

Nanoteknologiske Horisonter

DTU



Nanoteknologiske Horisonter



Nanoteknologiske Horisonter

Danmarks Tekniske Universitet

1. udgave, 1. oplag, 2008

Bogen kan hentes som pdf-fil på www.nano.dtu.dk.

Redaktion:

Anne Hansen (redaktør, projektleder), NanoDTU

Carsten Broder Hansen, Institut for Informatik og Matematisk

Modellering, DTU

Lone Djernis Olsen

Fotograf: Christian Mailand

Layout og grafisk tilrettelæggelse: Grethe Kofoed, Artcome

Korrektur: Lene Bengtsen, Scandinavian Translators A/S

Tryk: Trykcentret Aps

Bogen er udgivet med støtte fra:

Augustinus Fonden Brødrene Hartmanns Fond

Desuden stor tak til:

Lektor Kim Bertelsen (fysik, matematik), Allerød Gymnasium

Lektor Hanne Bærentzen (kemi), Johannesskolen

Fagkonsulent Anne Krarup (biologi), Undervisningsministeriet

Lektor Randi Larsen (fysik, matematik), Allerød Gymnasium

Lektor Ole Vesterlund Nielsen (fysik, kemi), Virum Gymnasium

Lektor Ulrik Ravnborg (biologi, kemi), Gribskov Gymnasium

Lektor Janne Aaris-Sørensen (biologi), Gribskov Gymnasium

Lektor Stine Weisbjerg (fysik, matematik), Allerød Gymnasium

for gennemlæsning af bogens kapitler samt mange gode råd og vejledning.

Forord

Nanoteknologi er en relativt ny tværfaglig forskningsdisciplin, der forventes at få stor økonomisk og teknologisk betydning for vores samfund. Langt de fleste nanoteknologiske produkter ligger imidlertid et godt stykke ude i fremtiden, og det bliver derfor nutidens yngre generationer, der vil se nanoteknologiens muligheder blive håndgribelige. Som universitet og forskere ønsker vi på Danmarks Tekniske Universitet at bidrage til forståelsen af nanoteknologi, så fremtidens borgere og beslutningstagere er bedst muligt udrustet til at udnytte og forholde sig til den nye teknologi.

‘Nanoteknologiske Horisonter’, som er den fjerde bog i ‘Horisont’-serien fra DTU, er en bog om nanoteknologi skrevet til elever og lærere ved ungdomsuddannelserne samt andre interesserede. Bogen dækker et bredt udsnit af nanoteknologisk forskning og udvikling og suppleres af yderligere undervisningsmateriale på www.nano.dtu.dk, hvor bogen også kan downloades gratis.

‘Nanoteknologiske Horisonter’ er skrevet af NanoDTU’s egne forskere i samarbejde med videnskabsjournalister og med råd og vejledning fra gymnasielærere og fagkonsulenter fra Undervisningsministeriet.

NanoDTU er Danmarks Tekniske Universitets center for nanoteknologi og omfatter i alt 15 institutter og mere end 250 forskere. Centret blev dannet i 2004 med det formål at samle DTU’s forskning i nanoteknologi og styrke samarbejdet både mellem de mange forskningsgrupper på DTU og med forskere og firmaer uden for universitetet. På NanoDTU arbejder vi desuden med at formidle og kommunikere bredt omkring universitetets forskning. Centret formidler viden om nanoteknologi ved deltagelser i møder og konferencer, og gennem undervisningslaboratoriet Nanoteket der modtager studerende fra gymnasiet og bacheloruddannelsen i Fysik og Nanoteknologi ved DTU.

Det er vores håb, at vi med ‘Nanoteknologiske Horisonter’ har skabt et inspirerende og faglig relevant undervisningsmateriale, der illustrerer nanoteknologiens anvendelser og perspektiver. Desuden håber vi, at elevernes forståelse og interesse for naturvidenskab bliver styrket gennem arbejdet med nanoteknologi i undervisningen.



Britt Hvolbæk Larsen, Vicecenterleder, Nano·DTU



Jens Kehlet Nørskov, Professor, Centerleder, Nano·DTU

Indhold

7	Nanoteknologiens muligheder
15	Nanoteknologi i billeder
31	Designerpartikler forbedrer katalyse
47	Bioraffinaderiet – nanokatalysatorer i aktion
63	Fremtidens energiforsyning
81	Små mønstre med stor virkning
97	Nanomekanik – en verden i bevægelse
113	Nanofabrikationens værktøjskasse
129	Molekylær elektronik – elektronik i nanostørrelse
145	Nanofotonik kaster lys over fremtiden
161	Mikrobiologer ser bakterier i kortene
177	Plastik træner immunforsvaret mod kræft
195	Nanomaterialer – muligheder og risici
212	Ordliste
218	Register
221	Billedkilder



Om 'Nanoteknologiske Horisonter'

'Nanoteknologiske Horisonter' er skrevet af forskere på NanoDTU, Danmarks Tekniske Universitet. Bogen henvender sig til alle, der er interesserede i at vide mere om nanoteknologi og kan downloades gratis på www.nano.dtu.dk. *Kursiverede* ord i teksten er forklaret i ordlisten bagerst i bogen.

Nanoteknologiens muligheder

Anne Hansen, NanoDTU

‘Nanoteknologiske Horisonter’ handler om nanoteknologisk forskning og anvendelse. Dette kapitel gennemgår en række begreber og definitioner, der er vigtige for læsningen af bogens øvrige kapitler. Desuden beskrives teknologiens baggrund og udvikling sammen med en kort præsentation af kapitlernes indhold. Nanoteknologi er ikke bare én teknologi. Det er en fælles betegnelse for en lang række metoder, processer og produkter, der allerede i dag bliver brugt inden for mange forskellige områder og i fremtiden udbredes endnu mere. Nanoteknologi er tværfaglig, og forskere med mange forskellige naturvidenskabelige uddannelser samarbejder på tværs af faggrænser i de projekter, der er beskrevet i resten af bogen.

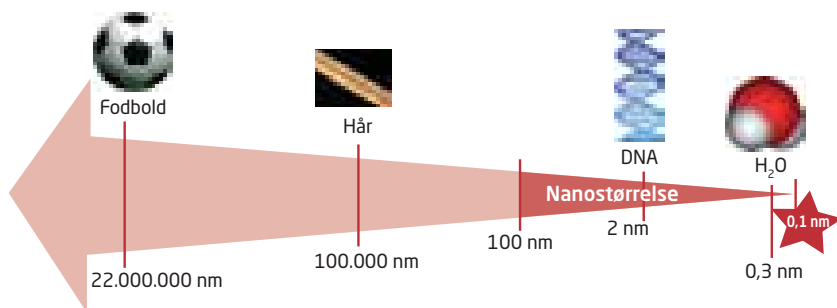
Til lærere og elever

‘Nanoteknologiske Horisonter’ er en lærebog om nanoteknologi til elever og lærere ved STX, HTX og HF. Bogen indeholder 13 kapitler, der dækker et bredt udsnit af nanoteknologisk forskning og anvendelse og suppleres af yderligere undervisningsmateriale, herunder øvelser og opgaver, uddybende læsestof og links, som findes på hjemmesiden www.nano.dtu.dk. Kapitlerne kan læses uafhængigt af hinanden og udvælges enkeltvis i forbindelse med pensum eller valgfrit stof.

Denne bog handler om nanoteknologi. ‘Nanos’ betyder dværg på græsk, men selvom vi bevæger os nede blandt meget små størrelser, betyder det ikke, at nanoteknologiens muligheder er små eller begrænsede. Tværtimod. Forskere og andre, der arbejder med nanoteknologi, bliver ofte stillet to spørgsmål: ‘Hvad er nanoteknologi’ og ‘Hvad kan det bruges til’. Det mest korrekte, men også ret upræcise svar på de to spørgsmål er: ‘Mange ting’. *Bilkatalysatorer*, computerchips, *sensoren* i bilens airbag, madindpakning, pap, kræftmedicin, tandpasta, solceller og biodiesel er alle eksempler på produkter, hvor der allerede i dag bliver anvendt nanoteknologi, og fremtiden vil bringe mange flere. Denne bog beskriver mangfoldigheden og potentialet i nanoteknologi, men før vi for alvor kaster os ud i emnet, gennemgår vi her nogle vigtige begreber og definitioner samt fortæller lidt om nanoteknologiens baggrund.

En nanometer (nm) er en milliardtedel af en meter, det vil sige 0,000000001 meter eller 10^{-9} meter. Til sammenligning er et vandmolekyle 0,3 nm stort, bredden af et DNA-molekyle er 2 nm, et menneskehår er 100.000 nm, og en fodbold er 22 millioner nanometer (figur 1). For at blive kaldt nanoteknologi, skal et materiale eller det apparat eller den proces, hvori materialet indgår:

- være i nanostørrelse, det vil sige i størrelsesordenen 0,1-100 nm på mindst en led, og
- have nye egenskaber, som skyldes dets nanostørrelse.

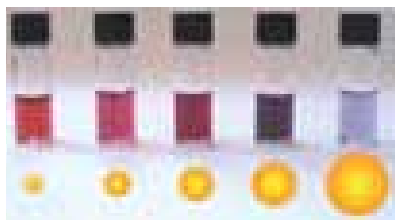


Figur 1. Forskellige materialer målt i nanometer.

Materialer i nanostørrelse ændrer opførsel

Et godt eksempel på et *nanomateriale* med nye egenskaber er guldnanopartikler. Guld er normalt et ædelmetal, der ikke reagerer med andre stoffer. For eksempel oxiderer guld i modsætning til sølv ikke. Det er derfor, man aldrig behøver at pudse sine guldsmykker. Men til forskernes store overraskelse, har det vist sig, at 2-3 nm små guldpartikler faktisk er meget reaktive og kan få kemiske reaktioner til at ske hurtigere end normalt. Det er ikke blot guldets reaktivitet, der ændrer sig, også farven forandres, når guld er i nanostørrelse (figur 2). Mens en guldring er gul, så er guldnanopartikler røde. Du kan læse mere om de reaktive guldnanopartikler i kapitel 3, der handler om de fysiske egenskaber ved katalyse og forskernes arbejde med at udvikle bedre katalysatorer.

Der er mange andre eksempler på materialer, der får nye egenskaber, når de er i nanostørrelse. Titaniumdioxidpulver (TiO_2) er hvidt og bruges som pigment i hvid maling. Nanopartikler af TiO_2 er derimod gennemsigtige for synligt lys og bruges til at blokere UV-stråling i mange solcremer. Aluminiumsdåser er svære at sætte ild til, mens nanopartikler af aluminium derimod er så eksplosive, at de bruges som tændingsmateriale i raketbrændstoffer.



Figur 2. Guldpartikler i forskellig størrelse har også forskellig farve.

Naturen kom først

Nanoteknologi er dog ikke noget, vi mennesker har skabt. Naturen har i millioner af år brugt nanoteknologi. Pollen, viruspartikler, mælkeproteiner og DNA-molekyler er alle biologiske nanopartik-

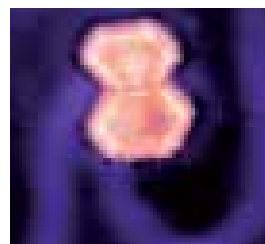
ler, og kopiering af DNA og fotosyntese sker ved hjælp af naturens egne nanomaskiner (figur 3A og B). Nanostrukturer på lotusblades overflader gør dem både vand- og smuds-afvisende, mens overfladekræfter mellem nanotynde hår på undersiden af gekkoens fødder og overfladen under den hjælper den med at hænge fast på loftet (figur 3C). Du kan læse mere om *lotuseffekten* i kapitel 6 og om *gekkoeffekten* i kapitel 7.



Figur 3. Pollen (A), viruspartikler (B) og gekkofødder (C) er alle eksempler på naturens nanoteknologi. Viruspartiklen i B er en influenzavirus. På C ses et udsnit af de millioner af 100 nm brede hår, der sidder på undersiden af gekkoens fødder.

‘Nano’ har altså altid været en del af vores hverdag. Grunden til, at teknologien ofte bliver præsenteret som noget helt nyt og menneskeskabt, er, at det først er inden for de sidste 30 år, at vi mennesker for alvor er blevet i stand til at se på nanoskalaen og dermed også bygge og manipulere med materialer i nanostørrelse. Startskuddet kom med udviklingen af *Skanning Tunnel Mikroskopet* (STM), der blev opfundet i 1981. Mikroskopet virker ved at, der løber en strøm mellem to elektrisk ledende materialer, når disse er få nanometer fra hinanden. Det er meget overraskende, da strøm, der som bekendt består af elektroner, normalt kun løber mellem materialer, der er i fysisk kontakt med hinanden. Strøm, der løber mellem to materialer uden fysisk kontakt, er næsten lige så uventet som at sparke en fodbold gennem en mur. Forklaringen på det usædvanlige fænomen, der kaldes for *tunneleringsstrøm*, er, at der på nanoskalaen gælder andre love end den klassiske fysik. Nanoverdenen styres efter *kvantemekanikkens* regler, der blandt andet tillader elektroner at ‘gå gennem mure’. Takket være STM kan forskerne i dag lave billeder af materials overflader, der er så detaljerede, at de kan se de enkelte atomer (figur 4). Du kan læse mere om STM i kapitel 2, der handler om mikroskoper.

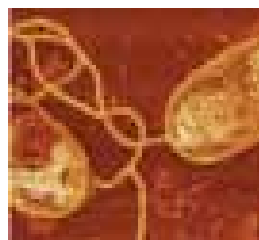
Figur 4. På Center for Atomic-Scala Materials Design og Center for Individual Nanoparticle Functionality undersøger forskerne katalytiske molybdænsulfidpartikler (MoS_2) med STM. Mikroskopets opløsning er så god, at man kan se de enkelte atomer på partiklernes overflade (lyse pletter).



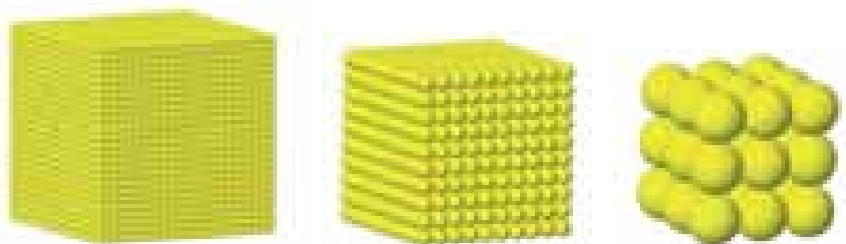
I 1986 blev et andet vigtigt nanoteknologisk værktøj opfundet, *Atomic Force Mikroskopet* (AFM), der er en videreudvikling af STM. Princippet i AFM går ud på at måle på de kræfter, der er mellem to materialer i nanometers afstand fra hinanden (figur 5). I mod-

sætning til elektrisk strøm, der kun løber mellem elektrisk ledende materialer, så påvirker alle – både elektrisk ledende og ikke-ledende – materialer hinanden på atomar skala. Det betyder, at man med AFM kan lave billeder af biologiske materialer, eksempelvis DNA og bakterier, ved at måle på atomare kræfter såsom *van der Waals-kræfter*, som du kan læse mere om i kapitel 6 og 7. Kapitel 11 handler om biofilm, som er slimede bakteriefilm, der er meget svære at bekæmpe med antibiotika. For at komme dem til livs, studerer forskerne bakterier og biofilm med AFM (*figur 5*). I dag er AFM og STM nogle af forskernes vigtigste nanoteknologiske værktøjer.

Figur 5. På Institut for Systembiologi studerer forskerne bakterier i biofilm med AFM. Billedet viser to Pseudomonas aeruginosa-bakterier med flageller ('haler').



Som de ovenstående eksempler viser, er der flere årsager til, at materialer opfører sig anderledes på nanoskalaen. I nogle tilfælde, som med STM, skyldes det, at der i nanoverdenen gælder andre love end den klassiske fysik. I andre tilfælde skyldes det, at nanopartikler af eksempelvis TiO_2 er mindre end lysets bølgelængde og derfor bliver usynlige for øjet, eller at nanomaterialerne har et større overflade/volumen-forhold som med guldnanopartiklerne. En terning, der måler 300 nm på hver side indeholder cirka 1 milliard atomer, hvoraf 0,6 % befinder sig på overfladen. En meget mindre terning blot 3 nm på hver side indeholder kun 1000 atomer, men her sidder 50 % på overfladen (*figur 6*). Denne enorme forøgelse af overfladearealet er skyld i mange nanopartiklers store reaktionsvillighed.

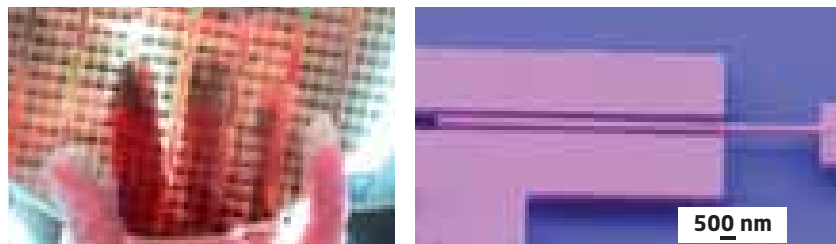


Figur 6. Jo mindre en terning eller partikel bliver, desto større en andel af materialets atomer (kugler) sidder på overfladen. Kemiske reaktioner sker altid på overfladen af partikler og derfor har nanopartikler ofte langt højere reaktivitet end større partikler af det samme materiale.

Nano her, der og alle vegne

Som vi har set, bruger vi allerede i dag nanoteknologien til mange ting. For eksempel indeholder din computer både nanotransistorer på mikrochips og nanotynde magnetiske lag i harddiskens læsehoved. Computerchippet fremstilles ved nanofabrikation, der dækker over en række teknikker, som også bruges til at fremstille bittesmå bjælker, der

kan spore bakterier i blodprøver og sprængstoffer i lufthavnen (figur 7). I kapitel 8 bliver tre grundlæggende teknikker bag nanofabrikation gennemgået.



Figur 7. Både computerchips (venstre) og bittesmå bjælker i mikro- (højre) og nanosensorer fremstilles ved nanofabrikation.

Der findes også en fjerde metode til at fremstille strukturer på nanoskalaen. Det kaldes lidt for sjov for nano-kartoffeltryk, fordi det minder om den måde, børnene i børnehaven laver tryk på t-shirts. Med nano-kartoffeltryk kan forskerne lave proteinmønstre på plastik, som de bruger til at binde og undersøge cellers evne til at finde vej (figur 9). Forskningen indgår i udviklingen af en vaccine mod kræft, som du kan læse mere om i kapitel 12. Nanoteknologi anvendes også til at designe overflader med særlige egenskaber. Ved at efterligne nanostrukturerne på lotusplantens blade som beskrevet i kapitel 6, laver forskerne blandt andet vandafvisende bilruder og smudsafvisende materialer. Nanostrukturerede overflader forhindrer også graffiti i at sidde fast på togene og mikroorganismer i at gro på skibsbunde.

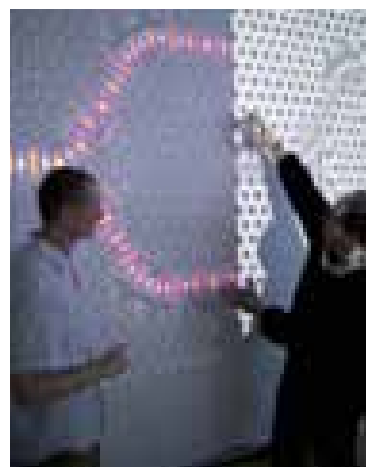
Andre nanoteknologiske opfindelser kommer først om 10-15-20 år eller endnu længere ude i fremtiden. I kapitel 10 om *nanofotonik* kan du læse mere om forskernes arbejde med at lave, kontrollere og opfange lyspartikler (= *fotoner*). Målet er at bygge en optisk computer, der fungerer ved hjælp af lys frem for strøm, og som derfor arbejder op til 1000 gange hurtigere end de computere vi har i dag (figur 8).

Figur 8. På Institut for Fotonik udvikler forskerne krystalliske bølgeledere med nanostrukturer, der bøjer og deler lyset.

Bolde og rør – nanoteknologiens kæledægger

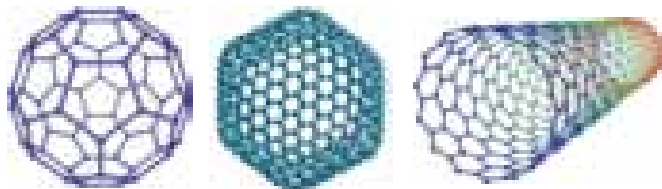
Vi har allerede beskrevet de vigtige nanoteknologiske mikroskoper STM og AFM. Nanoteknologi forbindes også ofte med de nye materialer, *buckyballs* og *nanorør*. Buckyballs eller *Buckminsterfullerener* er sat sammen af 60 carbonatomer til en kugle med en diameter på 1 nm på samme måde som felterne på en fodbold (figur 9).

C_{60} -molekylerne blev opdaget af de tre forskere Robert F. Curl, Harold W. Kroto og Richard E. Smalley i 1985. Før da kendte man kun til to rene former af carbon: *grafit* og *diamanter*. De små carbonbolde var så bane-



brydende, at Curl, Kroto og Smalley i 1996 fik nobelprisen for deres opdagelse. Nogle forskere forsøger at bruge de hule C_{60} -molekyler til behandling af kræft ved at sætte signalstoffer, som kun genkendes af kræftceller, på ydersiden af kuglerne. Når de optages og nedbrydes inden i kræftcellerne, slipper medicinen ud og dræber cellerne. Buckyballs har flere specielle egenskaber, der gør dem velegnede i mange produkter. Fremstillingen af molekylerne er imidlertid så dyr, at det nok er begrænset, hvor meget de bliver anvendt.

En anden vigtig carbonstruktur er *carbonnanorør*, der ligner lange ruller hønsenet (figur 9). Rørene er blot én nanometer brede og op til tusindvis nanometer lange. De er desuden helt fantastiske til at lede strøm samt ekstremt stærke, lette og bøjelige. Derfor bruges de både i tennisketsjere, golfkøller og Tour de France-cykler, hvor de giver øget styrke og mindre vægt. Deres evne til at lede strøm næsten uden modstand betyder, at mange spår dem en stor fremtid blandt andet i nanoelektronik, som kapitel 9 handler om.



Figur 9. Fullerener. C_{60} -molekyler er en del af fulleren-familien, der består af rene carbon-molekyler i form af hule kugler (herunder buckyballs) og rør (carbonnanorør).

Hvis computere og anden elektronik i fremtiden skal have dele lavet af nanorør, er det nødvendigt, at forskerne lærer mere om rørenes egenskaber og finder en nem måde at massefremstille dem på. Kapitel 7 handler blandt andet om nanorobotter, der kan flytte rundt på nanorør. Rørene er så små, at det er yderst vanskeligt at gribe fat i dem. Et andet problem er rørenes fantastiske styrke, der faktisk er et problem, når de skal brækkes af det underlag, hvor de bliver dyrket. I stedet for at rørene knækker, knækker robotarmen ofte, så forskerne arbejder hårdt på at udvikle en superstærk nanoarm. Ikke overraskende har det vist sig, at det bedste design for armen ligner knoglestrukturen i en menneskearm, som naturen jo har brugt millioner af år på at udvikle (figur 10).

Stjerne eller problembarn

Nanoteknologien kan også bruges til at bekæmpe forurening og til at forbedre miljøvenlig energiproduktion. Nanopartikler i bilkatalysatorer fjerner skadelige giftstoffer fra bilernes udstødning, jernnanopartikler kan rense forurenede grundvand, og nanobiosensorer kan spore bakterier i drikkevandet. Endelig kan nanomaterialer bruges til effektive *elektrolyseceller*, der fremstiller hydrogen ved hjælp af elektricitet fra solceller eller vindmøller, eller til *brændselsceller*, der omdanner hydrogen til strøm. Forskere fra DTU arbejder med at udvikle bedre elektrolyse- og brændselsceller, som du kan læse om i kapitel 5. Kapitel 4 handler om bioraffineriet, hvor nanokatalysatorer blandt andet bruges til fremstilling af biobrændstoffer og miljøvenlig plastik ud fra planterester og slagteriaffald.



Figur 10. Nanoarmen er designet, så den ligner knoglerne i menneskearmen.

Figur 11. Dafnier er en vigtig del af økosystemet. På Institut for Vand og Miljøteknologi bruger forskerne de små krebsdyr til at undersøge blandt andet C_{60} -molekylers optagelse i organismen (sorte prikker).



Som med alle andre teknologier og nye materialer er der selvfølgelig også en risiko for, at nogle nanomaterialer er skadelige for vores miljø eller helbred. Nanopartiklers ringe størrelse betyder, at de i visse tilfælde kan optages i kroppen og på grund af deres store reaktivitet muligvis forårsage vævsskader. Nanotoksikologi er et nyt forskningsområde, hvor forskerne studerer forskellige nanomaterialers indflydelse på mennesker og miljø (figur 11), som du kan læse om i kapitel 13.

Nanoteknologien krydser faggrænser

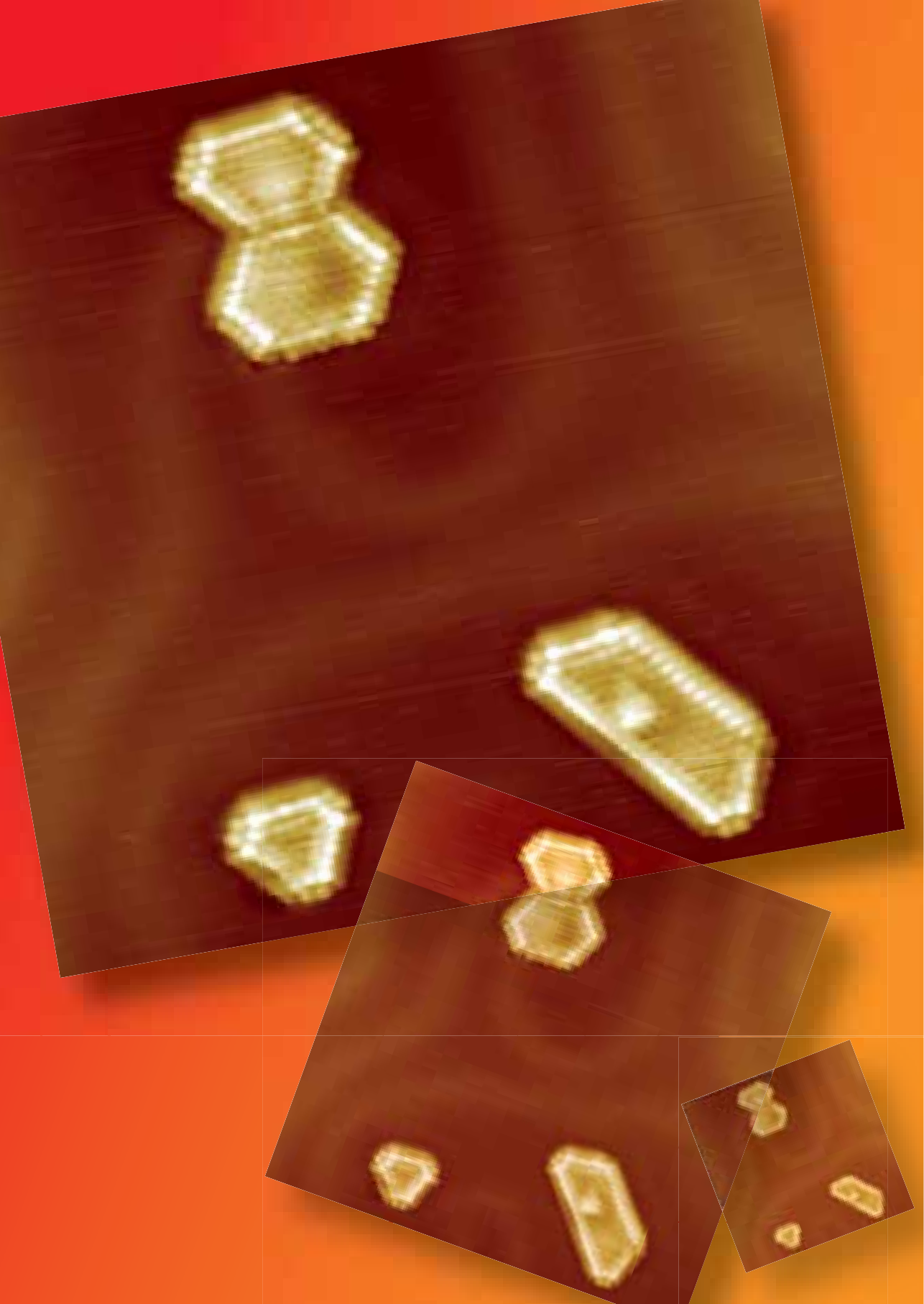
Forhåbentlig har du nu fået et indtryk af, at nanoteknologi er mange ting. Nanoteknologi er mere end bare en teknologi, det er en *tilgang* til mange typer forskning og produktion, hvor materialers egenskaber på nanoskala giver os mulighed for at skabe produkter med bedre og i mange tilfælde helt nye egenskaber. Derfor er anvendelsen af nanoteknologi heller ikke begrænset til et enkelt område af samfundet, men vil med tiden blive en naturlig del af forskning, fremstillingsmetoder og produkter alle vegne omkring os. Af samme grund er nanoteknologisk forskning også tværfaglig (figur 12), og forskere med meget forskellige uddannelser arbejder sammen på kryds og tværs. Hvis man vil arbejde med nanoteknologi, kan man for eksempel vælge at læse til ingeniør, studere fysik, kemi, biologi, biokemi eller medicin. Vi håber, at vi med denne bog vækker din nysgerrighed og lyst til at arbejde videre med nanoteknologi både i skolen og senere hen.



Figur 12. Nanoteknologi er tværfaglig.



Kapitlets forfatter. Redaktør Anne Hansen.



Nanoteknologi i billeder



Jakob B. Wagner, Center for Elektronnanoskopi

Sebastian Horch, Center for Atomic-scale Materials Design, Institut for Fysik

Jane Hvolbæk Nielsen, Center for Individual Nanoparticle Functionality, Institut for Fysik

Kristian Mølhave, Institut for Mikro- og Nanoteknologi

Det bliver aldrig muligt at se atomer med det blotte øje eller et almindeligt lysmikroskop. Men takket være nogle helt nye typer mikroskoper er det i dag muligt at se atomer i en prøve. I stedet for lys bruger mikroskoperne enten elektroner eller ultrafine nåle med spidser blot få atomer brede til at undersøge overfladen med. Fælles for mikroskoperne er, at man kan bruge dem til at studere, hvordan de enkelte atomer i en prøve er placeret. Det skaber helt nye muligheder for forskerne, der blandt andet bruger den avancerede teknologi til at designe bedre katalysatorer, bygge nanoelektronik og studere bakterier i deres naturlige miljø.

Med det blotte øje kan man skelne ting, der er lidt mindre end 0,1 mm, hvilket svarer til tykkelsen af et hår. Gennem de sidste 400 år har mennesket udviklet stadigt bedre mikroskoper, som har sat os i stand til at undersøge mindre og mindre genstande (*boks 1*). Men der er en fysisk grænse for, hvor små ting man kan se med et almindeligt *lysmikroskop*. Hvis man vil under den grænse, må man bruge noget andet end lys til at 'se' med, og det er netop det, der er fælles for mikroskoperne, som dette kapitel handler om, nemlig *elektronmikroskoper* og *Skanning Probe Mikroskoper* (SPM).

Et kig ind i mikrochippens verden

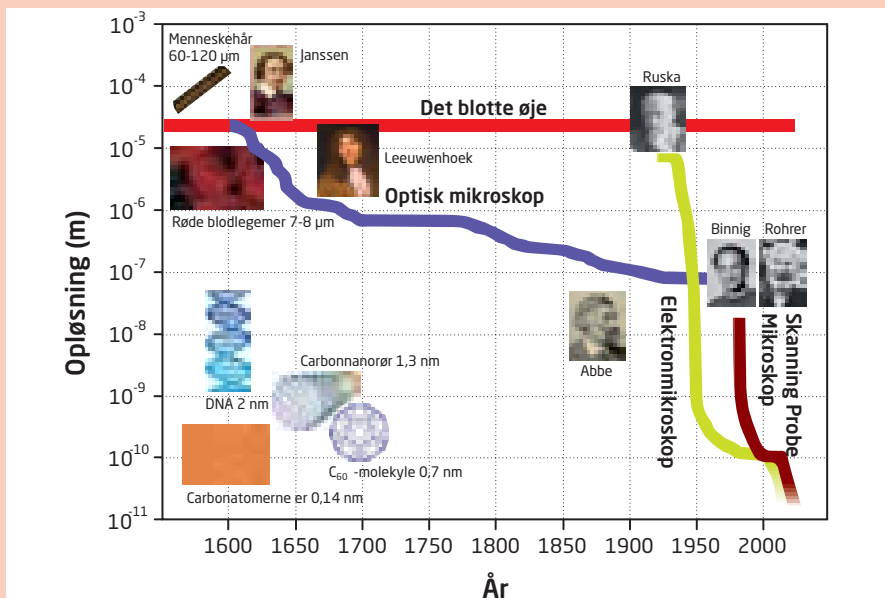
Byggestenene i nanoteknologien er for små til at se med det blotte øje. Hvis man for eksempel ser på et *integreret kredsløb* eller *mikrochip*, som man kender fra stort set alle elektroniske apparater, består den af små ledninger og elektriske komponenter, som er umulige at se uden mikroskop.

Figur 1 viser et fotografi af en typisk mikrochip sammen med en femogtyveøre og ved siden af et billede af den samme mikrochip set under et lysmikroskop. Hele mikrochippet er cirka 1 mm stor. Selv under et lysmikroskop er det svært at skelne de enkelte komponenter, og det er umuligt at se, om der for eksempel er skader på nogle af ledningerne. Senere i kapitlet vender vi tilbage til chippen, hvor vi kan se endnu flere detaljer med elektronmikroskopet.



Figur 1. En mikrochip består af mange små ledninger og elektriske komponenter. Til venstre ses et fotografi af en typisk mikrochip sammen med en femogtyveøre og til højre ses den samme mikrochip under et lysmikroskop. Her kan man begynde at ane de enkelte ledninger og komponenter som mikrochippen består af.

Boks 1. Mikroskopets historie



Mikroskopernes opløsning er blevet bedre og bedre de sidste 400 år.

1590: De hollandske linselivere Hans og Zacharias Janssen laver det første mikroskop.

1675: Anton van Leeuwenhoek bruger et simpelt lysmikroskop med kun en linse til at studere bakterier og insekter.

1878: Ernst Abbe beskriver den matematiske teori, der viser sammenhængen mellem lysets bølgelængde og mikroskopets opløsningsevne.

1938: Ernst Ruska udvikler elektronmikroskopet.

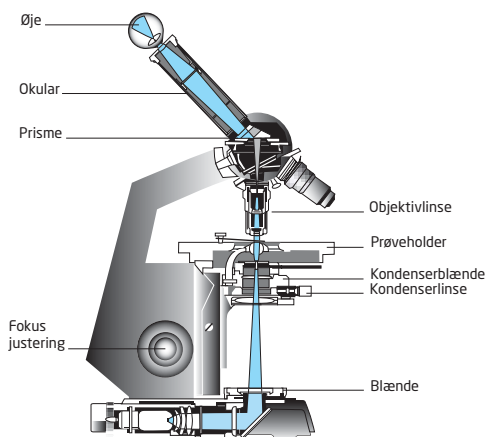
1981: Gerd Binnig og Heinrich Rohrer opfinder *Skanning Tunnel Mikroskopet* (STM).

1986: Gerd Binnig, Calvin Quate og Christoph Gerber opfinder *Atomik Force Mikroskopet* (AFM). STM og AFM tilhører gruppen af *Skanning Probe Mikroskoper*.

