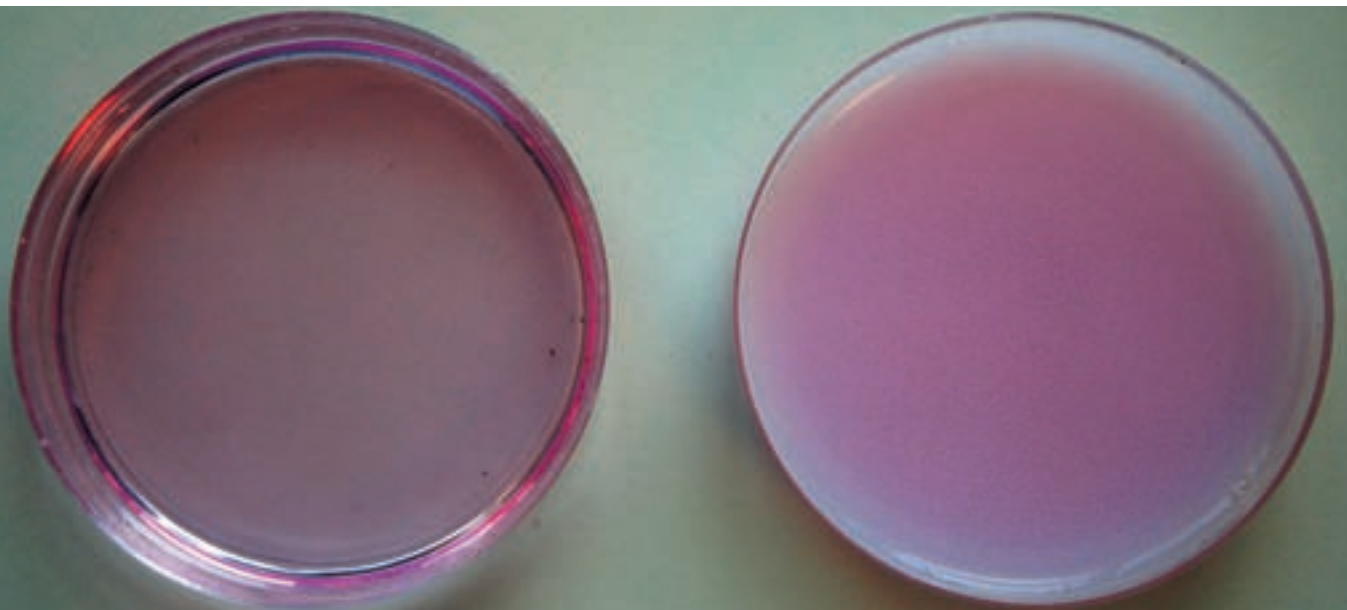
Den store variation i aminosyrernes opbygning betyder, at der findes rigtig mange proteiner med forskellige strukturer. Fordi aminosyrerne ikke reagerer ens i alle omgivelser, er det ikke bare aminosyrernes rækkefølge, men også det omgivende miljø, dvs. opløsningens pH-værdi, temperatur og tilstedeværelsen af andre molekyler, der bestemmer proteinets 3D-struktur og dermed funktion. Eksempelvis vil nogle proteiner kunne eksistere ved lav pH-værdi, som proteinerne i vores mave, mens andre foretrækker neutrale pH-forhold, som i vores blod.

Hvis pH-værdien i blodet ændrer sig, kan det derfor være særdeles farligt, idet blodets proteiner så ikke virker, som de skal.

Vallen i vores madvarer

Virksomheder som Arla Foods har forsket i årtier i mælkens skjulte komponenter, hvilket har resulteret i et bredt udbud af funktionelle mælkeproteiner, der hver især er designet til at give den rigtige smag og konsistens. Valleproteiner bliver i dag brugt i yoghurt, is, brød, chokolade, modernælkserstatning, kødprodukter, proteindrikke samt adskillige light-produkter. De forskellige produkter skulle gerne have forskellig konsistens, og derfor er valleproteinernes evne til at gelere ikke lige ønsket i alle produkter. En sportsdrik med valleproteiner skal jo stadig være en klar flydende drik, og åbner man en yoghurt, så er forventningerne ikke et produkt, der ligner saftvand.

Dette betyder, at der stilles mange forskellige krav til valleproteinernes aggregeringsmæssige egenskaber, og det kræver svar på de grundliggende spørgsmål: Hvad



Eksempler på aggregeringer

Geler lavet af valleproteiner. Den lilla farve er tilsat for at gøre gelerne synlige på den hvide baggrund. Gelen til venstre er frembragt ved at ændre på pH-værdien, hvilket giver en gennemsigtig gel. Den

uigennemsigtige gel (vist til højre) skabes ved samtidig også at opvarme proteinerne. Som man kan se, kan man lave vidt forskellige geler blot ved at variere de eksterne parametre.

er årsagen til aggregeringen? Hvordan kan man styre den, og er det muligt at styre processen, så den stopper ved en bestemt partikelstørrelse?

Proteinaggregaterne har typisk en størrelse, der spænder fra nanometer- til mikrometerområdet, og de har meget forskellige effekter på de madvarer, de puttes i: Nogle proteinaggregater giver hårde geler, mens andre giver bløde geler, nogle aggregater giver gennemsigtige geler, mens andre giver uklare geler. Hvis vi ved nok om geleringsprocessen, så vil det være muligt for os at skabe aggregeringspartikler efter ønske og behov helt ned i nanometerområdet, og dermed give specifikke egenskaber til et specifikt produkt.

At der er penge i vallen og dermed i forskning i valleproteiner er ingen hemmelighed. I 2003/2004 omsatte Arla Foods således for næsten 6 mia. kr. på salg af ingredienser til fødevarer, herunder valleproteiner.

Et spørgsmål om tiltrækning

Kontrol af en aggregeringsproces er også essentiel ud fra et videnskabeligt synspunkt, for vi ved stadig langt fra alt om, hvordan proteinerne interagerer og finder hinanden. Vi ved dog, at når pH-værdien ændres, så ændres også de elektriske ladninger af proteinernes aminosyrer: Ved lav pH-værdi vil der være overskud af positive ladninger i proteinet, og ved høj pH-værdi vil der være overskud af negative ladninger. Begge dele

vil give en overordnet frastødning mellem proteinerne i en opløsning.

Hver proteintype har en specifik pH-værdi (det isoelektriske punkt, pI), hvor der vil være lige mange positive og negative ladninger, og hvor nettoladningen af proteinet derfor vil være nul. I dette tilfælde forsvinder frastødningen mellem proteinerne, hvilket gør det muligt for aggregering og

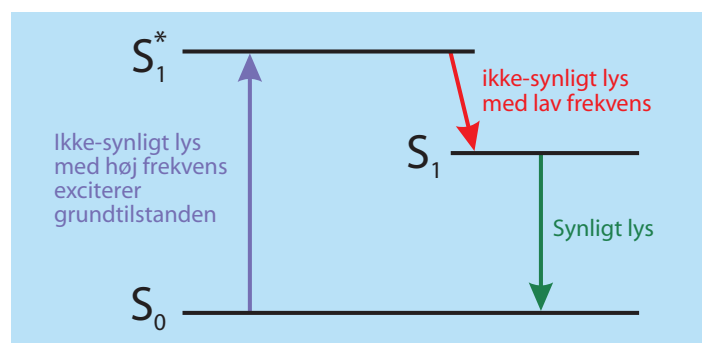
geldannelse at finde sted, såfremt koncentrationen af proteiner er tilstrækkelig høj. Gelen kan oftest opløses igen ved at ændre pH-værdien.

Ioner i opløsningen kan også påvirke tiltrækningen og frastødningen mellem proteiner ved at vekselvirke med proteinernes overfladeladninger, og høje temperaturer og tryk kan ødelægge den tredimensionelle

Fluorescensspektroskopi

Et molekyle, der er i stand til at optage fotoner ved én bølgelængde og derefter udsende fotoner ved en højere bølgelængde, kaldes en fluorofor. I skemaet herunder er det vist, hvordan en fluorofor i grundtilstanden, S_0 , optager en foton (exciteres) til et højere, men ustabilt energiniveau (S_1^*).

For at komme væk fra den ustabile tilstand udsendes først en energifattig foton (ikke vist), og derved opnås tilstanden S_1 . Herefter emitteres endnu en foton for at komme tilbage til grundtilstanden (S_0). Denne foton er naturligt nok mindre energirig end den foton, der blev optaget, og i heldige tilfælde svarer fotonen netop til en farve i det visuelle spektrum, så lyset kan ses i et mikroskop.



struktur af proteinerne. Det kan betyde, at aminosyrer, der ellers er i proteinets indre og langt væk fra omgivelserne, kommer i direkte kontakt med vandmolekylerne omkring proteinet. Hvis disse aminosyrer er nogle af dem, der ikke blandes let med vand, vil de hellere tiltrækkes og blandes med hinanden. På denne måde favoriserer man en tiltrækning mellem flere proteiner, aggregering, hvilket kan sammenlignes med tiltrækning mellem oliedråber i et glas vand.

Creme de la valleproteiner

I yoghurt opvarmer man valleproteinerne for at få en fyldig konsistens, øget viskositet og for at binde vandet, så yoghurten ikke skiller. Princippet udnyttes også i is, hvor opvarmningen af valleproteiner giver en stabil emulsion (skum), der kan fastholde strukturen ved nedfrysning, så isen bliver cremet og lækker og man undgår vandkrystaller.

I nogle produkter ønsker man samme effekt, men må af den ene eller anden grund ikke opvarme produktet. Dette gælder eksempelvis kødprodukter, som skinke og pølser, så her skal valleproteinerne opvarmes inden tilsætning. Denne type opvarmning giver små, opløselige aggregater. For at få geleringen sat i gang ved lav temperatur tilsætter man salt (ioner) til produktet.

At undersøge og se en nanogel

Sammenlignet med nanopartikler fra den uorganiske verden står man med de biologiske nanopartikler over for den udfordring, at disse nanopartikler er forholdsvis bløde og i de fleste tilfælde forekommer i væskeomgivelser. For at kunne undersøge nanopartiklerne og deres netværksdannelse, skal man kunne studere og visualisere dem i deres naturlige omgivelser. En ofte anvendt teknik til karakterisering af proteiner er fluorescensspektroskopi. Denne teknik bygger på nogle molekylers evne til at optage fotoner (excitere) ved én specifik bølgelængde (λ) og udsende fotoner (emittere) igen ved en højere bølgelængde. Fluorescens sker typisk fra aromatiske molekyler, og i proteiner findes der tre aromatiske aminosyrer: tryptophan, phenylalanin og tyrosin.

Fluorescensspektroskopi er en metode,

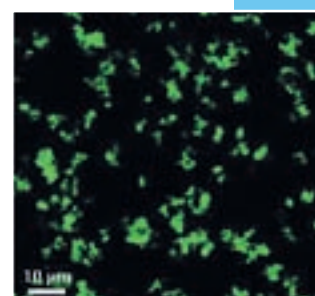
Aggregaternes fornemmelse for pH

Confocal Laser Scanning Mikroskopi (CLSM) virker ved, at der bindes et fluorescerende stof (en probe) på de proteiner, man ønsker at undersøge. Herefter kan dannelsen af proteinaggregaterne følges ved at detektere fluorescensen. Et eksempel er vist på figurerne til højre, hvor proben Thioflavin T er bundet til valleproteinet α -Lactalbumin. Thioflavin T fluorescerer ved 485 nm, svarende til grønt lys.

På det øverste billede har vi fået valleproteiner til at aggregere ved at ændre opløsningens pH-værdi. På det nederste billede er aggregaterne dannet ved både at ændre pH-værdi og tilsætte ioner. Som det ses, dannes der betydeligt flere aggregater, når der også tilsættes ioner.

Antallet af proteiner på de to billeder er ret højt: En gel på $1 \times 1 \mu\text{m}$ indeholder omtrent 250.000 proteiner.

Viden om forskellige parametres indvirkning på proteinaggregater kan vi bruge til at designe specifikke aggregatstrukturer til et givent fødevarerprodukt.



som bl.a. kan bruges til at fortælle om placeringen af de aromatiske aminosyrer i proteiners rumlige (3D) struktur samt om proteinernes placering i forhold til hinanden. Metoden gør det muligt at følge vekselvirkningen mellem proteiner og proteinaggre-

gering. Andre metoder til at studere proteinaggregering er Confocal Laser Scanning Mikroskopi (CLSM), der også benytter sig af fluorescence, og Atomic Force Microscopy (AFM).

Om forfatteren

Jane Bjerregaard Pedersen er ved at tage en ph.d.-grad fra Institut for Fysik og nanoteknologi ved Aalborg Universitet.

Hun arbejder til dagligt med karakterisering af valleproteiner på et industriprojekt i samarbejde med Arla Foods' Innovationsafdeling i Nr. Vium. Herunder fokuseres der på en spektroskopisk og mikroskopisk analyse af aggregering af valleproteiner ved lav pH-værdi.

Mere information om mælkeproteiners anvendelse i fødevarer kan fås på www.arlafoodsingredients.com

Kontakt

E-mail: jbp@nanobio.aau.dk
Tlf: 9635 7481
Hjemmeside: www.nanobio.aau.dk



Hårde nanokrystallinske

Af professor Jørgen Bøttiger og ph.d.-studerende Klaus Pagh Almqvist,
Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet og iNANO

Design og fremstilling af materialer med nye, spændende egenskaber er af afgørende betydning for den fortsatte højteknologiske udvikling. Som eksempler kan nævnes jetmotorer, hvor nye materialer har givet mulighed for højere temperaturer (bedre udnyttelse af brændstoffet), og computerteknologien, der bygger på stadigt mere avancerede silicium-baserede komponenter.

Inden for de seneste år er såkaldte nanokrystallinske materialer med unikke egenskaber dukket frem, hvilket kraftigt har bidraget til udviklingen af nanoteknologien, der ofte omtales som en teknologisk revolution.

Denne artikel beskriver nanokrystallinske materialer og deres egenskaber med fokus på evnen til at modstå deformationer under påvirkning af mekaniske kræfter. I forbindelse med dette gives eksempler på anvendelser af nanokrystallinske materialer i industrielle maskinkomponenter, hvorved levetiden af komponenterne er sat kraftigt i vejret.

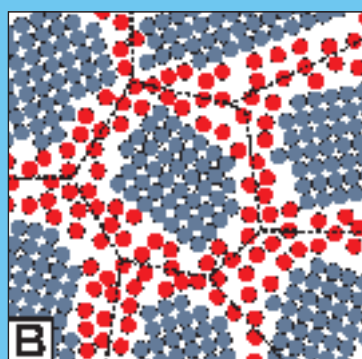
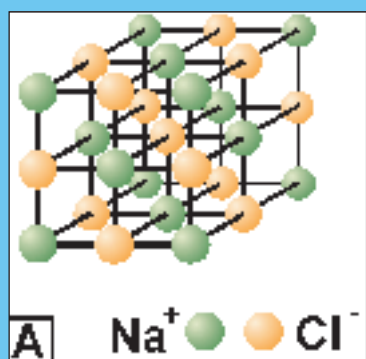
Nanokrystallinske materialer

Hovedparten af de materialer, der anvendes i industrielle produkter, er krystallinske og dermed kendetegnet ved, at den overvejende del af atomerne sidder ordnet i krystalgittere.

Som et eksempel på et krystalgitter er NaCl (køkkensalt) vist i figur A herunder. Det ses, at atomerne danner et regelmæssigt, rumligt mønster, hvor afstanden mellem naboatomer er veldefineret.

Et materiale, hvor alle atomerne sidder i et enkelt sammenhængende krystalgitter, benævnes en enkeltkrystal. Eksempelvis er de skiver silicium, hvori der er indlejret elektroniske komponenter – integrerede elektroniske kredse (chips) – udskåret fra en stor, kunstigt skabt silicium-enkeltkrystal.

Langt de fleste materialer er polykrystallinske, hvilket vil sige, at hovedparten af



I en krystal sidder langt de fleste atomer i et regelmæssigt gitter. Et godt eksempel er køkkensalt, NaCl, der er vist i figur A. Her sidder natrium- og kloratomerne med en fast afstand til hinanden og altid skiftevis. Et materiale, hvor alle atomerne sidder i kun ét sammenhængende krystalgitter, benævnes en enkeltkrystal.

Rigtige enkeltkrystaller er sjældne, mens det er langt mere almindeligt, at der vil være store "øer" af regelmæssighed i et "hav" af atomer, der ikke er ordnede. I figur B er de blå atomer ordnede i bittesmå enkeltkrystaller, mens "havet" består af de røde atomer, der ikke er i noget krystalgitter. Materialet kunne f.eks. være jern,

og så ville både de blå og røde atomer være jernatomer. Et materiale med en struktur som i figur B kaldes polykrystallinsk, og de små "øer" eller enkeltkrystaller kaldes korn. Læg mærke til, at kornene ikke behøver at være orienteret i samme retning.

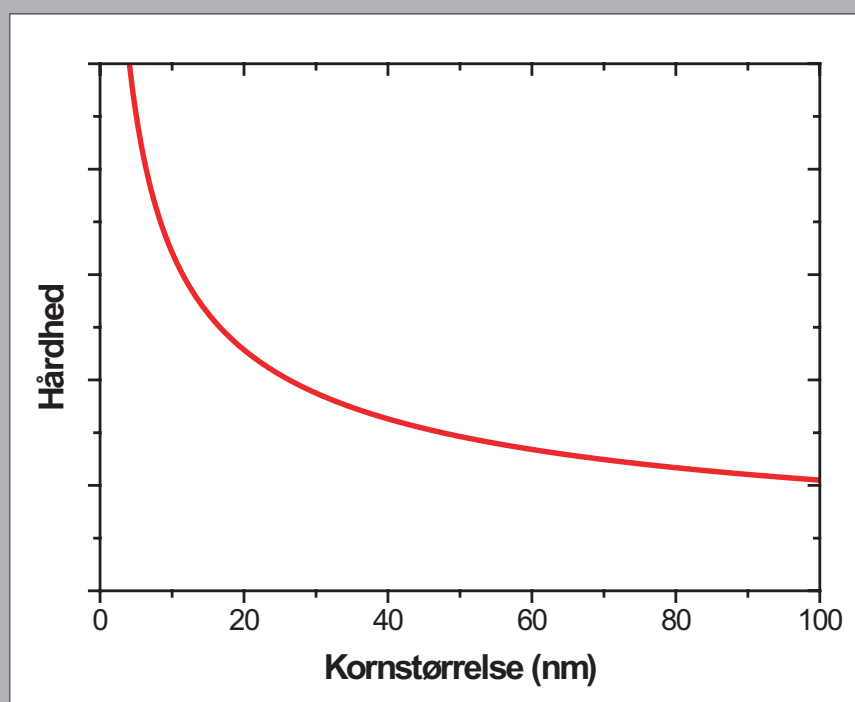
De fleste krystaller i naturen er polykrystallinske, men der er undtagelser: I figur C er vist en SiO_2 -krystal (kvarts), der kan blive meget stor. De lige brudflader er typiske for enkeltkrystaller. De korn, som ses i en sukkerknald, er også små enkeltkrystaller, men sukkerknalden som helhed er polykrystallinsk.

materialer

Hårdhed og kornstørrelse

Hvis man måler hårdheden af forskellige polykrystallinske materialer som funktion af kornstørrelsen, fremkommer den viste graf. Det ses, at kornstørrelsen har en voldsom betydning for hårdheden. F.eks. kan hårdheden – og trækstyrken – af rustfrit stål forøges mere end ti gange ved at gå fra konventionelle til nanokrystallinske kornstørrelser.