Lysmikroskop: Naturen sætter grænsen for opløsningen

Før vi vender os mod elektronmikroskoperne og SPM, starter vi med at se på principperne i lysmikroskopi. Ordet mikroskop kommer fra de græske ord for lille (*'mikros'*) og betragte (*'skopein'*). Et lysmikroskop er i princippet en række forstørrelsesglas placeret i forlængelse af hinanden. På den måde får man en bedre forstørrelse og et tydeligere billede, end når man kun bruger ét forstørrelsesglas eller én linse. Lysmikroskopet fungerer ved, at lyset fra en kraftig pære fokuseres på det objekt, man undersøger, som det er vist i *figur 2*. Objektet kaster lyset tilbage mod objektivlinsen, der forstørrer billedet. Ved at kigge ned i okularet opfanger vi det forstørrede billede med vores øjne.

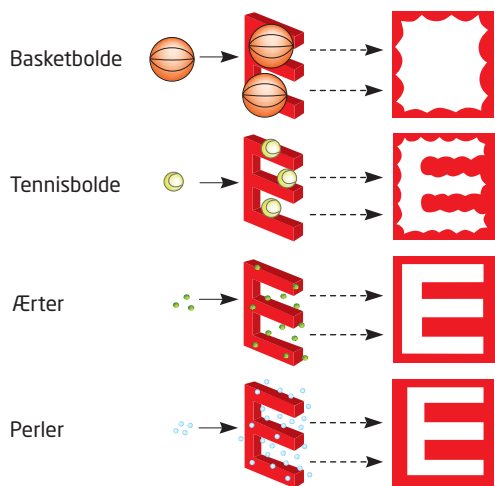
Figur 2. Et lysmikroskop består af en lyskilde, kondenserlinser og objektivlinser. Lyset fra lyskilden fokuseres på prøven ved hjælp af kondenserlinserne, mens forstørrelsen af det objekt, man undersøger, sker i objektivlinserne.



Der er en grænse for, hvor mange detaljer man kan se med et lysmikroskop. Den grænse er givet af naturen og har at gøre med bølgelængden af synligt lys, og ligegyldigt hvor mange og hvor gode linser man bruger, kan man ikke overskride den. For at forstå det, er det nødvendigt at forstå forskellen mellem 'forstørrelse' og 'opløsning'. Man kan altid zoome ind eller forstørre et billede, men det er ikke sikkert, at man kan se flere detaljer i billedet efter forstørrelsen.

Opløsningen er et mål for størrelsen af de mindste detaljer, man kan se i et billede, uanset hvor meget man forstørrer. I *figur 3* har vi forsøgt at lave et billede af bogstavet E ved at bruge bolde af forskellig størrelse til at 'se' med. Boldenes størrelser illustrerer forskellige opløsninger. Hvis man skyder de største bolde (basketbolde) mod E'et, kan de kun passere uden om E'et og ikke igennem tværstregerne. Derved får man bare et firkantet billede, som ikke har ret mange detaljer – uanset hvor meget man forstørrer dette billede, kan man ikke se, at det er et E. Hvis man bruger mindre bolde, danner man et skarpere billede med flere detaljer, og man kan nu se, at det er et E. Både i eksemplet med boldene og for rigtige mikroskoper gælder det, at jo bedre opløsning, des flere detaljer får man med på billedet.

I rigtige mikroskoper er det ikke boldenes størrelse, men lysets bølgelængde, der sætter grænsen for opløsningen. Lys består af bølger med en bestemt bølgelængde. For synligt lys ligger bølgelængden mellem 400 nm (blåt lys) og 700 nm (rødt lys). Bølgelængden af lyset svarer til størrelsen af boldene i *figur 3* og definerer altså vores opløsning. Hvis E'et kun



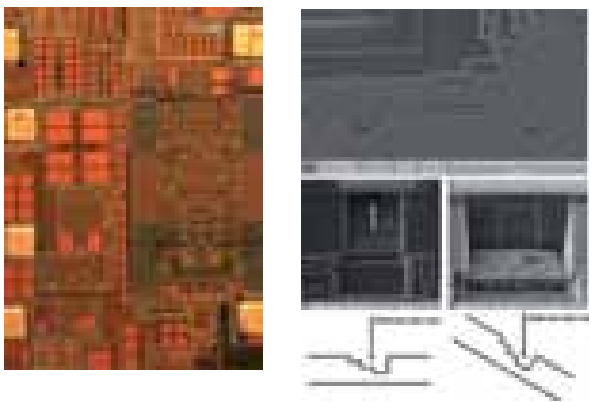
var 500 nm højt, ville lyset ikke kunne opløse alle detaljer, ligesom basketballene ikke kan det. Vil man se detaljer, der er mindre end cirka 200 nm, må man bruge noget andet end lys til at 'se' med.

Figur 3. Opløsningen af et billede er et mål for, hvor mange detaljer man kan se på billedet, og er begrænset af lysets bølgelængde. Her svarer boldenes størrelse til lysets bølgelængde.

Elektroner i stedet for lys

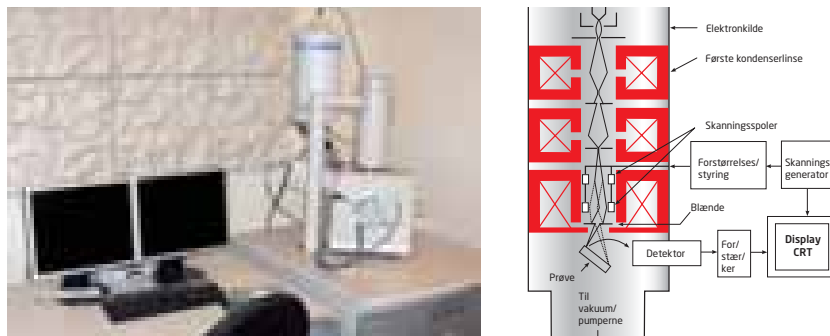
Figur 4 viser mikrochippen fra figur 1 forstørret i lysmikroskopet samt ved højere forstørrelse. Billedet til højre er taget med et elektronmikroskop, der laver billeder ved hjælp af elektroner i stedet for synligt lys. Fordelen ved at bruge elektroner i stedet for lys er, at man kan lave elektronstråler med meget kortere bølgelængde end bølgelængden af det synlige lys. Det skyldes, at elektronstrålens bølgelængde afhænger af hastigheden af elektronerne, og at hastigheden kan kontrolleres forholdsvis nemt ved at accelerere elektronerne op over et elektrisk spændingsfelt. Det betyder, at man med et elektronmikroskop kan forbedre opløsningen tusind gange. På det øverste billede til højre i figur 4 ser man tydeligt de enkelte ledninger på mikrochippen. Den lysegrå firkant i toppen af billedet er en af de store gyldne firkanter i figur 1. Det er kun overfladen af mikrochippen, man kan se på billedet, og da mange af ledningerne og de elektriske komponenter ligger i lag under overfladen, skærer man et hul i prøven (nederst til venstre på billedet til højre) og ser ind på siden af hullet (nederst til højre).

Figur 4. Mikrochippen fra figur 1 set med lysmikroskop (venstre) og elektronmikroskop (højre). Øverst til højre ses chippen oppefra, mens de to nederste billeder til højre viser det indvendige af chippen.



Billederne i figur 4 er taget med et såkaldt *Scanning Elektronmikroskop* (SEM). Et SEM fungerer i princippet som et lysmikroskop, blot er lysets fotoner skiftet ud med elektroner

(figur 5). Ved hjælp af *elektromagnetiske linser* fokuseres elektroner med en bestemt energi til en stråle med en diameter på 1 nm, som fejer (deraf navnet *Skanning Elektronmikroskop*) hen over prøvens overflade. Når elektronstrålen rammer atomer i overfladen, slår den nogle af atomernes elektroner løs. De løsslåede elektroner kaldes for sekundære elektroner og opfanges af en detektor, hvorefter den elektriske information oversættes til et billede i en computer. Antallet af sekundære elektroner afhænger af atomernes masse og af overfladens topografi, det vil sige højdeforskellene. Derfor kan et SEM både fortælle noget om prøveoverfladens form og om, hvilke materialer prøven består af.



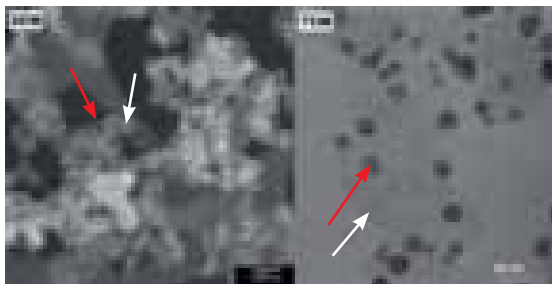
Figur 5. Venstre: Et typisk SEM. Højre: Skematisk opbygning af SEM. Ligesom det optiske mikroskop har et SEM linser, der samler elektronstrålen. Linserne er hule, så elektronstrålen kan bevæge sig gennem dem. Elektroner bremses ved sammenstød med luftens molekyler, derfor tømmer en pumpe elektronmikroskopet for luft. En detektor opfanger de sekundære elektroner, der bliver analyseret, hvorefter forskerne aflæser information om prøvens form, og hvilke stoffer den består af, på en computer.

I stedet for elektroner kan man også skanne med ioner i et SEM. En stråle af elektrisk ladede ioner kan styres på samme måde som elektronstrålen, og fordi massen af ionerne er så stor, slår de atomer løs, når de rammer prøven. På den måde kan man bruge ionstrålen som en kniv og skære meget præcist i prøven. I figur 4 har vi skåret et hul i mikrochippen, så vi kan se, hvad der gemmer sig under overfladen. De elektriske komponenter og ledninger ligger i flere lag, så for at undersøge de 'gemte' komponenter skræller man de øverste lag af. Når man bruger ioner til at skære i prøven, kalder man mikroskopet et *Fokuseret Ionstråle Mikroskop* eller et FIB efter det engelske navn 'Focused Ion Beam microscope'. Du kan læse mere om brugen af FIB i kapitel 8, der handler om, hvordan man fremstiller mikro- og nanokomponenter. SEM er et meget anvendt mikroskop, som mange forsknings- og udviklingsafdelinger bruger rutinemæssigt. Det er dog typisk begrænset til at kunne se fra millimeter ned til en størrelsesorden på cirka 10 nm. Hvis man vil zoome længere ind, må man bruge et andet mikroskop, som næste afsnit handler om.

Vi zoomer ind på nanopartikler

En typisk katalysator består af partikler, der kun er nogle få nanometer (10^{-9} m) store. Disse partikler ligger spredt ud på et andet materiale, for at de ikke skal klumpe sammen.

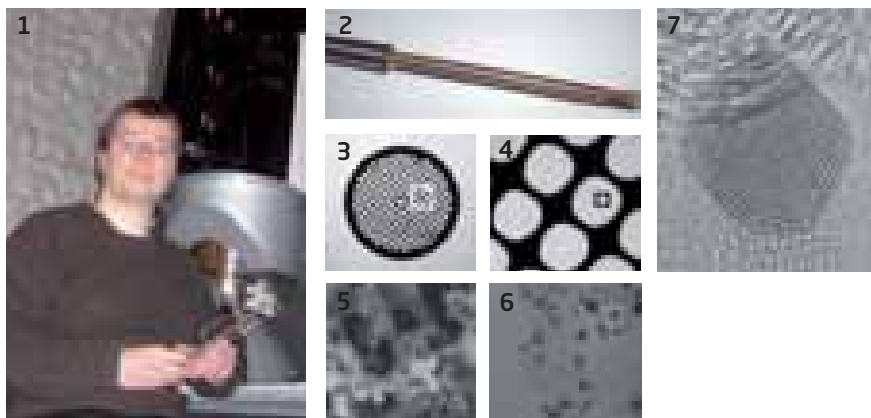
Katalysatorer bliver gennemgået i detaljer i kapitel 3, lige nu er det nok at vide, at katalysatorpartiklernes form er afgørende for, hvor godt katalysatoren virker.



Figur 6. En katalysator bestående af platinanopartikler (rød pil) på en overflade af carbon (hvid pil) set gennem et SEM (venstre) og et TEM (højre).

Figur 6 viser to billeder af en typisk katalysator taget med elektronmikroskop. Katalysatoren består af få nanometer store platinpartikler lagt ud på en overflade af carbon. Billedet til højre er taget med et *Transmissions Elektronmikroskop* (TEM) og laver billeder med en bedre opløsning end et SEM. Den største forskel på de to mikroskoper er dog, at mens man i et SEM kun ser på overfladen af prøve, så kigger man med et TEM igennem prøven, og dermed får man også oplysninger om det indre af nanopartiklerne. For at elektronerne skal kunne bevæge sig igennem en prøve, skal prøven være meget tynd – helst ikke over 200 nm tyk. Til gengæld kan man så få en opløsning helt ned på 0,5 ångstrøm, det vil sige 0,05 nm. Et atom er typisk 1-3 ångstrøm i diameter, så med et TEM kan man se de enkelte atomer i et materiale.

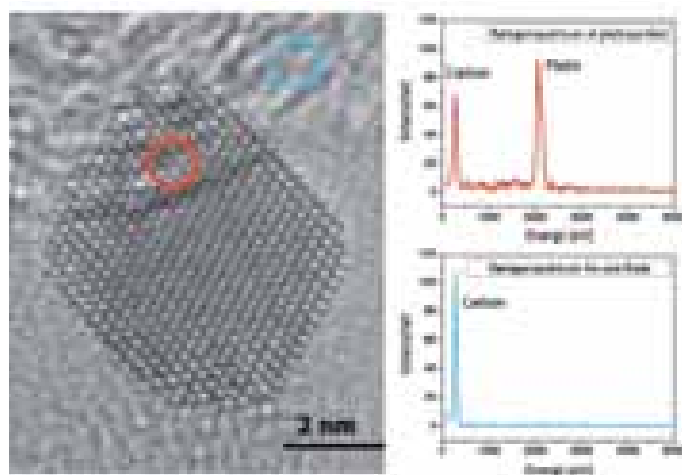
Det kan være svært at forestille sig, hvor meget et materiale skal forstørres, for at man kan se atomerne. I figur 7 forstørres vi en prøve gennem flere trin for til sidst at vise prøven i cirka 10 millioner gange forstørrelse.



Figur 7. Fra Jakob til atomer: På første billede ses forfatteren ved siden af et TEM. I hånden har han en prøveholder, som også ses på billede 2. Herfra zoomes der først ind til det såkaldte TEM-gitter (billede 3 og 4), der indeholder prøven, og dernæst helt ind på de enkelte nanopartikler (billede 5, 6 og 7). Prikkerne på partiklen på billede 7 svarer til enkelte atomer.

Den bedste opløsning, man kan få i dag (2008) med elektronmikroskoper, er lidt under 0,1 nm. Bølgelængden for elektroner, der er accelereret op med 300 kV, er dog cirka 0,002 nm. Desværre kan de elektromagnetiske linser i elektronmikroskoperne ikke laves lige så perfekte, som man kender det fra glaslinserne i lysmikroskoper. Det er derfor de elektromagnetiske linser, der sætter begrænsningen for, hvor god en opløsning vi kan få med elektronmikroskoper. Men selvom linserne altså langt fra er perfekte – forskerne sammenligner dem nogle gange med at bruge bunden af en colaflaske som brilleglas – er opløsningen stadig cirka 0,2 nm, hvilket er tusind gange bedre end et lysmikroskop. Derudover er det i dag lykkedes at udvikle et ekstra sæt linser, som kan sættes på TEM, så opløsningen forbedres til cirka 0,07 nm. Man kan sige, at mikroskopet har fået briller.

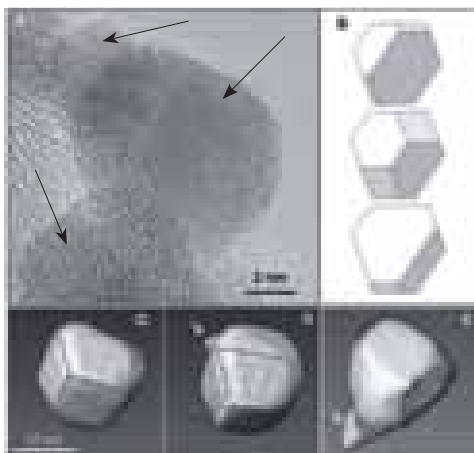
Ud over at vise prøvens form kan et elektronmikroskop som nævnt også bruges til at identificere, hvilke grundstoffer prøven består af. Når elektronstrålen rammer prøven, udsendes der blandt andet røntgenstråling fra prøven. Det er, fordi elektronerne eksiterer atomerne i prøven, og når de henfalder igen, udsender de stråling, der er unikt for hvert grundstof i det periodiske system. Ved at måle energien af disse røntgenstråler kan man derfor finde ud af, hvilke grundstoffer prøven indeholder. Det er faktisk muligt at 'zoome ind' på ganske få atomer og finde ud af nøjagtigt, hvilket grundstof der er tale om. Derved får man et ret præcist billede af både formen på prøven og sammensætningen af den. I figur 8 ses såkaldte *røntgenspektre* for to forskellige områder på en prøve. Ved at sammenligne toppenes placering i spektrene med kendte materialer kan vi se, at partiklen består af platin, mens baggrundsmaterialet er carbon.



Figur 8. Elektronmikroskopet fortæller også, hvilke grundstoffer en prøve består af. Venstre: TEM-billede af en prøves form. Højre: Spektrum der viser, at prøven består af platinpartikler på en overflade af carbon.

På TEM-billederne ser de undersøgte prøver altid flade ud, fordi elektronstrålen sendes hele vejen igennem prøven i stedet for at blive reflekteret som i et SEM. Det vil sige, at vi kun kan se partiklerne i to dimensioner. For at få en bedre forståelse af hvordan materialet ser ud i tre dimensioner (3D), kan man ved hjælp af flere billeder og computerberegninger lave modeller, der viser materialet i 3D. De metoder, som forskerne har udviklet, er

inspireret af dem, som lægerne bruger til at lave tredimensionelle billeder ud fra serier af røntgenbilleder. Ved at tage en hel stribe TEM-billeder af en prøve, hvor hvert billede er taget fra en ny vinkel, kan man med et computerprogram regne sig frem til, hvordan prøven ser ud i 3D. *Figur 9* viser sådan et computergenereret 3D-billede af en platinnanopartikel. Billedet viser, at der er tale om to platinpartikler, som sidder sammen. Metoden til at lave 3D-billeder kaldes tomografi. Forskerne bruger blandt andet tomografi, når de skal undersøge partiklernes overflade og finde ud af, hvilke overflader der gør partiklerne til de bedste katalysatorer.

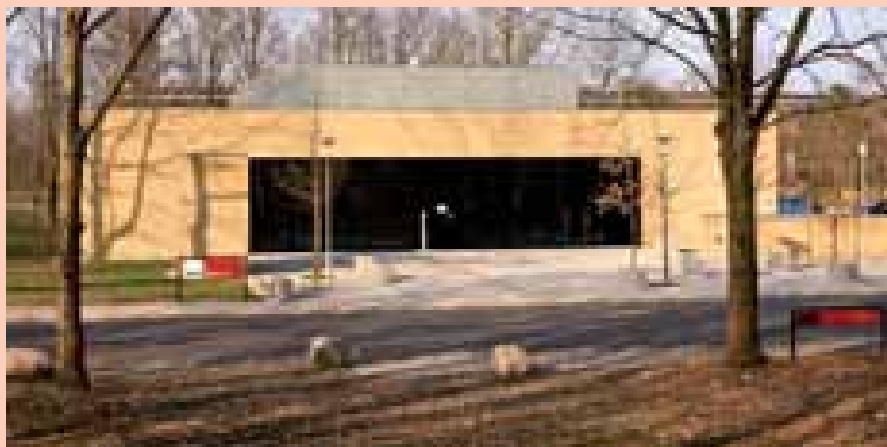


Figur 9. A: TEM-billede, der viser et plant billede af tre platinpartikler. B: Den store partikel i midten i A kan have tre forskellige rummelige former, der alle ser ens ud på det plane billede. Man kan ikke fra A umiddelbart afgøre, hvilken rummelig struktur der er den rigtige. C, D, og E: 3D-billeder af partiklerne fra A set fra forskellige vinkler. Billederne er lavet ved at lade en computer kombinere mange 2D TEM-billeder. Metoden kaldes tomografi.

Katalysatorpartikler ændrer form alt efter, hvilken type gas der omgiver dem. Derfor er det en fordel at studere dem i elektronmikroskopet omgivet af den gas, de skal virke i – for eksempel udstødningsgassen fra en bilmotor. Men som vi har beskrevet tidligere, bliver elektroner bremset af sammenstød med luftens molekyler. Derfor kræver det snedige løsninger for at forhindre sammenstødene mellem gasmolekyler og elektroner. De senere år er der blevet udviklet elektronmikroskoper med særlige pumpemekanismer, så mikroskoperne stadig har *atomar opløsning*, selv når der er en gas omkring prøven i mikroskopet. Man kan altså studere katalysatorerne, mens de virker.

Elektronmikroskoperne fungerer altså groft sagt på samme måde som lysmikroskopet, idet en elektronstråle skydes ned på en prøve. I SEM måles de reflekterede sekundære elektroner, der bliver slået løs fra overfladens atomer, mens det i TEM er elektronerne fra elektronstrålen, som, efter de har passeret igennem prøven, bliver opsamlet af en detektor. I begge tilfælde dannes der et billede af prøven. I SEM er det typisk overfladens struktur man får informationer om, mens et TEM også giver informationer om prøvens indre.

Boks 2. Fra mikroskopi til nanoskopi

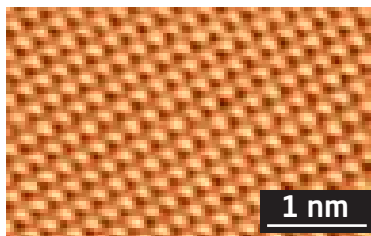


DTU's Center for Elektronnanoskopi (CEN) blev indviet i december 2007. Centret har syv nye elektronmikroskoper (fire SEM og tre TEM), blandt andet et af de kraftigste TEM'er i verden. De ekstremt følsomme mikroskoper står i hvert deres rum, isoleret fra naborummene og omgivelserne udenfor blandt andet med lydisolerende materiale på alle vægge og store betonblokke i jorden under hvert rum. Desuden er der under hele bygningen udgravet et hul lige så dybt, som bygningen er høj, der er fyldt op med isolerende materiale.

Billeder af enkelte atomer

Som beskrevet i de foregående afsnit ligner elektronmikroskoper til en vis grad lysmikroskopet, blot skyder man på sin prøve med elektroner i stedet for fotoner. I 1981 blev en helt ny type mikroskop opfundet, som fungerede fundamentalt anderledes end både lys- og elektronmikroskoperne. *Skanning Tunnel Mikroskopet* (STM) laver billede af atomer ved hjælp af den såkaldte tunneleringsstrøm. Den vender vi tilbage til senere.

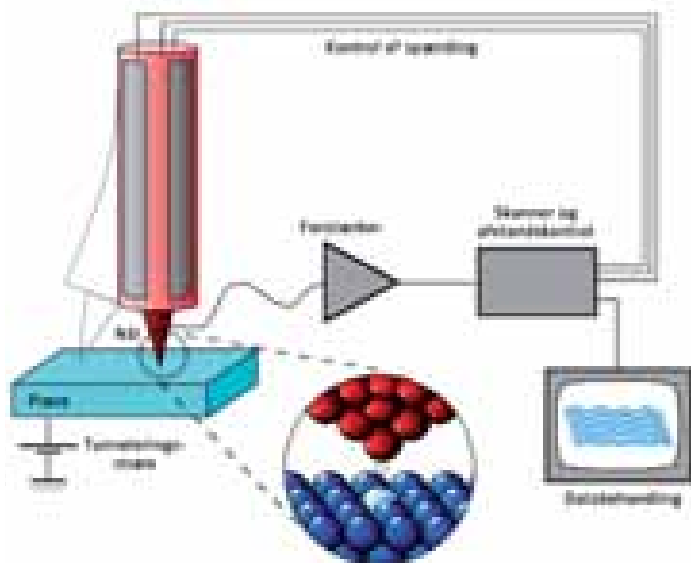
STM'et var startskuddet til udviklingen af en hel familie af Skanning Probe Mikroskoper (SPM), der har det til fælles, at de fungerer ved hjælp af en meget tynd probe – en nål – som føler sig frem til, hvordan overfladen ser ud, lidt som når en blind bruger sin finger til at læse blindskrift. Med et SPM kan man under ideelle betingelser 'se' enkelte atomer, og man kan desuden undersøge prøver i meget forskellige miljøer, eksempelvis luft, væske og vakuum. SPM bruges blandt andet til at undersøge katalytiske nanopartikler, da det kun er overfladen af partiklen, der virker som katalysator. Det er også primært overfladen, der er interessant, når man vil forstå, hvorfor nogle materialer rustner, da det kun er overfladen, der reagerer med luftens molekyler. I dette kapitel skal vi se nærmere på de to almindeligste typer SPM, nemlig STM og AFM.



Figur 10. STM-billede af en grafitoverflade, hvor de enkelte carbonatomer kan ses. Billedet er taget i atmosfærisk luft.

Figur 10 viser et eksempel på en overflade skannet med et STM. Prikkerne på billedet svarer til de enkelte carbonatomer på grafitoverfladen. Når man som her kan se de enkelte atomer, siger man, at man har atomar opløsning. For at opnå atomar opløsning kræver det, at STM-nålen er så spids, at den i princippet ender i ét atom. Det er igen samme princip som med boldene og billedet af E'et i figur 3: det, man 'ser' med (her nålen), må ikke være større end det, man gerne vil se.

Et STM virker via et kvantemekanisk fænomen, der hedder *tunnelering*. En tunneleringsstrøm er en ganske lille strøm, der i dette tilfælde løber mellem STM-nålen og overfladen af prøven, når der er lagt en spændingsforskel mellem de to (figur 11). Ifølge en klassisk opfattelse af strøm burde der ikke løbe nogen strøm mellem nålen og overfladen, da de ikke rører hinanden, men det gør der altså alligevel. Tunneleringsstrøm er et af de fænomener, som man ser på nanoskala, hvor det er *kvantemekanikkens* love, der bestemmer. Tunneleringsstrømmen løber kun, når nålen er nogle få nanometer fra overfladen. Størrelsen af strømmen afhænger eksponentielt af afstanden mellem nålen og overfladen. Det betyder i praksis, at strømmen bliver 10 gange større, hvis afstanden bliver blot 0,1 nm mindre. Nålen kan altså mærke højdevariationer på overfladen på størrelse med enkelte atomer.



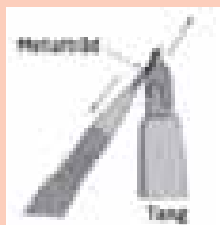
Når man skanner med et STM, sørger man for, at tunneleringsstrømmen hele tiden er konstant. For at den kan være det, skal afstanden mellem overfladen og nålen holdes konstant. Nålen tvinges derfor til at bevæge sig op og ned i takt med højdevariationerne på overfladen. Nåleens position måles og omsættes til et billede som dem, der er vist i figur 12. Mørke nuancer svarer til dale i overfladen, lyse nuancer svarer til toppe. I figur 12 kan man se højdeforskelle på kun 0,02 nm.

Figur 11. Skanning Tunnel Mikroskop (STM).

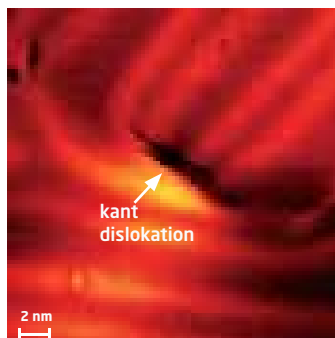
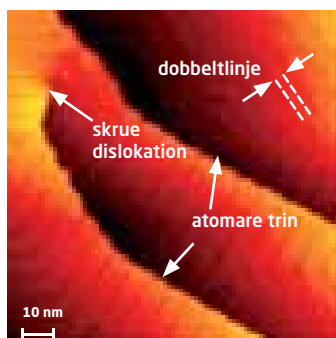
Et typisk STM kan skanne billeder med op til en mikrometer (10^{-6} m) i bredden og en højdevariation på omkring 20 nanometer. Så selv når STM'et skanner det største område, det kan, kan man altså ikke med det blotte øje se, at tippen bevæger sig.

Boks 3. Vi 'spidser blyanten'

Der er mange måder at spidse en metaltråd på, så den kan bruges som STM-nål. Den mest simple måde er blot at klippe en metaltråd over på skrå. I andre tilfælde ætser man tråden over.



En perfekt nål ender i en spids blot få atomer bred. Jo færre atomer i spidsen, jo bedre bliver billedets opløsning. Med en dårlig nål er det som at læse blindskrift med vanter på, mens en perfekt spidset nål giver atomar opløsning. På billedet herover til højre ses et SEM-billede af en STM-nål. Det er kun spidsen af det metal, der stikker allerlængst ud, der har betydning, og denne nål gav atomar opløsning af en grafitoverflade.



Figur 12. STM-billede af en guldoverflade med typiske strukturer, som man finder på krystaloverflader.

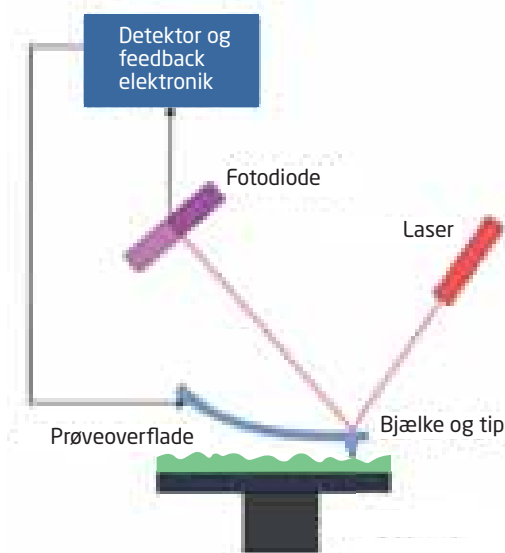
Prøven, der er afbilledet i figur 12, er en meget flad guldkrystal. På billedet til venstre kan man se de atomare trin, det vil sige trinene mellem de enkelte lag af guldatomer, som er cirka 0,23 nm. På billedet til højre kan man se de enkelte guldatomer, der som små prikker sidder i en afstand på ca. 0,29 nm. Ud over atomerne ses også en dobbeltlinjestruktur, som opstår, fordi der på overfladen er en lille variation på kun 0,02 nm af guldatomernes højde

i forhold til hinanden. Dobbelklinjestrukturen opstår, fordi atomerne bliver presset sammen i overfladelaget, og laget buler ud ligesom et gulvtæppe, der er for stort.

I nogle tilfælde kan man altså 'se' formen af enkelte atomer med et STM. I virkeligheden er det ikke selve atomet, man ser, men nærmere fordelingen af elektroner på overfladen. Det er elektronerne, der afgør overfladens ledningsevne og dermed tunneleringsstrømmens størrelse. Da der er mange elektroner lige der, hvor atomerne sidder, er tunneleringsstrømmen også særligt stor her, og vi siger, at vi 'ser' atomerne. Det kræver altså en del viden om atomernes sammensætning og opførsel, når man skal fortolke et STM-billede.

Den atomare pladespiller

Med et STM kan man kun se på elektrisk ledende materialer. Hvis man vil undersøge strukturen af en overflade på et materiale, som ikke leder strøm, for eksempel et biologisk materiale, bruger man i stedet en anden type probemikroskop – et kraftmikroskop – også kaldet Atomic Force Mikroskop. I figur 13 kan du se en skematisk tegning af et AFM, og i kapitel 11 kan du læse mere om brugen af AFM til at undersøge bakterieoverflader.



Figur 13. Atomic Force Mikroskop (AFM).

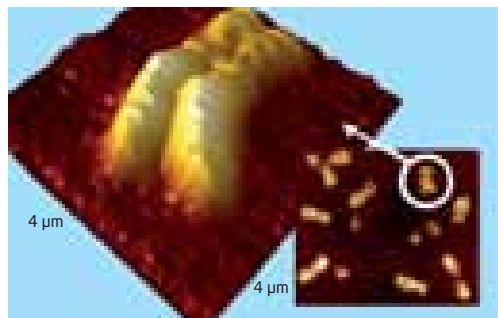
Princippet bag AFM-teknikken minder meget om princippet i en gammeldags pladespiller, hvor en spids nål (pickup) føler hen over grammofonpladens riller og omsætter vibrationerne til musik. Ligesom pickuppen anvender AFM en meget spids nål – kaldet en tip – til at føle overfladens ujævnheder med. Typisk skanner man i linjer fra side til side ned over prøven. AFM-tippen er placeret for enden af en lille bjælke, der kun er nogle få hundrede mikrometer lang. Bjælken bøjer sig, så tippen følger enten toppe,

der stikker op fra overfladen, eller fordybninger ned i overfladen. På denne måde 'føler' tippen overfladens struktur igen lidt på samme måde, som en blind person læser blindskrift. Ved hjælp af et detektionssystem – som regel baseret på refleksion af laserlys fra oversiden af bjælken – kan man måle bevægelsen af bjælken og dermed tippen med god præcision og omsætte bevægelsen til en højdeprofil (figur 14). På samme måde som med STM kan man opbygge et billede af overfladen linje for linje og med nanometeropløsning. AFM bruges ofte i almindelig luft, men kan også anvendes i væsker, hvis man for eksempel vil se på levende celler. AFM's fordel er, at det enkelt og effektivt kan lave billeder af overfladestrukturer helt ned til 5-50 nm små.

Figur 14. AFM-billede af et menneskekromosom.

Mikroskoper med mange muligheder

Fælles for probemikroskoperne er altså, at en lille probe – nål eller tip – vekselvirker med en overflade. Vekselvirkningen kan være tunneleringsstrøm mellem STM-nålen og det underliggende materiale, eller det kan være de kræfter, der er imellem AFM-tippen og prøveoverfladens atomer. Der findes mange andre typer probemikroskoper end AFM og STM. Hvis man vil undersøge magnetiske materialer, kan man lave en AFM-nål af et magnetisk materiale, som bliver påvirket af kraften fra magnetiske områder på overfladen af eksempelvis computerens harddisk. På den måde kan man se de enkelte bits der tilsammen repræsenterer informationen gemt på harddisken. Sådan et mikroskop kaldes for et Magnetic Force Microscope (MFM). I boks 4 nedenfor har vi opsummeret de forskellige egenskaber og anvendelser af mikroskoperne beskrevet i dette kapitel.



Mikroskopi i fremtiden

Takket være elektronmikroskoper, STM og AFM kan vi i dag se atomer, grave huller i materialer og undersøge strukturer under overfladen og lave 3D-modeller af nanopartikler. Vi kan undersøge både elektrisk ledende, magnetiske og biologiske materialer. Så hvor ligger udfordringerne i fremtiden?

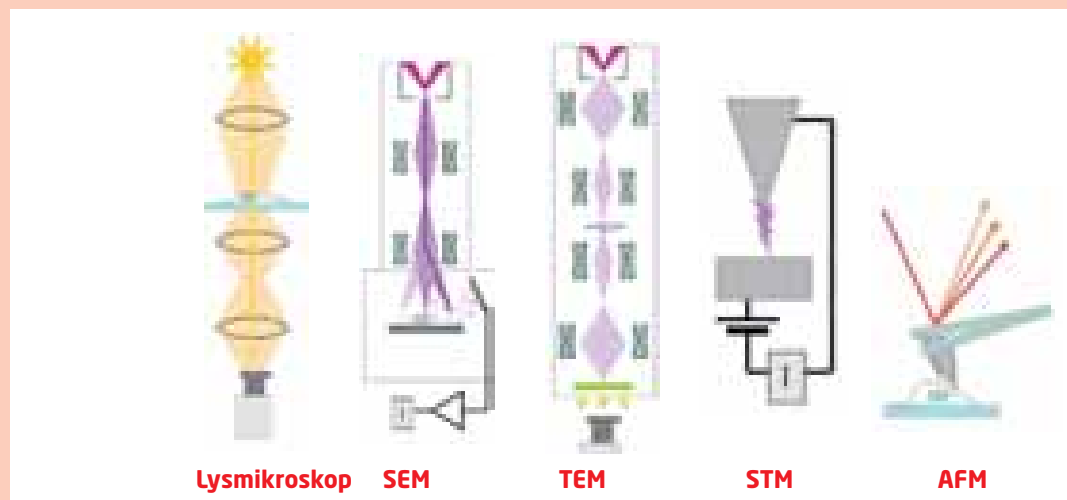
Både elektronmikroskoper, STM og AFM er i de senere år blevet både billigere og lettere at arbejde med, og de forbedres hele tiden. Men i dag drejer udviklingen sig primært om at kunne undersøge flere forskellige typer materialer under realistiske betingelser. For eksempel er det vigtigt at undersøge en katalysators aktive dele – de metalliske nanopartikler – mens de fungerer som katalysatorer. Den gas og den temperatur, der er nødvendig for, at reaktionen forløber, kan ændre partiklernes form og dermed egenskaber. Et andet eksempel er studiet af bakterier. Man får mest ud af at studere dem i live og i deres naturlige miljø. Derfor arbejder forskerne ihærdigt på at udvikle mikroskoper, der fungerer ved højere temperaturer og uden for vakuum.