Der er dog en grænse for, hvor små man kan lave kornene. Hvis de bliver små nok, kan en påvirkning udefra få kornene til at glide forbi hinanden, og dermed er det ikke længere dislokationer, der flytter sig, men hele korn, hvilket gør materialet blødere og ikke hårdere! Det kan man dog ikke se på grafen.



atomerne sidder i forskelligt orienterede enkeltkrystaller (korn). I grænselaget mellem kornene er atomerne placeret på ikke-gitterpositioner.

Nanokrystallinske materialer er polykrystallinske og definerede som materialer med kornstørrelser fra få nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) op til 100 nm. I modsætning hertil er kornstørrelsen i industrielle, metalliske materialer omkring 10.000 nm eller større.

Nanomaterialernes egenskaber

Den lille kornstørrelse i nanokrystallinske

materialer medfører, at forholdsvis mange atomer er placeret i korngrænserne, dvs. en væsentlig del af atomerne sidder i ikke-velordnede positioner.

Den ikke-krystallinske struktur af grænselaget samt de små kornstørrelser resulterer i nye fysiske og kemiske egenskaber. Det betyder, at nanokrystallinske materialer har stærkt forbedrede mekaniske, magnetiske, elektriske, og katalytiske egenskaber samt større korrosionsbestandighed i forhold til konventionelle materialer med store korn. Nanokrystallinske materialer betegnes der-

for som en ny klasse af materialer, der har et stort potentiale for industrielle anvendelser.

Defekter i krystaller

De fleste krystaller indeholder fejl af en eller anden art. Ofte er det en urenhed, dvs. et atom af en "forkert" slags, der optager en af pladserne i gitteret. Andre gange mangler der simpelthen et atom i gitteret. Ofte er fejlen en såkaldt dislokation, hvilket er et plan af atomer, som af den ene eller anden grund ikke går fuldstændig hele vejen igen-

nem krystallen. Et eksempel kan ses på figuren på modsatte side.

En dislokation opstår, hvis krystallen udsættes for stress (mekaniske spændinger), enten fordi den trykkes, vrides eller varmes ujævnt. Eftersom langt de fleste materialer bliver skabt under "stressende" betingelser, så vil et materiale stort set altid have fejl såsom dislokationer i krystallerne.

Dislokationerne er tæt forbundet med materialets hårdhed, for jo sværere dislokationerne har ved at bevæge sig i materialet, des hårdere er det.

Hårdhed og deformation

Hårdheden af et materiale handler i virkeligheden om, hvordan krystallerne i materialet opfører sig, når man udsætter dem for en kraftpåvirkning. Et hårdt materiale udmærker sig ved, at en ydre kraftpåvirkning ikke ændrer (deformerer) materialet ret meget.

For at måle hårdhed presser man normalt

en kegle ned i materialet, som vist i boksen herunder. Afhængigt af hårdheden vil det være mere eller mindre vanskeligt at presse keglen ned i overfladen. Det hårdeste kendte materiale er diamant, og i dag kan man kunstigt fremstille nanokrystallinske materialer med en hårdhed tæt på diamants. Den dybere årsag til, at nogle materialer er hårde og andre er bløde som smør, ligger i strukturen i materialet og her er krystaldefekter – specielt dislokationer – af afgørende betydning.

Deformation på atomart niveau

Når man trykker en kegle ned i materialet, skal der gøres plads til den. Det betyder, at der bliver skubbet voldsomt på det materiale, der omgiver keglen, og materialet bliver udsat for stress. Atomerne i et materiale sidder allerede så tæt sammen, at det kræver helt enorme kræfter at få dem tættere sammen. Løsningen ligger derfor i at få atomerne til at forskubbe sig i forhold til

hinanden og i sidste ende få materialet til at bule ud et andet sted. Derved vil der være sket en deformation.

Jo lettere atomerne i materialet kan skubbes i forhold til hinanden, jo længere ned kan man presse keglen, og des blødere er materialet. Et materiale, hvori atomerne kun vanskeligt kan bevæge sig, vil derimod være hårdt, og keglen vil ikke have en chance.

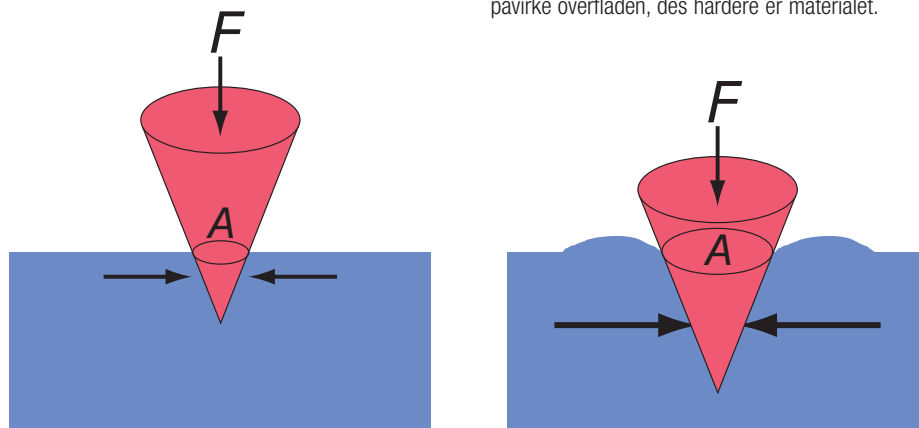
Hvis man ser på et polykrystallinsk materiale, er det i de enkelte krystaller, at atomerne flytter sig, hvis der sker en deformation. Bindingerne i en ren og perfekt krystal er forholdsvis stærke, så i praksis vil deformationen ske i det svageste led i krystallerne, nemlig ved fejlene og især ved dislokationerne. På figuren på modsatte side ses det, hvordan en dislokation kan flytte sig i en krystal, indtil den når krystallens grænse.

Måling af hårdhed

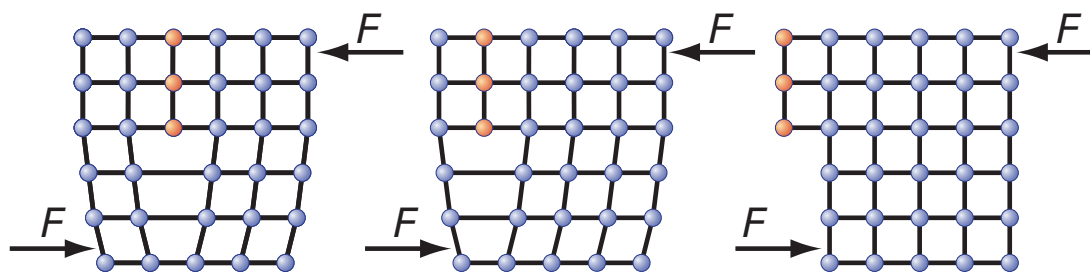
For at måle hårdhed presser man normalt en kegle ned i materialet med en given kraft, F . Jo længere ned, man kan presse keglen, des større areal, A , får hullet i materialet. Afhængigt af

hårdheden kan man presse keglen mere eller mindre ned og få en større eller mindre værdi af A .

Hårdheden, H , bestemmes som F/A , så jo mindre man kan påvirke overfladen, des hårdere er materialet.



Fejl kan flytte sig



Herover er vist et krystalkorn til tre forskellige tider. Til venstre er der en dislokation (vist med rødt) stort set midt i kornet. Når krystalkornet udsættes for kræfterne F – f.eks. ved en hårdhedsmåling – så forsøger kornet at give efter for presset. Den nemmeste måde er ved at flytte dislokationen ud til kanten.

I den midterste figur er dislokationen på vej ud mod kanten, og i figuren til højre er målet nået: Nu er dislokationen ikke længere en fejl, men en fuldgyldig del af en perfekt krystal, der kun med stort besvær kan deformeres. Til gengæld fylder krystalkornet nu lidt mindre, så der er givet plads til, at materialet som sådan er blevet deformert.

Hårdhed og nanokrystaller

Mellem krystallerne i et materiale er som nævnt et tyndt lag af ustrukturerede atomer (korngrænser), der ikke er påvirkelige af kræfter udefra. Samtidig standses dislokationer ofte af krystal- eller korngrænser. Små krystaller (korn) vil derfor betyde, at dislokationerne og dermed deformationen ikke kan bevæge sig ret langt væk fra udgangsstedet. Korngrænserne besværliggør altså deformationen, hvilket medfører, at små korn (stort korngrænseareal) giver større hårdhed!

Kornvækst

Polykrystallinske materialer – specielt nanokrystallinske – er termisk ustabile, idet de små korn vokser ved tilstrækkelig høje temperaturer. Kornvæksten i rene, nanokrystal-

linske metaller observeres ofte helt ned til stuetemperatur. Dette sætter en grænse for anvendelsen af nanokrystallinske materialer bestående af blot en enkelt type krystaller, da det er alt for let for krystallerne at vokse sig store, hvorved hårdheden mindskes.

Hvis man derimod har et materiale med to forskellige krystalstrukturer (for eksempel Cu og titannitrid, TiN), forhindres denne vækst. Et sådant to-fase, nanokrystallinsk materiale benævnes en nanokomposit, og nanokompositterne er typisk termisk stabile op til temperaturer omkring 600 °C.

Skræddersyede materialer

En optimering af nanostrukturen kræver viden om de mekanismer, der styrer dannelsen af strukturen, mens den skabes. For at kaste lys over dette har vores gruppe

udført eksperimenter ved European Synchrotron Radiation Facility i Grenoble, Frankrig, hvor der er adgang til røntgenstråling med ekstrem høj intensitet. Den høje intensitet gør det muligt for os at følge, hvordan nanokrystallinske materialer gror (fremstilles) lag for lag.

Under væksten kunne vi se, hvordan kornstørrelsen ændrede sig, og at de enkelte korn ofte skiftede krystallinsk orientering undervejs for at minimere den såkaldte Gibbs-energi. Den opnåede viden anvendes til at skræddersy kommercielle belægningers nanostruktur, så materialerne fungerer optimalt til det, de er beregnet til.

Nanokrystallerne er her

På grund af deres unikke egenskaber vil nanokrystallinske materialer efterhånden

Røntgendiffraktion

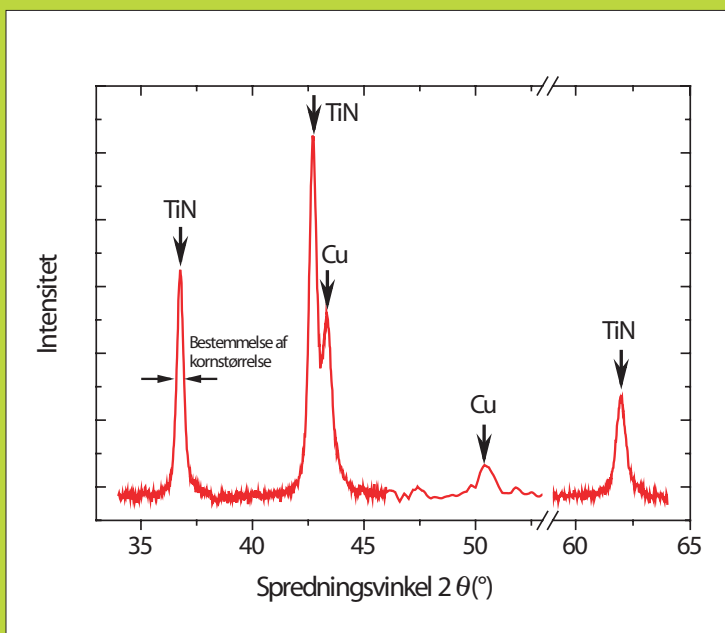
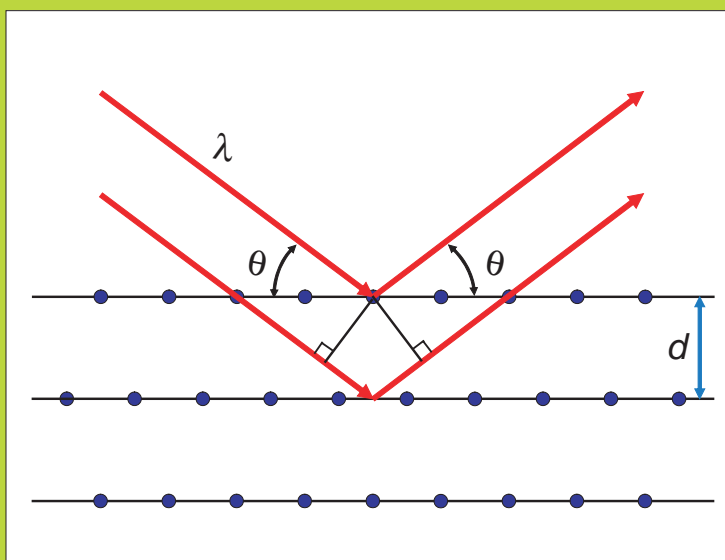
Materialernes nanostruktur analyseres bl.a. ved hjælp af røntgendiffraktion (også kaldet Bragg-diffraktion). Princippet i røntgendiffraktion er vist i figuren til højre.

Røntgenstråler (vist med rødt) rammer krystalplanerne med vinklen θ , og de diffrakterede stråler kan detekteres i en retning, der svarer til, at strålerne danner vinklen θ med krystalplanerne. De to stråler, der er vist på figuren, forstærker hinanden og skaber konstruktiv interferens, når de også er i fase efter spredningen på planerne. Det kræver, at forskellen i den vej-længde, de to stråler gennemløber, er et helt tal gange bølgelængden: $2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$.

Denne formel benævnes Braggs lov; d er afstanden mellem planerne, λ er røntgenstrålingens bølgelængde, og n er et helt tal. Betingelsen for at der kommer et signal i detektoren er altså, at Braggs lov er opfyldt.

Ved en måling detekteres intensiteten af den diffrakterede røntgenstråling som funktion af 2θ . Som et eksempel er der her til højre vist resultatet af røntgendiffraktionsmålinger af en TiN-Cu-nanokomposit.

De forskellige toppe viser diffraktionen fra de krystalplaner, der er parallelle med materialets overflade. Med den til en top svarende θ -værdi indsat i Braggs lov fås den tilhørende plan-afstand, d . En røntgendiffraktionsmåling giver altså planafstandene for de krystalstrukturer, der forekommer i det undersøgte materiale. Ved at sammenligne de målte afstande, (d), med tabelværdier identificeres krystalstrukturerne. Ydermere er det muligt ud fra bredden af toppene at beregne den gennemsnitlige kornstørrelse.





På figuren ses et fræseværktøj, der er belagt med en 0,005 mm tyk, slidstærk belægning af nanokrystallinsk TiN. Belægningen er udviklet i et samarbejde med Teknologisk Institut.

En anden af vores succeser i samarbejdet er hårde belægninger i form af såkaldte multilag bestående af 10 nm tykke lag af skiftevis TiN og TiAlN til beskyttelse af skærende værktøjer. Grænserne mellem TiN- og TiAlN-lagene fungerer som ekstra korngrænser og hindrer dislokationernes bevægelse.

Som noget af det sidste nye har vi fremstillet TiN-Cu-nanokompositter, hvor nanokrystaller af TiN er blandet med nanokrystaller af kobber. TiN-kornene er hårde, men revner let, medens de blødere Cu-korn standser revnedannelse.

TiN-Cu-belægninger anvendes til beskyttelse af skærende værktøjer pga. deres store hårdhed (typisk 10 gange hårdere end stål).

komme til at indgå i mange industrielle produkter. Allerede i dag benyttes nanokrystallinske materialer for eksempel i form af hårde belægninger til beskyttelse af værktøjer i industrien. Her betyder det meget, hvor ofte man skal skifte bor og skæreværktøjer.

Nanokrystallinske materialer vil helt sikkert komme til at betyde mere og mere med tiden med anvendelser inden for mange forskellige områder, så vi løber ikke tør for forskningsemner de første mange år.

Om forfatterne

Klaus Pagh Almqvist er ph.d.-studerende ved Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet, hvor han vejledes af professor Jørgen Bøttiger.

Kontakt

Ph.d.-studerende Klaus Pagh Almqvist
 Tlf: 8942 3696
 E-mail: kpagh@phys.au.dk
 Hjemmeside: www.phys.au.dk/condensm/matscie/home.htm



Professor Jørgen Bøttiger
 Tlf: 8942 3689
 E-mail: bottiger@phys.au.dk
 Hjemmeside: www.phys.au.dk/condensm/matscie/home.htm



Genkendelse på nanoskala

Af ph.d.-studerende Martin Lorentzen, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet og iNANO, og professor Jørgen Kjems, Molekylærbiologisk Institut, Aarhus Universitet og iNANO

Hver eneste dag tages der millioner af prøver af mad, drikkevand og luft overalt i verden. Formålet er at afsløre, om der f.eks. er bakterier og virus i vores omgivelser. Virus og bakterier har en størrelse, der hører hjemme på nanometerskalaen, hvilket betyder, at de er meget svære at se direkte. Normalt blander man derfor et farvestof i prøverne, som binder specifikt til det, man leder efter. Ved at vente og se om prøven farves, afsløres det, om det uønskede stof er i prøven.

Det er en nem og billig metode, men den er hverken hurtig eller særlig følsom. For at detektere f.eks. bakterier er det derfor nødvendigt at få bakterierne til at formere sig først, og det tager tid, hvilket kan være problematisk. Man vil f.eks. gerne finde eventuelle bakterier i en fødevarer, før man spiser den, og man vil gerne opdage en sygdom, før det er for sent at behandle. Derfor leder man efter nye metoder, som ikke behøver denne mærkning med farvestoffer, og som derfor er hurtigere.



DNA-streng

Billede af DNA-streng. Med cantilever-teknologien stræber vi bl.a. efter at kunne detektere DNA-streng som dem på billedet. Billedet måler 0,7 mikrometer på hver led.

Billedet er lavet af Mads Bruun Hovgaard og Mingdong Dong.

En meget lille bjælke

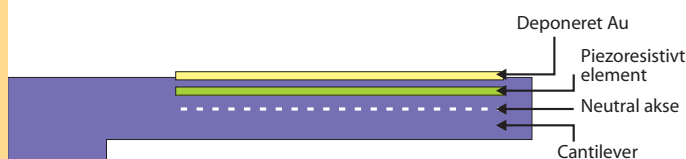
Det er fælles for alle de nye teknikker, der

udvikles i dette øjemed, at de består dels af en kemisk del og dels af en fysisk del. Den kemiske del handler om genkendelsen. Alle molekyler er nødt til at kunne arbejde sammen med andre molekyler for at kunne udrette noget, og derfor er de også nødt til at kunne genkende hinanden. Det gør det typisk ved at genkende små dele af hinanden – det svarer lidt til, hvis mennesker genkendte hinanden på en hånd eller fod.

For hvert eneste molekyle, man ønsker at opdage, kan man finde andre molekyler, som netop genkender dette molekyle eller en del af det. Dvs. at hvis man vil detektere et bestemt stof A i en væske, så kan man tilsætte væsken et stof B, der genkender og binder sig til netop stof A. Det er den kemiske del.

Når de to molekyler har fundet hinanden, skal resten af verden (dvs. forskeren) have besked. Det er her den fysiske side af sagen kommer ind og omsætter genkendelsen til et signal, der kan observeres. Den såkaldte "cantileversensor" er en af de nye teknikker,

Cantileverens opbygning



En cantilever set fra siden. Til venstre er den mere solide ende, der sidder fast på måleapparatet. Til højre er den del af cantileveren, der skal i kontakt med et ukendt stof.