Derudover arbejder man i dag også med at kombinere flere typer mikroskoper, så man kan lave flere forskellige typer billeder på en gang, mens man studerer sit materiale. I figur 15 ses billeder fra et apparat, der både har SEM og STM til rådighed.

Mikroskoperne arbejder sammen, forstået på den måde at man først finder et særligt interessant område med SEM'et, hvorefter man flytter sit STM hen og undersøger området nærmere. Det er en stor fordel, for eksempel når man ud fra strukturer på mikrometer skala skal afgøre, hvor man vil lave STM henne. I STM er man jo i høj grad begrænset af sit 'tunnelsyn', og at prøve at finde et særligt interessant område alene ved hjælp af sit STM svarer lidt til at være en myre på sightseeing i New York. I figur 15 ses fire billeder, hvor A og B er SEM-billeder, og C og D er STM-billeder af den samme overflade på en silicium-

Boks 4. Hvilket mikroskop skal forskeren vælge?

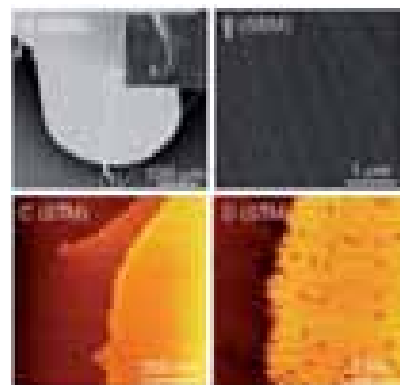
I figuren herunder ses de fem typer mikroskoper gennemgået i dette afsnit med en opsummering af mikroskopernes virkemåde og anvendelser.



	Lysmikroskop	SEM	TEM	STM	AFM
Hvordan virker det?	Tilbagekastede fotoner	Løsslåede (sekundære) elektroner	Elektroner passerer gennem prøven	Elektroner tunnelerer fra overflade til nål	Atomare kræfter mellem overflade og nål
Hvad kan man undersøge?	Alt	Alle typer overflader (2D)	Højst 200 nm tykke prøver (3D)	Elektrisk ledende overflader	Alle typer overflader
Hvilket miljø kan prøven være i?	Alle (luft, vakuum, væske)	Vakuum	Vakuum	Alle (luft, vakuum, væske)	Alle (luft, vakuum, væske)
Kan man undersøge levende prøver (f.eks. bakterier)?	Ja	Nej	Nej	Nej	Ja
Hvor små ting kan man se?	Få hundrede nanometer	Få nanometer	< 1 nm	< 1 nm	Få nanometer

krystal optaget under vakuum. På billede A ses STM'ets skannerør, og nederst anes tippen – som i dette tilfælde var lidt krøllet, men faktisk gav fin atomar opløsning. De enkelte atomare trin på overfladen kan anes på B, og herfra tager STM'et over. STM-billedet i C viser igen atomare trin på overfladen, og når der zoomes endnu længere ind, kan man se de enkelte atomer, som i dette tilfælde danner en helt speciel 'blomsterlignende' struktur på overfladen.

Figur 15. Billeder fra et apparat med kombineret SEM (A, B) og STM (C, D). Med SEM finder man de interessante områder på materialet, her en siliciumkrystal. Efterfølgende zoomer man ind på de udvalgte områder med STM.



De forskellige typer mikroskoper, som er nævnt i dette kapitel, er sammen med en række andre specialiserede mikroskoper helt afgørende for den nanoteknologiske udvikling. Det er både inspirerende og nødvendigt at kunne 'se' atomernes struktur på materialers overflader, og mikroskoperne har givet forskerne et væld af nye informationer, som de kan bruge til at forbedre eksempelvis katalytiske processer, lave mere effektiv medicin mod bakterier samt bygge materialer med helt nye egenskaber og bittesmå nanoelektroniske komponenter. Elektronmikroskoperne har sammen med AFM og STM affyret startskuddet til nanoteknologiens indtog i samfundet. I de øvrige kapitler i denne bog kan du læse meget mere om nanoteknologiens mange anvendelsesmuligheder.



Kapitlets forfattere. Fra venstre: Lektor Jane Hvolbæk Nielsen, Lektor Sebastian Horch og Lektor Kristian Mølhav. Forrest: Seniorforsker Jakob B. Wagner.



Designerpartikler forbedrer katalyse



Ole Lynnerup Trinhammer, Nanoteket, Institut for Fysik

Ib Chorkendorff, Martin Johansson, Gunver Nielsen, Jane Hvolbæk Nielsen, Rasmus

Munksgård Nielsen, Jakob Schiøtz, Lasse Bjørchmar Thomsen,

Center for Individual Nanoparticle Functionality, Institut for Fysik

Britt Hvolbæk Larsen, NanoDTU

Thomas Bligaard, Center for Atomic-scale Materials Design, Institut for Fysik

Katalyse spiller en central rolle i moderne industri. Stort set alle vores kemikalier, plastik og brændstoffer bliver fremstillet ved hjælp af katalysatorer, der sætter gang i de kemiske reaktioner. Ved hjælp af katalyse fremstiller vi kunstgødning til landbruget og renser bilernes udstødningsgas. Men trods den udbredte brug af katalyse er det først inden for de senere år, at fysikere og kemikere er begyndt at forstå, hvad der sker inden i katalysatorerne. Det har til deres store overraskelse blandt andet vist sig, at materialer, som man slet ikke troede kunne bruges til katalyse, faktisk er fantastiske katalysatorer, når de blot laves i nanostørrelse. Men nanostørrelse gør det ikke alene. Antallet og formen af partiklernes kanter og hjørner er faktisk endnu vigtigere for, hvor god katalysatoren er. Forskerne bruger deres nye viden til at designe bedre katalysatorer, som sparer på energien og bekæmper forurening.

I dette kapitel kan du læse om fysikken bag katalyse og arbejdet med at udvikle mere effektive katalysatorer. Takket være avancerede mikroskoper, følsomme målemetoder og supercomputere, der udfører store og tidskrævende beregninger, er forskernes forståelse af katalytiske processer helt ned på det atomare niveau vokset enormt de seneste årtier. Den nye viden bruges til at designe endnu bedre katalysatorer.

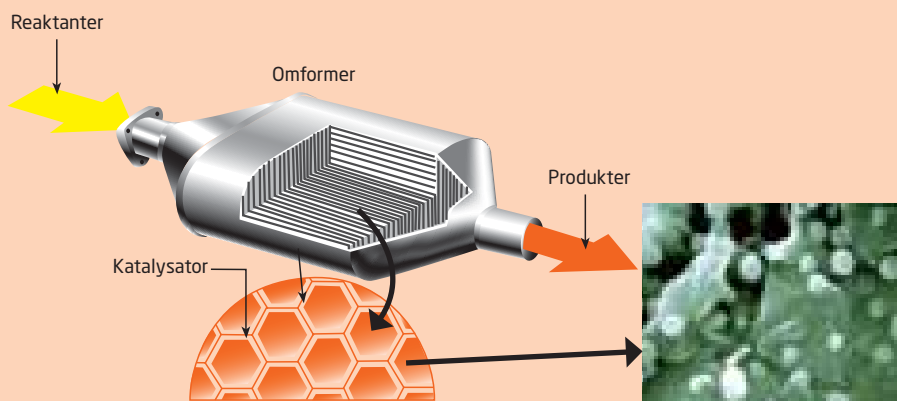
Katalysatorer fremmer kemiske reaktioner

Ordet *katalysator* kender du måske bedst som betegnelse for den del af en bil, der renser motorens udstødningsgas. Eller du har måske hørt ordet brugt om en person, der sætter gang i arbejdet, en idemager og initiativtager. Ordet *katalyse* stammer fra græsk og betyder at binde eller samle noget op. I fysik og kemi bruges ordet katalysator om et stof, der

øger hastigheden af en kemisk reaktion uden selv at blive forbrugt (boks 1). For eksempel kan man ved at tilsætte aluminium (Al), calcium (Ca) og kalium (K) til porøst jern fremstille en katalysator, der fremmer dannelsen af ammoniak (NH_3) fra nitrogen (N_2) og hydrogen (H_2) (boks 2). Man kan også producere elektricitet ved hjælp af katalyse. I en brændselscelle fremstilles elektricitet ved at lade hydrogen og oxygen reagere med platin som katalysator. Endelig bruges katalysatorer til at fjerne giftige stoffer fra eksempelvis bilernes udstødningsgas (boks 3).

Boks 1. Katalyse: Begreber og definitioner

En katalyse er en kemisk reaktion, hvor der medvirker en katalysator. Katalysatoren får reaktionen til at foregå hurtigere og/eller med mindre energiforbrug uden selv at blive forbrugt i reaktionen. Ordet katalysator bruges i nogle tilfælde om hele det apparat, hvor katalysen foregår. I kemiske processer, som kan forløbe i begge retninger, er det forskelligt, hvilken katalysator der virker bedst i den ene og den anden retning.



Figur 1. En katalysator består af et porøst bæremateriale med katalytisk aktive nanopartikler (billede til højre) på overfladen. Katalysatoren kan sammenlignes med en tavlesvamp med kridtstøv i. Kridtstøvet inde i svampen er et billede på de aktive nanopartikler.

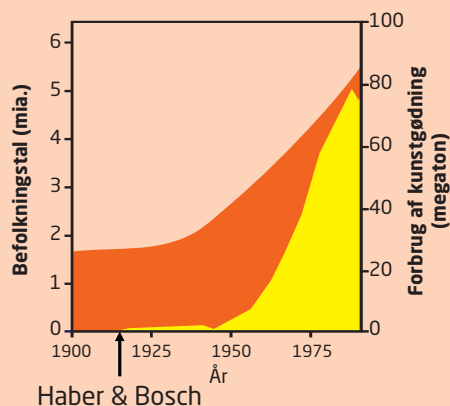
Katalyse har været kendt og brugt siden starten af 1800-tallet, men det var først i slutningen af århundredet, at forskerne begyndte at få en teoretisk forståelse af de katalytiske processer. Det skyldes blandt andet, at det er svært at måle, hvad der foregår inde i en katalysator. For at forstå i detaljer, hvad der foregår, må man have direkte adgang til processerne. I dag kan man bygge og undersøge modelsystemer i laboratoriet, der består af få millioner nanopartikler, som igen består af helt ned til 10-1000 atomer, og derefter sammenligne resultaterne med de beregninger, som teoretikerne laver på deres supercomputere (figur 2). Derved får forskerne en meget større viden om de reaktionsbetingelser og materialer, der kan forbedre katalysen.



Figur 2. Forskerne bruger avanceret måleudstyr (venstre) og supercomputere (højre), når de undersøger og regner på katalytiske processer.

Boks 2. Fremstilling af ammoniak ved katalyse

Ammoniak (kunstgødning) fremstilles ved en reaktion mellem nitrogen og hydrogen under højt tryk. Processen kaldes for Haber-Bosch-metoden opkaldt efter de to tyske kemikere Fritz Haber og Carl Bosch, som opdagede ammoniaksyntesen i 1909, mens de arbejdede for BASF. Indtil da kom al kunstgødning fra guano, fugleekskremer, som man opsamlede fra klipper i Chile. Med opdagelsen af Haber-Bosch-processen steg produktionen af kunstgødning nærmest eksplosivt. Nitrogen er en forudsætning for plantevækst og kommer foruden fra bakterier i jorden også fra kunstgødning, som er uundværlig, for at landbruget kan producere så store mængder afgrøder, som de gør i dag. I figur 3 kan du se udviklingen i forbruget af kunstgødning og befolkningstilvæksten fra opfindelsen af Haber-Bosch-metoden og til 1990.



Figur 3. Siden Haber-Bosch-metoden blev opfundet i 1909, er brugen af kunstgødning steget enormt. Samtidig er jordens befolkning steget fra ca. 1,7 milliarder til over 6 milliarder. Det skønnes, at brugen af kunstgødning giver mad til 2-3 milliarder mennesker ekstra.

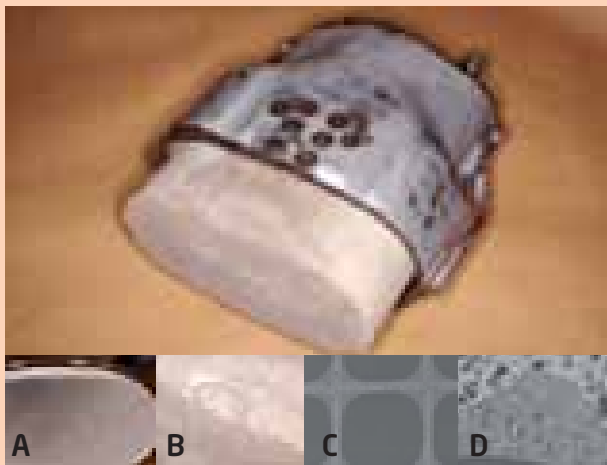
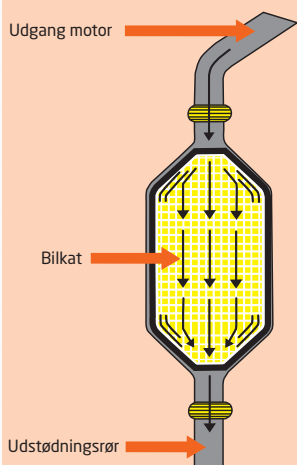
Cirka 1 % af verdens samlede energiproduktion bruges til fremstilling af kunstgødning, samtidig med at der udledes 160 millioner tons carbondioxid (CO_2) om året som spildprodukt. Derfor forskes der intensivt i at forbedre den katalytiske proces i ammoniakfremstilling. Det er allerede lykkedes at nedbringe det enorme energiforbrug væsentligt, men der skal mere til. I dag fremstilles omkring 60 % af verdens kunstgødning i øvrigt ved hjælp af teknologi fra den danske virksomhed Haldor Topsøe (figur 4).

Figur 4. En kemisk reaktor fra Haldor Topsøe på vej til et ammoniakanlæg i Indien.

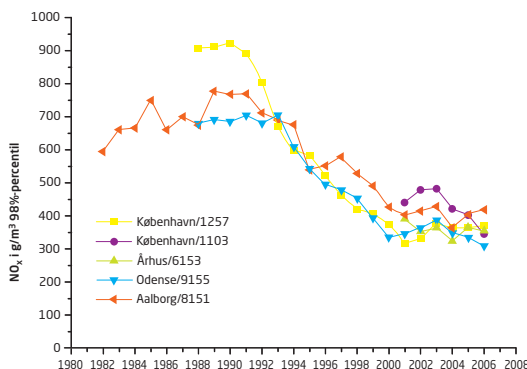


Boks 3. 'Bilkatten'

Siden 1989, hvor bilkatalysatorer blev lovpligtige, er forureningen i mange storbyer blevet væsentlig mindre (figur 6). I katalysatoren (figur 5) omdannes skadelige nitrogenoxider (NO_x), som opstår i motoren, til gasserne N_2 og CO_2 samt vand:



Figur 5. Katalysatoren kaldes for en 'bilkat' og sidder på undersiden af bilen. Udstødningsskassen passerer fra motoren gennem bilkatten og til sidst ud af udstødningsrøret (venstre). I bilkattens (a) fintmaskede struktur (b og c) sidder der nanopartikler (d), som katalyserer omdannelsen af NO_x .

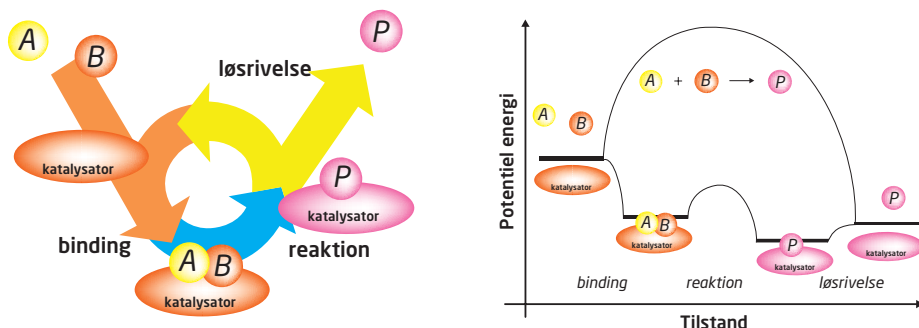


Figur 6. Smuk by eller smog-by? Smog over Los Angeles. Smog består blandt andet af NO_x 'er, og takket være bilkatalysatorer er smoggen i dag væsentligt mindre i mange storbyer. Til højre ses en graf over mængden af NO_x i luften i forskellige danske byer. Fra 1989, hvor katalysatorer blev påbudt i nye biler, faldt NO_x -forureningen væsentligt. Kilde: Kåre Kemp, DMU.

Heterogen katalyse

I de tre nævnte processer, produktionen af ammoniak, strøm og omdannelsen af giftige stoffer, leder man typisk de gasser, der skal reagere, hen over en katalysator af fast stof. Det kaldes for *heterogen katalyse* i modsætning til *homogen katalyse*, hvor alle stoffer er på samme tilstandsform, for eksempel gas. Fordelen ved en heterogen katalyse er, at man kan lede gasser eller væsker hen over katalysatoren, som er et fast stof, uden at katalysatoren blander sig med produktet. Det betyder, at den katalytiske reaktion kan foregå løbende og produktet straks er klar til videre behandling, uden at katalysatoren først skal filtreres fra.

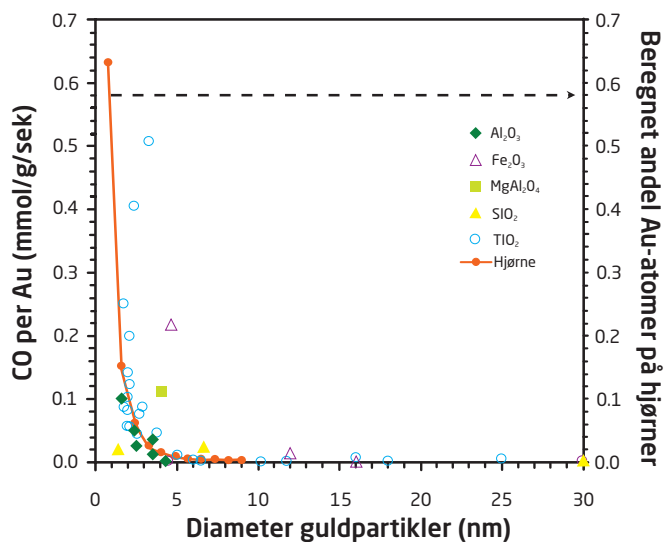
Figur 7 illustrerer en heterogen katalyse mellem molekylerne A og B. Ved at binde reaktanterne til overfladen får katalysatoren reaktionen til at forløbe hurtigere – end hvis molekylerne skulle reagere alene. Tilsammen danner A og B produktet P, som efterfølgende gøres fri af katalysatoroverfladen. Herefter kan processen gentages med nye molekyler A og B. I energidiagrammet i figur 7 kan man se, at produktet har en lavere energi, end de to molekyler havde hver for sig. Man kunne derfor tro, at processen forløb af sig selv under varmeafgivelse. Men i mange tilfælde optræder mellemtilstande med højere energi undervejs, fordi bindingerne mellem atomerne i molekylerne skal brydes, før de kan finde sammen i nye molekyler. Mellemtilstandene optræder så at sige som bjerge i landskabet langs reaktionsvejen. Fidusen ved katalysatoren er, at den sænker energien i mellemtilstandene ved at lede reaktionen ad veje uden om de største bjerge. Til gengæld skal der så bruges lidt energi til at løfte produktet fri af katalysatoren, men det vil ofte være en mindre pris at betale.



Figur 7. Venstre: Illustration af katalyse mellem molekylerne A og B. Højre: Energidiagram for reaktionen mellem molekylerne A og B. På y-aksen ses energiniveauerne i de forskellige reaktionstrin.

Katalyse på hjørner og kanter

Katalyse har været kendt i snart 200 år, og katalysatorerne er hele tiden blevet forbedrede. De sidste hundrede år har den almindeligt accepterede antagelse været, at når man først havde fundet det bedste katalysatormateriale, gjaldt det blot om at have så stor en katalysatoroverflade som muligt. Man regnede derfor med, at når man blot kværnede materialet til mindst mulige partikler og derved fik størst muligt overfladeareal, havde man også den mest effektive katalysator. Men med indførelsen af fysiske målemetoder, som for eksempel *Skanning Tunnel Mikroskopet* (STM) i 1981, kunne man begynde at studere, præcis hvor på de katalytiske partikler reaktionerne faktisk sker. Man har for nylig opdaget, at de aktive steder findes på kanterne eller hjørnerne af de enkelte katalysatorpartikler. I mange tilfælde har det vist sig, at det er partikler i nanostørrelse, der har flest af de rigtige steder og dermed størst katalytisk aktivitet.



Figur 8. Guldets katalytiske aktivitet afhænger af antallet af partikelhjørner. Målepunkterne viser guldets katalytiske aktivitet ved omdannelsen af CO til CO₂ (på forskellige oxidoverflader) som funktion af guldnanopartiklernes størrelse. Jo mindre partikler, desto større aktivitet. Kurven viser en teoretisk beregning af andelen af hjørner på guldpartiklerne som funktion af deres størrelse i et givent volumen materiale. Jo mindre partikler, des højere bliver andelen af hjørner i forhold til partiklernes samlede overflade. De eksperimentelle målepunkter og den fuldt optrukne beregnede kurve følges ad, hvilket bekræfter, at den katalytiske aktivitet afhænger af antallet af hjørner på guldnanopartiklerne.

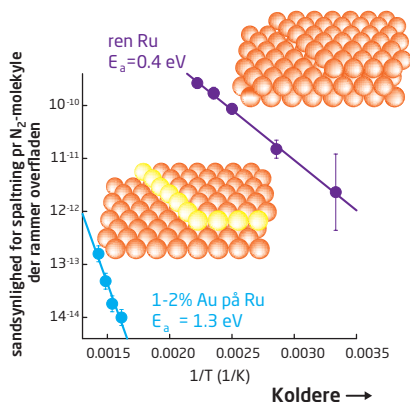
Et eksempel på katalytisk aktive nanopartikler, der overraskede forskerne, er guldnanopartikler. Guld er jo et ædelmetal og derfor meget lidt reaktionsvilligt. Normalt betyder det, at materialet også er en dårlig katalysator. En god katalysator binder stoffer til sin overflade, fastholder dem der, mens de reagerer, og slipper dem så igen. For at det kan lade sig gøre, skal materialet have en vis reaktionsvillighed. Det var derfor en stor overraskelse, da den japanske kemiprofessor Masataka Haruta først i 1980'erne ved hjælp af guldpartikler, der var ca. 2-5 nm store, fremskyndede reaktionen mellem CO (carbonmonooxid) og O₂. Guldpartikler er altså katalytiske, når de er i nanostørrelse, mens de er inaktive i mikroskopiske og makroskopiske størrelser. Punkterne på grafen i *figur 8* viser, at den katalytiske aktivitet af guldnanopartiklerne stiger (venstre y-akse), jo mindre partiklerne er.

I deres søgen efter forklaringen på nanoguldpartiklernes overraskende egenskaber lavede forskerne en beregning af antallet af hjørner på et antal partikler med varierende størrelse, men med det samme totale volumen. Som du kan se i *figur 9*, kan en stor terning med otte hjørner inddeles i 8 mindre terninger med samme totalvolumen, men nu med 64 hjørner, hvis terningerne skilles ad. Tilsvarende har nanoguldpartikler tilsammen langt flere hjørner end større guldpartikler med det samme totale volumen. Hvis den katalytiske reaktion sker på hjørnerne af en partikel, er det klart, at aktiviteten bliver større. Historien om guldnanopartiklernes aktivitet er et eksempel på den nye viden om katalytiske reaktioner og materialer, som man har fået i de senere år, og som blandt andet skyldes opfindelsen af STM.



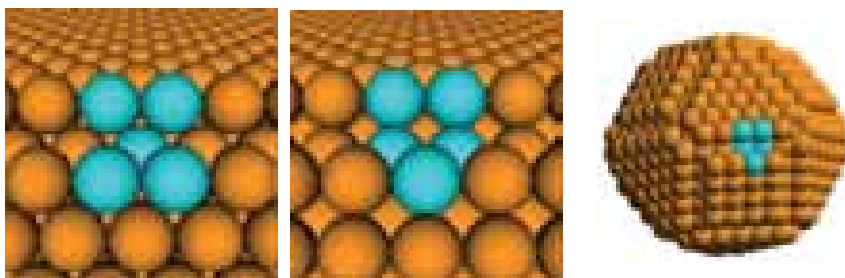
Figur 9. Små partikler har tilsammen langt flere hjørner og kanter end en stor partikel med samme totale volumen.

På andre typer partikler, for eksempel ruthenpartikler, har det vist sig, at det er kanter frem for hjørner, der er afgørende for den katalytiske aktivitet. *Figur 10* illustrerer et forsøg, hvor forskerne har målt aktiviteten på en ruthenoverflade med og uden blokering af overfladens kanter. Aktiviteten er 100.000 gange højere på den overflade, hvor kanterne er frie (illustreret ved den blå kurve), sammenlignet med den samme overflade, hvor kanterne er blokeret af ikke-reaktive guldatomer (den røde kurve). Det betyder, at det må være ved kanterne, at reaktionen først og fremmest foregår. *Figur 11* viser en model af en nanopartikel med et fremhævet aktivt sted. Forskellige aktive steder har forskellige egenskaber afhængigt af den måde, atomerne er stablet oven på hinanden.



Figur 10. Målinger af den katalytiske aktivitet ved spaltning af nitrogen på en ruthenoverflade med (blå kurve) og uden (violet kurve) blokering af kanter med ikke-reaktive guldatomer (gule).

Forklaringen på dette fænomen er, at der ved kanterne er flere forskellige bindingsmuligheder end på den plane overflade, dels fordi antallet af kanter varierer, og dels fordi opbygningen af de enkelte kanter også er forskellige (figur 11). Og det er der netop brug for i katalysen. Når for eksempel methan (CH_4) skal spaltes til CH_3 og H som led i hydrogenfremstilling, skal der både være et sted, der letter spaltningen og samtidig stabiliserer CH_3 , og et andet sted, der holder på hydrogenatomet, indtil det finder sammen med et andet hydrogenatom og danner H_2 – en proces, som måske lettes af et tredje aktivt sted på overfladen.

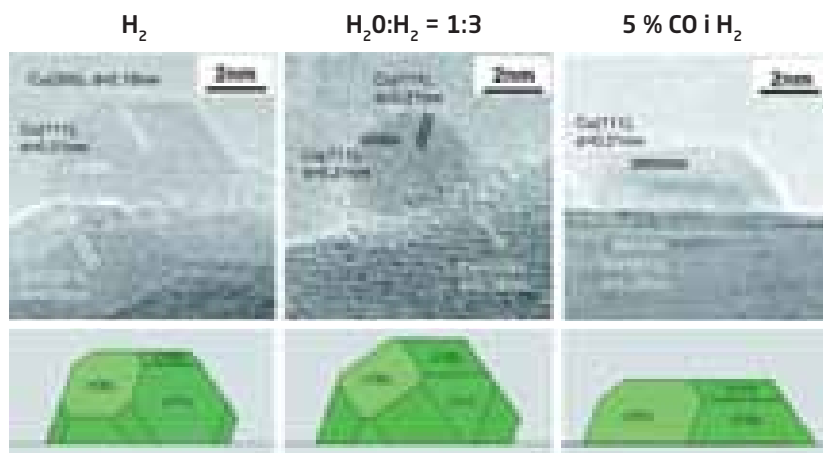


Figur 11. Kantgeometri. Kanters geometri varierer, og dermed varierer bindingsmulighederne for molekylerne i en kemisk reaktion også. Kanten på venstre billede har samme geometri som det spidse venstre hjørne ('kl. 9') på nanopartiklen til højre, mens kanten på det midterste billede svarer til det fremhævede sted på nanopartiklen, som har vist sig at være et aktivt sted.

Overfladeenergien afgør formen

Partiklernes aktivitet afhænger altså af, hvilke typer kanter de har. Kanttyperne afhænger til gengæld af partiklens størrelse og form. Og formen på en nanopartikel er ikke konstant. Den afhænger af, hvilke gasser der er over den overflade, partiklerne ligger på. Nanopartikler, der ligger på en overflade, opfører sig nemlig sådan, at de minimerer energien for partikel og overflade som helhed. I nogle tilfælde sker det ved, at partiklen trækker sig sammen til en facon, der kun rører overfladen minimalt. I andre tilfælde sker det ved, at partiklen flyder ud som en tynd hinde på overfladen. Den øverste del af figur 12 viser tre billeder taget med et *Transmissions Elektronmikroskop* (TEM) af kobbernano-partikler (Cu) på en overflade af zinkoxid (ZnO) i forskellige typer gasatmosfærer. Man kan se,

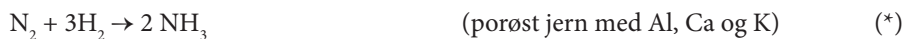
at partiklerne har forskellig form på de tre billeder, afhængig af hvilken gas der bruges i forsøget. Efterhånden har forskerne en god forståelse af overfladekræfterne, der bestemmer partiklernes form, og de kan derfor på forhånd beregne, hvilken form partiklerne vil antage. Den nederste del af *figur 12* viser tegninger af sådanne teoretiske beregninger af de tilsvarende partiklers form. Beregningerne bygger på en såkaldt Wulff-konstruktion, hvor man finder frem til partiklens form ved at lave en teoretisk model af partiklen på overfladen og derefter minimere overfladeenergien af både partiklen og overfladen samt grænsefladeenergien for grænsen mellem dem.



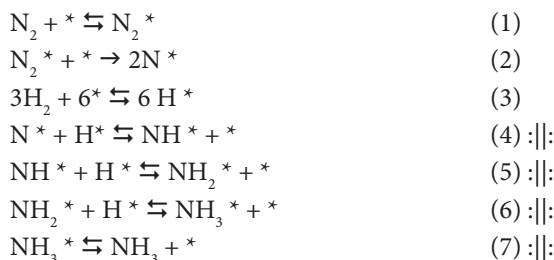
Figur 12. TEM-billeder af kobberpartikler på zinkoxid (Cu/ZnO). Over hvert billede er anført, hvilken gas der er over partiklerne. Partiklens form afhænger af gassen. Nederst er teoretiske beregninger af partiklens form (tal refererer til forskellige krystalstrukturer).

Ammoniakfremstilling – modeller fremmer forståelsen

I industrien fremstiller man ammoniak til kunstgødning ved at udskille hydrogen fra naturgas og lade det reagere med nitrogen fra luften og danne ammoniak. I bruttoreaktionen for ammoniaksyntesen reagerer et nitrogenmolekyle med tre hydrogenmolekyler via en katalysator.

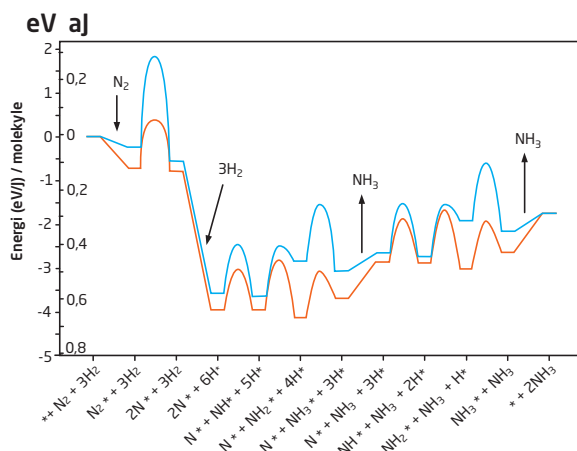


Energiforbruget ved denne proces er stærkt afhængigt af hvilken katalysator man bruger. Som nævnt går 1 % af verdens energiforbrug i øjeblikket til ammoniakproduktion, så der er store besparelser at hente ved at optimere processen. Hvis man skal gøre sig håb om at optimere katalysen, må man forstå processen til bunds. Derfor arbejder forskerne med at opstille modeller for, hvordan reaktionen foregår i katalysatoren. For eksempel opdeler man ammoniaksyntesen (*) i nedenstående 11 trin (fire trin forløber to gange), der beskriver, hvordan de enkelte atomer spaltes fra og sættes sammen til molekylerne i slutproduktet:



Stjernerne angiver aktive steder på katalysatoroverfladen, og :||: betyder, at reaktionens fire sidste trin hver gentages én gang. Modellen kaldes mikrokinetisk, fordi den beskriver reaktionerne på atomart niveau. I første trin (1) bindes et N_2 -molekyle (adsorberes) til et aktivt sted (*) på katalysatoroverfladen. I (2) reagerer det adsorberede molekyle med et nyt aktivt sted, der hjælper med at spalte molekylet i to N-atomer, som nu sidder på hvert sit aktive sted. I (3) spaltes tre H_2 -molekyler på tilsvarende måde. Herefter reagerer tre H-atomer efter tur med henholdsvis N, NH og NH_2 (4-6), og det dannede NH_3 frigøres til sidst fra katalysatoroverfladen (7). De sidste fire trin gentages for det andet N-atom, og resultatet er bruttoreaktionen (*) fra starten af dette afsnit.

Når man har splittet reaktionen op i de enkelte trin, kan man regne på for eksempel energiforbruget i de enkelte trin og på den måde få en større forståelse for, hvordan man kan reducere energiforbruget. Figur 13 viser energien af mellemtilstandene i ammoniak-syntesen beregnet på DTU's supercomputer Niflheim for de 11 trin i modellen. Den blå kurve viser forløbet af reaktionen på en plan ruthenoverflade. Den røde kurve viser forløbet af samme reaktion på en overflade med kanter. De lavere 'bakker' på den nederste kurve betyder, at reaktionen foregår hurtigere, på grund af kanterne. På den måde har man altså ved at opstille en model og regne på den lært, at man kan optimere processen ved at bruge katalysatorpartikler med flere kanter.

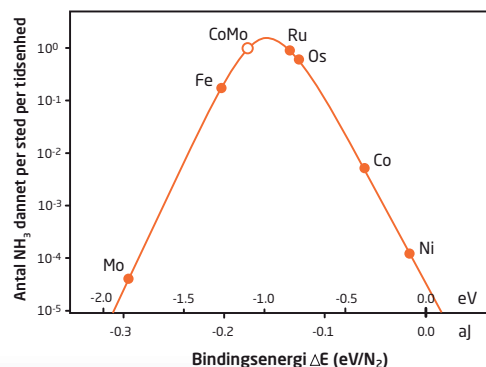


Figur 13. De beregnede energier af mellemtilstandene i ammoniak-syntesen. Katalyse af NH_3 -syntese er mere energikrævende på en plan ruthenoverflade (blå) end på en overflade med kanter (rød).