Øverst til højre ses guldlaget. På guldlaget opbygger man et lag af molekyler med høj affinitet (evne til at genkende og binde sig til) for det eftersøgte stof.

Inden i cantileveren er en modstand, som ændrer sig, når den strækkes.

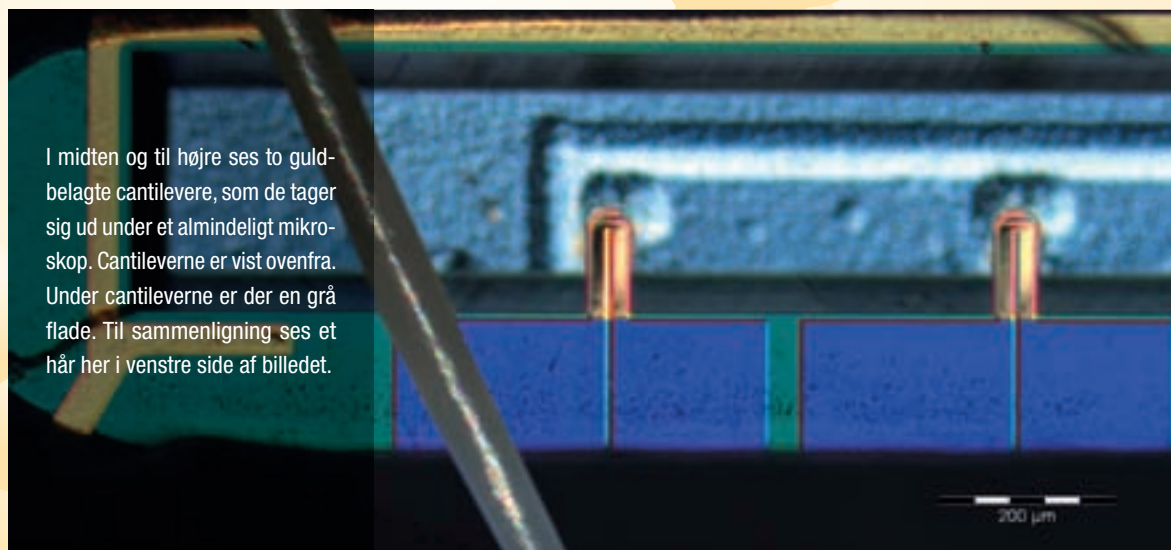
Denne type modstand kaldes en piezomodstand. Som det fremgår af illustrationen, er modstanden ikke placeret i midten af cantileveren, og det er der en god grund til.

Placering af modstanden

Når cantileveren bøjer nedad, strækkes oversiden ud, mens undersiden trækkes sammen. I overgangen mellem de to sider, ca. i midten af cantileveren, findes en akse, der hverken strækkes ud eller trækkes sammen. Denne akse benævnes derfor den neutrale akse.

Hvis man placerer modstanden i midten, lægger man den samtidig oven i den neutrale akse, hvor modstanden ikke strækkes. Derfor ville det være umuligt at måle, om cantileveren bøjer. Derfor: Jo længere væk fra den neutrale akse man kan placere resistoren, jo bedre.

I midten og til højre ses to guldbelagte cantileverer, som de tager sig ud under et almindeligt mikroskop. Cantileverne er vist ovenfra. Under cantileverne er der en grå flade. Til sammenligning ses et hår her i venstre side af billedet.



der bruges til denne del af detekteringen. Cantileveren er en meget lille og meget tynd bjælke, som kun er spændt fast til noget i den ene ende. Den anden ende stikker ud i omgivelserne, som f.eks. kunne være en væske, man vil undersøge for bestemte stoffer.

I praksis dækker man den ene af cantileverens overflader med et stof B, som binder til det stof, man leder efter. Så udsætter man cantileveren for en væske- eller gasprøve, og hvis det eftersøgte stof A kommer i kontakt med cantileveren, vil det binde til stof B og dermed til cantileveren. Det får cantileveren til at bøje sig, og det kan måles i løbet af få sekunder. Sådan ser fremtiden ud for detektering på nanometerskala.

Rent guld for nanoforskeren

Selve cantileveren kan variere i størrelse, men er typisk 100 mikrometer lang, 50 mikrometer bred og 1 mikrometer tyk. Det betyder, at den er omtrent lige så lang som et hår er tykt. Pga. størrelsen er den så ekstremt følsom over for selv små urenheder, som f.eks. støv i luften, at den kun kan frem-

stilles i særlige, rene lokaler – de såkaldte renrum.

For at lave den kemiske del af sensoren, skal der placeres et bestemt stof på overfladen. Der er typisk tale om, at man vil lægge et enkelt lag af molekyler i et helt tæt lag på overfladen. Til denne komplicerede opgave udnyttes et materiale med en fantastisk egenskab: guld. På en guldoverflade kan man nemlig bygge et enkelt lag af molekyler op (et monolag), eller rettere: En samling molekyler kan selv finde sig til rette på en guldoverflade og pænt danne et monolag. Dette kan lade sig gøre, fordi svovlatomer danner en stærk binding til guldatomer. Ved at indsætte et svovlatom i de molekyler, man vil have på overfladen, kan de via svovlatomet forankres til overfladen.

Cantileveren laves normalt af silicium og bliver derefter belagt med et tyndt lag guld, hvorefter den er klar til at blive funktionaliseret, dvs. få et genkendende stof lagt på den ene side.

Små dråber

Monolaget laves i praksis ved, at man pla-

cerer nogle få dråber af en opløsning på guldoverfladen. Opløsningen skal indeholde de molekyler, der skal danne monolaget. Det lyder simpelt, men når dimensionerne er så små, optræder nye problemer, for hvordan lægger man en dråbe på spidsen af et hår?

En løsning har vist sig at være en inkjet-spotter, som i princippet er magen til dem, der sidder i en ganske almindelig blækprinter. Selve spotteren er reelt en hul nål, som kan udsende dråber af en opløsning på blot nogle få mikrometer i diameter. Ved at placere spotteren lige over cantileveren kan man få enkelte dråber til at ramme den. Hele processen følges på computerskærm via et digitalkamera med (meget) kraftig zoom, så man hverken får for meget eller for lidt på cantileveren.

Da molekylerne alle har netop et svovlatom i enden, vil svovl-enden binde sig til guldoverfladen. Resultatet bliver et enkelt lag af molekyler bundet til guldoverfladen – alle med den svovlfrie ende strittende ud fra overfladen og rede til at binde sig til et passende molekyle.

Visioner og forhindringer

Pga. sensorens lovende egenskaber er der allerede på nuværende tidspunkt firmaer, der arbejder hen imod et kommercielt produkt baseret på cantileveren. Som nævnt er sundhedssektoren og fødevarerindustrien helt oplagte aftagere af en nem, hurtig og sikker teknologi til at detektere bakterier og andre uheldige stoffer. Andre steder, som i lufthavne, har man brug for mere end hunde og røntgen for at opdage eksplosiver og andre skadelige stoffer.

Princippet bag cantileveren er forførende simpelt og anvendelsesmulighederne oplagte, men der er stadig et stykke vej, før cantileverteknologien er parat til at komme ud af laboratorierne og ind i hospitalerne, slagterierne og soldaternes oppakning.

Det største problem i øjeblikket er følsomheden, der stadig ikke er god nok og som ikke er på højde med de traditionelle

metoder. Derfor er følsomheden noget, man forsker i over hele verden.

Følsomheden

Forskningen i Århus inden for cantileversensorer drejer sig bl.a. om at undersøge følsomheden af sensoren og forsøge at forbedre den. Følsomheden angiver, hvor små koncentrationer af et stof, der kan måles. Det undersøges ved at måle på lavere og lavere koncentrationer med sensoren for at afprøve, hvornår signalet bliver så svagt, at man ikke kan skelne det fra baggrundsstøjen. Det bedste ville naturligvis være, at det var nok for cantileveren at genkende et enkelt molekyle for at få et signal, men i øjeblikket skal der mange molekyler til, og det betyder, at koncentrationen af det eftersøgte stof i prøven skal være forholdsvis stor.

For at forøge følsomheden ville det være en uvurderlig hjælp at vide, hvorfor en over-

flade, der udsættes for molekylære bindinger overhovedet strækkes, så cantileveren bøjer. Hvis man forstod princippet bag strækningen af overfladen, ville man nemlig kunne bruge den viden til målrettet at designe en meget sensitiv cantileversensor. Hvor underligt det end kan lyde, er cantilevere imidlertid udviklet på baggrund af et princip, som ingen rigtigt forstår, og det er indlysende, at de første, der gennemskuer forklaringen, vil få et stort forspring inden for udnyttelsen af teknologien.