Jagten på den ideelle katalysator

I forsøget på at finde den bedste katalysator for ammoniaksyntesen har fysikerne beregnet forskellige materials aktivitet (boks 4). I det såkaldte *vulkanplot* (figur 14) (fordi det ligner en vulkan) er reaktionsraten for dannelsen af NH_3 på forskellige katalysatoroverflader sat ind som funktion af bindingsenergien for nitrogen til overfladen. På grafen kan man se, at de katalytiske metaller, der ligger til venstre for vulkantoppen, er meget reaktive med N_2 , men det betyder samtidigt, at NH_3 bindes (for) kraftigt til metaloverfladen i stedet for at hoppe af, når det er blevet dannet. På højre side af toppen slipper NH_3 let, men reaktionsraten er for lille. Den ideelle katalysator vil ligge på toppen af vulkanen, fordi reaktionsraten for NH_3 her er høj, samtidig med at det er tilstrækkeligt løst bundet til katalysatoroverfladen til, at det let løsrives efter dannelsen. For eksempel ligger ruthen tæt på toppen og er derfor en god katalysator. Men for at komme endnu tættere på vulkantoppen og den perfekte katalysator arbejder man med *legeringer* i stedet for rene metaller. For eksempel har en legering af kobolt og molybdæn (CoMo) vist sig at have gode katalytiske egenskaber. Hvis man tager prisen med i betragtningen, er jern (Fe) dog indtil videre den bedste katalysator for ammoniaksyntesen.

Figur 14. Vulkanplot for reaktionsraten i ammoniaksyntese på forskellige katalysatoroverflader. Bindingsenergien af N_2 til metaloverfladen vokser mod venstre. Her reagerer metallerne let med N, hvilket desværre også resulterer i, at NH_3 bliver siddende på de aktive steder efter dannelsen. Til højre slipper NH_3 let, men reaktionsvilligheden er lille, det vil sige, der dannes ikke ret meget NH_3 . Ruthen og legeringen CoMo ligger til gengæld tæt ved toppen af vulkanen og er således gode katalysatorer.



Boks 4. Aktivitet og reaktionsrate

For at afgøre hvor effektiv en katalysator er for en given reaktion, ser man på reaktionsraten for reaktionen ved tilstedeværelse af katalysatoren. Det kunne for eksempel være reaktionen mellem H_2 og N_2 i NH_3 -syntesen (*). De beregnede reaktionsrater med forskellige katalysatorer er vist i vulkanplottet i figur 14.

Den samlede reaktionsrate for en reaktion angiver, hvor mange molekyler der omdannes per aktivt sted per tidsenhed. Ser vi for eksempel på spaltningen af gassen N_2 , kan reaktionsraten r skrives som:

$$r = K \cdot p_{\text{N}_2} \cdot \theta_*^2$$

hvor K er hastighedskonstanten, p er gastrykket, der er et mål for molekyltætheden af N_2 , og θ_* er et tal mellem 0 og 100 %, som angiver andelen af ledige aktive steder på katalysatorens overflade. Bemærk at θ_* er kvadreret, da der skal bruges et sted til hvert af de to N-atomer i N_2 , som vist i reaktionsligning (2) på side 40. Tilsvarende

er der behov for aktive steder til at holde på de færdige NH_3 -molekyler. For disse molekyler falder θ_{a} , jo større bindingsenergien er, fordi de færdige molekyler bliver siddende på de aktive steder i stedet for at hoppe af, når de er dannet. Det er det, der giver vulkanens venstre skråning i *figur 14*. Hastighedskonstanten K afhænger af aktiveringsenergien E_a på følgende måde:

$$K = f \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Man kan opfatte aktiveringsenergien som en bakke, processen skal hen over. Forfaktoren f kan være forskellig for de forskellige trin i syntesen, ligesom aktiveringsenergien er det. Eksponentialfaktoren kaldes Boltzmannfaktoren, hvor k er Boltzmanns konstant ($= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), og T er temperaturen målt i kelvin. Afhængigheden af aktiveringsenergien er ganske kraftig, fordi den optræder i eksponenten i denne faktor. Jo større aktiveringsenergi, des mindre hastighedskonstant. Det giver vulkanens højre skråning i *figur 14*.

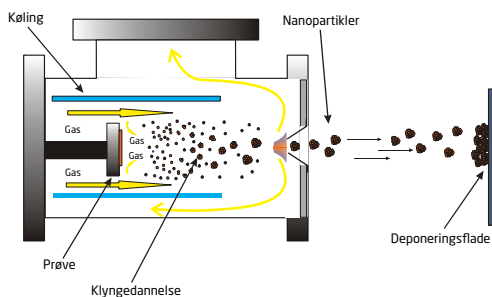
Fremstilling af nanopartikler

Et vigtigt værktøj til fremstilling af nanopartikler er en klyngekilde, som er vist i *figur 15* og *16*. Det centrale sted i kilden er en metalskive, som beskydes med ioner. Ionerne river metalatomer løs fra skiven, og disse atomer samler sig i større og større klynger, der ender med at blive til nanopartikler af forskellig størrelse.

Partiklerne sorteres efter størrelse i en elektrisk kvadrupol som den der er illustreret i *figur 17*. Kvadrupolen har fire poler, to plus- og to minuspoler, der er placeret diagonalt over for hinanden. Ved at lægge en varierende spænding over polerne skaber man et elektromagnetisk felt af en bestemt størrelse, der dirigerer de ladede nanopartikler igennem kvadrupolen. Kun de partikler med det ønskede forhold mellem ladning og masse får lov at passere, mens resten sorteres fra.

Karakterisering af nanopartikler

Efter sorteringen undersøges nanopartiklernes katalytiske aktivitet ved at deponere dem på en katalytisk inaktiv overflade. Man kan studere de deponerede nanopartikler både før,



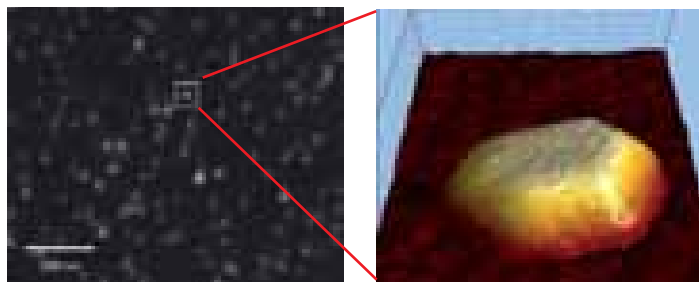
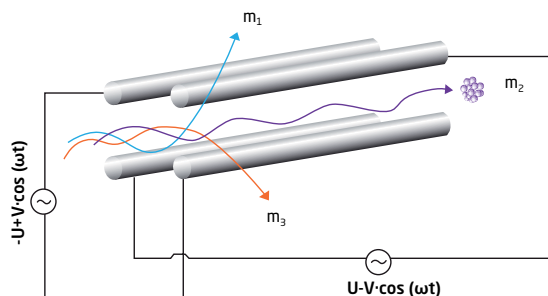
Figur 15. Klyngekilde. Argongas (Ar) strømmer ind fra venstre. Prøven er den orange skive, som påføres en negativ spænding på nogle hundrede volt. Ved at bombardere skiven med positive Ar-ioner, slås atomer løs fra prøven. Atomerne føres af gassen mod højre, mens de klumper sig sammen til større og større klynger, nanopartikler.



Figur 16. Et kig ind mod klyngekilden, mens partikeldannelsen er i gang. Det blå skær stammer fra blandingen af ioner og elektroner (et plasma) i kammeret. Farven afhænger af, hvilke stoffer der er i kammeret, her er det kobberpartikler og Ar-gas.

under og efter en katalytisk reaktion. For eksempel er det interessant at kigge på partiklerne før og efter den katalytiske reaktion. Nogle gange sker der nemlig det, at der lægger sig en hinde af et eller flere af de reaktive stoffer oven på nanopartiklerne, som derfor mister deres katalytiske aktivitet. Hvis det sker, er katalysatoren ubrugelig. Hele undersøgelsen foregår i et vakuumkammer, hvor der er monteret både et *Skanning Elektronmikroskop* (SEM) og et *Skanning Tunnel Mikroskop* (STM). Ved hjælp af mikroskoperne, kan forskerne undersøge partiklernes form. Først laver man et oversigtsbillede med et SEM, og derefter zoomes der ind med et STM på særligt interessante steder (figur 18).

Figur 17. Kvadrupol. Vekselspændinger styrer nanopartikler med en bestemt masse gennem kvadrupolen, mens de øvrige slynges ud.



Figur 18. Ruthenpartikler på carbonoverflade. Venstre: Oversigtsbillede taget med SEM. Højre: STM-nærbillede. Felterne på billedet er 2,5 nm.

Fremmede partikler findes med røntgenstråling

For at undersøge nanopartiklernes overflade for eksempelvis forurening med fremmede partikler eller ændringer i overfladens sammensætning bruger man et røntgeninduceret *fotoelektronspektrometer* (XPS = X-ray induced Photoelectron Spectrometer). Spektrometret virker ved *fotoelektrisk effekt*: Det skyder energirige røntgenfotoner ned mod overfladen, hvor de trænger ind og slår elektroner løs fra forskellige tilstande i atomerne (figur 19). De løsslåede elektroners energi fortæller, hvor stærkt de var bundet, og dermed hvilke

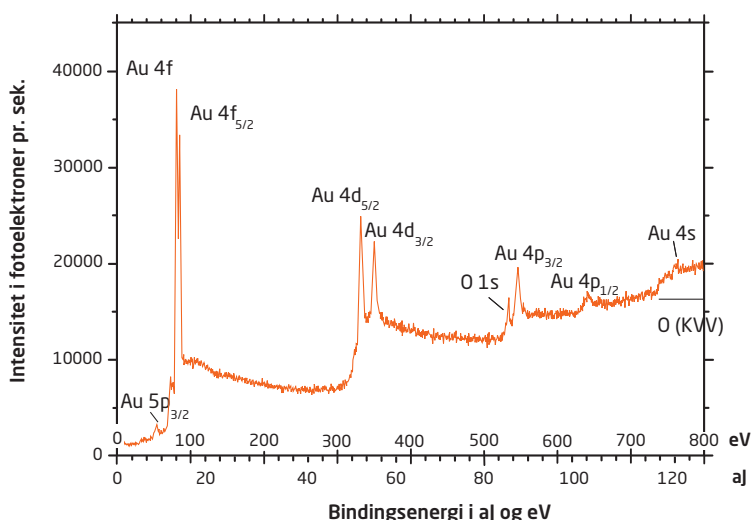
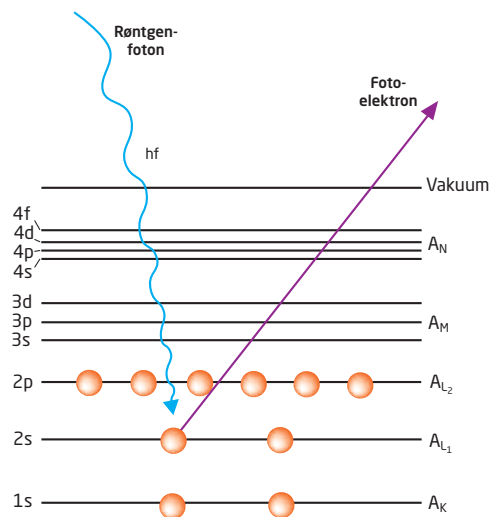
stoffer de kommer fra. Den kinetiske energi af en løsslået elektron er givet ved Einsteins fotoelektriske ligning:

$$E_{\text{kin}} = hf - A_{L1}$$

hvor f er røntgenstrålingens frekvens, h er Plancks konstant ($= 6,63 \times 10^{-34}$ J/Hz), og A er løsrivelsesarbejdet, som er et mål for, hvor meget energi elektronen taber på vej ud af stoffet.

Figur 19. Fotoelektrisk effekt. Elektronens energi, når den forlader overfladen, fortæller, hvor stærkt den var bundet, og dermed hvilket stof den kommer fra.

De løsrevne elektroner sendes ud gennem overfladen af materialet med forskellig energi afhængigt af, hvor stærkt de sad bundet i de atomer, de hørte til. Bindingsenergien og dermed også løsrivelsesarbejdet A er forskellig i forskellige atomer. Det betyder, at man kan bestemme, hvilke atomer der er i overfladen ved at måle energien af elektronerne, når de kommer ud. Figur 20 viser et eksempel på et spektrum fra en guldoverflade.



Figur 20. Spektrum af løsrevne elektroner fra guldoverflade (Au). Blandt guldatomerne har der sneget sig lidt forurening ind i form af oxygen (O) på overfladen. De viste guldtoppe kommer fra forskellige elektrontilstande i fjerde skal.

Designerpartikler

Vi har nu set, hvordan fysikerne er begyndt at forstå detaljerne i katalyse meget bedre. At det ikke kun er katalysatorpartiklernes størrelse, der har betydning, men i høj grad også deres form, kanter og hjørner. At katalysatorer kan lede reaktioner ad nye veje, der giver større udbytte, fordi de er enten hurtigere eller mindre energikrævende eller begge dele. At man kan styre dannelsen af nanopartikler og studere de reaktioner, partiklerne giver anledning til, på forskellige overflader ved spektroskopiske metoder. Den teoretiske forståelse af katalyse er især vokset frem af muligheden for at gennemregne reaktionerne trin for trin på kraftige supercomputere. I den kemiske industri har man længe vidst, at det var katalysatorernes overflader, der var aktive, men det er en nyere indsigt, at det er specielle steder på disse overflader, der er afgørende. Den nye viden skyldes udviklingen i overfladefysiske målemetoder såsom Skanning Tunnel mikroskopi og røntgeninduceret fotoelektronspektroskopi, der gør det muligt at undersøge overflader på atomar skala. Efterhånden kan forskerne fysisk måle flere og flere af de grundlæggende størrelser, såsom bindingsenergier, der indgår i de teoretiske beregninger, og dermed kan de også sammenligne de teoretiske beregninger med de eksperimentelle målinger. Det giver dem en meget større og mere detaljeret forståelse af de katalytiske processer. Designede nanopartikler kan virke som tekniske enzymer, der styrer eksempelvis produktion af kemikalier med mindre spild og energiforbrug.

Hvis forståelsen af katalyse på nanoskala fortsætter med at vokse, øjner vi i horisonten muligheden for at designe katalysatorer til nøjagtigt de formål, vi ønsker.



Kapitlets forfattere. Bagerst fra venstre: Adjunkt Thomas Bligaard, Ph.d.-studerende Lasse Bjørchmar Thomsen, Ph.d.-studerende Rasmus Munksgård Nielsen, Lektor Jakob Schiøtz, Professor Ib Chorkendorff, Vicecenterleder Britt Hvolbæk Larsen. Forrest fra venstre: Adjunkt Martin Johansson, Lektor Jane Hvolbæk Nielsen, Nanotekar Ole Lynnerup Trinhammer, Ph.d.-studerende Gunver Nielsen.



Bioraffinaderiet – nanokatalysatorer i aktion



*Uffe Mentzel, Kresten Egeblad, Claus Hviid Christensen,
Center for bæredygtig og grøn kemi, Institut for Kemi*

Den kemiske industri står over for en gigantisk udfordring! I dag stammer næsten alle kemiske produkter fra olie eller naturgas, men alt tyder på, at olieproduktionen i fremtiden vil falde markant. Derfor skal der findes et andet råstof end olie, og her er biomasse det eneste oplagte alternativ. Brug af biomasse vil imidlertid medføre en gennemgribende omlægning af den kemiske industri, og her vil nanoteknologi komme til at spille en afgørende rolle. Inden for de seneste år har der været enorm fokus på nanoteknologi og nanomaterialer, fordi de har udvist nye og spændende egenskaber, men i kemisk industri har nanomaterialer været brugt som katalysatorer i over 100 år. I dette kapitel introduceres bioraffinaderiet, hvor kemiske og biologiske nanokatalysatorer i samspil omdanner biomasse til kemiske produkter og brændstoffer effektivt og økonomisk.

Ingen er længere i tvivl om det: Tiderne med billige og let tilgængelige fossile ressourcer som olie og naturgas varer ikke evigt! Vi har efterhånden alle vænnet os til tanken om, at en liter benzin eller diesel nok aldrig kommer til at koste under 6 kr. igen. Vi har også indstillet os på, at det er blevet dyrere at have oliefyret kørende om vinteren. Men det er formentlig de færreste, der tænker over, at det ikke kun er dyrere brændstoffer, der skaber problemer. I de olieraffinaderier, hvor råolie raffineres til benzin, diesel og fyringsolie, bruges de fossile ressourcer også som råstof til at lave de kemikalier, som senere anvendes til fremstilling af mange andre helt uundværlige produkter som for eksempel plastik. I fremtiden kan en større del af den energi, samfundet har brug for, produceres fra ved-

varende energikilder som solceller eller vindkraft, men når det kommer til produktion af kemikalier, er vi nødt til at finde nye fysiske materialer, som kan erstatte de fossile råstoffer. Det eneste råstof, der både er tilgængeligt i rigelige mængder og samtidig er tilpas billigt, er biomasse, eksempelvis halm, træ og bionedbrydeligt affald (*figur 1*). Derfor er en af de helt centrale udfordringer for vores samfund at udvikle, hvad der populært kunne kaldes *bioraffinaderiet*. Et raffinaderi, hvor biomasse i stedet for råolie omdannes til brændstoffer og kemikalier ved hjælp af effektive og billige processer. I dette kapitel beskriver vi bioraffinaderiet og nogle af de produkter, der kan fremstilles ud fra biomasse. Vi ser også på de nye kemiske og biokemiske processer, som det er nødvendigt at udvikle, før vi kan få det fulde udbytte af bioraffinaderiet. Netop her kommer nanoteknologien ind i billedet, for hvad enten der er tale om kemiske eller biokemiske processer, vil der i langt de fleste tilfælde være behov for nanokatalysatorer til at sætte fart på de kemiske reaktioner. Derfor starter vi med katalysen.



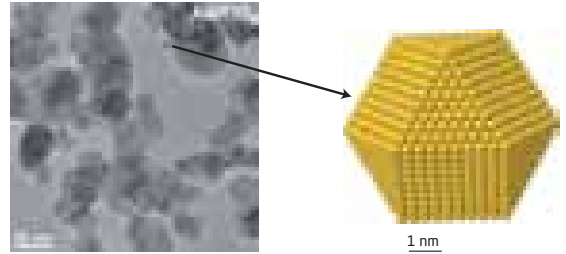
Figur 1. Eksempler på biomasse. Både træ, planter og dyrerester kan erstatte råolie i fremstillingen af brændstoffer og kemikalier.

Nanokatalysatorer er arbejdshestene i alle raffinaderier

Katalyse er en helt uundværlig del af vores samfund, da langt størstedelen af alle kemikalier produceres ved hjælp af katalyserede processer. Katalysatorer gør det muligt at fremstille kemikalier ikke bare hurtigt og effektivt, men også billigere og renere, end det ellers ville være muligt. Dette skyldes, at en katalysator er et materiale, der øger hastigheden for en given kemisk reaktion. Det betyder, at den rigtige katalysator fremmer dannelsen af netop dét kemiske produkt, man er interesseret i, hurtigere end uden katalysatoren og frem for andre mulige reaktionsprodukter. Ofte gælder det, at den pågældende reaktion speedes så meget op i forhold til konkurrerende reaktioner, at man slet ikke ser andre produkter i reaktionsblandingen. Du kan læse meget mere om katalyse og nanokatalysatorer i kapitel 3 i denne bog.

En nanokatalysator er karakteriseret ved, at den katalytisk aktive komponent er i nanostørrelse. I *figur 2* ses et eksempel på en typisk *heterogen nanokatalysator* af guldnanopartikler, der er spredt ud på en overflade af titaniumdioxid (TiO_2). Afhængigt af størrelsen af partiklerne og guldatomernes placering i partiklerne, har disse forskellig katalytisk aktivitet. Atomer, der sidder på kanter og hjørner af en partikel, er normalt langt mere aktive end dem, der sidder på den plane flade. Sidstnævnte er normalt fuldstændigt inaktive. Det er derfor essentielt, at guldpartiklerne er i nanostørrelse, da der herved opnås så mange guldatomer på kanter og hjørner som muligt.

Figur 2. Guldnanopartikler. Til venstre ses et billede af en nanokatalysator bestående af guldnanopartikler (de små mørke pletter) spredt på bærematerialet TiO_2 . Til højre ses en illustration af en enkelt guldnanopartikel, hvor de individuelle guldatomer ses som kugler.



Uanset hvilken heterogen katalysator der er tale om, består den af centre med forskellig aktivitet, der desuden katalyserer flere forskellige reaktioner.

En af de helt store udfordringer for den kemiske industri er at designe katalysatorer, der selektivt katalyserer den ønskede reaktion og derved ikke danner uønskede biprodukter. Her kommer nanoteknologien igen ind i billedet, denne gang i form af de højt avancerede Skanning Tunnel og Atomic Force Mikroskoper (STM og AFM) (kapitel 2), der bruges til at undersøge og designe katalysatormaterialer på nanoskala (læs mere om katalyse i kapitel 3).

Boks 1. Naturlige nanokatalysatorer

Naturen har altid brugt nanokatalysatorer i form af enzymer, som findes i alle levende celler, hvor de står for at udføre de nødvendige kemiske reaktioner. Selvom enzymet er et stort molekyle, foregår den katalytiske reaktion kun i et meget lille (nano) område, kaldet det aktive center, hvor reaktanten (substratet) bindes og omdannes til produktet. Det aktive center er meget specifikt og omdanner kun et helt bestemt molekyle (figur 3). Dette er en markant forskel i forhold til den heterogene katalysator, hvor der er mange forskellige typer af aktive centre. Derfor bliver enzymer også brugt som industrielle katalysatorer i mange forskellige produkter, for eksempel til fremstilling af insulin og i vaskemidler (se tabel nedenfor).



Figur 3. Illustration af enzymet cellulase, der spalter cellulose til glukoseenheder. Substratet (cellulose) (grønt) er bundet til det aktive center, hvor den katalytiske reaktion sker.

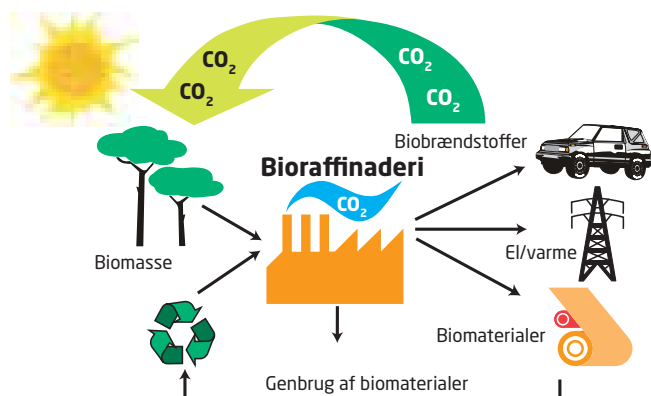
Anvendelse af forskellige enzymer i vaskemidler

Enzymklasse	Funktion
Proteaser	Nedbrydning af proteiner
Amylaser	Nedbrydning af stivelse
Lipaser	Nedbrydning af fedtstoffer
Cellulaser	Nedbrydning af cellulose

Hvad er bioraffinaderiet

Som sagt stammer næsten alle kemikalier og brændstoffer i dag fra råolie. Råolie består af forskellige typer carbonforbindelser. Når olien er blevet pumpet op, bliver den behandlet på et olieraffinaderi, hvor den omdannes til transportbrændstoffer og storkemikalier, det vil sige de kemikalier, der produceres mest af på verdensplan. Storkemikalierne omdannes efterfølgende til en lang række kemiske produkter, vi kender fra vores hverdag, eksempelvis plastik.

I et bioraffinaderi er det ikke olie, men biomasse (for eksempel majs, træ, halm, svinefedt), der skal omdannes til brændstof og kemiske produkter. Dette er en enorm udfordring, fordi carbonforbindelserne i biomasse har en langt mere kompleks struktur med flere funktionelle grupper end carbonforbindelserne i olie (*boks 2*). Der skal derfor helt nye kemiske og biokemiske processer til for at få omsat biomassen.

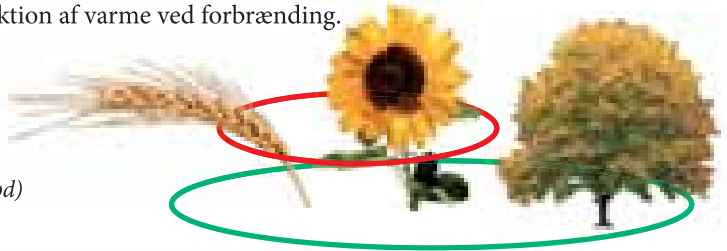


Figur 4. I bioraffinaderiet omdannes biomasse og affald til brændstoffer og kemiske produkter.

I figur 4 er der vist en illustration af princippet bag bioraffinaderiet. Som det ses, omdannes råstofferne (biomassen) til biobrændstoffer, elektricitet, varme og biomaterialer, eksempelvis bionedbrydelig plastik. Brugte biomaterialer bliver genanvendt, og almindeligt husholdningsaffald kan også bruges som råstof.

Bioraffinaderiet er naturligvis et fremtidsscenario, men en del af de kemiske og biokemiske processer er allerede udviklet, og der er for eksempel en etableret produktion af både biodiesel og bioethanol, som begge er såkaldte 1. generations biobrændsler. Dette er illustreret i figur 5. Her ses, at 1. generations biobrændsler produceres fra de let tilgængelige dele af planterne, såsom sukker og stivelse (fra for eksempel sukkerroer eller majs) til produktion af bioethanol og planteolie (primært raps og solsikke) til produktion af biodiesel. I disse processer udnytter man altså kun en lille del af plantens samlede masse, og der er dermed et stort uudnyttet potentiale i planterne. I boks 2 er strukturen af hovedkomponenterne i plantemateriale vist. Der er tale om tre forskellige *polymerer*: Lignin, cellulose og hemicellulose. De to sidstnævnte består af kulhydratenheder, mens lignin er en meget kompleks forbindelse, der består af *aromatiske enheder*. Ved 2. genera-

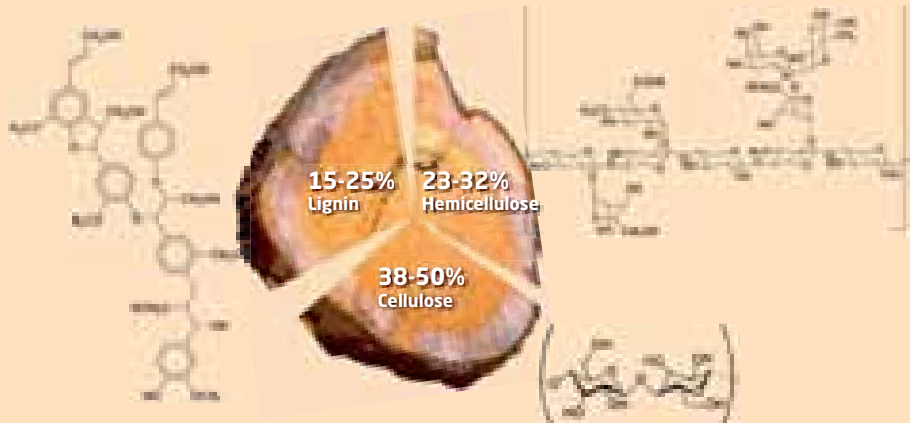
tions bioprodukter udnyttes hele planten, det vil sige også de dele, der er svære at omsætte på grund af det høje indhold af lignin, såsom halmstrå, blade og træ. Dette materiale bliver i dag primært anvendt til produktion af varme ved forbrænding.



Figur 5. Illustration af råmaterialer til 1. (rød) og 2. generations (grøn) bioprodukter.

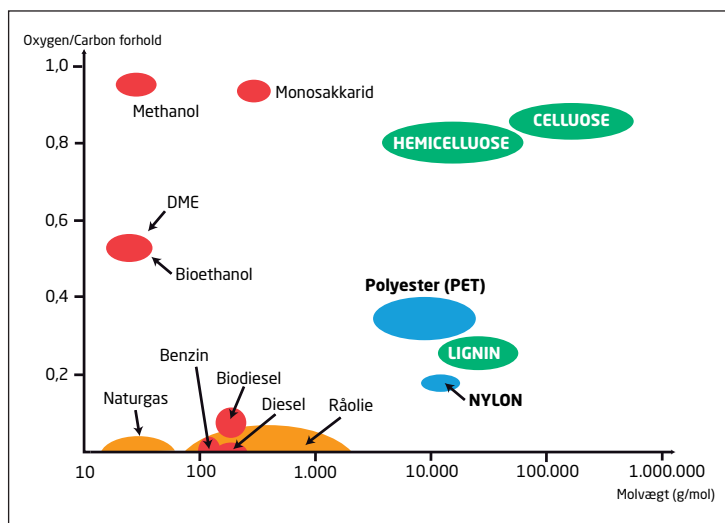
Boks 2. Biomasses bestanddele: cellulose, hemicellulose og lignin

Plantemateriale består primært af lignocellulose, som er en fælles betegnelse for lignin, cellulose og hemicellulose. Indholdet af de tre forskellige komponenter varierer en del fra plante til plante, men den typiske sammensætning er illustreret nedenfor.



Cellulose er en veldefineret polymer, der består af meget lange lige kæder af glukoseenheder, som er bundet sammen af β -1,4 bindinger. Disse kæder ligger tæt pakket og bliver holdt sammen på tværs af hydrogenbindinger, så der dannes en meget kompakt struktur. Hemicellulose er også en polymer, der består af kulhydratenheder, men det indeholder en række forskellige *monosakkarider* (sukkerenheder) med henholdsvis fem og seks carbonatomer. De vil typisk være bundet sammen med β -1,4 bindinger ligesom cellulose, men herudover er der forgreninger, der gør strukturen knap så veldefineret og kompakt. Derudover er molekylet noget mindre, det indeholder kun omkring 200 kulhydratenheder i modsætning til cellulose, der indeholder ca. 7.000-15.000 glukoseenheder. Lignin er ligesom cellulose og hemicellulose en polymer, men det har en helt anderledes struktur. Det består af forskellige aromatiske enheder, som er bundet sammen på kryds og tværs. Lignin er et meget robust materiale, som er svært at nedbryde, og det findes i cellevæggen hos planter, hvor det giver mekanisk styrke.

I figur 6 er forskellene på biomasse og fossile brændstoffer (olie og naturgas) som råstof for kemikalier og raffinerede brændstoffer illustreret. Figuren viser molvægten og oxygenindholdet i de forskellige kemiske forbindelser. Stoffer, der ligger langt ude af x-aksen, er meget store molekyler med høj molvægt, mens stoffer, der ligger højt oppe af y-aksen, har et højt oxygenindhold. For eksempel viser figuren, at cellulose er et stort molekyle med et højt oxygenindhold, mens methan (naturgas) er et lille molekyle, der ikke indeholder oxygen.



Figur 6. Sammenligning af biomasse og fossile brændstoffer som råstof for kemikalier og raffinerede brændstoffer. På figuren ses de forskellige dele af biomasse (grøn) samt råolie og naturgas (orange) som funktion af henholdsvis molvægt (x-akse) og oxygenindhold (y-akse). Herudover er der indtegnet en række kemiske produkter (blå) og raffinerede brændstoffer (røde).

Figuren illustrerer, at man går forskellige reaktionsveje, når man skal omdanne henholdsvis fossile brændstoffer og biomasse til de kemiske produkter, som er indtegnet på figuren. Olie og naturgas har et naturligt lavt oxygenindhold og man indfører derfor oxygenatomer i forbindelserne, når de skal omdannes til kemikalier. Biomassen indeholder derimod meget oxygen, som det kan være nødvendigt at fjerne, for eksempel ved at dehydrere massen (fraspalte vand) ved hjælp af en sur katalysator.

Som det også fremgår af figur 6, er olie og naturgas molekyler med en lav molvægt, mens biomasse typisk består af store molekyler. I kemikaliefremstillingen er det derfor nødvendigt at spalte de store biomolekyler til mindre enheder. Der findes enzymer, som nedbryder cellulose- og hemicellulosekæderne til deres mest simple byggesten, monosakkarider, som herefter omdannes til en række kemiske produkter eller brændstoffer ved hjælp af nanokatalysatorer. Ligninet er sværere at omsætte og kan ikke uden videre nedbrydes til monomerer. Derfor må der en mere hårdhændet behandling til, hvor ligninet nedbrydes næsten fuldstændigt (alle C-C bindinger brydes) til meget små molekyler som carbonmonooxid (CO) og hydrogen (H₂). Derved får man en såkaldt syntesegas, som kan omdannes katalytisk til en række forskellige produkter. De nævnte processer vil blive beskrevet nærmere i de følgende afsnit.

Fra sukker til alkohol

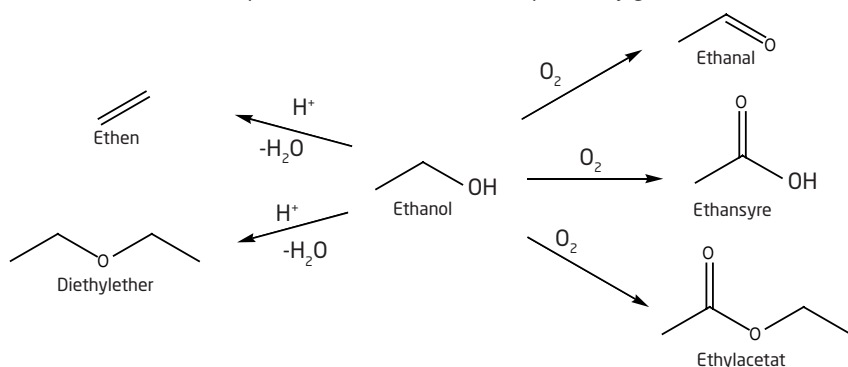
Kulhydrater er den lettest tilgængelige del af biomassen, og det er derfor ikke underligt, at man først har udviklet teknologien til at omdanne kulhydrater til kemiske produkter. Faktisk er *gæring* en biokemisk omdannelse af kulhydrater til alkohol, som mennesket har haft stor nydelse af i århundreder. Produktionen af øl og vin (*figur 7*) sker ved en katalytisk omdannelse af sukker til ethanol ved hjælp af mikroorganismer. Industrielt har det vist sig muligt at opskalere gæringsprocessen ganske betragteligt, således at man i dag fremstiller store mængder bioethanol ved denne proces, som også går under betegnelsen *fermentering*. Allerede i dag kan man styre fermenteringen af kulhydrater til andre interessante kemiske produkter som for eksempel ravsyre, som bruges til produktion af nylon. For at udnytte biomasse til endnu flere produkter i fremtiden er det nødvendigt at finde eller udvikle enzymer, der katalyserer fremstillingen af netop de kemikalier, man er interesseret i. Sådanne enzymkatalysatorer er dog ikke så ligetil at udvikle, da enzymer er store komplekse biomolekyler, der desuden er meget følsomme over for ændringer i temperatur, pH og tryk. Et uvurderligt værktøj i denne sammenhæng har været at efterligne og fremskynde naturens egen teknik, evolution, ved brug af moderne bioteknologiske metoder. I fremtidens bioraffinaderi kommer designede enzymkatalysatorer til at spille en stor rolle i produktion af mange forskellige kemikalier.



Figur 7. Ølbryggeri. Øl fremstilles ved gæring af kulhydrater til alkohol.

Fra alkohol til kemikalier

Bioethanol kan bruges som brændstof eller tilsættes andre brændstoffer som for eksempel i produktet Bio95, der er almindelig benzin med 5 % bioethanol. Herudover kan det faktisk også anvendes til fremstilling af andre og mere værdifulde kemikalier. Det kan for eksempel oxideres ved hjælp af luft til enten ethanal, ethansyre (eddikesyre) eller ethylacetat, eller det kan dehydreres til ethen eller diethylether (*figur 8*).

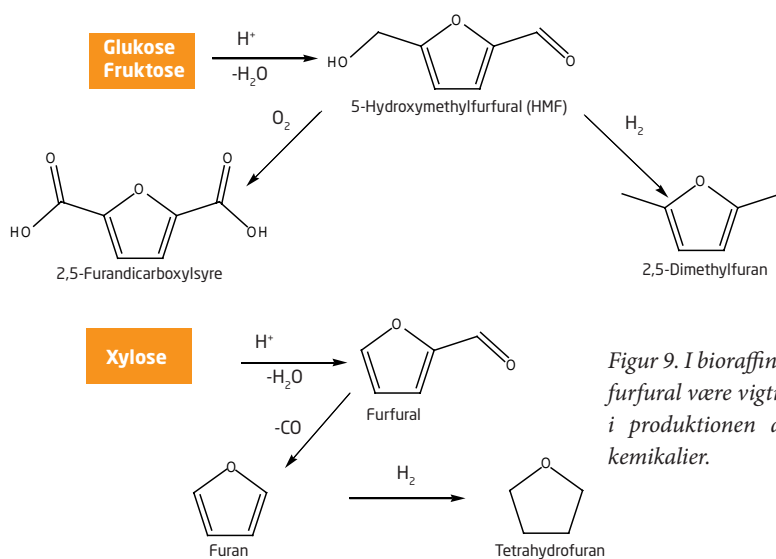


Figur 8. Ethanol produceret i bioraffinaderiet kan anvendes direkte som brændstof eller omdannes til forskellige kemikalier.

Fælles for alle processerne i *figur 8* er, at der anvendes nanokatalysatorer. Afhængig af hvilken katalysator man bruger, kan man fremstille forskellige produkter. For oxidationsreaktionernes vedkommende (højre side) er der tale om, at forskellige metanopartikler (for eksempel guld eller palladium) katalyserer oxidationen af ethanol til enten ethanal, eddikesyre eller ethylacetat. Ethanol kan også omdannes til ethen eller diethyleter (venstre side). Katalysatorerne for disse reaktioner er syrer på fast form som for eksempel zeolitter. Zeolitter er meget porøse krystaller med et enormt overfladeareal, og da de katalytiske reaktioner altid sker på materialets overflade, er zeolitter ekstremt gode katalysatorer. Disse sure katalysatorer er i stand til at protonere alkoholgruppen, så den fraspaltes som vand og ethanolen herved dehydreres.

Forskerne skyder genvej

I stedet for først at fremstille ethanol og derefter anvende den til fremstilling af andre kemikalier forsøger forskerne at skyde genvej ved at udvikle metoder til direkte omdannelse af kulhydrater til kemikalier ved hjælp af kemiske processer som oxidation og dehydrering. De væsentligste kulhydrater glukose, fructose og xylose, med henholdsvis 6, 6 og 5 carbonatomer, kan eksempelvis dehydreres ved hjælp af sure katalysatorer til forbindelserne 5-hydroxymethylfurfural (HMF) og furfural og derefter bruges til produktion af andre kemikalier (*figur 9*).



Figur 9. I bioraffinaderiet kan HMF og furfural være vigtige mellemprodukter i produktionen af mere værdifulde kemikalier.

Som det ses af *figur 9*, kan HMF fremstilles ved dehydrering af fructose eller glukose ved hjælp af en sur katalysator. HMF oxideres derefter til 2,5-furandicarboxylsyre, der indgår som monomer i produktion af *biopolymerer* med egenskaber, der ligner PET-polymerers (PET = PolyEthylen Tere-phthalsyre), som er nogle af de mest producerede kemikalier i

verden. Det er for eksempel dem, som mange vand- og sodavandsflasker er lavet af (figur 10). HMF kan også hydrogeneres til 2,5-dimethylfuran, som har et meget højt oktantal og derfor forbedrer forbrændingen af benzin. Også furfural fremstilles ved katalytisk dehydrering af kulhydrater, nemlig ved dehydrering af xylose igen ved hjælp af en sur katalysator. Som det ses af figur 9, kan furfural ved fraspaltning af CO (decarbonylering) omdannes til furan, og furan kan efterfølgende hydrogeneres til tetrahydrofuran. Tetrahydrofuran bruges i dag i meget store mængder som industrielt opløsningsmiddel.



Figur 10. De fleste plastikflasker til drikkevarer laves i dag af PET. I fremtiden kan PET erstattes med bionedbrydelig plastik.

Disse er blot få eksempler på, hvordan kulhydrater kan anvendes som råstof for kemikalieproduktion i bioraffinaderiet. Der findes et utal af andre kulhydrater, som kan omdannes til forskellige kemikalier i ganske simple katalyserede processer. For tiden er der stor forskningsfokus på også at udvikle kemiske og biokemiske processer til omdannelse af kulhydrater til kemikalier, der ikke er helt så let tilgængelige. Fælles for alle processerne er, at de mindsker brugen af de begrænsede og forurenende fossile brændstoffer og erstatter dem med mere miljøvenlige og i nogle tilfælde også billigere fremstillingsmetoder.

Biodiesel

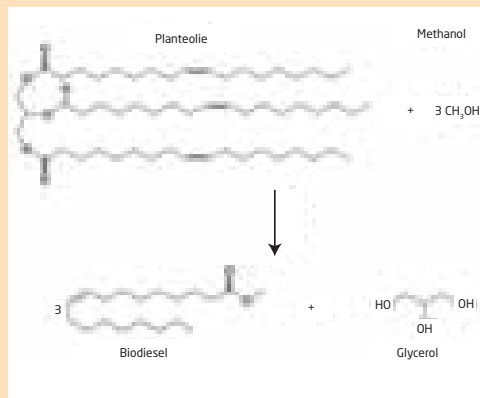
Biodiesel bliver i dag fremstillet af planteolie fra typisk raps eller solsikker. Der er allerede tale om en etableret industri med en årlig produktion i EU på ca. 3,2 mio. tons, hvilket svarer til ca. 2 % af EU's samlede dieselforbrug (figur 11). Biodiesel produceres ved at lade planteolien reagere med methanol i en såkaldt transesterificering, det vil sige udskiftning af alkoholgruppen i esteren fra glycerol til methanol. Herved dannes methanolestere af fedtsyrer, det vil sige biodiesel med glycerol som biprodukt (boks 3).

Figur 11. Biodiesel fremstilles af planteolie eller svinefedt og kan bruges på lige fod med almindelig diesel i dieselmotorer.



Boks 3: Produktion af biodiesel

Biodiesel produceres ved en transesterificering af planteolie. Olien (og andre fedtstoffer) består af tre fedtsyrer, som er bundet til glycerol som estere. Ved transesterificeringen erstattes glycerolmolekylet med tre methanolketyler, så der dannes tre nye fedtsyreestere (biodiesel) og et glycerolmolekyle. Processen bliver katalyseret af base, typisk kaliumhydroxid (KOH), og giver et meget højt udbytte (ca. 97 %).



Der er mange gode grunde til at producere biodiesel. Dieselmotorer har i mange år primært været brugt i lastbiler og busser og har været en belastning for miljøet, men lovkrav om partikelfiltre og grænser for svovlindholdet i diesel har løst problemet. I dag kører mange personbiler imidlertid også på diesel, og antallet stiger hvert år.

Biodiesel er på mange måder et bedre brændstof end almindelig diesel, fordi det giver en bedre og renere forbrænding og ikke indeholder svovl. Desuden smører biodiesel motoren bedre end almindelig diesel. Dog dannes der flere giftige *nitrogenoxider* (NO_x) ved forbrænding af biodiesel end almindelig diesel, men med de nye meget effektive katalysatorer til rensning af udstødningen er dette et mindre problem.

Svin mindsker svineriet

Der er naturligvis en grænse for, hvor meget biodiesel der kan produceres, da der er behov for store områder med rapsmarker, men der er alternativer til planteolien. Det danske firma Daka har startet et produktionsanlæg, hvor biodiesel fremstilles af slagteriaffald, typisk svinefedt (figur 12). På grund af den enormt store svinebestand i Danmark kan der produceres en del biodiesel herfra, og det er firmaets mål at udnytte al egnet svineaffald i Danmark og derved opnå en årlig produktion på ca. 100.000 tons, hvilket svarer til 5 % af Danmarks nuværende dieselforbrug (boks 4).

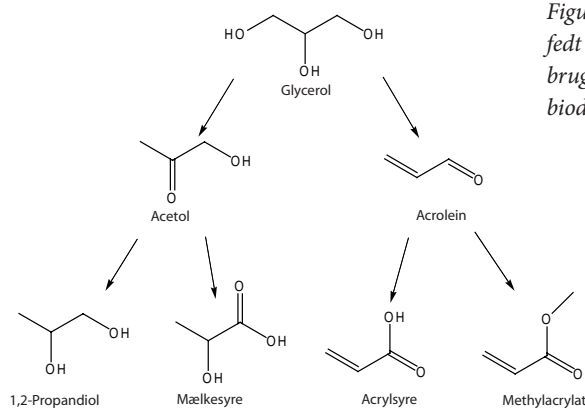
Boks 4. Dansk produktion af biodiesel fra slagteriaffald

Årlig svineproduktion i Danmark: 25 mio.

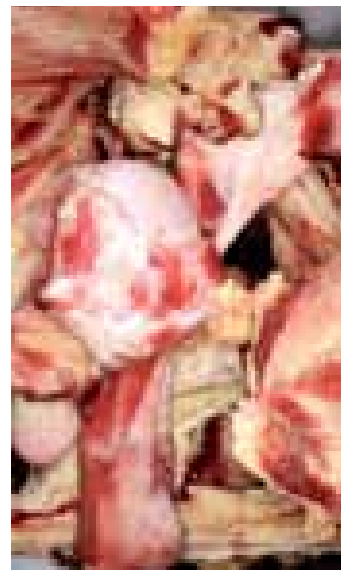
Årlig affaldsmængde af svinefedt: 110.000 ton

Mulig produktion af biodiesel: 100.000 ton

Ved produktionen af biodiesel dannes som nævnt glycerol som biprodukt. Der produceres cirka 1 ton glycerol hver gang, der fremstilles 10 tons biodiesel, og da der allerede i dag er en temmelig stor produktion af biodiesel, står man med meget store mængder glycerol som restprodukt. Glycerol er i sig selv ikke noget særligt interessant kemikalie, det er et dårligt opløsningsmiddel, og det kan heller ikke bruges direkte som brændsel. Det er derfor oplagt at omdanne glycerol til andre mere anvendelige kemiske produkter, og igen gøres dette ved hjælp af nanokatalysatorer.



Figur 12. Slagteriaffald. Svinefedt og andre slagterirester bruges også til at fremstille biodiesel.



Figur 13. Produktion af kemikalier fra glycerol.

I figur 13 er der vist nogle eksempler på kemiske produkter, der dannes fra glycerol ved katalytiske processer. De er alle yderst anvendelige og kan omdannes til andre interessante produkter. 1,2-propandiol erstatter ethylenglykol som antifrostvæske, mens mælkesyre kan polymeriseres til polymælkesyre, som er bionedbrydeligt plastik. Acrylsyre og methylacrylat, som i dag fremstilles fra naturgas, bruges faktisk allerede til produktion af polymerer. For disse vedkommende er der altså tale om, at råstofferne til fremstilling af polymerer kan fremstilles af biomasse frem for af naturgas.

Lignin kræver hårdhændet behandling

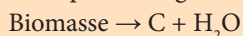
Indtil videre har vi beskæftiget os med de lettest nedbrydelige dele af biomassen, som kan omdannes til kemikalier ved hjælp af forholdsvis simple processer. Den sværest tilgængelige del af biomassen som for eksempel lignin er man nødt til at bruge barskere og mindre elegante metoder for at få hul på. En af metoderne kaldes *for gasning*. Ved for gasningsprocessen reagerer biomasse med oxygen eller vand til såkaldt syntesegas, der primært indeholder H_2 og CO , men også carbondioxid (CO_2) og vand. Denne syntesegas omdannes efterfølgende til en lang række produkter i forskellige katalytiske processer. Når biomassen udsættes for høj varme, starter en proces, der kaldes *pyrolyse* (græsk *pyr* = ild og *lysis* = spalte). Her nedbrydes biomassen til små molekyler på gasform (primært vand), og der vil til sidst være en rest af carbon tilbage. Det dannede carbon oxideres (brændes) efterfølgende til CO og CO_2 af det tilstedeværende oxygen. Carbon kan også

reagere med vand og danne H_2 og CO . Selv hvis der ikke tilføres vand direkte til reaktionen, er der altid vand til stede, da det dannes ved processen.

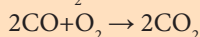
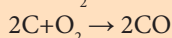
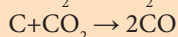
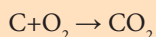
Der er tale om to forskellige kemiske processer, når der bliver tilført henholdsvis oxygen og vand til biomassen. Når der tilføres oxygen, foregår der en delvis forbrænding af biomassen, hvorved der dannes varme, som hjælper til at få processen til at køre. Når der i stedet for oxygen tilføres vand, er der behov for tilførsel af varme udefra, men til gengæld bliver der dannet mere H_2 ved processen, da det primært er vand, der reagerer med det dannede carbon. Denne proces kaldes *dampreforming* (boks 5).

Boks 5. Kemiske reaktioner ved forgasningsprocessen

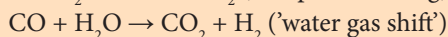
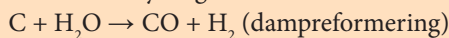
Ved opvarmning sonderdeles biomassen til primært carbon og vand:



Herefter oxideres carbon af det tilstedeværende oxygen gennem en række reaktioner til carbonmonooxid og -dioxid:

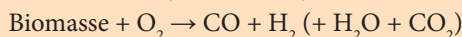


Herudover kan carbon og det dannede carbonmonooxid reagere med vand, hvorved der dannes hydrogen:



Den sidste proces kaldes for en '*water gas shift*'-reaktion, hvor gassens sammensætning ændres. Dele af CO -gassen omdannes gennem en reaktion med vand til CO_2 . Disse reaktioner resulterer i dannelsen af en syntesegas, der består af CO , CO_2 , H_2 og H_2O .

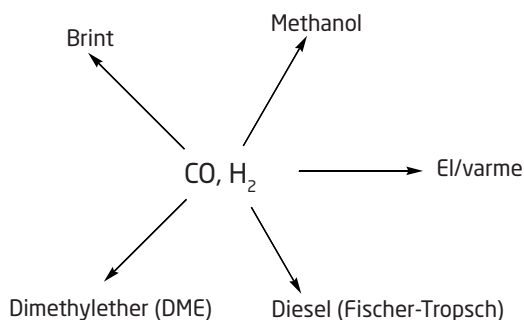
Nettoreaktion (ikke afstemt):



I forgasningsprocessen kan stort set alt organisk materiale omsættes ved at justere procesbetingelserne (temperatur, tryk, oxygentilførsel). Derfor er processen ideel til at omdanne materiale, der er svært at nedbryde på anden vis. Man kan for eksempel forestille sig, at når man har isoleret de let nedbrydelige dele fra biomassen (sukker og stivelse), kan resten (strå, blade og stængler) omdannes til syntesegas ved forgasning. Et andet oplagt råmateriale til processen er husholdningsaffald som plastik og madrester, der indeholder en del organiske forbindelser, som kan omdannes i reaktionen.

En gas med mange muligheder

Syntesegas dannes i dag primært ved, at methan (naturgas) eller kul reagerer med vand-damp i den såkaldte dampreformeringsreaktion. I modsætning til kul og naturgas indeholder biomasse som tidligere nævnt meget bundet oxygen i sin struktur. Stivelse og cellulose indeholder for eksempel ca. 0,8 oxygenatomer per carbon, mens lignin indeholder ca. 0,3 oxygenatomer per carbon. Det betyder, at forskellige råmaterialer bruger forskellige mængder oxygen under omdannelsen til syntesegassen. For at undgå en fuldstændig forbrænding af biomassen til carbondioxid og vand er det derfor meget vigtigt, at oxygentilførslen reguleres omhyggeligt.



Den dannede syntesegas vil som nævnt indeholde H_2 , CO samt mindre mængder CO_2 og H_2O . Denne gasblanding kan anvendes til en lang række formål som vist i figur 14.

Figur 14. Produkter, der kan dannes fra syntesegas.

Da syntesegas som nævnt er blevet produceret fra kul og naturgas i mange år, er der allerede en række etablerede processer til omdannelse af syntesegassen til værdifulde produkter, som også kan bruges til syntesegas lavet af biomasse. Methanol er et af de kemikalier, der bliver produceret mest af på verdensplan, og det bliver brugt til produktion af mange forskellige kemiske produkter. Syntesegassen kan desuden omdannes til en række forskellige brændstoffer, for eksempel har firmaet Sasol i Sydafrika siden 70'erne produceret syntetisk diesel fra syntesegas ved den såkaldte Fischer-Tropsch-proces. Ved processen omdannes carbonmonooxid og hydrogen til carbonhydrider, eksempelvis *alkaner*:



Processen er katalyseret af en jern- eller coboltkatalysator, hvor de aktive metalpartikler i nanostørrelse er spredt ud over en *inert* (kemisk inaktivt materiale) overflade.

Herudover kan syntesegassen oprenses til produktion af ren hydrogen eller omdannes til specialbrændstoffet dimethylether ($(CH_3)_2O$ eller DME). DME er velegnet som brændstof i dieselmotorer, fordi det giver en renere forbrænding og derved reducerer partikeludslippet i forhold til traditionelle dieselmotorer. På lidt længere sigt kan man endda forestille sig DME blive anvendt som brændsel i brændselsceller.

Det er nødvendigt at have meget store anlæg til produktion af syntesegas, da processen bliver for ineffektiv i små anlæg. Derfor skal der enorme mængder biomasse til for at have en økonomisk forsvarlig produktion af syntesegas, hvis anlægget kun bruger biomasse som råstof. En mulig løsning på dette problem kunne være at omsætte biomassen sammen med kul eller naturgas i de eksisterende anlæg.

Boks 6. Produktion af biomethanol

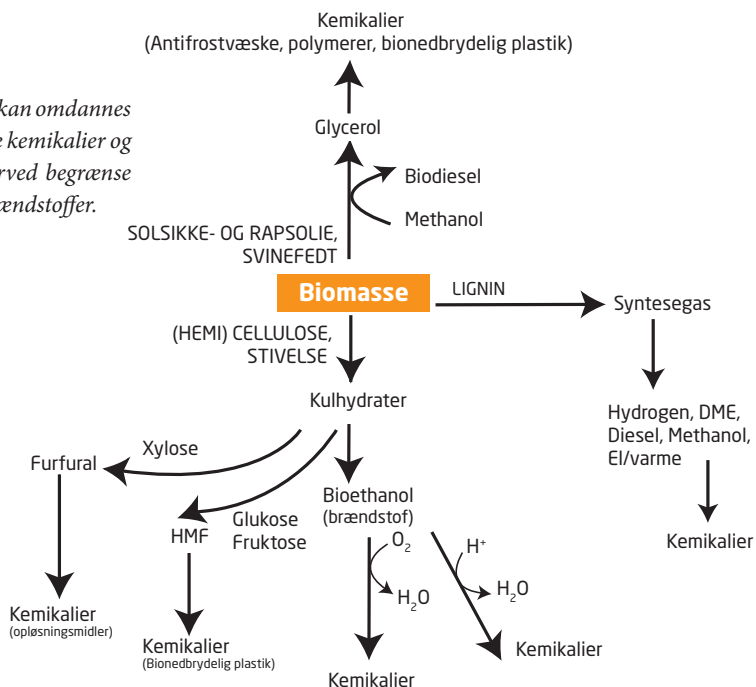
I Danmark forskes der i at anvende forgasningsteknologien til produktion af kemikalier og brændstoffer fra billige råmaterialer såsom træflis. Forgasning af træflis resulterer i syntesegas, som ved hjælp af en katalysator omdannes til biomethanol. I dag produceres methanol af syntesegas, der stammer fra naturgas, men i fremtiden vil biomethanol produceret af forgasset træflis formentlig vinde større og større indpas.

Bioraffinaderiet i fremtiden

Det er absolut nødvendigt at finde et alternativ til den oliebaseerede produktion af brændstoffer og kemiske produkter. Svaret er ikke en enkelt ny råstofkilde, men må ligge i et samspil mellem flere teknologier.

Alt tyder på, at vi i fremtiden vil have et endnu større energibehov til transportsektoren, end vi har i dag. Dette kan løses på mange måder, men det er oplagt, at energien kan komme fra vedvarende kilder som vind, vand, sol og bølgekraft. Men disse teknologier kan ikke løse problemet med produktion af kemikalier, idet man er nødt til at have et fysisk råmateriale at starte fra. Her bliver det nanokatalytiske bioraffinaderi uundværligt, da der her både kan produceres brændstoffer og kemikalier. Samtidig er produktionen meget fleksibel, så den kan justeres efter behov. Hvis der for eksempel er tilstrækkelig produktion af brændstof fra en anden kilde, kan produktionen i bioraffinaderiet omlægges til eksempelvis fremstilling af bioplastik. I figur 15 kan du se de mange forskellige produkter, som biomasse kan omdannes til, og som vi har gennemgået i dette kapitel.

Figur 15. Biomasse kan omdannes til mange forskellige kemikalier og brændstoffer og derved begrænse brugen af fossile brændstoffer.



Det er naturligvis nødvendigt, at vi udvikler nye kemiske og biokemiske processer til omdannelse af biomasse til alle de produkter, vi kender og er afhængige af i vores hverdag. Disse processer er allerede i gang med at blive udviklet, men endnu er kun de første spadestik taget. Udviklingen fortsætter uden tvivl, og vi vil se nye produktionsmetoder, der er mere effektive, billigere og giver bedre produkter.

Biomasse er på mange måder et bedre råstof til produktion af en række kemiske forbindelser end olie, idet biomassen allerede indeholder mange forskellige kemiske strukturer, der kan bygges videre på. Den traditionelle kemiske industri med olie som råmateriale har haft 100 år til at udvikle sig og forsyne os med alle de produkter og materialer, vi omgiver os med i dag. Først nu er der ved at blive opbygget en reel industri omkring omdannelse af biomasse. Hvem ved, hvilke nye produkter biomassen kan forsyne os med? Det bliver helt sikkert ikke kedeligt!



Kapitlets forfattere. Fra venstre: Professor Claus Hviid Christensen, Ph.d.-studerende Kresten Egeblad og Ph.d.-studerende Uffe V. Mentzel.



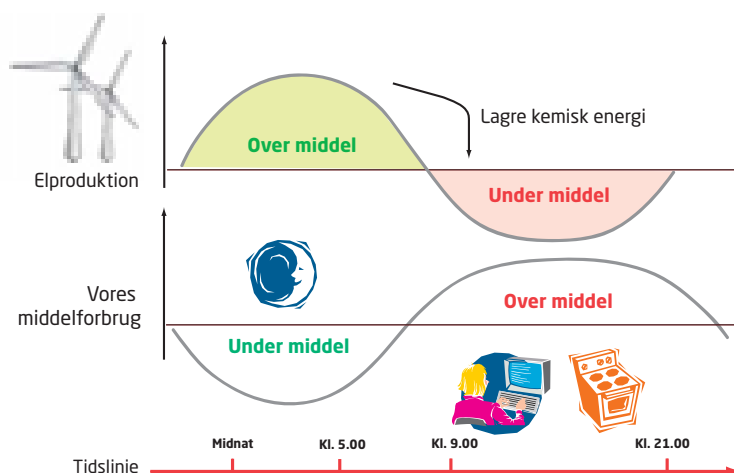
Fremtidens energiforsyning



*Anne Hauch, Anke Hagen, Mogens Mogensen, Risø DTU
Billie Abrams, Jacob Bonde, Peter Vesborg,
Center for Individual Nanoparticle Functionality, Institut for Fysik
Heine Anton Hansen, Jan Rossmeisl,
Center for Atomic-scale Materials Design, Institut for Fysik*

Brændselsceller, der laver strøm fra hydrogen og elektrolyseceller, der laver hydrogen fra strøm kan blive en vigtig del af fremtidens energiforsyning. Visionen for det miljøvenlige energisamfund er, at vedvarende energikilder som sol og vind leverer energien til produktion af hydrogen og andre brændstoffer i elektrolyseceller. I brændselsceller omdannes brændstofferne til elektricitet. På den måde kan vi nedsætte forbruget af fossile brændstoffer i kraftvarmeverker og biler og mindske forurening og CO_2 -udslip. Men hvis det bæredygtige energisamfund skal blive til virkelighed, må vi først udvikle den nødvendige teknologi. Her spiller nanoteknologien en stor rolle. Ved at ændre materialernes struktur på nanoskalaen udvikler forskerne billigere og mere effektive brændsels- og elektrolyseceller.

I de senere år er der kommet stor fokus på alternative energikilder. Stigende oliepriser og bekymring for globale klimaændringer har igen sat vedvarende energi på den internationale dagsorden. I dag er størstedelen af verdens energiforbrug baseret på fossile brændstoffer som olie, kul og gas, og selvom der er markant interesse for mere miljøvenlige energiformer, er det dog ikke nemt at erstatte de fossile brændstoffer med alternativer. Det moderne samfund er helt afhængigt af en stabil energiforsyning, og stabilitet er ikke nemt at sikre med eksempelvis solceller og vindmøller, som kun laver strøm, når solen skinner eller vinden blæser (*figur 1*). Et gennemgribende skift til miljøvenlig vedvarende energiproduktion kræver derfor, at man finder en metode til at lagre den energi, som eksempelvis en solcelle producerer om dagen, så man kan anvende samme energi til lys om natten.



Figur 1. Elproduktionen fra vedvarende energikilder og vores strømforbrug følges ikke altid ad.

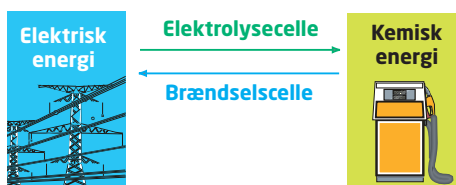
En af de mest lovende opbevaringsmetoder benytter hydrogen (H_2), som om dagen fremstilles gennem *elektrolyse* ved hjælp af elektricitet fra solceller eller vindmøller (figur 2). Om natten, eller når det blæser mindre, omdanner en *brændselscelle* H_2 til strøm.



Figur 2. I fremtiden kan en større del af vores energi komme fra vedvarende energikilder, hvis vi finder en effektiv måde at opbevare den overskydende energi på, indtil der er brug for den.

En brændselscelle omdanner kemisk energi i eksempelvis naturgas eller H_2 direkte til elektrisk energi. Den samme celle kan også køres i modsat retning som *elektrolysecelle*, hvor den eksempelvis omdanner elektrisk energi fra vindmøller direkte til kemisk energi i form af eksempelvis H_2 (figur 3). Derfor kan sådanne kombinerede brændsels- og elektrolyseceller anvendes til en effektiv opbevaring af elektrisk energi i form af kemisk energi, og senere, når vores forbrug er størst, kan den kemiske energi omsættes til elektricitet. Fremover bruger vi betegnelsen *energiceller* eller blot *celler* om de kombinerede brændsels- og elektrolyseceller.

Figur 3. Omdannelse mellem elektrisk og kemisk energi. En celle kan anvendes som brændselscelle, der omdanner kemisk energi til elektrisk energi eller som elektrolysecelle, der omdanner elektrisk energi til kemisk energi.



Figur 4 viser en oversigt over de typer af energiceller, der forskes mest i både internationalt og her i Danmark. Højtemperaturceller kan bruge flere forskellige brændstoffer end lavtemperaturcellerne, der udelukkende bruger rent H_2 . Til gengæld har lavtemperaturcellerne en kortere opstartstid, hvilket er en fordel i nødstrømsanlæg og i biler, hvor strømmen skal tænde med det samme. Der findes flere typer af både høj- og lavtemperaturceller, men i Danmark forskes der mest i de såkaldte SOFC/SOEC højtemperaturceller og PEMFC/PEMEC lavtemperaturceller. Det er også disse cellyper, som bliver beskrevet i dette kapitel. For overskuelighedens skyld vil vi i resten af kapitlet omtale SOFC/SOEC som højtemperaturceller og PEMFC/PEMEC som lavtemperaturceller.

	Højtemperaturceller		Lavtemperaturceller	
Dansk navn	Brændselscelle	Elektrolysecelle	Brændselsceller	Elektrolysecelle
Engelsk navn	Solid Oxide Fuel Cell	Solid Oxide Electrolysis Cell	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Polymer Exchange Membrane Electrolysis Cell
Forkortelse	SOFC	SOEC	PEMFC	PEMEC
Driftstemperatur	600-900 °C		70-100 °C	
Anvendelse	• Strøm- og varmforsyning i parcelhuse, hospitaler, supermarkeder, lastbiler • Kraftværker, fragtskibe • Opbevaring af strøm fra vindmøller		• Biler • Nødstrømsanlæg i hospitaler	
Brændstof (brændselscelle) eller produkt (elektrolysecelle)	Naturgas Hydrogen Biogas		Hydrogen	

Figur 4. Oversigt over de typer af energiceller, der forskes i i Danmark. Højtemperaturceller har en forholdsvis lang opstartstid, men kan til gengæld bruge flere forskellige typer brændstoffer. Lavtemperaturceller starter hurtigt og er derfor gode til nødstrømsanlæg og biler. Til gengæld bliver cellerne let forurenet og kan derfor kun bruge meget rent H_2 .

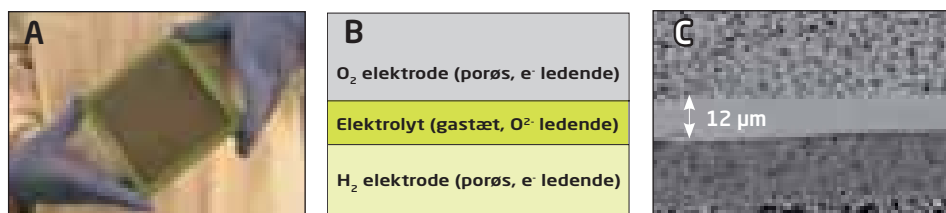
I dette kapitel kan du blandt andet læse om, hvordan brændsels- og elektrolyseceller fungerer og hvilke materialer, de består af. Desuden kommer vi ind på, hvorfor det er nødvendigt at finde nye materialer til cellerne, og hvilken rolle nanoteknologien spiller her. Kapitlet slutter med energicellernes vej til kommerialisering, det vil sige, hvad skal der til, og hvad mangler der, før brændsels- og elektrolyseceller bliver masseproduceret og en del af vores huse, biler og øvrige energiproduktion.

Brændselsceller og elektrolyseceller

En brændselscelle fungerer som en slags elektrisk batteri, der omsætter kemisk energi til elektrisk energi. For eksempel omsættes H_2 og oxygen (O_2) til elektricitet, vand og varme. I modsætning til batterier, der med mellemrum behøver opladning, kan brændselsceller imidlertid levere strøm uden pause, når blot de hele tiden forsynes med gas (H_2 , O_2). Da der foregår en direkte omsætning mellem kemisk og elektrisk energi i cellerne uden varmeenergi som mellemled, kan energicellerne opnå større effektivitet end de dampkraftværker, vi har i dag. Nytttevirkningen, det vil sige udbyttet for brændselscellesystemer, er således 50-60 % mod 35-45 % for dampkraftværker. Tilsvarende kan en elektrolysecelle køre konstant og producere brændstof, eksempelvis H_2 , så længe der tilføres elektrisk energi og vand. I næste afsnit ser vi nærmere på de kemiske processer i højtemperaturcellerne, men først lidt generelt om cellernes opbygning.

Energicellens opbygning

Figur 5 viser de tre vigtigste elementer, som en energicelle består af: En *elektrolyt* og to porøse *elektroder*, der betegnes hydrogenelektroden og oxygenelektroden. Elektrolytten, som ligger mellem elektroderne, er en væske eller et fast materiale, der kan transportere ioner. Som det kan ses i figur 5C, er tykkelsen af elektroderne og elektrolytten kun cirka 10-30 mikrometer (10^{-6} m). Til sammenligning er den stift, som du har i din stiftblyant, typisk 500 μm i diameter!



Figur 5. Energicellens opbygning. I A) ses en energicelle med oxygenelektroden opad. Energicellerne kan produceres op til 18x18 cm store. B) viser en skitse af et tværsnit af en energicelle, mens C) viser et tværsnit af en celle taget med et Skanning Elektronmikroskop (SEM).

Elektroderne kaldes også ofte for anode og katode (boks 1). Der ledes gasser til hver elektrode og ioner transporteres igennem elektrolytten. Spændingen over en enkelt celle er kun cirka 1 volt, mens strømstyrken gennem en celle kan være relativ høj, helt op til 2 ampere per cm^2 celle. En 18x18 cm celle, cirka 300 cm^2 aktiv areal, giver en effekt på omkring 420 watt. Det svarer til, at 3 celler kan forsyne en stor elektrisk kogeplade med strøm. For at opnå en højere spænding, for eksempel 220 volt, forbindes energicellerne i serie i lighed med batterierne i en lommelygte. De flade energiceller bygges ovenpå hinanden med en metalplade mellem hver af energicellerne. Metalpladerne leder strømmen, men holder samtidig gasserne til elektroderne på to forskellige celler adskilt. En sådan serie af celler kaldes en *cellestak* og kan opbygges, så man får den ønskede spænding. En cellestak kan for eksempel bestå af 50-100 celler (figur 6).

Boks 1. Anoder og katoder

Anode:

Anoden er den elektrode, hvor oxidationsreaktionen forløber. Når en celle kører som brændselscelle, er hydrogenelektroden anoden. I elektrolysecellen er det derimod oxygenelektroden, som er anoden.

Katode:

Katoden er den elektrode, hvor reduktionsreaktionen forløber. Når en celle kører som en brændselscelle, er oxygenelektroden katoden. I elektrolysecellen er det derimod hydrogenelektroden, som er katoden.

(Se reaktionsligningerne i næste afsnit)



Figur 6. Cellestak med højtemperaturceller.

Mens lavtemperatur-brændselsceller kun kan producere elektrisk energi fra H_2 og O_2 , kan højtemperatur-brændselsceller også bruge naturgas, andre kulstofholdige gasser og ammoniak (NH_3). Tilsvarende kan lavtemperatur-elektrolyseceller kun producere H_2 (og O_2) ved at tilføre vanddamp og elektrisk energi til elektrolysecellen, mens højtemperatur-elektrolyseceller også kan anvendes til elektrolyse af kulstofholdige gasser. Hvis man anvender en blanding af kuldioxid (CO_2) og vanddamp i en elektrolysecelle, kan man producere en blanding af H_2 og kulmonooxid (CO), og ud fra denne blanding kan man producere forskellige brændstoffer som eksempelvis methan (CH_4), der er hovedbestanddelen i naturgas.

Hvornår er en celle god?

Uanset om en brændselscelle anvendes i et parcelhus, en lastbil eller på et skib, gælder der, at cellen kun er god, hvis den har en høj ydeevne. For at få mest muligt elektricitet ud af en brændselscelle og mest muligt H_2 ud af elektrolysecellen skal den indre modstand i cellen være så lille som muligt – også efter titusindvis af timers brug. Energicellerne skal holde i mindst 5 og helst 10 år, for at de kan anvendes kommercielt. Samtidig skal energicellerne være billige at fremstille. Man kan altså konstatere, at tre ting er afgørende for, om energicellerne bliver en del af en fremtidig energiforsyning baseret på hydrogen og vedvarende energi: 1) lav pris samt 2) høj og 3) stabil ydeevne. For at opnå en høj ydeevne af en celle, er det af stor betydning, at materialerne er gode elektron- og ionledere, samt at de er

kemisk stabile, når de forskellige brændsler ledes til elektroderne. På den måde undgår man uønskede reaktioner mellem materialerne. Endelig skal materialerne være katalytisk aktive for de kemiske processer, som skal forløbe i elektroderne. Det vil sige, at de skal få reaktionerne til at forløbe hurtigere og/eller med mindre energiforbrug. I sidste halvdel af dette kapitel beskriver vi, hvordan forskerne forsøger at udvikle bedre katalysatormaterialer til lavtemperaturceller ved at optimere materialerne på nanoskala. En større forståelse af de kemiske reaktionsmekanismer i elektroderne og evnen til at kontrollere og optimere både struktur og kemiske egenskaber for cellematerialerne helt ned på nanoskala er altafgørende for den videre udvikling af billige, højtydende og langtidstable energiceller. I de følgende to afsnit skal vi se nærmere på de kemiske processer i højtemperaturcellerne SOFC og SOEC.