Cantileverens bøjning

Et af buddene på årsagen til, at cantileveren bøjes, når molekyler bindes ved overfladen, er elektrostatisk effekt. Ved "elektrostatisk effekt" forstår man frastødning eller tiltrækning mellem ladede partikler. Hvis der f.eks. bindes et lag af ladede molekyler til en overflade, så vil der opstå en frastødning imellem molekylerne på overfladen. Hvis

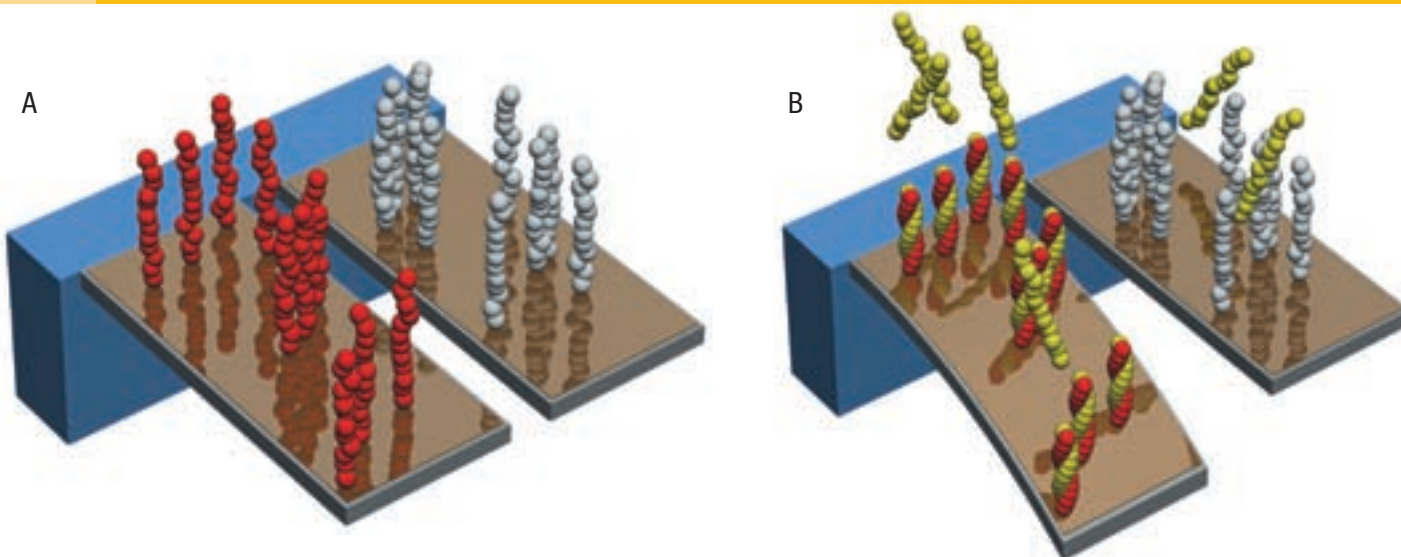
Detektion med cantilevere

I figur A ses to cantilevere dækket med hvert deres molekyle (angivet som henholdsvis hvidt og rødt). Det er en af disse molekyletyper, der skal kunne binde til et stof i prøven.

Hvert molekyle har fået sat et svovlatom i den ene ende, før de blev påført cantileveren. Det skyldes, at molekylerne ikke af sig selv kan binde til overfladens guldbelægning, mens svovl hæfter glimrende på guld. Det er svovlet, der rører ved cantileveren og forankrer molekylerne til sensoroverfladerne.

I begyndelsen er begge cantilevere vandrette og ikke udsat for nogen stoffer.

Figur B viser, hvad der sker, når de to cantilevere udsættes for et miljø (f.eks. en væske eller en gas) med et molekyle (vist med gult), som kan binde til det røde molekyle på den venstre cantilever. Så snart de gule molekyler genkender og binder sig til de røde, vil cantileveren bøje, og man kan nu måle en forskel på de to cantilevere.

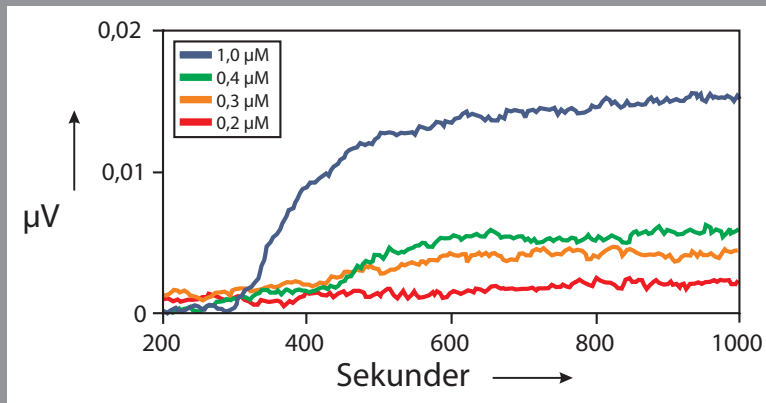


Følsomheden på prøve

For at finde ud af, hvor følsom cantilever-sensoren er, har vi afprøvet den ved forskellige koncentrationer af en DNA-opløsning. Vi begyndte eksperimentet med at dække en cantilever med DNA-streng, som netop kunne binde til (var komplementære med) DNA-molekylerne i opløsningen.

Grafen viser cantileversensorens respons på fire forskellige koncentrationer af DNA (1,0 μM , 0,4 μM , 0,3 μM og 0,2 μM). For den første del af kurverne ($t < 300$) er der ingen DNA i opløsningen, det er der først efter ca. 300 s.

Lavere koncentrationer giver et mindre



signal. Ved at føre de forskellige koncentrationer forbi cantileveren kunne vi derfor se på grafen, at sensoren ikke kunne detektere koncentrationer lavere end 0,2 μM (svarende til den nederste kurve).

man et øjeblik forestiller sig, at molekylerne ikke var forankret til overfladen, ville de ganske enkelt bevæge sig væk fra hinanden og forsvinde ud over overfladens kanter. Forankringen betyder imidlertid, at de i stedet vil udføre en kraft på overfladen og derved strække den. Eftersom dette kun foregår på den ene side af cantileveren, vil resultatet være, at cantileveren bøjes.

En anden teori antager, at steriske effekter er årsagen. Steriske effekter kan forstås som rumlige effekter. Når der er bundet et meget tæt lag af molekyler på overfladen, vil den plads, hvert enkelt molekyle har til rådighed, være begrænset. Derfor tvinges molekylet til at være i en meget kompakt tilstand, som ikke nødvendigvis er molekylets foretrukne tilstand. Hvert enkelt molekyle trykker derfor lidt på sine naboer, og effekten er – ligesom ved ladede molekyler – at overfladen strækkes og cantileveren bøjes.

Det er langtfra de eneste to effekter, der er foreslået, men symptomatisk for dem alle er, at selv om hver enkelt effekt synes at have en indflydelse, kan ingen effekt alene forklare, hvorfor cantileveren bøjes. En teori, der skal forklare det, kan derfor godt vise sig at være meget kompleks, idet den skal tage hensyn til en samlet effekt af mange forskellige del-effekter.

Indsigt

Et vigtigt redskab i testfasen er selvsagt cantileversensoren selv. I forsøg med kendte koncentrationer kan man måle, hvad cantileveren kan klare og – lige så vigtigt – hvad den ikke kan klare. Det er imidlertid ikke nok i sig selv. Hvis man vil opnå den indsigt og

forståelse, der skal bane vejen for forbedringer, er det ikke nok at vide, at den virker. Man skal også vide, hvorfor den virker, og her er der stadig brug for flere eksperimenter og plads til nye teorier, som kan belyse, hvilke effekter der spiller en rolle, og derved hjælpe udviklingen videre.

Om forfatterne

Martin Lorentzen har en baggrund i fysik fra Aarhus Universitet og er nu ph.d.-studerende ved Interdisciplinært Nanoscience Center (iNANO). I forskningen har han fokuseret på cantileversensoren og biokompatible materialer.

Kontakt

E-mail: lorentz@phys.au.dk

Tlf. 8942 5545

Hjemmeside: www.phys.au.dk/main/person/dk/individ/lorentz.shtm



Jørgen Kjems er professor i molekylærbiologi og nanovidenskab ved Molekylærbiologisk Institut, Aarhus Universitet, hvor han bl.a. leder forskningsprojekter inden for genmedicin og biologiske nanosensorer i tilknytning til Interdisciplinært Nanoscience Center (iNANO).

Kontakt

E-mail: jk@mb.au.dk

Tlf. 8942 2616

Hjemmeside: www.rna.dk/jk/



Fedt set med nanoøjne

Af lektor Jan Johannes Enghild og ph.d.-studerende Anita Møller,
Molekylærbiologisk Institut, Aarhus Universitet og iNANO

Menneskekroppen holdes kørende af milliarder af små nanomaskiner, der alle sammen skal have det rigtige brændstof for at fungere. Brændstoffet kommer hovedsageligt fra det, vi spiser, og både proteiner, kulhydrater, vitaminer og fedt har vigtige roller at spille, for at vi kan fungere optimalt. Men det er ikke lige meget, hvad vi vælger som vores fedt, kulhydrat osv., og i denne artikel vil vi fokusere på forskningen i kroppens reaktion på forskellige typer fedt.

Kroppen bruger i høj grad fedt som ren energi. Ingen andre fødevarer indeholder så meget energi per masseenhed, og det betyder, at det er meget praktisk at bruge fedt ikke bare til energiproduktion, men også til lagring af energi til mere ernæringsfattige tider.

Fedt har dog også andre vigtige roller. Når vi spiser fedt, indbygges fedtstofmolekyler i kroppens cellemembraner og påvirker dermed cellemembranernes mange funktioner.

Andre fedtstofmolekyler bruges til at regulere vores gener og dermed bl.a. ændre cellens proteinprofil. Fedt er med andre ord helt nødvendigt for at holde kroppen sund, men det er ikke lige meget, hvilke fedtstoffer vi spiser.

Fedt er ikke bare fedt!

Det har længe været kendt, at forskellige fedtstoffer har forskellig indvirkning på kroppen både i positiv og negativ forstand. Det har meget ofte noget at gøre med antallet af dobbeltbindinger i de fedtsyrer, der er tale om. Fedtsyrer med dobbeltbindinger (umættet fedt) er klart sundest i forhold til fedtsyrer uden dobbeltbindinger (mættet fedt). Umættede og mættede fedtsyrer har forskellige indvirkninger på kolesterolniveauet i blodet og påvirker derfor kroppen forskelligt.