Kemiske processer i en højtemperaturcelle

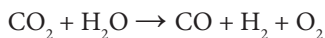
Som beskrevet i indledningen af kapitlet er det hovedsagelig lavtemperaturcellerne af typen PEMFC/PEMEC og højtemperaturcellerne af typen SOFC/SOEC, der udvikles i Danmark. I det følgende vil vi nøjes med at gennemgå reaktionerne i højtemperaturcellen, som er opbygget af keramiske materialer. En gennemgang af PEM lavtemperaturcellen kan findes i bogen 'Kemiske Horisonter'.

Selvom en højtemperaturcelle kan virke med kulholdige gasser, gennemgår vi i første omgang kun tilfældet, hvor H_2 , O_2 og vanddamp anvendes. Det totale reaktionsskema kan skrives som:

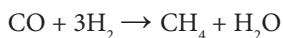


hvor pilen mod højre er reaktionsvejen i brændselscellen, og pilen mod venstre er reaktionsvejen i elektrolysecellen. *Figur 7* viser en skitse af de kemiske processer i en højtemperaturcelle, når den anvendes som henholdsvis brændselscelle og elektrolysecelle.

Hvis man anvender elektrolysecellen til elektrolyse af vanddamp og CO_2 , dannes H_2 og CO som beskrevet ved følgende reaktionsskema:

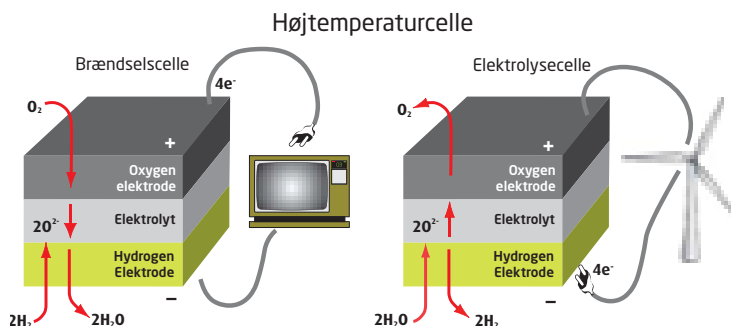


Ved hjælp af velkendte katalysatorer kan blandingen af H_2 og CO bruges til at danne brændstoffet CH_4 :



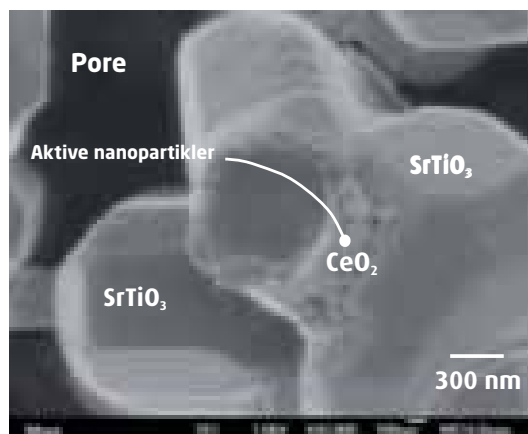
På tilsvarende vis kan man opskrive reaktionsskemaer for processerne, når man lader reaktionen køre den modsatte vej og anvender højtemperaturcellen som en brændselscelle, hvor CH_4 er brændstoffet og produktet er elektrisk energi.

Figur 7. Kemiske processer i højtemperaturcellen. På figuren er vist, hvilke reaktioner, der sker ved hver af elektroderne i henholdsvis brændselscellen og elektrolysecellen. Desuden ses oxidionernes transport gennem den gastætte elektrolyt.



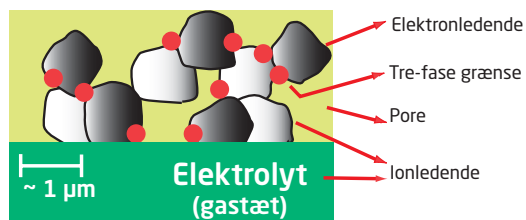
Elektroder på nanoskala

Selvom energicellernes ydeevne og indre modstand måles på en hel celle, det vil sige på makroskala (figur 5A), er det cellematerialernes fysiske og kemiske egenskaber på mikroskala (figur 5C) og i særdeleshed nanoskala (figur 8), som er afgørende.



Figur 8. SEM-billede af aktive nanopartikler af ceriumoxid (CeO_2) på partikler af strontium titanat ($SrTiO_3$) i en porøs hydrogenelektrode.

Figur 9. Skitse af tre-fase-grænser (røde punkter).



På nanoskala er de såkaldte tre-fase-grænser i elektroderne uhyre centrale. Tre-fase-grænser er områder i elektrodematerialet tæt ved elektrolytten (højest få mikrometer fra elektrolytten), hvor en elektronledende og katalytisk aktiv partikel i elektroden (fase 1) grænser op til både en ionledende partikel (fase 2), for eksempel elektrolytten, samt en pore (fase 3) (figur 9). En pore er et hul i elektrodestrukturen, hvor gasserne H_2 , O_2 og H_2O kan komme til og fra tre-fase-grænsen.

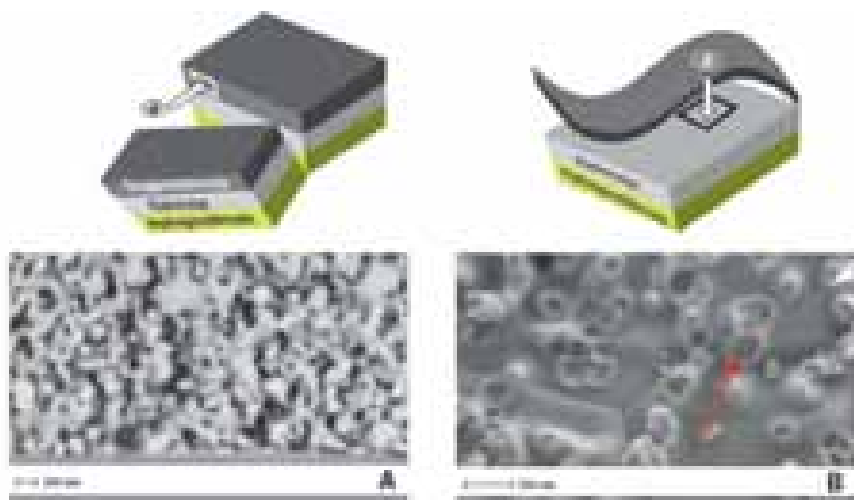
Det er ved disse tre-fase-grænser, at de elektrokemiske reaktioner i en celle forløber. Derfor forsøger forskerne at optimere energicellens nanostruktur, så der er flest mulig af dem. Det gør de blandt andet ved at studere de elektrokemiske reaktioner for at finde frem til de elektrodematerialer med den mest velegnede struktur og den højeste katalytiske aktivitet. I det følgende skal vi se lidt på højtemperaturcellernes materialer.

Elektrolytten

Elektrolytten i en højtemperaturcelle består af et keramisk materiale, der leder oxid-ioner (O^{2-}). Det mest anvendte elektrolytmateriale er zirconiumoxid (ZrO_2) tilsat yttriumoxid (Y_2O_3), oftest betegnes dette materiale YSZ. Både de trivalente yttriumioner (Y^{3+}) og de tetravalente zirconiumioner (Zr^{4+}) er indbygget i en krystalstruktur, hvor der er plads til to O^{2-} per metalatom, men da yttriumionerne i gennemsnit kun følges af halvanden oxid-ion, bliver der tomme oxidpladser i krystallen. På den måde kan oxid-ionerne let hoppe over på en tom plads og bevæge sig fra den ene elektrode over til den anden.

Oxygenelektroden

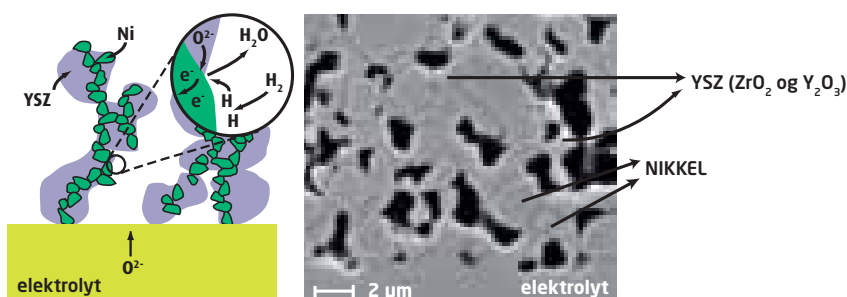
Oxygenelektroden kan bestå af en blanding af partikler af YSZ og nanopartikler af et materiale, som både er en god elektronleder og en god katalysator. Partiklernes nanostørrelse giver en meget stor overflade og en meget lang tre-fase-grænse, hvor reaktionerne forløber. Det mest anvendte materiale er lanthan-strontium-manganoxid (LSM), der er meget stabilt og har en god ledningsevne for elektroner ved temperaturer over $600^\circ C$ (Figur 10).



Figur 10. A) Elektronmikroskop-billede af et tværsnit af en LSM/YSZ-oxygenelektrode ved grænsen til elektrolytten. B) Elektrolytoverflade, efter at oxygenelektroden er ætset bort. Man kan se de steder, hvor elektrodepartiklerne har været fæstnet til elektrolytten ($\rightarrow$). Øverst ses de to områder på en skematisk model af højtemperaturcellen

Hydrogenelektroden

Hydrogenelektroden består som regel af en blanding af YSZ- og nikkelpartikler (figur 11). Disse er i overkant af nanostørrelse, idet de som regel er $0,5-1 \mu m$. Nikkel er et godt materiale, fordi det er billigt og samtidig både elektronledende og katalytisk aktiv for den reaktion, der skal forløbe i hydrogenelektroden. Desværre er der også en del problemer med denne type hydrogenelektroder, fordi de ikke altid er stabile nok, og forskerne har derfor i mange år arbejdet på at finde bedre materialer til hydrogenelektroden.



Figur 11. Hydrogenelektroden. Til venstre en skitse af en nikkel-YSZ hydrogenelektrode. Til højre et SEM-billede af elektroden.

Det er lykkedes dem at lave en blanding af de to keramiske materialer strontiumtitanat (SrTiO_3) og ceriumdioxid (CeO_2), der virker bedre end nikkel-YSZ, vel at mærke når CeO_2 -partiklerne er i nanostørrelse (figur 8).

Fra nano tilbage til mikro og makro

Efter at have fundet frem til de bedst mulige cellematerialer på nanoskala, som beskrevet ovenfor, er det selvfølgelig nødvendigt at samle dem i en komplet celle, og det stiller endnu flere krav til materialerne. For eksempel skal cellerne være mekanisk stabile og fleksible, selvom de er mindre end 0,5 mm tykke. Det er desuden vigtigt, at de materialer, som cellerne består af, udvider sig lige meget ved den samme temperatur. Ellers skiller elektroderne sig fra elektrolytten, og cellen får en meget høj indre modstand, det vil sige en meget lav ydeevne. Tilmed skal elektrodematerialerne være kemisk stabile, når eksempelvis H_2 , vanddamp, CH_4 eller O_2 ledes til og fra elektroderne. Endelig skal den fine mikrostruktur af elektroderne holde sig intakt også efter tusindvis af timers brug, så de mange tre-fase-grænser, hvor de kemiske reaktioner sker, bevares.

Fremtiden for højtemperaturceller

I dag er forskningen inden for højtemperaturcellerne nået så langt, at virksomheder er begyndt at producere celler og bygge cellestakke og -systemer til demonstrationsmodeller og forsøgsformål. I Danmark producerer firmaet Topsøe Fuel Cell SOFC brændselsceller, og det første brændselscellesystem er blevet testet i Finland, hvor systemet leverede strøm til det finske elnet. Før højtemperatur-brændselscellerne bliver kommercielt tilgængelige, er det nødvendigt at lave celler, der leverer en større effekt, er billigere samt mere holdbare. Det er væsentligt hårdere for højtemperaturcellerne, hvis de anvendes som elektrolyseceller. Dette skyldes blandt andet, at vanddampen, som ledes til hydrogenelektroden, reagerer med metalioner og danner urenheder, som typisk samler sig ved tre-fase-grænserne i elektroden og blokerer for de kemiske reaktioner i elektroden. På nuværende tidspunkt overlever cellerne kun få måneders kørsel som elektrolyseceller, mens de tilsvarende cel-

ler kørt som brændselsceller har kørt i helt op til 2 år på Risø DTU. For at elektrolyse-cellerne kan blive en del af vores fremtidige energisystem med øget brug af vedvarende energikilder, er det nødvendigt at udvikle især bedre elektrodematerialer, så cellerne kan holde til mange års drift.

Introduktion til lavtemperaturcellen

Som tidligere omtalt bliver der primært forsket i lavtemperaturceller af typen Polymer Elektrolyt Membran (PEM) celler i Danmark. Som navnet antyder, fungerer lavtemperaturcellen ved temperaturer omkring 70-100°C. Det betyder, at cellen i modsætning til højtemperaturcellerne starter meget hurtigt. Denne egenskab kan man udnytte i nødstrømsanlæg på eksempelvis hospitaler, hvor det er meget vigtigt at levere strøm i samme øjeblik, som den faste strømforsyning forsvinder. I dag bruger man en kombination af blybatterier (hurtig opstart, lav kapacitet) og dieselgeneratorer (langsom opstart, høj kapacitet) i nødstrømsanlæg, men lavtemperatur-brændselscellen kan erstatte både dieselgeneratoren og blybatterierne. Lavtemperaturcellen bruger typisk rent H_2 som brændstof, og da den desuden kan bygges meget kompakt og derfor ikke fylder ret meget, bruges den i hydrogenbiler (figur 12).



Figur 12. Lavtemperatur-brændselsceller fylder ikke ret meget og bruges allerede i dag i biler, busser og sågar cykler.

Opbygning af en lavtemperaturcelle

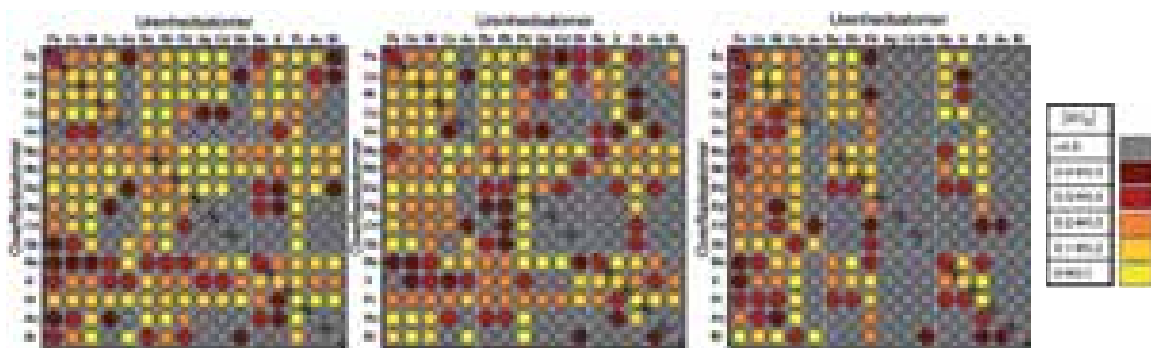
Membranen i en PEM lavtemperaturcelle er i modsætning til SOFC/SOEC højtemperaturcellen protonledende og transporterer protoner optimalt ved en temperatur på 70-100°C. Elektroderne består af nanopartikler af platin (Pt) på en overflade af ledende grafit. Ligesom ved højtemperaturcellen er det vigtigt, at elektroderne i lavtemperaturcellen på nanoskalaniveau har en tre-fase-grænse, hvor nanopartiklerne har kontakt til gas (H_2 , O_2), membranen (protontransport) og den elektrisk ledende grafit (elektrolyt). Nanopartiklerne har en diameter på 2-7 nm. Ved at bruge nanopartikler af denne størrelse udnyttes mængden af Pt bedre, end hvis man anvender større partikler, da det er overfladen af platinpartiklerne, som er aktiv. Selvom man ved at bruge nanopartikler har sænket mængden af Pt, der bruges i en brændselscelle, er platin alligevel et problem. Pt findes i så begrænsede mængder, at man i øjeblikket bruger cirka halvdelen af verdens platinproduktion til katalysatorer i benzinbiler (læs mere om bilkatalysatorer i kapitel 3). Hvis man for eksempel vil bruge brændselsceller i biler, kræver det, at man ikke bruger mere Pt per bil i en brændselscelle, end man i øjeblikket anvender i en bilkatalysator. Dette mål er endnu ikke nået, og der er i øjeblikket meget fokus på at finde materialer, som kan erstatte Pt i lavtemperaturcellerne. En erstatning kræver et materiale, der er lige så aktivt og stabilt,

men billigere end Pt. En måde at finde et alternativt materiale på er, at man ganske simpelt tager de grundstoffer, man har i laboratoriet, blander dem på mange forskellige måder og derefter undersøger, om materialerne er aktive og stabile. Denne metode kræver dog både held og lang tid.

Der findes heldigvis alternative metoder til at udvikle bedre brændselsceller. I de følgende afsnit beskriver vi to af disse metoder. Ved den ene metode bruges computere til at beregne, hvilke materialer der er katalytisk aktive, mens den anden metode gør brug af indsigt i naturens metoder til for eksempel hydrogenproduktion med henblik på at kopiere disse. Begge metoder kræver dog, at man først ved, hvorfor Pt er en god katalysator til brændselsceller og elektrolyseceller. I de følgende afsnit gennemgår vi eksempler på, hvordan man har designet katalysatorer, som kan erstatte Pt på hydrogensiden i en PEM-elektrolysecelle.

Screening for nye materialer

Beregninger af, hvilke materialer der er gode katalysatorer, sker ved hjælp af kvantemekaniske computermødelles, der simulerer materialernes egenskaber på atomart niveau. Metoden kaldes for screening og illustreres lettest ved et eksempel. Vi vil gerne finde ud af, hvilke *overfladelegeringer*, det vil sige materialeblandinger, der er gode katalysatorer for hydrogendannelsen i elektrolysecellen. For at indskrænke undersøgelsen betragter vi de overfladelegeringer, der kan dannes ved at erstatte henholdsvis 1/3, 2/3 og 3/3 af alle atomerne i overfladen på et rent metal med urenhedsatomer, det vil sige atomer fra et eller flere andre grundstoffer (figur 13).

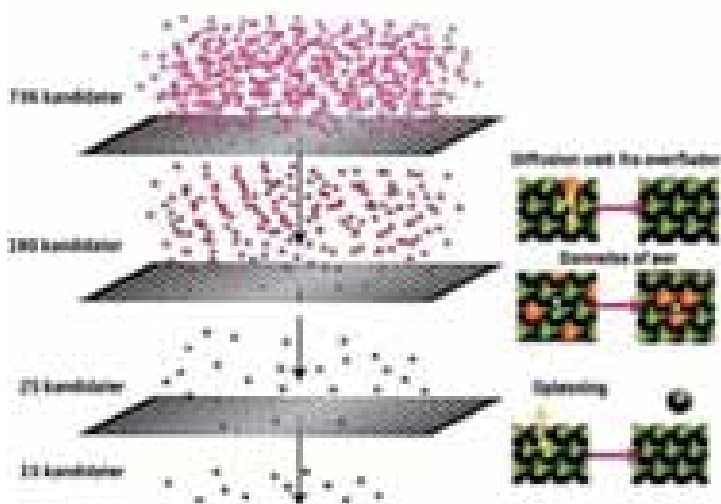


Figur 13. Beregning af adsorptionsenergien ΔG_H for hydrogen på de i alt 720 overfladelegeringer. Overfladeatomerne er erstattet med henholdsvis 1/3, 2/3 og 3/3 urenhedsatomer. ΔG_H skal helst være så tæt som muligt på nul. 180 af de betragtede overfladelegeringer har ΔG_H nær nul (gule prikker).

Hvis man betragter de overfladelegeringer, der dannes ved at kombinere to af følgende grundstoffer Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Re, Cd, As, Sb og Bi, får man som udgangspunkt 720 forskellige overfladelegeringer. Derudover betragter vi også overfladerne af de 16 rene metaller. De udvalgte grundstoffer udgør et bredt udvalg af metaller, hvoraf de fleste er stabile som hydrogenelektroder.

Det viser sig, at man opnår den bedste aktivitet for katalysatorer til hydrogendannelse, når den fri *adsorptionsenergi* for hydrogen på overfladen er nul ($\Delta G_H = 0$). Adsorptionsenergien er den energi, der vindes eller tabes, når et hydrogenatom *adsorberes* (binder) på en overflade. Hvis hydrogenatomet binder stærkt til overfladen, vil adsorptionsenergien være meget negativ, og hvis hydrogenatomet ikke binder til overfladen, er adsorptionsenergien meget positiv. En ideel hydrogenkatalysator må hverken binde hydrogen stærkt eller svagt. På den måde undgår man at skulle tilføre energi for at binde eller frigøre hydrogen fra overfladen. Derfor skal adsorptionsenergien helst være så tæt som muligt på nul. Ved at beregne adsorptionsenergien af hydrogen på legeringerne er det muligt at vurdere aktiviteten af disse. 180 af de betragtede kandidater har ΔG_H nær nul (figur 13).

En god katalysator skal være stabil under de betingelser, den skal arbejde under. I lavtemperaturcellen er det for eksempel vigtigt, at katalysatoren ikke går i opløsning i det sure miljø, som elektrolytten skaber. For at bestemme om de aktive katalysatorer også er stabile, beregner man, om katalysatormaterialet vinder energi ved at lade urenhedsatomer i overfladen bevæge sig ind midt i metallet eller samle sig i sammenhængende øer på overfladen. Hvis der kan vindes energi ved en af disse processer, betyder det, at katalysatormaterialet foretrækker disse tilstande. Det vil sige, at omorganiseringen af atomerne sandsynligvis også vil ske i virkeligheden og dermed ødelægge overfladelegeringen. Af de 180 tilbageværende kandidater er 25 stabile, det vil sige, at urenhedsatomerne forbliver jævnt fordelt ud over hele katalysatormaterialets overflade. Endelig vurderes det ud fra *standard reduktionspotentialer*, det vil sige grunstoffernes tendens til at afgive elektroner, om de foreslåede legeringer bliver opløst i det kemiske miljø under hydrogendannelsen. Dette reducerer antallet af aktive og stabile katalysatorer til 15 (figur 14).



Figur 14. Af de 736 betragtede overflader har 180 en høj katalytisk aktivitet og af disse, er 25 kandidater stabile. Fraregner vi yderligere de overflader der opløses i syre, når vi frem til 15 gode kandidater.

Screeningen kan ikke fuldstændigt erstatte arbejdet i laboratoriet, fordi der altid er effekter, der ikke er medtaget i computermodellerne. Metodens styrke er, at en systematisk undersøgelse har udelukket over 700 mulige katalysatorer. I laboratoriet kan vi derfor fokusere på at afprøve de 15 katalysatorer, der ifølge screeningen har god aktivitet og stabilitet.

I screeningen finder vi, at rent platin er en god katalysator for hydrogendannelse – præcis som vi forventede. En overfladelegering med 1/3 bismuth (Bi) i overfladen på Pt er ifølge screeningen også en god katalysator. Det er overraskende, fordi Bi forringer aktiviteten af Pt betydeligt, hvis bismuthatomer sidder på overfladen af Pt. I overfladelegeringen sidder Bi imidlertid nede i selve platinoverfladen, hvilket ifølge computerberegningerne faktisk forøger aktiviteten af Pt (figur 15). Laboratorieforsøg har efterfølgende bekræftet, at en overfladelegering af Bi i Pt har højere aktivitet for hydrogendannelse end rent Pt. Da hovedbestanddelen af Bi-Pt-katalysatoren er Pt, vil denne katalysator dog være lige så dyr som en ren Pt-katalysator.



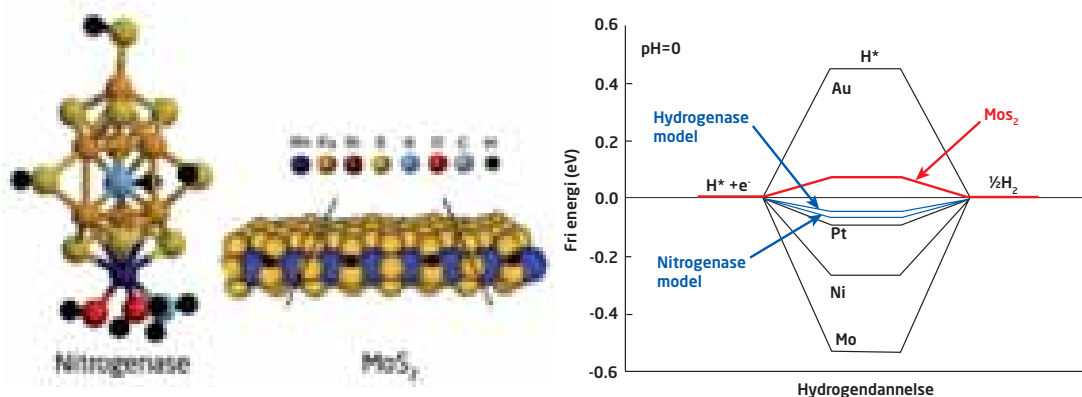
Figur 15. Venstre: Bi-atomer (blå) ødelægger aktiviteten af Pt (grå). Højre: Bi-atomer, der sidder som urenhedsatomer i en Bi-Pt-overfladelegering, forøger aktiviteten af Pt.

Mange af de andre gode kandidater indeholder desværre også dyre metaller og er endnu ikke blevet afprøvet i laboratoriet. I øjeblikket arbejder man på at videreudvikle screeningsmetoden, så den også kan anvendes på oxygenelektroden i lavtemperaturcellen. Gode computersimuleringer kræver ekstremt komplicerede beregningsmodeller, og den store udfordring ligger derfor i at udvikle en beregningsmodel, der kan lave pålidelige beskrivelser af aktiviteten og stabiliteten af katalysatormaterialet. Avancerede computere er imidlertid ikke det eneste værktøj, forskerne tager i brug. I naturen finder der hele tiden katalytiske processer sted, som inspirerer forskerne til at gå nye veje i jagten på den perfekte katalysator. I det følgende kan du læse om en naturlig katalytisk proces, som forskerne arbejder hårdt på at efterligne.

Enzymer som inspiration

Man har i mange år været klar over, at naturen laver H_2 ved hjælp af enzymerne nitrogenase og hydrogenase. Fordelen ved disse enzymer er, at de ikke indeholder sjældne metaller, og at de kan lave H_2 ved stuetemperatur. Til gengæld er et enzym ikke simpelt at fremstille, og den aktive del af enzymet er en meget lille del af et stort kompleks. Man kan derfor ikke nemt og billigt lave en elektrolysecelle med høj tæthed af den aktive del af enzymet. I stedet for har man undersøgt den del af enzymet, som laver H_2 -molekylerne, og man har via computerberegninger beregnet, at ΔG_H (adsorptionsenergien) i den aktive del af enzymet er lig nul ligesom ved Pt. Når man ser nærmere på de aktive enzymer, kan

man se, at hydrogen binder sig til et såkaldt underkoordineret svovlatom, det vil sige et svovlatom, der kun er bundet til et eller to metalatomer. Underkoordinerede svovlatomer findes også på kanterne af molybdendisulfid (MoS_2) nanopartikler, og da teoretiske beregninger viser, at hydrogen binder med ΔG_{H} nær nul, altså hverken for stærkt eller svagt (figur 16), burde kanterne på disse partikler være katalytisk aktive.



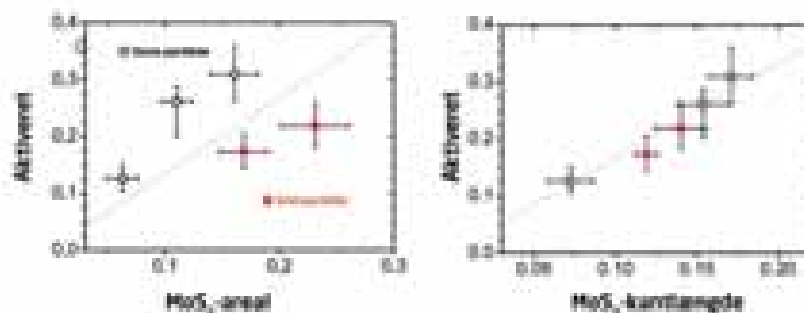
Figur 16. Beregninger af hydrogens bindingsenergier på disse samt på hydrogenase, guld, platin, nikkel og metallisk molybdæn. Diagrammet viser, at de aktive enzymer og Pt har bindingsenergier nær nul i modsætning til guld, nikkel og metallisk molybdæn.

For at bevise at kanterne også er aktive, måler man med en række forskellige og meget følsomme teknikker, hvor meget H_2 forskellige størrelser af MoS_2 -nanopartikler danner. Ved at lave prøver med forskellige mængder MoS_2 på overfladen kan man sammenligne arealet af de forskellige dele af de enkelte partikler med aktiviteten. Som det ses på figur 17, er aktiviteten en funktion af kantlængden på MoS_2 -nanopartiklerne – jo længere kanter, jo mere hydrogen bliver dannet. Denne indsigt i hvor på den enkelte nanopartikel, hydrogen mest effektivt dannes, gør os i stand til at designe partiklerne, så man får det højeste antal aktive steder, og man kan endog forestille sig, at man kan ændre det aktive sted, så det bliver endnu mere aktivt. Du kan læse mere om nanopartiklers katalytiske kanter og hjørner i kapitel 3.

Hvad så med de andre reaktioner?

Ved at kombinere beregninger på computersimulerede modeller og avancerede eksperimenter i laboratoriet har vi nu nok viden til, at vi kan begynde at designe nye materialer til brændselsceller. Metoderne nævnt i dette afsnit kan også anvendes til at finde katalysatorer for andre vigtige reaktioner i en PEM elektrolyse- eller brændselscelle som for eksempel reduktion af O_2 til H_2O .

En af de største udfordringer er at finde gode oxygenelektroder, der fungerer ved lave temperaturer, idet der både ved oxygenreduktion og oxygendannelse er store tab. For



Figur 17. Aktiviteten af MoS_2 som funktion af forskellige mængder MoS_2 på overfladen (venstre) og af kantlængden på de enkelte partikler (højre). Grafen viser, at aktiviteten er proportional med kantlængden af partiklerne, hvilket bekræfter, at det er kanten på partiklerne, som er aktiv.

oxygenreduktion i en brændselscelle er Pt igen den oftest benyttede katalysator. Til oxygendannelse bruges oftest en blanding af iridium- og rutheniumdioxid (IrO_2 og RuO_2). Både Ir og Ru er dog ligesom Pt meget sjældne grundstoffer, så det er værd at lede efter billigere katalysatorer. Det er i den sammenhæng interessant, at der i fotosyntesen indgår komplekse molekyler med mangan i det reaktive center, som minder om IrO_2 og RuO_2 i strukturen.

Brændselsceller – på vej til kommerialisering

De mest spændende spørgsmål med en ny teknologi er, hvorvidt den kan leve op til forventningerne, og hvornår den er klar til brug? Hvornår kan vi for eksempel regne med, at vores strøm kommer fra en brændselscelle som beskrevet i dette kapitel? Her er det for det første vigtigt at være opmærksom på, at en enkelt brændselscelle kan yde en spænding på maksimalt 1 volt og en effekt i størrelsesordenen af 100 watt. For at opnå en større effekt skal et antal celler kobles sammen til en cellestak, indtil man får det ønskede udbytte. Det kan være lige fra et par kilowatt til et parcelhus eller supermarked til de flere megawatt strøm, som et kraftværk leverer i dag. Med brændselscellerne som hjertet opbygges et system, hvor forbrugeren kan koble eksempelvis en naturgashane på den ene side af systemet og udtage elektricitet og varme fra den anden side.

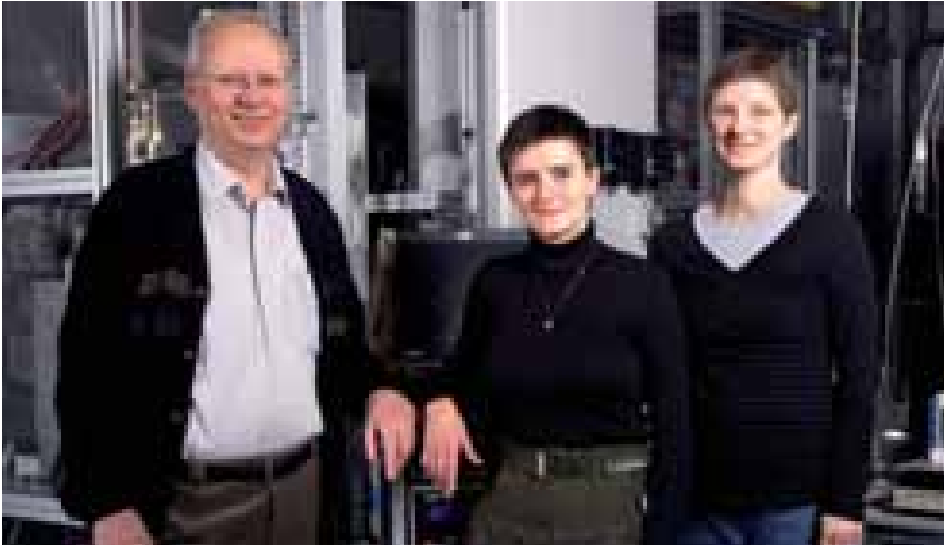
Brændselscelleteknologi konkurrerer med veletablerede teknologier til elproduktion som kraftvarmeverker og skal derfor være konkurrencedygtig på både pris, ydelse og holdbarhed. Formentlig bliver brændselsceller først introduceret i nichemarkeder, hvorfra de udbreder sig til mere almindelige anvendelser. På nuværende tidspunkt er man i fuld gang med at demonstrere brændselscelleanlæg i forskellige områder eksempelvis i såkaldte mikrokraftvarme-enheder, der leverer strøm og varme til parcelhuse og i APUs (Auxiliary Power Units), der dækker elektricitetsbehovet i lastbiler. Inden for en tidshorisont på 5 år skal teknologien stå sin prøve i de nævnte områder, og om cirka 10 år forventes brændselscellesystemer at blive et masseprodukt. I figur 18 kan du se en opsummering af fordele og ulemper ved høj- og lavtemperatur-brændselsceller.

Brændsels-celler	Højtemperatur (SOFC)	Lavtemperatur (PEM)
Styrker	- Brændselsfleksible - Højt udbytte - Producerer varme som 'spildprodukt'	- Teknologien er længere fremme end SOFC - Kort opstartstid
Svagheder	- Længere fra kommercielisering - Materiale tekniske problemer - Forholdsvis lang opstartstid - Endnu for dyr i brug	- Forurenes nemt (kræver meget rent H₂) - Endnu meget dyrere end traditionelle forbrændingsmotorer (dog billigere end SOFC) - Succes i transportsektoren kræver udbredte brintlagre - Indeholder kostbare grundstoffer (Pt, Ru)
Anvendelses-muligheder	- Store og små kraftvarmeværker - Potentiale i transportsektoren	- Transport (flestepart af bilfabrikanter satser på PEM) - APU-anlæg i lastbiler - Mikro kraftvarmeværker

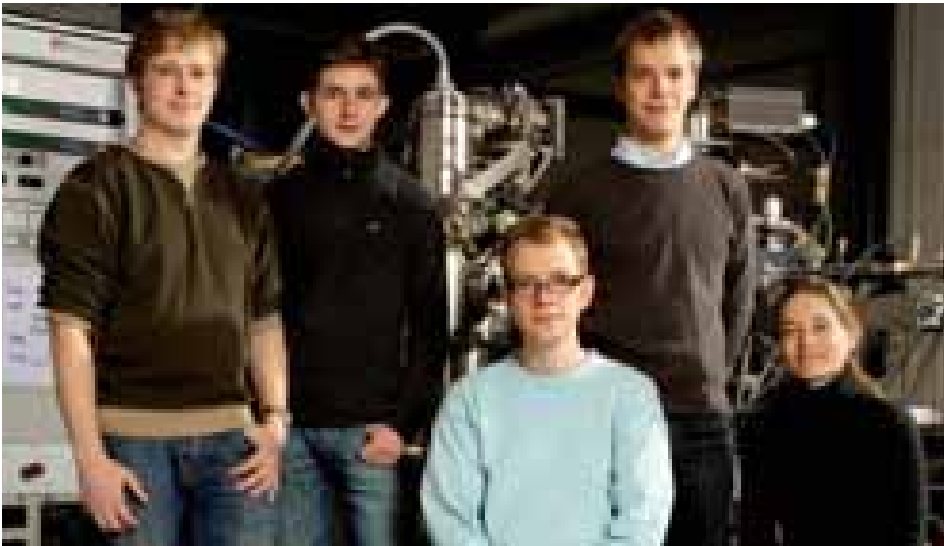
Figur 18. Sammenligning af fordele og ulemper ved høj- og lavtemperatur-brændselsceller.
Kilde: Ingeniørforeningen i Danmark.

Elektrolyseceller - på vej til kommercielisering

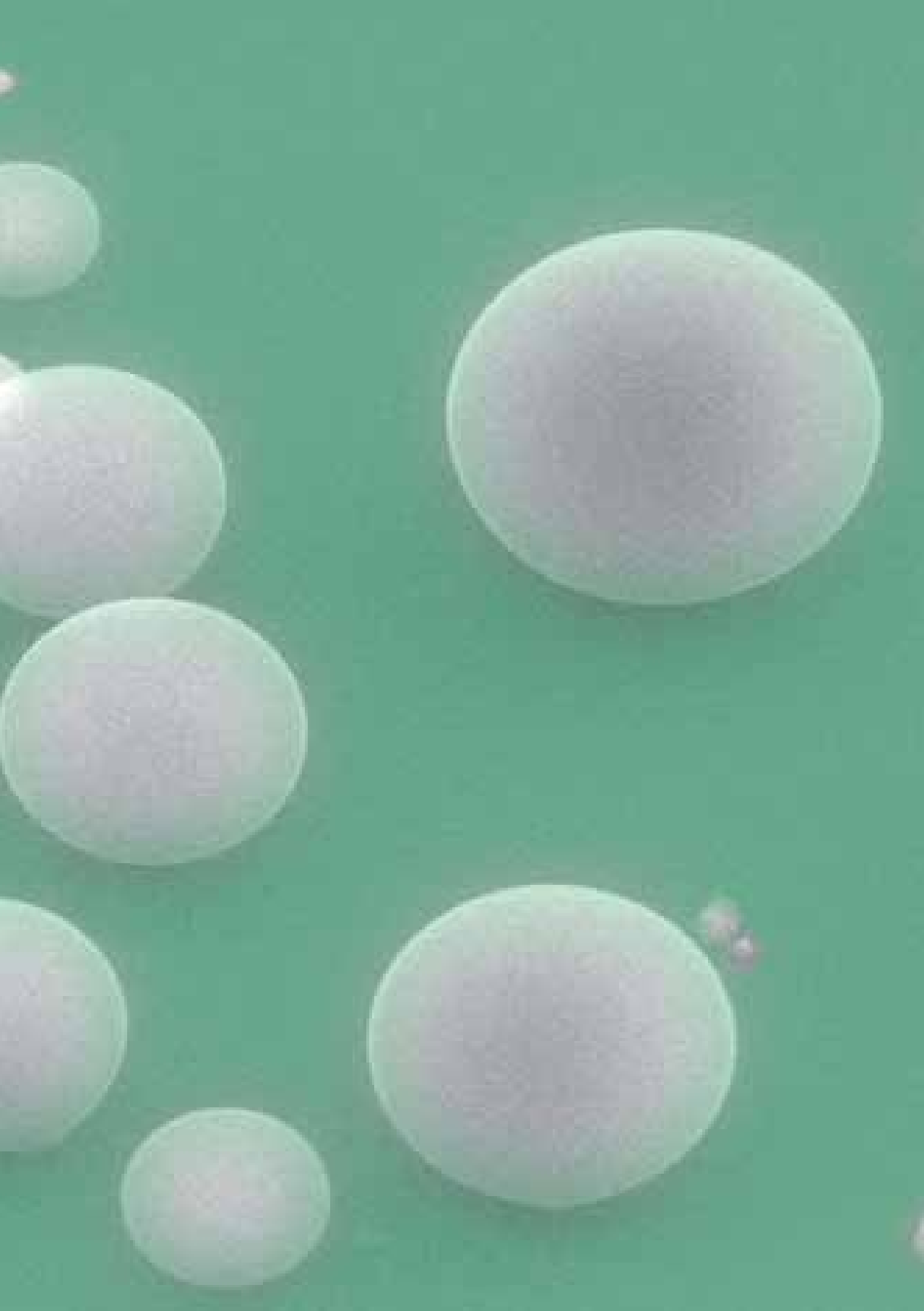
Selvom højtemperatur-celler anvendt som elektrolyseceller på nuværende tidspunkt har en tilfredsstillende ydeevne i starten, så er de som tidligere nævnt ikke langtidsstabile nok. Det betyder, at prisen for at producere hydrogen eller andre brændstoffer som methan eller methanol bliver for høj sammenlignet med andre produktionsmetoder. Det skal dog bemærkes, at potentialet for anvendelse af højtemperatur-elektrolyseceller til hydrogenproduktion er stort, idet disse celler kan omsætte 90-95 % af den elektriske energi til hydrogen. Allerede med den nuværende kapacitet af vindmøller i Danmark er der nætter med så meget blæst, at vindmølleparkerne producerer mere strøm, end vi forbruger. Med anvendelse af elektrolysecellestakke i forbindelse med for eksempel overskudsstrøm fra vindmøller bliver det muligt at producere billig hydrogen og/eller methan, som senere kan anvendes i biler eller lignende. Et eksempel på anvendelse af elektrolyseceller i forbindelse med overskudsstrøm fra vindmøller er et demonstrationsanlæg, som blev indviet i Naksbo i 2007. Her anvendes lavtemperaturceller (PEMEC), som dog ikke kan opnå samme høje virkningsgrad som højtemperaturcellerne (SOEC). For at brændsels- og elektrolyseceller for alvor kan slå igennem, er det afgørende med et tæt samspil mellem forskning, udvikling og industri; det vil sige nano- og makroverdenen skal hele tiden gå hånd i hånd.



Kapitlets forfattere. Fra venstre: Professor Mogens Mogensen, Programleder Anke Hagen og Post. doc. Anne Hauch.



Kapitlets forfattere. Bagerst fra venstre: Ph.d. Jacob Bonde, Ph.d.-studerende Heine Anton Hansen, Ph.d.-studerende Peter Vesborg. Forrest fra venstre: Adjunkt Jan Rossmesl og Post. doc. Billie Abrams.



Små mønstre med stor virkning



Mogens Havsteen Jakobsen, Peter Bøggild, Institut for Mikro- og Nanoteknologi

En af naturens snedigste tricks er nanomønstre på overfladerne af planter og dyr. Bittesmå riller og nåle er hemmeligheden bag billers og sommerfugles fantastiske farvespil og lotusblomstens vandafvisende blade. Ved at lave kunstige mønstre på overflader efterligner vi naturen og skaber overflader med helt nye egenskaber. For eksempel kan vi lave vandskyende skibsbunde, der glider lettere gennem vandet og derved sparer brændstof. Vi kan også lave det modsatte, 'vandelskende' bilruder, hvor vandet flyder ud til en tynd film, som man nemt kan se igennem. Efterhånden er vi blevet så gode til at ændre på materialers overfladeegenskaber, at vi kan designe overflader med egenskaber, der overgår selv de bedste fra naturen.

Både i industrien og på universiteterne arbejdes der ihærdigt med at udvikle overflader med nye og kunstigt fremstillede egenskaber. Vandafvisende, 'vandelskende', rengøringsfri, bakteriefri og selvreparerende overflader, listen over nye egenskaber er lang, og de økonomiske og helbredsmæssige gevinster er store. For eksempel kan der spares enorme mængde brændstof på skibe med glatte skibsbunde, der glider gennem vandet med mindre modstand. Fødevareindustrien kan spare penge og kemikalier på rengøringsfri overflader og samtidig fremstille mere sikre fødevarer, hvis borde og gulve har overflader, som bakterier ikke kan sidde fast på. I dette kapitel gennemgår vi nogle af de metoder, man kan bruge til at ændre på overfladers egenskaber.

Den renlige lotusblomst

Du har måske hørt om *lotuseffekten* i reklamer, der lokker med løftet om rengøringsfri overflader. Produkter til bilen, båden og hjemmet efterligner efter sigende lotusplantens elegante måde at holde sig fri for vand og skidt. Men hvad er egentlig lotuseffekten?

Lotusplanten tilhører en familie af planter med over 100 forskellige arter, der har smukke blomster med farver rækkende fra hvid over lyserød til blå og purpur (*figur 1*). Planten, der gror i mudrede vandløb og søer i Asien, Afrika, Europa og Nordamerika, regnes for hellig i mange kulturer lige fra de gamle egyptere til nutidens hinduer og buddhister. Måske på grund af de altid rene blade. I stedet for at blive våd preller vand af lotusplantens blade som store dråber, der trækker skidt, mudder og små insekter med sig (*figur 2*).

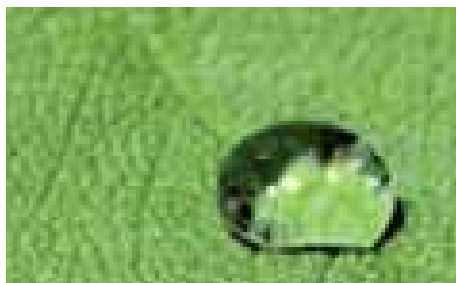


Figur 1. Blomsten på den indiske hellige lotus *Nelumbo nucifera*.



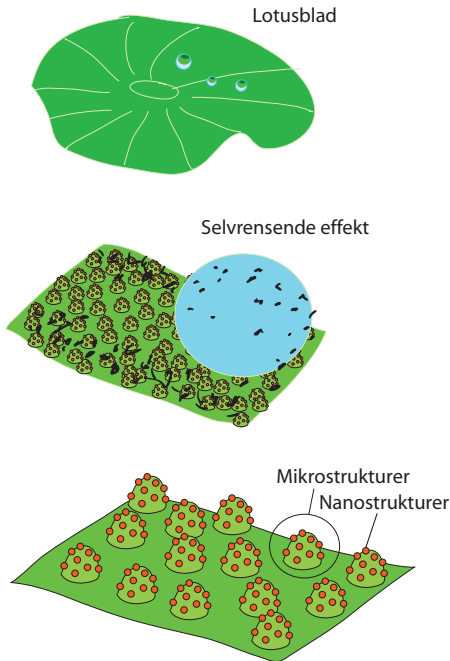
Figur 2. Vanddråber preller af på lotusplantens blade og trækker snavset med sig.

Botanikere spekulerede i mange år over mekanismen bag denne fantastiske effekt. Løsningen kom i 1996 og blev offentliggjort af professor Wilhelm Barthlott fra det Botaniske Institut i Bonn, Tyskland. Med et *elektronmikroskop*, som du kan læse mere om i kapitel 2, optog han billeder af lotusplantens blade og sammenlignede dem med tilsvarende billeder af blade fra planter, som ikke har denne selvrensende effekt. Til botanikerens store overraskelse viste det sig, at lotusplantens blade havde et mikrolandskab af små, gåsehudslignende pukler. I stedet for at sprede sig ud over hele bladets overflade ligger vanddråberne oven på puklerne (figur 3). Denne effekt bliver forstærket af et tyndt vandafvisende vokslag, der dækker hele bladet. Professor Barthlotts opdagelse var et videnskabeligt gennembrud i forståelsen af, hvordan overfladers struktur i sammenspil med overfladekemien skaber denne forbavsende selvrensende effekt. Ikke nok med at vand bliver frastødt af lotusbladets overflade, støv og andet snavs bliver også vasket af sammen med vanddråberne (figur 4).



Figur 3. Venstre: Billede af vanddråbe på lotusbladets pukler. Højre: Computergrafisk fremstilling af vanddråber, der fjerner støv og snavs fra lotusbladets pukler.

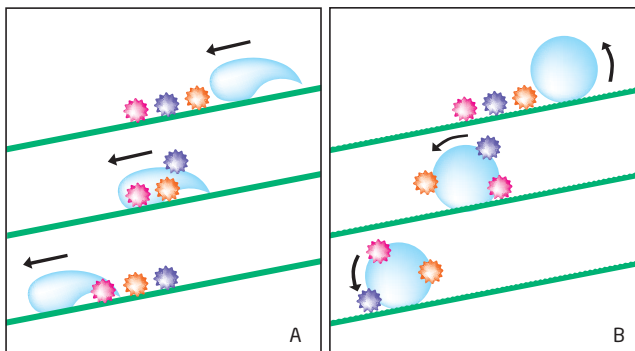
I modsætning til lotusplantens blade er bladene fra almindelige planter glatte. I stedet for at forme næsten runde dråber breder vanddråben sig ud over overfladen uden at trille af (figur 5), og også mudder og støv hænger godt fast. Det er stik imod, hvad man skulle forvente: Vandet hænger fast på den glatte overflade og ruller ubesværet af den ru (figur 6).



Figur 4. Grafisk illustration af lotuseffekten. Vanddråber samler sig oven på lotusbladets pukler. Når vanddråberne begynder at trille af bladet på grund af tyngdekraften, samler de støv, pollen og andet snavs op på vejen.



Figur 5. Billede af vanddråbe på et almindeligt glat blad.



Figur 6. Illustration af mekanismen bag selvrensende overflader sammenlignet med almindelige overflader. A. illustrerer, hvordan vand og snavs opfører sig på en glat overflade. Vanddråben spredtes over et stort areal på overfladen, og når den på grund af tyngdekraften glider ned af overfladen, efterlader den snavset på overfladen. B. illustrerer, hvordan vanddråben opsamler snavs, mens den triller ned af lotusbladet. Snavset vil på denne overflade hellere hænge fast i vanddråben end sidde fast på bladets overflade.

Inspiration fra lotuseffekten

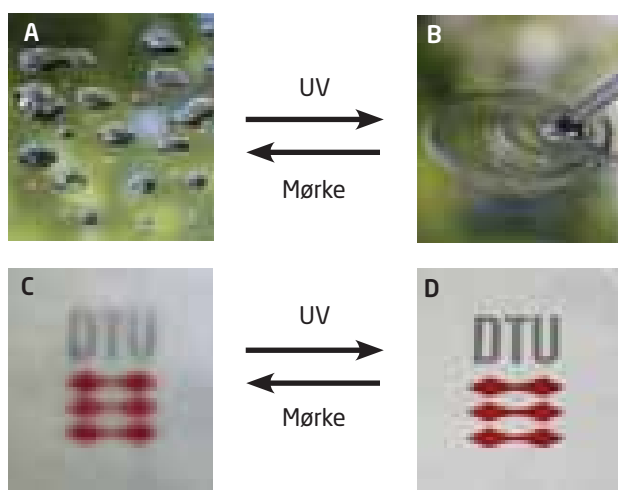
Da lotusplantens geniale løsning på kedelig rengøring var afsløret, gik der ikke længe, før både forskere og forretningsfolk begyndte at overveje, om man kunne efterligne planten og fremstille produkter, som forhindrede snavs og vand i at sætte sig fast på ruder, spejle og bygninger. Indtil videre er der dog kun kommet få produkter på markedet baseret på

en kunstig lotuseffekt. En af årsagerne er, at de mikrometer store pukler – som i denne sammenhæng er ret store strukturer – nemt ødelægges igen ved mekanisk slid. Et mere holdbart alternativ til vandskyende overflader er produkter, der indeholder nanopartikler. Disse produkter har en tilsvarende effekt og virker på alt lige fra bilruder, spejle, vinduesruder samt tekstiler, beton, murværk, træ og plastik. Behandlingen med nanopartikler er ofte mere robust og holder i op til flere år takket være nanopartiklernes lille størrelse, der betyder, at de ikke så let ødelægges ved mekanisk slid. Vi vender tilbage til den kunstige lotuseffekt senere i dette kapitel, men først skal vi se på en anden effekt, der også kan bruges til at lave selvrensende overflader.

Som dug for solen

Den næste effekt, vi skal se på, kaldes for *antidugeffekten* og virker lige modsat lotuseffekten. I 1997 gjorde forskere fra Tokyo Universitet en overraskende opdagelse. De dækkede en glasoverflade med en ganske tynd film af titandioxid (TiO_2) (boks 1), hvorefter de lyste på den med ultraviolet (UV) lys af samme bølgelængde som i sollys. Til deres store forbløffelse viste det sig, at de havde opfundet en overflade med antidugeffekt. Dug er vanddamp, der danner små dråber af vand på overfladen, hvilket kan gøre glas næsten uigenomsigtigt. Vi kender alle dette irriterende fænomen fra spejlet på badeværelset, bilruden og brillerne om vinteren. Hvis man derimod har dækket glasset med et nanotyndt lag TiO_2 , bliver overfladen følsom over for solens stråler. Når solen skinner på overfladen, spredes dråberne ud i et tyndt lag, så ruden klarer op.

Antidugeffekten er fuldstændig modsat lotuseffekten. I stedet for at danne enkeltstående næsten kuglerunde dråber på overfladen, danner vandet en ganske tynd film, som er uigenomsigtig og dækker hele glassets overflade (figur 7). Effekten kan forklares med, at den UV-bestrålede TiO_2 -overflade 'snyder' vandmolekylerne til at tro, at de er landet på en vandoverflade. Når en regndråbe rammer en vandoverflade, blander den sig fuldstændigt med vandet. Det samme sker, når vanddråben rammer en UV-bestrålet TiO_2 -overflade.



Figur 7. TiO_2 -behandlede overflader før (A og C) og efter UV-bestråling (B og D). Billederne A) og B) illustrerer, hvordan vanddråber spredt sig på overfladen før og efter UV-lyset. Duggen på glasset i C) forhindrer, at teksten bag glasset kan læses. Efter UV-bestråling D) kan teksten bag glasset tydeligt læses.

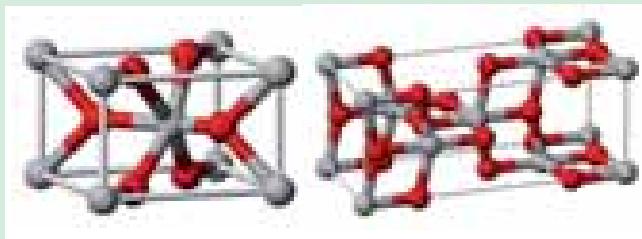
Overraskende selvrensende effekt

Som en vigtig sidegevinst har det vist sig, at den TiO_2 -behandlede, UV-bestrålede overflade også nedbryder organisk snavs som fedt og olie. Men i modsætning til lotusbladets overflade er en TiO_2 -behandlet glasoverflade helt glat, og en vandfilm, som langsomt glider ned af en glat overflade, fjerner ikke skidt og snavs fra bladet. Der måtte derfor findes en anden forklaring på glassets selvrensning end lotuseffekten.

TiO_2 har fotokatalytiske egenskaber. En katalysator er et stof, der forøger hastigheden ved en kemisk reaktion uden selv at forbruges. En *fotokatalysator* fungerer ved hjælp af ultraviolet eller synligt lys. I dette tilfælde katalyserer TiO_2 i forbindelse med UV-lyset og den vandfilm, der normalt findes på alle overflader på grund af luftens vandindhold, nedbrydningen af store organiske molekyler. Molekylerne spaltes enten til mindre molekyler, hvoraf mange er vandopløselige og vaskes af overfladen af regnen, eller de nedbrydes fuldstændigt til først og fremmest kuldioxid (CO_2), vand og nitrogendioxid (NO_2). Du kan læse mere om den fotokatalytiske effekt af TiO_2 i boks 2. I dag fremstilles mange typer glas med en cirka 10-30 nm tynd belægning af TiO_2 . Belægningen er kemisk bundet til glasset og ser ud til at have en lige så lang levetid som selve ruden.

Boks 1. Titandioxid (TiO_2)

TiO_2 er den naturligt forekommende oxygenforbindelse af metallet titanium. TiO_2 forekommer primært i to krystallinske former: Rutil og Anatase, hvor Rutil har den største fotokatalytiske effekt.



Figur 8. Modeller af de to hyppigst forekommende krystallinske former for TiO_2 : Rutil (venstre) og Anatase (højre). Hvid repræsenterer Ti^{4+} -atomer, rød er O^{2-} -atomer.

Forekomst

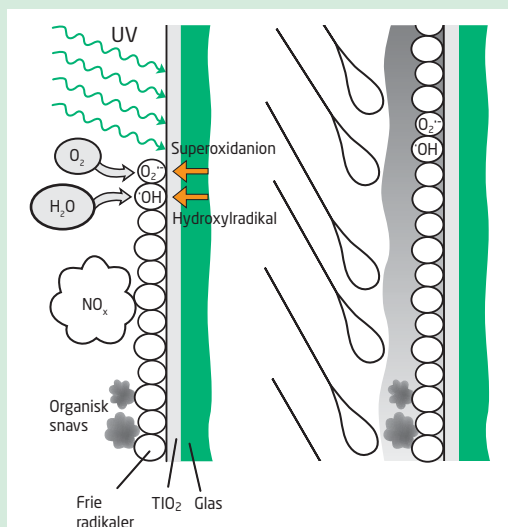
I naturen findes TiO_2 aldrig rent, men er altid forurenset med andre metalioner som for eksempel jern. Den rene form, som findes i naturen, er i strandsand.

Anvendelsesområder

TiO_2 bruges som hvid pigment i maling og blæk og som tilsætningsstof i plastik, papir, fødevarer, solcreme og medicin (tabletter). På verdensplan bruges cirka 4 millioner tons TiO_2 årligt til disse formål. Ud over anvendelse som farvestof udnytter man, at TiO_2 -nanopartikler forhindrer bakterievækst, og at det i solcreme tilbagekaster infrarødt og ultraviolet lys og derfor beskytter huden.

Boks 2. TiO_2 som fotokatalysator

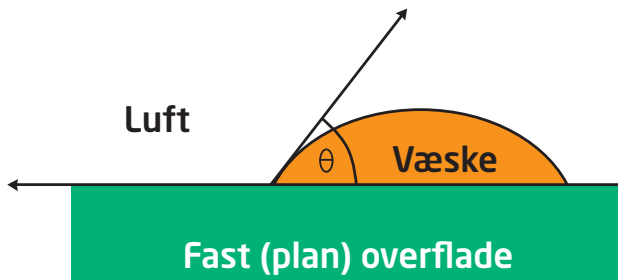
Ved tilstedeværelse af UV-lys er TiO_2 en meget effektiv fotokatalysator. I atmosfærisk luft er der altid en naturligt forekommende vandfilm på næsten alle overflader. Vandmolekylerne spaltes katalytisk af TiO_2 til meget reaktive hydroxylradikaler ($\cdot\text{OH}$), som kan nedbryde organiske molekyler. Luftens oxygen kan også spaltes af TiO_2 . Under indflydelse af UV-lys spaltes O_2 til superoxidmolekyler ($\text{O}_2^{\cdot-}$), som ligeledes deltag i nedbrydningen af organiske molekyler. Begge molekyler er kraftige oxidanter, og de primære nedbrydningsprodukter efter en fuldstændig oxidation af et organisk molekyle er CO_2 , vand og NO_2 (figur 9). På trods af at reaktionsprodukterne er sammenlignelige med en fuldstændig forbrænding, er reaktionsmekanismen dog meget anderledes.



Figur 9. Skematisk illustration af TiO_2 's fotokatalytiske effekt. 1) Ved tilstedeværelsen af UV-lys spaltes TiO_2 vandmolekyler og luftens oxygen til de meget reaktive hydroxylradikaler ($\cdot\text{OH}$) og superoxidmolekyler ($\text{O}_2^{\cdot-}$). 2) Radikalerne nedbryder både nitrogenoxider (NO_x) fra luftforureningen og organisk snavs, som 3) efterfølgende skylles af den hydrofile ('vandelskende') overflade.

En kamp mellem dråbe og overflade

Vi har nu set på to typer overflader: den *hydrofobe* eller vandafvisende 'lotusoverflade' og den *hydrofile* ('hydro' = vand, 'fil' = kan lide), antiduggende TiO_2 -overflade. For at forstå vands forskellige opførsel på de to typer overflader må vi se på begrebet vædning. Vædning fortæller noget om, hvor effektivt en bestemt væske spredt sig på en bestemt overflade. De to tidligere eksempler viste klart, at materialernes overfladeegenskaber (selvrensende, vandafvisende og antidug) er stærkt afhængige af, hvordan vandet opfører sig på overfladen. Vands evne til at fugte en overflade kan bedømmes ved at se på, om dråber på overfladen er runde eller fladtrykte. Helt nøjagtigt måler man størrelsen af vinklen mellem overfladen og kanten af dråben. Denne kaldes *kontaktvinklen* og er illustreret i figur 10. Kontaktvinkelmålinger udføres typisk ved, at en lille dråbe væske placeres på overfladen, og ud fra et billede taget fra siden kan man så måle kontaktvinklen. Hvad siger den så noget om?



Figur 10. Kontaktvinkelmåling. Kontaktvinklen θ mellem en dråbe og en plan overflade er defineret som vinklen mellem overfladen og tangenten målt, hvor de tre faser mødes: overflade, dråbe og luft.

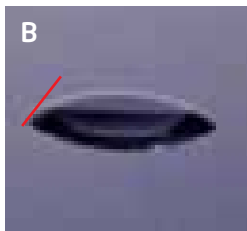
Lidt simplificeret kan vi forstå kontaktvinklen som resultatet af en kamp mellem vanddråben, der forsøger at holde en kuglerund form, og den underliggende overflade, som forsøger at trække vandet ud.

- Væsken har en bestemt *overfladespænding*. Vandmolekyler tiltrækker hinanden og vil helst have så mange nabomolekyler som muligt. De molekyler, der er nær overfladen, har færre naboer og bliver derfor trukket ind mod midten i et forsøg på at gøre overfladen mindst mulig (boks 3). Resultatet er, at den naturlige form af en vanddråbe er kuglerund.
- Overfladen har en bestemt *overfladeenergi*, som svarer til væskers overfladespænding. Hvis overfladeenergien er høj, vil vandmolekylerne typisk gerne sidde tæt på overfladen, som vi derfor kalder hydrofil. En hydrofil overflade forsøger at trække vanddråber ud over et stort areal, mens dråbernes overfladespænding forsøger at gøre arealet så lille som muligt. Hvis overfladen har en lav overfladeenergi, er den i stedet hydrofob.

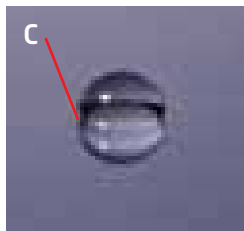
Både overfladespænding og overfladeenergi er energi per areal. For vanddråben er overfladespændingen ganske simpelt, hvor mange joule det koster at øge vanddråbens areal med en kvadratmeter. Det er væskens overfladespænding i forhold til overfladens overfladeenergi, der bestemmer kontaktvinklen (boks 3), og dermed om vandet ligger som perfekt runde perler oven på (som i lotuseffekten) eller spredes ud (som for antidugoverfladen). Du kan med det blotte øje se på en overflade, om det er vanddråbens overfladespænding eller den underliggende flades overfladeenergi, der dominerer; Du skal blot se på, om dråberne ser flade eller runde ud. Man kan groft inddele overflader i fire klasser, efter hvordan vanddråberne spreder sig på overfladen vurderet ud fra kontaktvinkelmålinger (figur 11).



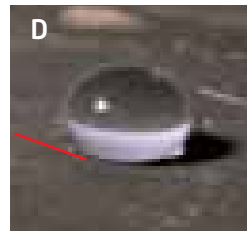
A. Superhydrofil overflade. Nanostruktureret silicium uden overfladebelægning. Kontaktvinklen mellem vandet og overfladen er nul, og vandet suges ned i overfladen. Denne type overflader har en antidug-effekt.



B. Hydrofil overflade. Glat silicium uden overfladebelægning. Vands kontaktvinkel til overfladen er mellem 10° og 70° . Hydrofile overflader vædes let af vand.



C. Hydrofob overflade. Glat silicium med vandafvisende teflonlag. Vand har en kontaktvinkel mellem 70° og 160° .

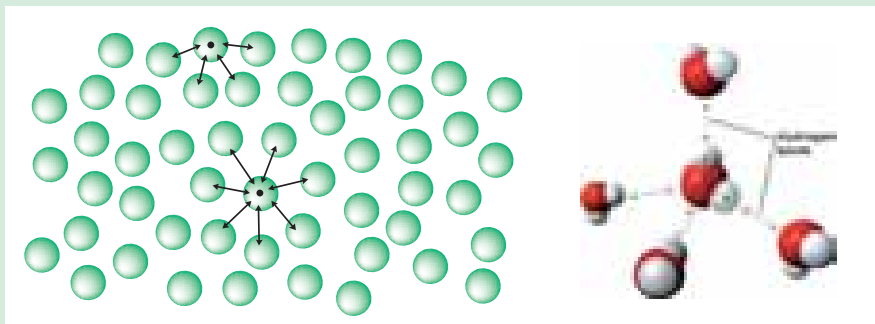


D. Superhydrofob overflade. Nanostruktureret silicium med vandafvisende lag. Kontaktvinklen mellem vand og overfladen er over 160° , og dette giver en stærk selvrensende effekt som hos lotusblomsten.

Figur 11. Eksempler på de fire klasser af overflader baseret på vands kontaktvinkel til de forskellige overflader.

Boks 3. Væskers overfladespænding

Molekyler i væsker holdes sammen af intermolekulære kræfter. Figuren til venstre herunder viser, hvordan molekyler i midten af en væskedråbe mærker de intermolekulære kræfter til alle sider, hvorimod molekyler på dråbens overflade kun er påvirket af molekulære kræfter på de sider, der vender ind mod dråben. For at 'pakke' flest muligt af dråbens molekyler i midten forsøger dråben at reducere overfladearealet mest muligt ved at trække sig sammen til en kugle. Man kan sammenligne det med, at dråben er spærret inde i en elastisk hinde. Overfladespændingen er et mål for, hvor stærk 'hinden' er, det vil sige, hvor svært det er at bryde dråbens kugleform for en bestemt væske.



Figur 12. Illustrerer hvordan molekyler i væsker holdes sammen af intermolekulære kræfter. Hydrogenbindingerne mellem vandmolekyler er specielt kraftige.

De intermolekylære kræfter mellem vandmolekyler er stærkere end de fleste andre væske, fordi vandmolekylerne er *polære*. Det skyldes, at elektronerne fordeler sig asymmetrisk mellem oxygen- og hydrogenatomerne, så oxygen bliver lidt mere negativt, mens hydrogenatomerne bliver lidt mere positive. Kræfterne mellem de polære atomerne kaldes for hydrogenbindinger, og dannes mellem oxygen- og hydrogenatomer i to tilstødende vandmolekyler. Vand har derfor en meget høj overfladespænding i sammenligning med de fleste andre væsker (*figur 13*).



Figur 13. Vands overfladespænding er så høj, at det kan være svært at bryde igennem overfladen. På billedet ses en papirclips flydende på vandoverfladen.

Ru overflader får det glatte lag

Vi har før nævnt, at lotuseffekten virker ved en kombination af et vandafvisende vokslag, og små pukler som vandet ligger oven på. Nu vil vi se lidt nærmere på, hvorfor puklerne virker vandafvisende. Dette er vigtigt at forstå, for her ligger nøglen til at lave overflader, der har ekstreme egenskaber som for eksempel at være langt mere glat end selv den bedste teflonpande.

En overflade, der er glat at røre ved og se på, kan sagtens ligne de franske alper i et kraftigt mikroskop. Næsten alle overflader er ru på mikro- eller nanoskala, og den ru struktur har en stor betydning for vædning af overfladen. Ved bevidst at kontrollere overfladens struktur på nanoskala kan vi lave vores egne enten vandelskende eller -afvisende overflader. En af de mest besynderlige ting ved ru mikro- og nanostrukturer er nemlig, at nøjagtig det samme mønster kan gøre en overflade *enten* vandsugende som en svamp *eller* vandskyende som fjerene på en gås. Samme struktur, men vidt forskellig effekt. Vi kalder de to drastisk forskellige fænomener for henholdsvis *kapillareffekten* og *lotuseffekten*. Vi starter med at se på lotuseffekten, hvor vandet ligger oven på den ru overflade.

Lotuseffekten: Som vand på en gås

En gås kan svømme i lang tid, uden at vandet trænger ind i fjerdragten. Det skyldes, at luftlommer i fjerdragten gør den vandafvisende. Den samme forklaring gælder for en skøjteløber – altså insektet, der 'går' på vandet på sine spidse ben, der kan være op til 20

cm lange. Hvis vi ser på skøjteløberens ben i et mikroskop, opdager vi en tæt skov af fine hår. Både gåsefjer og skøjteløberens hårfine struktur holder takket være vands store overfladespænding vandet på afstand (figur 14).



Figur 14. Både skøjteløberens ben og gåsens fjer er vandafvisende. Det betyder, at skøjteløberen kan gå på vandet (selv når der er to af dem!) og at gåsen aldrig bliver våd. Luftlommerne mellem hår eller fjer holder vandet på afstand.

Som vi beskrev i sidste afsnit, afgøres vands tilbøjelighed til at sprede sig ud på en overflade af forholdet mellem vandets overfladespænding, det vil sige, hvor stor et *energitab* vandet har ved at øge sit areal, og overfladens overfladeenergi, der er et mål for, hvor stor en *energiegevinst* vandet opnår ved at sprede sig ud på overfladen. Vanddråber, der ligger oven på et lotusblads pukler, opnår ikke nogen større energigevinst ved at sprede sig ud over et større område. Så længe dråberne bliver oven på puklerne, skal vandet bruge alt for meget energi på at dække det større areal, uden at det får nogen energigevinst fra kontakt med bladets overflade. Derfor forbliver vandet på den kuglerunde form. Effekten kan være så ekstrem, at overfladen bliver superhydrofob med en kontaktvinkel større end 160 grader (figur 11D). De små hår på skøjteløberens ben har samme effekt, her er billedet bare vendt på hovedet: Hårene holder skøjteløberen på afstand af vandet, der afviser skøjteløberens ben, omtrent som hvis insektet løb på is.

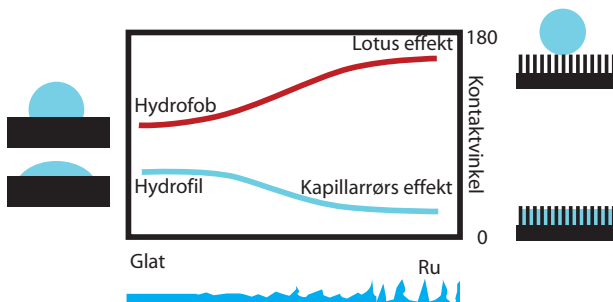
For at opsummere: Så længe vand ligger oven på pukler, er der altså en større energigevinst at hente fra vandets egen overfladespænding end fra den underliggende overflades overfladeenergi. Grunden til, at vandet bliver oven på lotusbladets pukler, skyldes bladets tynde vokslag, som vi har nævnt tidligere. Hvis voksen fjernes, bryder lotuseffekten sammen. I stedet siver vandet ned mellem puklerne, og overfladen bliver nu *superhydrofil*. Dette fænomen kaldes for kapillareffekten, og den beskriver vi nærmere i næste afsnit.