Der findes hele to typer kolesterol i blodet, HDL (high-density lipoproteins) og LDL (low-density lipoproteins). Både for meget

LDL eller for lidt HDL fremmer hjerte-kar-sygdomme, der er den altoverskyggende dødsårsag i vores del af verden. Mættede fedtsyrer, som bl.a. findes i svinefedt og smør (animalske fedtstoffer), vil typisk forøge mængden af LDL kolesterol i blodet, mens fedtstof fra planter i højere grad er umættet og gør mindre skade på kroppen.

Den helt præcise effekt, fedtstofferne har på kroppen, er dog stadig i stor udstrækning ukendt. Det er det, vi forsøger at gøre noget ved, og hvis vi først er i stand til at forstå kroppens fedtoptag i alle de molekylære detaljer, så vil vi også være i stand til at udvikle sundere fødevarer og tilsætningsstoffer (additiver). Dermed kunne vi forebygge mange af de komplikationer og livsstilssygdomme, som de uheldige fedtstoffer bidrager til.

Fokus på fedt i fødevarer

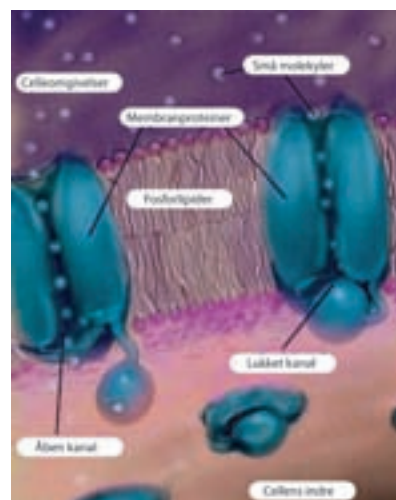
Det er ikke mange år siden, at man knap kunne købe olivenolie herhjemme, og hvor

Fedt i cellerne



Fedt spiller en stor rolle som lagring af energi. En sund mand består af ca. 15 % fedt, mens kvinder skal have ca. 23 % fedt i kroppen for at være sunde. Dette fedt udgøres af egentlige fedtceller, som de syv celler vist her til venstre. Det hvidgule i hver celle er simpelthen fedt, og de små lilla områder er cellekernerne.

Ud over fedtceller er alle typer celler omgivet af en membran bestående af fedt. Fedtstoffer i cellemembranen består hovedsagelig af fosfolipider, som er molekyler, sammensat af to fedtsyrer, et glycerol- og et fosfat-molekyle. Til højre er vist et tværsnit af en sådan membran, der holder sammen på cellen og samtidig indeholder mange proteiner, der bl.a. regulerer transporten af molekyler ind og ud af cellen.



Mættet og umættet fedt

Tabel over fedtsyreindholdet per 100 g i udvalgte fødevarer:

Produkt	Fedt total/g	Mættede/g	Monoumættede/g	Polyumættede/g
Smør	81,4	51,8	23,1	1,8
Stegemargarine, vegetabilsk	82,5	22,1	21,1	22,4
Rapsolie	100	6,4	55,4	33,2
Olivenolie	100	13	67,7	7,6
Vindrukerneolie	100	9,6	18,2	67,8

Det totale fedtindhold er lig med den samlede mængde lipider. Ikke alle lipider er fedtsyrer, og da det samlede fedtsyreindhold aldrig kan overstige ca. 95 % af det totale fedtindhold, så giver summen af de tre kolonner til højre ikke automatisk det totale fedtindhold.

Olierne er sundere end smør og margarine pga. det lavere indhold af mættede fedtsyrer.

Ser man kun på olierne er der forskel på indholdet af mono- og polyumættede fedtsyrer. Olier med højt indhold af monoumættede fedtsyrer tåler højere temperatur og kan derfor bruges til stegning (rapsolie og olivenolie). Olier med mange polyumættede fedtsyrer egner sig bedst til kolde formål som dressing, mayonnaise og lign. (vindrukerneolie).

Tabelværdier fra www.foedevarestyrelsen.dk

det almindelige var at bruge rigelige mængder animalsk fedt i madlavningen. Da man blev opmærksom på, at fedt fra dyr var dårligt for hjertet pga. det høje indhold af mættet fedt, begyndte fødevarereproducenterne at bruge de sundere planteolier i produktionen i stedet.

Vegetabiliske olier har dog det problem, at de er flydende allerede ved stuetemperatur, og at de bliver harske og ustabile ved langt lavere temperaturer, end det er tilfældet med de animalske fedtstoffer. Flydende og korttidsholdbare fedtstoffer er ikke så bekvemme at arbejde med i en produktion, men det kan klares ved at behandle olien med hydrogen (hydrogenering). Hydrogen-

eringen ændrer fedtsyrenes kemiske struktur således, at olien hærdner og dermed får længere holdbarhed. Hydrogenering fører desværre også til dannelsen af de såkaldte transfedtsyrer, der har vist sig at øge risikoen for bl.a. hjerte-karsygdomme.

På grund af disse skadelige virkninger besluttede Folketinget i 2004 at lovgive på fedtområdet. Det er Danmark ikke ene om – f.eks. kræver amerikansk lovgivning, at transfedtsyreindholdet oplyses på alle fødevareretiketter per 1. januar 2006 i USA. Der er dog en stor forskel på Danmark og USA i forhold til transfedtsyrer. Per 1. januar 2004 måtte fedt med mere end 2 % transfedt fra industriel hydrogenering slet ikke

sælges i DK, mens USA kun kræver indholdet skrevet på etiketterne på fødevarer.

Disse krav er med til at presse fødevarereindustrien til at sætte fokus på indholdet af transfedtsyrer i fødevarerne, hvilket gør vores forskning særdeles aktuel.

Fede formler

Både cis- og transfedtsyrer er umættede, men hvor cisfedtsyrer bestemt ikke ligner en mættet fedtsyre, så er det på alle måder sværere at se forskel på en transfedtsyre og en almindelig, mættet, usund fedtsyre, som vist i boksen herunder.

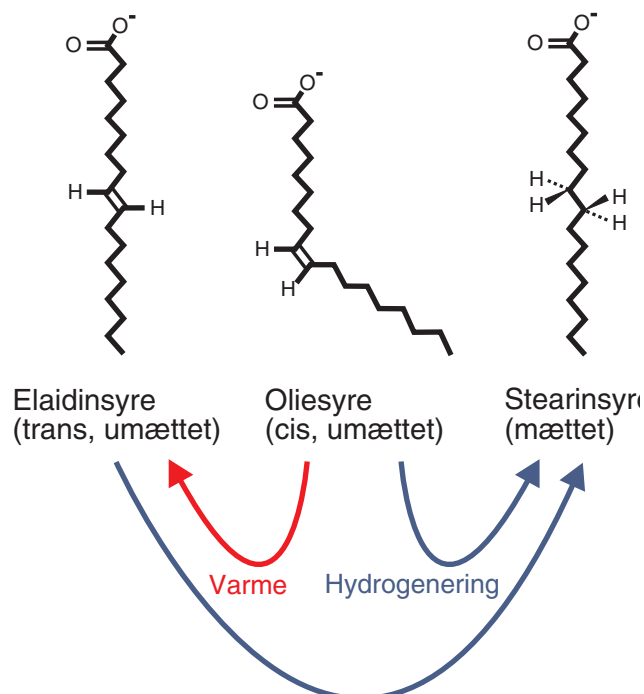
Ligesom de mættede fedtsyrer, findes transfedtsyrer i mange af de madvarer, vi i

Cis- og transfedtsyrer

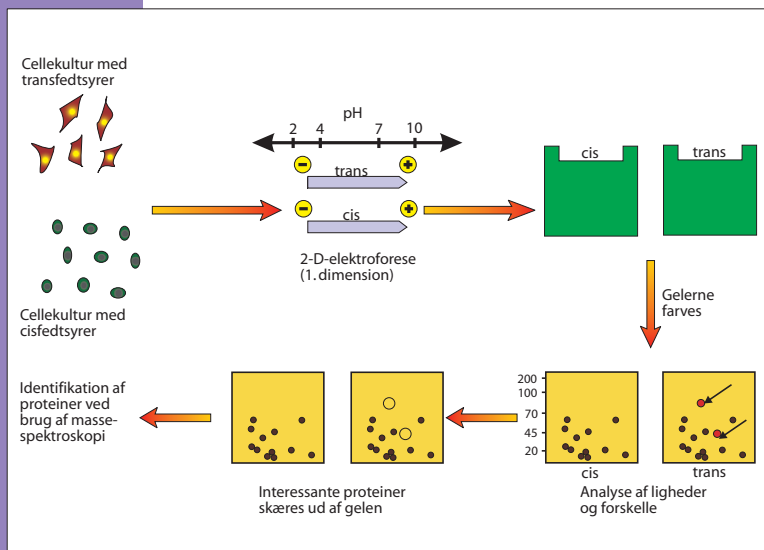
Fedt fra fødevarer består hovedsagelig af triglycerider, opbygget af et glycerolmolekyle og tre fedtsyrer.

Fedtsyrerne kan være mættede, mono- eller polyumættede, alt efter om der er henholdsvis ingen, én eller flere dobbeltbindinger til stede i fedtsyren. I figuren til højre er de to fedtsyrer længst til venstre monoumættede, mens fedtsyren helt til højre er mættet.

I umættede fedtsyrer kan en dobbeltbinding mellem to kulstofatomer være enten på cis- eller transform. Dobbeltbindingen i cisfedtsyrer giver molekylestrukturen et knæk, der ikke er til stede ved transbindingen, som derfor til forveksling ligner en mættet fedtsyre.



2D-gel-elektroforese og massespektrometri



Ved 2D-gel-elektroforese adskilles proteiner på baggrund af deres ladning (1. dimension) og deres størrelse (2. dimension). Ved 1. dimension anvendes en gel med en pH-gradient. Proteinerne vil stoppe med at vandre i gelen, når de når det sted på gradienten, der svarer til deres isoelektriske punkt (pI). Et givent proteins pI nås, når netto-ladningen i proteinet er nul, altså når der er lige mange positive og negative ladninger til stede. Da proteinerne har forskellige ladninger vil deres pI også være forskellige, og de vil derfor bevæge sig forskelligt i et elektrisk felt.

Efter endt 1. dimension fortsættes med 2. dimension. Her lader man også proteinerne bevæge sig ved hjælp af et elektrisk felt. Proteinerne vil blive adskilt på baggrund af deres størrelse, idet de mindste proteiner vil vandre længst og de største kortest. Ved at bruge en særlig farveteknik kan vi se alle de forskellige typer af proteiner med det blotte øje som små pletter over hele gelen. De enkelte pletter kan så skæres ud af gelen, og proteinet identificeres vha. massespektrometri.

forvejen rådes til at undgå: Dvs. industrialiserede fødevarer som kager, kiks, chokoladebarer, og friturestegte produkter som pomfritter fra forskellige "fastfood"-restauranter.

Transfedtsyrerne i fødevarer stammer primært fra to forskellige kilder, en kunstig kilde og en naturlig kilde. Den kunstige kilde stammer fra den færdigtalte hydrogenering af vegetabiliske olier. Den naturlige kilde stammer fra mælk og kød fra drøvtyggere.

Højere organismer (mennesker og dyr) producerer selv cisfedtsyrer og indeholder derfor også de enzymsystemer, der er nødvendige for nedbrydningen af disse fedtsyrer, men det er stadig uklart, hvad der sker, når vi får transfedtsyrer ind i systemet. Vi kender ikke til de molekylære mekanismer, der gør dem farlige, og vi ved ikke, om man bruger de samme enzymsystemer til at nedbryde både trans- og cisfedtsyrerne. Det eneste, vi ved, er at en kost, der består af mange transfedtsyrer er meget skadelig for hjertet.

Nanoforskning i fedtsyrer

Indtil videre har meget af forskningen omkring fedtsyrernes betydning foregået ved kliniske forsøg og har derfor kun vist indvirkningen af forskellige fedtsyrer på organismen som helhed. Kliniske forsøg fortæller

ikke, hvorfor fedtsyrerne påvirker organismen forskelligt, eller hvad der sker på det molekylære niveau. For at besvare disse spørgsmål er vi nødt til at dykke ned på nanoskalaen og se på de enkelte cellers reaktion på fedtsyrerne. Her er det især interessant at se nærmere på cellens proteinprofil, proteomet.

Proteomet er en betegnelse for fælle-mængden af alle de proteiner, som cellen producerer på et givet tidspunkt. Proteinerne er de aktive funktionelle molekyler i kroppen, og tilstedeværelsen eller fraværet af bestemte proteiner kan afsløre, hvilke biologiske mekanismer der er aktive i forskellige sammenhænge. Vi håber simpelthen at kunne se præcis, hvordan cellen reagerer forskelligt på cis- og transfedtsyrer ved at studere cellens proteinprofil.

Proteomanalyse

Ændringer i cellens proteom induceret af forskellige fedtsyrer kan undersøges ved hjælp af proteomanalyse. Her bruger man en teknik kaldet to dimensionel (2D)-gel-elektroforese til at adskille proteinerne og massespektrometri for at identificere dem. Ved at sammenligne proteomet fra celler, hvoraf nogle blev udsat for en bestemt fedtsyre, mens andre blev ladet i fred, kan man få et overblik over, hvilke proteiner der op-

eller nedreguleres som respons på en given fedtsyre.

Fedt i laboratoriet

I praksis dyrker vi leverceller fra mennesker i laboratoriet. Leveren udskiller mange af de proteiner, der er i blodet, så der er gode chancer for, at de ændringer, vi leder efter, kunne opdaget her.

Cellerne gror under sterile forhold i plasticbeholdere og "fodres" med cis- eller transfedtsyrer, hvorefter vi studerer ændringerne i cellernes proteom; hvilke proteiner laver cellen, når den "spiser" cisfedtsyrer, og hvilke laver den, når der er transfedtsyrer på menuen. Proteomanalyse er meget omfattende, og hvis vi vidste, hvad det er, vi kigger efter, så ville vi ikke bruge denne metode. Det svarer lidt til, at røntgenfotografere hele kroppen for at finde ud af, hvilken knogle der er brækket.

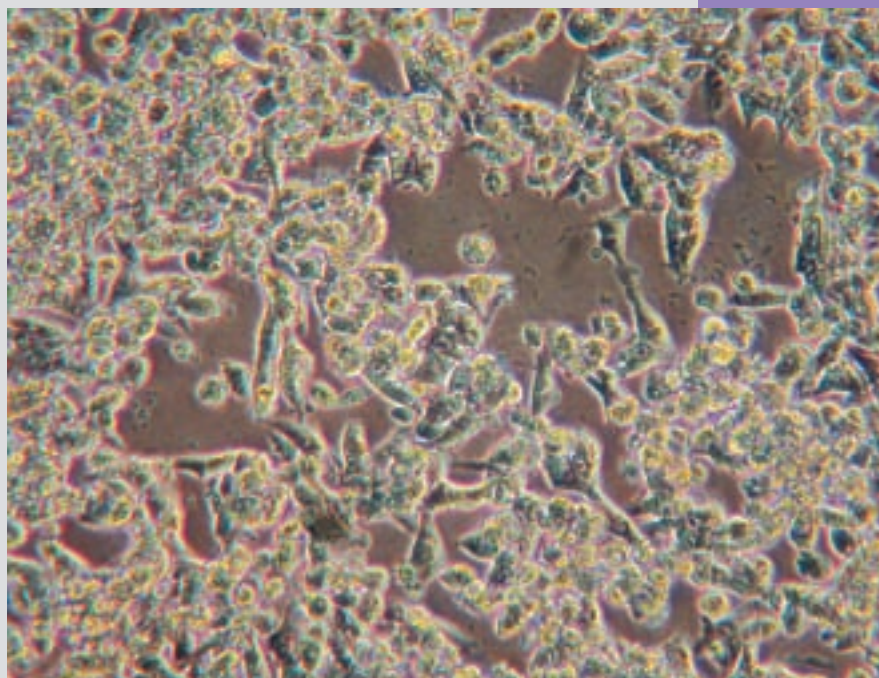
Foreløbigt har vi set, at det er tydeligt, at de celler, der får transfedtsyrer, hæmmes i deres vækst i forhold til dem, der får cisfedtsyrer. Den langsommere vækst indikerer, at der i cellerne sker noget forskelligt, som skyldes de forskellige fedtsyrer. Hvad der præcis gør, at celler udsat for transfedtsyrer hæmmes i deres vækst vides ikke, men forhåbentlig vil forskningen i proteomet af disse celler være med til at afsløre årsagen.

Flydende membraner

Til højre ses de leverceller, som vi i øjeblikket bruger i eksperimenter, hvor vi ser på proteinindholdet i cellemembranen.

Cellemembranen indeholder både fedtsyrer og proteiner, og mængden og typen af proteiner i cellemembranen afhænger bl.a. af fedtsyrerne i membranen. Det skyldes, at fedtstofmolekyler med og uden dobbeltbindinger har forskellige smeltepunkter, der gør membranen mere eller mindre flydende. Membranens evne til at flyde påvirker mængden og indholdet af proteiner i membranen, og transfedtsyrerne gør helt klart membranen mindre "flydende" i forhold til cisfedtsyrer.

Den rigtige sammensætning af proteiner i cellemembranen er essentiel for, at cellen kan opretholde sit eget stofskifte samt kommunikere optimalt med resten af kroppens celler. Celler udsat for transfedtsyrer kunne derfor tænkes at forstyrre nogle af disse kommunikationsveje mellem cellerne, og det kunne være en af årsagerne til, at transfedtsyrer skaber problemer for kroppen.



Viden om proteomet

Det er svært helt at undgå transfedtsyrer i madvarer, men hvis vi ved, hvad der går galt i cellen, kunne man muligvis gøre noget for at modvirke skaderne ved at fremstille lægemidler, der blokerer aktiveringen af skadelige biokemiske processer.

Ved at analysere ændringerne i proteomet skulle det være muligt at opdage nye "biomarkører" for fedmeassocierede følgesygdomme. Biomarkøren kan være et protein, hvis tilstedeværelse eller koncentration afhænger af, om der er tale om en rask person eller en person med tegn på en fedmeassocieret sygdom. Sådanne biomarkører kunne bruges til at advare folk mod at forsætte med en kost med for meget transfedt. De fleste læger ved, at for meget LDL i blodet kan være farligt, og vil råde en patient med et højt indhold af LDL til at lægge kosten om. Men det er altid svært at få folk til at handle ud fra statistik og "måske". Hvis lægen derimod kunne se på nogle andre biomarkører og udtale sig med større sikkerhed om, hvor farlig en livsstil patienten har, så vil det helt sikkert være nemmere at påvirke og ændre folks kostvaner.

Om forfatterne

Anita Møller er ph.d.-studerende og arbejder til dagligt på projektet "Fedtsyrer og deres metabolitters effekt på proteinekspressionen". Projektet er en del af et større projekt ved iNANO med bl. a. Danisco som samarbejdspartner.



Jan Johannes Enghild har en ph.d.-grad i proteinkemi fra Aarhus Universitet og DUKE University i North Carolina USA, hvor han arbejdede i 13 år, før han for 5 år siden etablerede Laboratoriet for Proteome Analyser og Protein Karakterisering i Århus. Laboratoriet arbejder frem mod at forstå levende biologiske systemer ved at karakterisere de proteiner som systemet fremstiller på et givet tidspunkt.



Kontakt:

Tlf.: 89 42 50 62
E-mail: jje@mb.au.dk
Hjemmeside: www.enghild-lab.dk



iNANO

iNANO - Interdisplinært Nanoscience Center
Ny Munkegade, bygning 1520
Aarhus Universitet
8000 Århus C.

ISBN 87-7934-025-3



9 788779 340251