Kapillareffekten: Som vand i en svamp

Hvis det lykkes vandet at sive ned i mellemrummene, fordi overfladen ikke er tilstrækkelig hydrofob, bliver kontakten mellem vanddråben og overfladen pludselig meget større, end

hvis overfladen var glat. På en glat overflade rører vanddråben kun overfladen under den, mens den på en puklet overflade også har kontakt til puklernes sidevægge. Energigegnskabet fra før ser derfor nu helt anderledes ud. Energigevinsten for vandet ved at sprede sig ud på den nanostrukturerede overflade er langt større, end hvis overfladen var glat, og i ekstreme tilfælde er materialets overflade nu superhydrofil (figur 11A). En superhydrofil overflade har en kontaktvinkel så tæt på nul grader, at vi slet ikke kan måle den. På en sådan en overflade spredtes vandet lynhurtigt ud mellem nålene, akkurat som når en vanddråbe suges ind i en svamp eller et stykke køkkenrulle. Dette kaldes kapillareffekten, og det er den samme effekt, der gør det muligt for træer at suge vand helt op i 30 meters højde.

Vi har altså nu set, at den samme nanostrukturerede overflade både kan være hydrofob og hydrofil. Overfladebelægningen afgør overfladens evne til at frastøde eller tiltrække vandet. For eksempel er lotusblomsten vandafvisende på grund af det tynde vokslag. Overfladens nanostruktur virker blot som forstærkere, der gør hydrofile overflader superhydrofile og hydrofobe overflader superhydrofobe som lotusbladenes pukler. Den forstærkende effekt er illustreret i figur 15. Man kan også lave ru superhydrofobe overflader ved hjælp af syllespidse carbonnanorør. Vandet lægger sig her som kugler oven på de skarpe spidser (figur 16).



Figur 15. Grafen viser, hvordan graden af både den hydrofobe og hydrofile egenskab af en overflade forstærkes af overfladens struktur målt ved ændringer i kontaktvinklen.



Figur 16. Vanddråber, der ligger på en måtte af carbonnanorør. Her forstærker de syllespidse nanorør overfladens hydrofobe effekt og skaber en superhydrofob overflade.

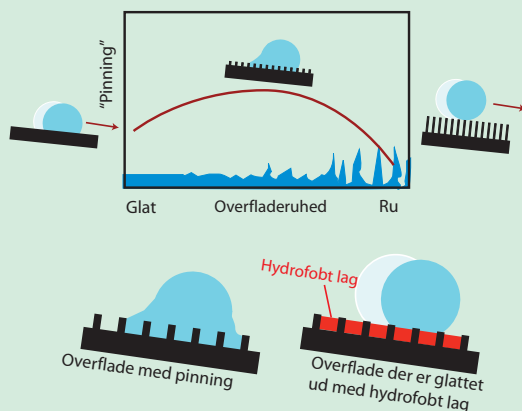
Moderat ruhed får dråberne til at hænge fast

Hvilken type nanostruktur er så bedst til at få vanddråber til at prelle af? Lad os starte med den dårligste type, den man i hvert fald ikke skal vælge. Hvis du vil have vanddråber til at hænge fast på din forrude, skal overfladen være moderat ru, det vil sige have masser af små fremspring, som dråberne bliver fanget af, men som hverken er høje eller spidse nok til, at dråberne bliver liggende oven på (lotuseffekten) eller bliver suget ned imellem (kapillareffekten).

Desværre er en bilrude lige præcis sådan en overflade. Det vil sige, at næsten lige meget hvad man gør ved en bilrude, kan det ikke blive værre. En almindelig glastrude er ikke så hydrofil, at vanddråberne trækkes ud til en glat film, og heller ikke så hydrofob, at de preller af. Vanddråberne bliver i stedet naglet til overfladen af fremspringene. En af strategierne til at gøre glastruder vandafvisende er at kombinere en udglatning af fremspringene med et hydrofobt materiale, hvilket man kan gøre for eksempel med voks eller silikone. Vanddråberne ligger nu på en mere hydrofob overflade med færre og mindre fremspring og glider derfor af (*boks 4*). En del af de nanoproducter til overfladebehandling mod snavs eller dug, man kan købe i Danmark, er baseret på denne effekt. Pudsigt nok kan man i Asien købe produkter til samme formål, men som virker stik modsat. I Japan er det for eksempel mere populært at gøre glastruderne *superhydrofile*, så vandet dækker hele ruden som en tynd film. Man kan nemlig se lige så godt igennem en ubrudt vandfilm, som igennem en vandfri bilrude, når blot vandfilmen er tynd nok. Det er nemlig kun vand på dråbeform, som bryder lyset og derved forstyrrer udsynet, som vi så i afsnittet med TiO_2 -overfladerne. Når det drejer sig om sigtbarhed, er det værste altså hverken en superhydrofil eller superhydrofob rude, men derimod glas med en overflade, der er hverken det ene eller det andet.

Boks 4. Pinning

Ru overflader er ikke altid lykken. Vanddråber kan i stedet for at glide af overfladen hænge fast i fremspringene. Det kaldes for 'pinning'. Kunsten er at gøre overfladen enten meget ru (superhydrofob) eller meget glat (superhydrofil). I figuren nedenfor viser den røde kurve, hvordan pinningeffekten er størst på overflader, der ligger midt imellem meget glatte og meget ru overflader. Nedenunder ses et eksempel med en ru overflade, hvor fremspringene er glattet ud med et hydrofobt lag (for eksempel voks).

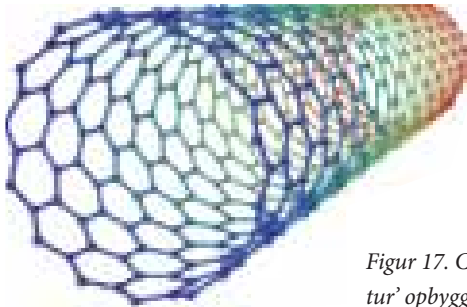


Nanorør bryder overfladekræfterne

Som vi har set, kan overfladeegenskaber ændres blandt andet med mikro- og nanopartikler, voks og TiO_2 . Nu skal vi se på, hvordan man laver superru overflader ved at dyrke 'nanogræs' af carbonnanorør (figur 17 og 18).

Når man arbejder i nanoverdenen, er man nødt til at forholde sig til en meget forstyrrende egenskab, nemlig den at ting klistrer sammen på nanoskala blandt andet på grund af *van der Waals*-kræfter. *Van der Waals*-kræfter er svage kræfter, der virker mellem alle molekyler. I den makroskopiske verden mærker vi ikke så meget til dem, men når partiklerne bliver små nok, det vil sige, jo større overfladen er i forhold til rumfanget, så tager *van der Waals*-kræfterne over og får nanopartikler til at klistre til næsten alle overflader. Det kan du læse mere om i kapitel 7. Denne klistereffekt gør det vanskeligt at løfte og lægge ting fra sig, og forskerne arbejder derfor ihærdigt på at fremstille slip-let overflader. Her kommer nanorør ind i billedet. Rørene er på grund af deres lange og tynde form perfekte som 'fakirnåle', der bryder *van der Waals*-kræfterne mellem overfladen og nanopartiklerne.

Nanorør fremstilles ved, at man først placerer nanopartikler af nikkel på en siliciumoverflade. Derefter varmes det hele op i en carbonholdig gas som for eksempel metan, hvorved der gror et carbonnanorør op fra nikkelpartiklen. Ligesom vanddråben, der forsøger at finde en form, der giver flest bindinger til flest mulige vandmolekyler og dermed mindst mulige overflade, er nanorørets smukke og ekstremt stærke struktur en konsekvens af, at carbonatomerne gerne vil være bundet til så mange nano-carbonatomer som muligt. Den struktur, som giver den laveste totale energi for et lille antal carbonatomer, er et rør med den karakteristiske hønsenetstruktur (figur 17).



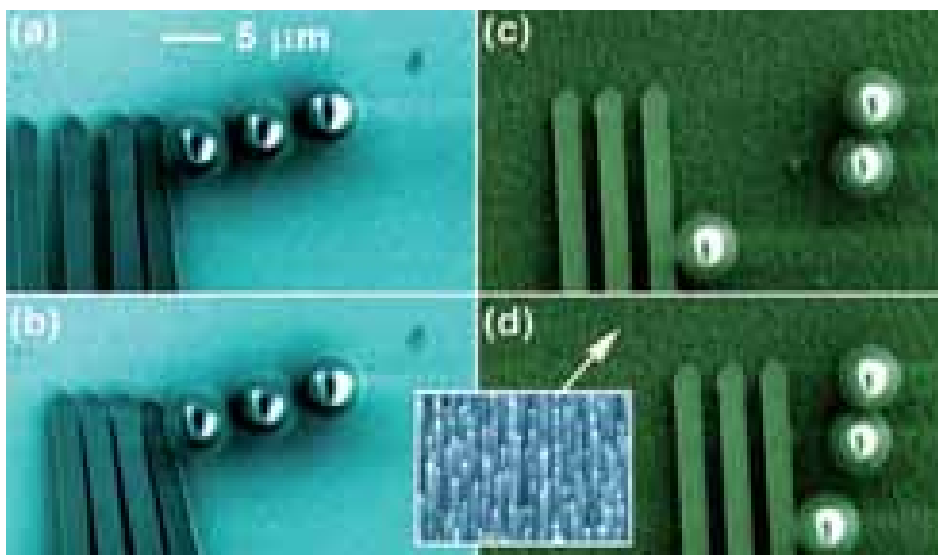
Figur 17. Carbonnanorør har en karakteristisk 'hønsenetstruktur' opbygget af hexagonale carbonenheder.

Vi har nu fremstillet nanorørene. Lad os se på, hvordan de klarer sig i konkurrence med en teflonoverflade i kampen om at bryde overfladens *van der Waals*-kræfter (figur 18).

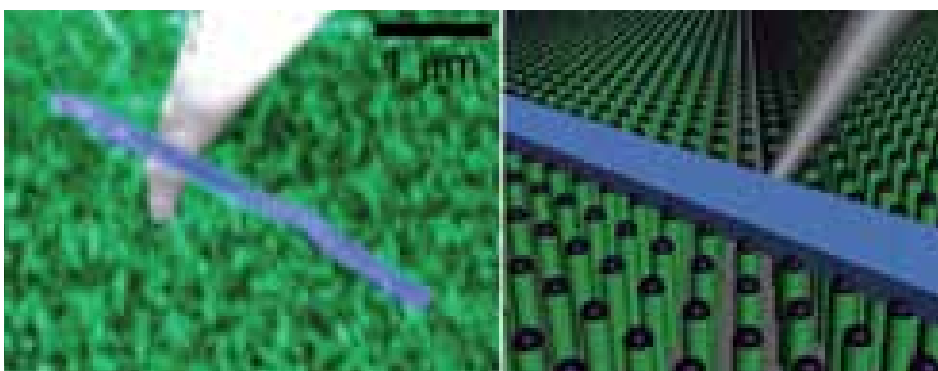
For at sammenligne teflon og carbonnanorørene spredte vi en opløsning med latexkugler med en diameter på 5 μm ud på forskellige overflader. Derefter skubbende vi til kuglerne med meget små glasbjælker. Ved at holde øje med hvor meget bjælken skal bøje, for at kuglerne river sig løs, kan vi måle, hvor godt de sidder fast.

Resultaterne var klare. På glas, silicium og guldoverflader sad latexkuglerne ubehjælpeligt fast. Selv på teflon kunne vi kun akkurat vriste kuglerne fri, og ikke uden at bjælkerne

bøjede en del, som billedet i *figur 18* viser. Når vi derimod spredte kuglerne ud på skoven af carbonnanorør, var der en enorm forskel. Her kunne vi skubbe rundt med kuglerne, som om de var små fodbolde, uden modstand overhovedet. Denne opdagelse betyder, at vi på en overflade af carbonnanorør kan løfte og flytte rundt på en række yderst skrøbelige nanostrukturer, uden at de går i stykker. *Figur 19* viser en sådan skrøbelig organisk nano-bjælke, der ligger på en skov af nanorør, og som vi let løfter af ved at stikke en skarp spids ind under fiberen. Hidtil var det aldrig lykket at flytte sådanne bjælker fra underlaget uden at ødelægge dem.



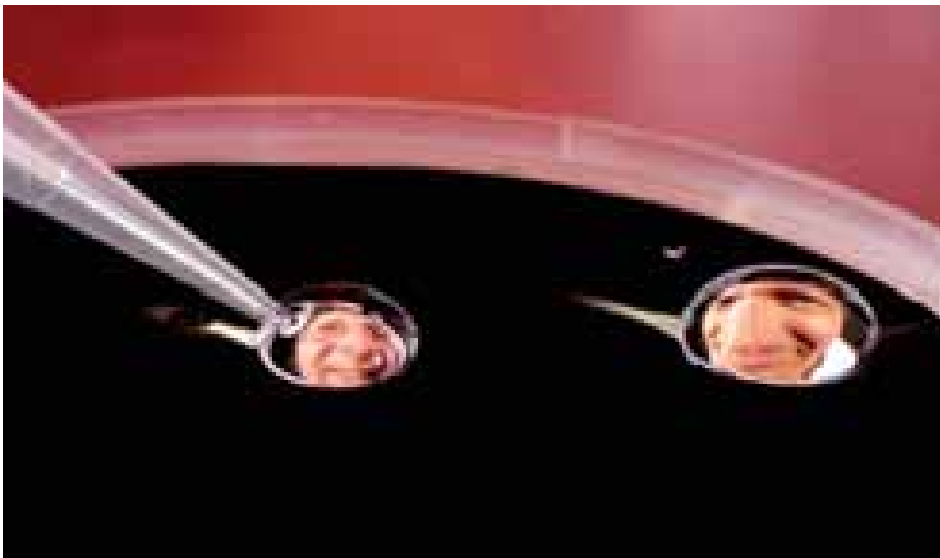
Figur 18. Latexkugler på en overflade af teflon klistrer fast til overfladen. a) og b) viser, hvordan de små glasbjælker bøjer uden at kunne flytte kuglerne. I c) og d) ligger latexkuglerne på en skov af carbonnanorør, og her kan glasbjælkerne let skubbe kuglerne rundt.



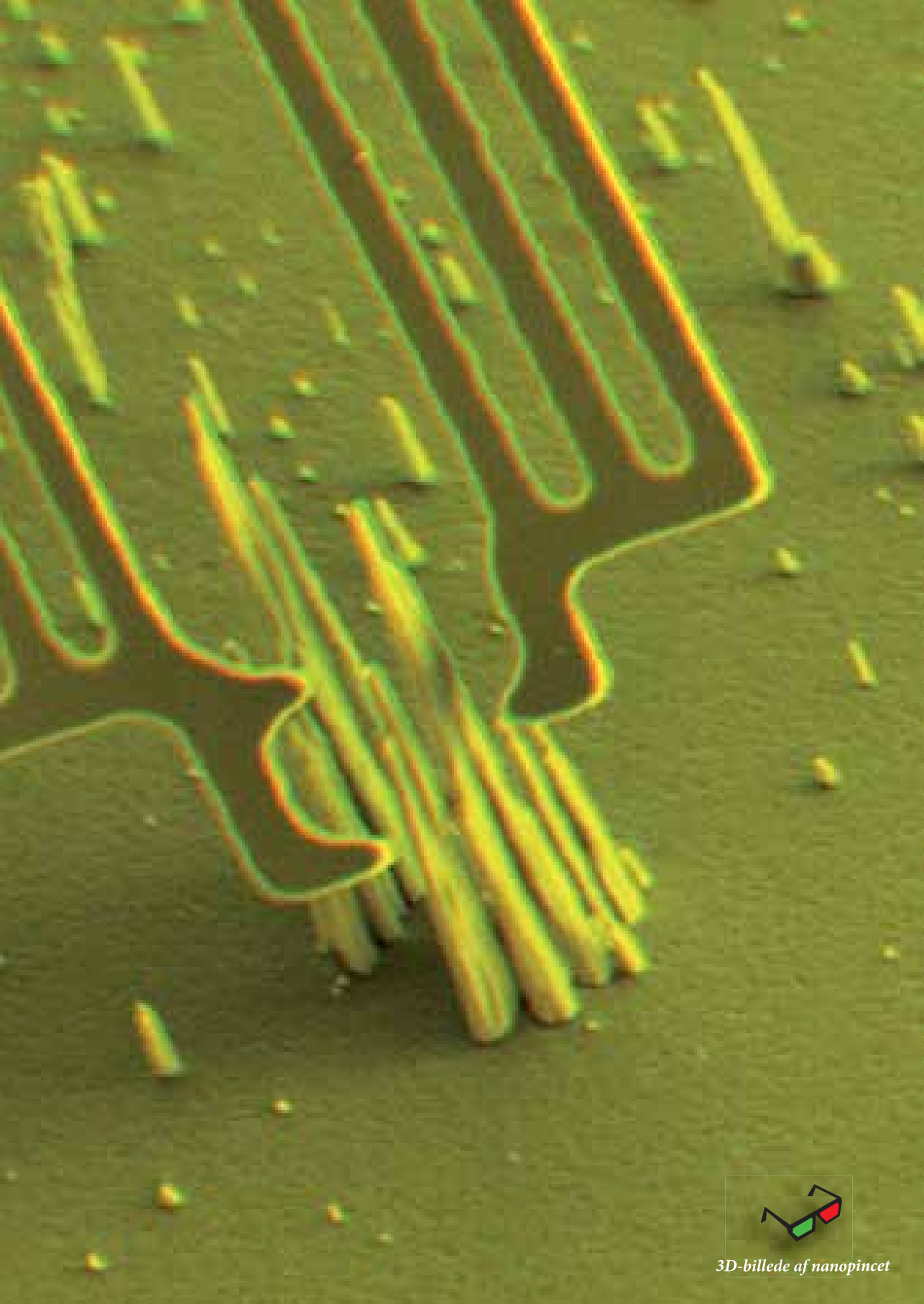
Figur 19. En 100 nm bred bjælke ligger på et underlag af carbonnanorør. Bjælken kan let løftes af overfladen, fordi nanorørene forhindrer bjælken i at klistre fast til overfladen.

Perspektiver

Der er et stort behov for vand- og olieafvisende overfladebehandlinger ikke bare i biler og køkkener, men også til 'fedtfingre-fri' mobiltelefon- og computerskærme, graffiti-afvisende facader samt en lang række andre materialer. Som vi har set, er det desuden vigtigt at lave overflader, der bryder de intermolekylære kræfter, når man skal arbejde på nanoskala. For samfundet er der store økonomiske, helbredsmæssige og miljømæssige gevinster ved superhydrofile og -fobe overflader. Rengøringsmidler – især dem man bruger industrielt – er ofte både forurenende og sundhedsfarlige, og hvis man kan nedbringe forbruget af dem er det godt for både mennesker og miljø. Superglatte nanostrukturerede overflader kan også reducere brændstofforbruget hos skibe og maskiner, hvilket kan blive meget vigtigt i en fremtid, hvor energi og ressourcer bliver knappe og derfor dyrere. Nanostrukturerede overflader kan også forhindre bakterier i at sætte sig fast på eksempelvis fabrikationsudstyr på slagterier og operationsborde på hospitaler. Listen over anvendelsesmulighederne er lang og vil formentlig kun blive længere, efterhånden som vi bliver bedre til at udnytte samspillet mellem overfladers struktur og kemiske egenskaber. Ved at tegne mikro- eller nanostrukturer i overflader kan man få dem til at opføre sig på måder, som slet ikke kan lade sig gøre med almindelig kemi. Dette princip bruges tusindvis af steder i naturen, ikke bare i lotusblomster og gåsefjer. Nanoteknologien gør det muligt at efterligne disse fantastiske løsninger og lave overflader, selv ikke naturen kan hamle op med.

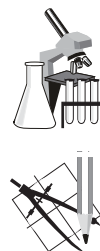


Kapitlets forfattere. Fra venstre: Lektor Mogens Havsteen Jakobsen og Lektor Peter Bøggild.



3D-billede af nanopincet

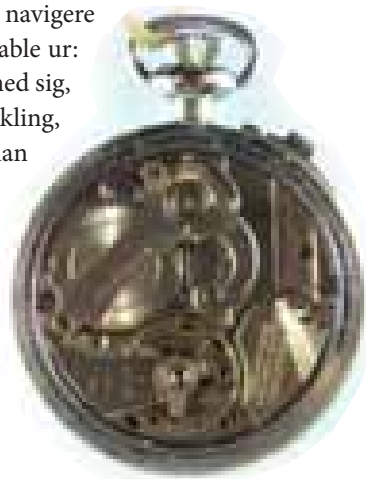
Nanomekanik – en verden i bevægelse



Peter Bøggild, Anja Boisen, Institut for Mikro- og Nanoteknologi

Vi lever i en verden i bevægelse, og mekanikkens love beskriver, hvordan ting bevæger sig – også på nanoskala. Vi kan lave maskiner, der har bevægelige dele i mikro- og nanostørrelse. Både airbaggen i bilen og mobiltelefonen har mekaniske mikrosensorer, der opfanger selv de mindste fartændringer, mens nanobjælker måler massen af virus, bakterier, og giftstoffer i mad og miljø. Mekaniske robotarme med nanopincetter kan endda flytte rundt på nanomaterialer, så vi kan bruge dem som byggesten. I dette kapitel fortæller vi om mekanik, der måler og manipulerer nanostrukturer.

Det er ikke nogen ny ide at gøre maskiner mindre. Allerede i middelalderen forsøgte opfinderne at bygge apparater og instrumenter, der var så små, at de kunne transporteres. Små maskiner vejer mindre, bruger mindre energi, fylder mindre og koster mindre, fordi der skal bruges færre materialer til at fremstille dem. Somme tider virker de også *bedre* end deres storebrødre, for eksempel ved at være mere følsomme og nøjagtige. Dette er motivationen for at lave mikro- og nanomekanik. Et af de tidligste og bedst kendte eksempler på mikromekanik er uret, som var afgørende for at kunne navigere til søs. Tyskeren Peter Henlein opfandt i 1508 det første transportable ur: Lommeuret (*figur 1*). Pludselig var tiden noget, man kunne have med sig, og opfindelsen var et varsel om den forrygende teknologiske udvikling, der fulgte i århundrederne efter. Peter Henleins ur krævede, at man kunne fremstille bevægelige dele med en nøjagtighed på grænsen af, hvad man kan se med det blotte øje, det vil sige omkring 0,01 mm. Siden har grænsen for, hvor små dele vi kan fremstille, rykket sig igen og igen.



Figur 1. Lommeuret. Et af de tidligste eksempler på mikromekanik. Præcisionen i uret er tæt på grænsen for, hvad menneskets hånd og øje kan præstere.

Sensorer versus aktuatorer

Sensor

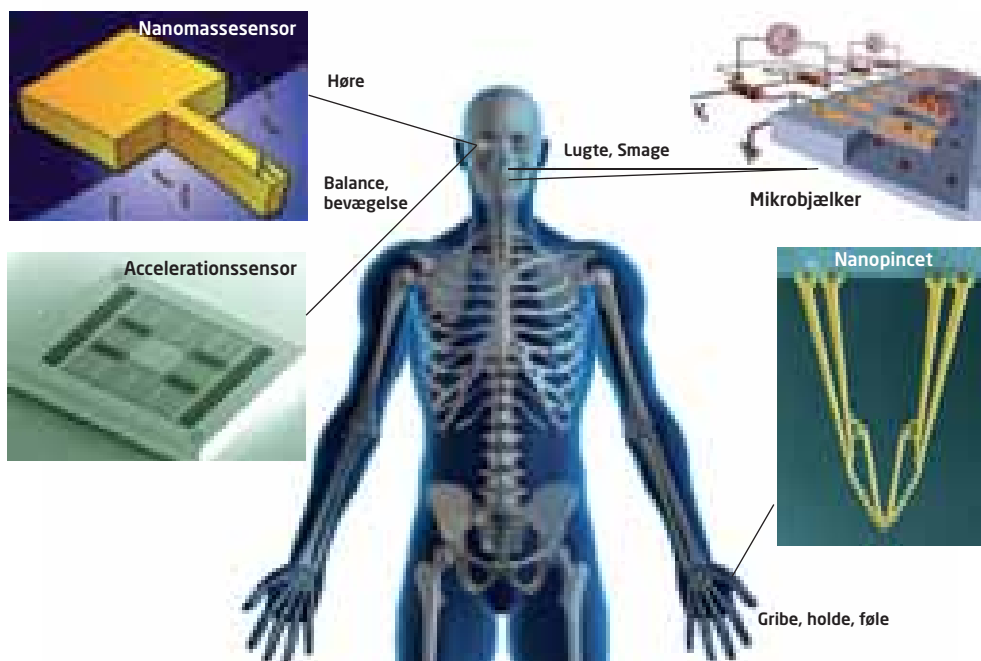
Fysisk, kemisk, mekanisk input
⇒ Spænding, strøm output

Aktuator

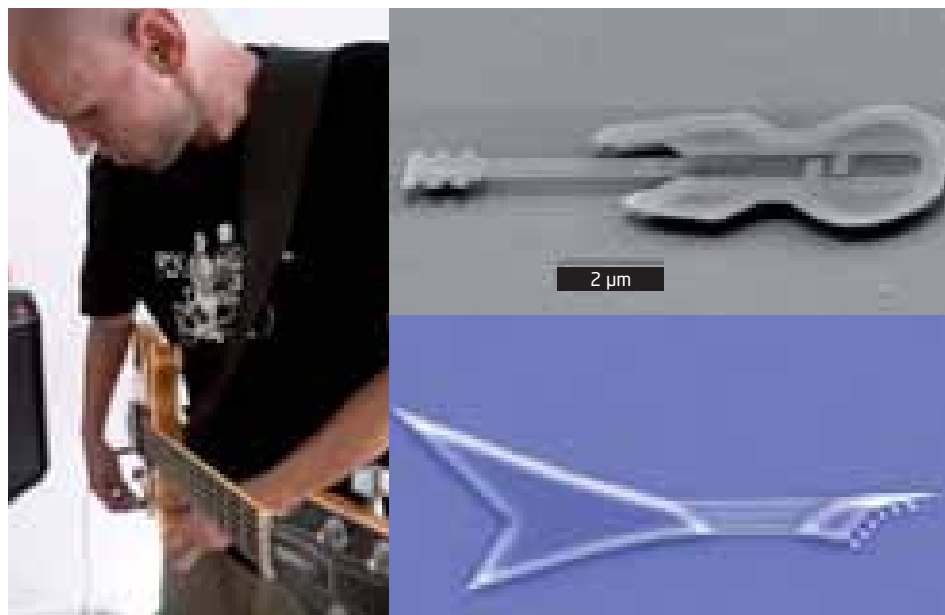
Spænding, strøm input
⇒ Mekanisk output

I dette kapitel tager vi fat på to typer mikro- og nanomekanik: *sensorer* og *aktuatorer*. Ordet *sensus* kommer af latin og betyder føle eller mærke, mens *actus* betyder bevæge eller handle. Mennesket bruger *sensorer* (følesansen) til at registrere omgivelserne og *aktuatorer* (muskler og knogler) til at bevæge sig selv og tingene omkring os. På samme måde er sensorer og aktuatorer vigtige i forhold til at kunne registrere og flytte rundt på mikro- og nanodele (figur 2). I kapitlet gennemgår vi en række eksempler på mekaniske sensorer og aktuatorer:

- *Nanomassesensoren*, der som en meget lille guitarstreng måler ændringer i resonansfrekvensen, når bakterier eller vira sætter sig på den.
- *Accelerationssensoren*, der ligesom ørets balanceorgan måler bevægelser i telefoner, airbags og kameraer.
- *Mikrobjælken*, der 'smager' sig frem til bakterier i maden og 'lugter' sprængstoffer i lufthavnen, samt
- *Nanopincetten*, der fungerer som menneskets forlængede hånd og flytter rundt på bittesmå nanobyggesten.



Figur 2. Mekaniske og biokemiske sensorer efterligner menneskets bevægeapparat og sanser. De små mikro- og nanoapparater måler og registrer de mindste bevægelser og stofmængder og hjælper os med at flytte rundt på ting, der er alt for små, til at vi selv kan se og røre dem.



Figur 3. En mekanisk nanosensor, der svinger op og ned med en given resonansfrekvens, ændrer frekvens, hvis dens masse ændrer sig. Guitarstrengens vægt afgør, om tonen er lav eller høj. En tung streng har en lavere resonansfrekvens (og dermed dybere tone) end en let. Til højre ses to 'nanoguitarer', hvor de nanotynde strenge svinger med meget høje frekvenser.

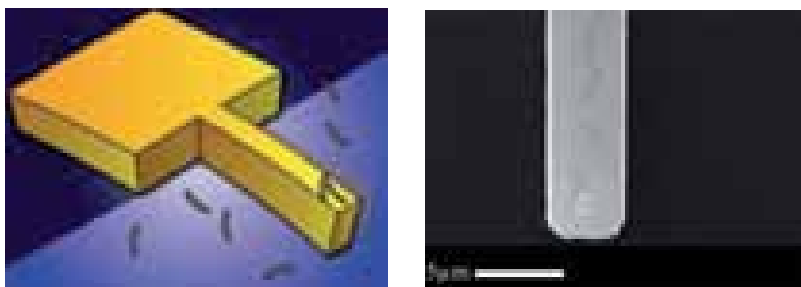
Sensorer overalt

En mikrosensor er på størrelse med bredden af et hår, mens en nanosensor kan være ned til tusind gange mindre. Ved at gøre de bevægelige dele i sensorerne mindre, kan vi gøre dem mere fintfølede og for eksempel registrere bilens bevægelser meget præcist. Men frem for alt bliver sensorerne mindre og kan derfor bygges ind i flere og flere af de genstande, der omgiver dig: telefonen, køleskabet, tøjet og computeren for blot at nævne nogle få eksempler. Ting, vi normalt tænker på som døde og inaktive, bliver gjort 'levende', så de kan reagere på og for os og det omgivende miljø. I det følgende afsnit skal vi se nærmere på, hvordan ændringer i masse og frekvens bruges til at registrere bevægelser.

Små bjælker, stor følsomhed

Naturlige og menneskeskabte mekaniske svingninger optræder overalt. Jordens kredsen rundt om Solen og elektronernes bevægelse rundt om atomkernen er begge mekaniske svingninger. Frekvensen, det vil sige antallet af svingninger per sekund, afgøres af massen af det svingende objekt. Små og lette mekanismer arbejder som regel med en højere frekvens eller reagerer på kortere tid end store og tunge. For eksempel svinger de lette tynde strenge på en guitar med en højere frekvens end de tungere tykke (figur 3), og en knallertmotor har et højere omdrejningstal end en traktormotor.

Sensorer, der registrer bevægelse ved hjælp af bevægelige dele, kalder vi for mekaniske sensorer. Hvis man bringer en bjælke i resonans, har man en sensor, der registrer, når noget lander på den. Det kaldes for en *massesensor* (figur 4) eller en masseresonator. Resonansen opstår, når bjælken påvirkes med en kraft, der svinger i takt med egenfrekvensen. Fordi resonansfrekvensen er afhængig af massen, ændrer den sig, når en partikel sætter sig på bjælken. Det vil sige, at man ved at måle ændringer i frekvensen både kan registrere partikler på bjælken. Hvis bjælken er meget fintfølede, kan man desuden bestemme massen af partiklen.



Figur 4. Bakterier og virus der lander på en vibrerende bjælke, får resonansfrekvensen til at blive en smule lavere (langsommere svingninger), fordi bjælkens masse bliver større. Ved at måle resonansfrekvensen af bjælker i nanostørrelse kan man registrere partikler helt ned til attogram (10^{-18}), for eksempel en enkelt viruspartikel. Billedet til højre viser en Escheria coli-bakterie på en 320 nm tyk mikrobjælke af siliciumnitrid.

Hvor fintfølede en bjælke er afhænger af dens størrelse. Sammenhængen mellem resonansfrekvensen og det svingende objekts masse viser, hvad der sker med resonansfrekvensen, hvis bjælken på figur 3 gøres mindre i alle tre dimensioner: bredde, længde og højde. Mange svingende systemer opfører sig som harmoniske oscillatorer, som kendetegnes ved, at kraften, der trækker systemet tilbage mod ligevægt, er proportional med udsvinget:

$$F = -kx$$

hvor F er kraften, k er fjederkonstanten og x er udsvinget. Resonansfrekvensen f af en harmonisk oscillator er proportional med kvadratroden af fjederkonstanten k delt med massen m af den svingende del:

$$f \propto \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Her kan man se, at resonansfrekvensen går ned, når massen går op. Hvad sker der så, når vi for eksempel gør bjælken 10 gange mindre? For det første afhænger fjederkonstanten k af bjælken som:

$$k \propto \frac{\text{bredde} \cdot \text{højde}^3}{\text{længde}^3}$$

Det betyder, at hvis bjælken gøres 10 gange mindre både i bredden, højden og længden på samme tid, bliver *fjederkonstanten* altså 10 gange mindre. Derimod bliver *massen* 1000 gange mindre, fordi massen m er proportional med volumen, altså:

$$m \propto \text{Bredden} \cdot \text{Højden} \cdot \text{Længden}$$

En sådan resonator kan udnyttes til at lave en massesensor, der bliver mere følsom jo mindre den er. De bedste nanomassesensorer er så følsomme, at de kan registrere *attogram* (10^{-18} gram), hvilket svarer til massen af enkelte bakterier og viruspartikler. Du kan læse mere om fremstillingen af nanobjælker i kapitel 8 om nanofabrikation.

Bevægelsessensorer

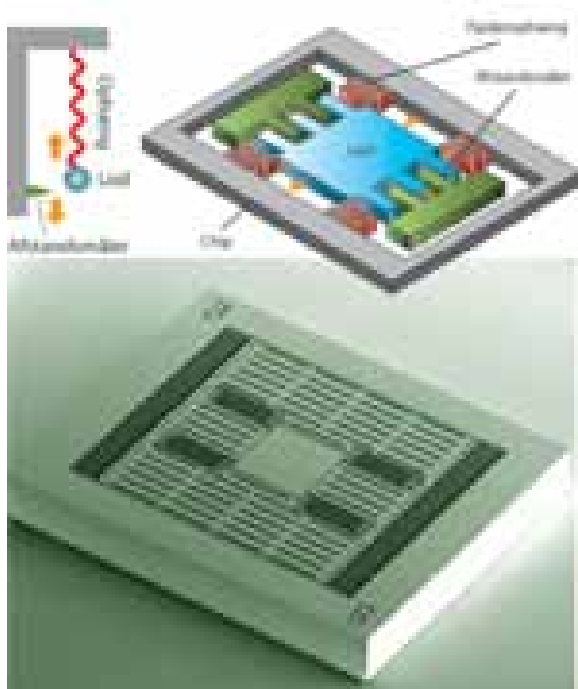
En af de mest udbredte typer bevægelsessensorer måler fartændringer. De kaldes også for acceleratorer eller et *accelerometer*. Vore dages højteknologiske biler og fly er fyldt med hundredvis af små mekaniske bevægelsessensorer, der konstant måler ændringer i farten. I bilens airbag sidder der bevægelsessensorer, der lynhurtigt og præcist registrerer pludselige stød, så airbaggen kun bliver udløst ved en ulykke. Bevægelsessensorer kan desuden måle vibrationer i vindmøller og industrielle maskiner og advare om slid og sammenbrud, længe før ulykken sker.

Bevægelsessensorer bruges også til livagtigt animerede film og computerspil, hvor en særlig sensordragt registrerer skuespillerens bevægelser (figur 5). Bevægelsesmønstrene kodes ind i en computer, så den animerede figur bevæger sig præcis som skuespilleren. Hjemme i stuen har spillekonsoller som for eksempel Nintendo Wii bevægelsessensorer bygget ind i maskinens controller, så enhver håndbevægelse bliver overført til spillet. Når du fejrer controlleren frem og tilbage, styrer du samtidig tennisketsjeren eller boksehandsken på skærmen.

Figur 5. 'Sensordragt'. I animerede film bliver figurernes bevægelser indspillet af en skuespiller iført en dragt med bevægelsessensorer. Bagefter bliver skuespillerens bevægelser overført til den computerskabte figur.



Sensoren fungerer omtrent som et lod, der er hængt op i en fjeder. Bevæger man pludseligt ophængt, begynder loddet at svinge. Et *accelerometer* måler fartændringer med en mikroskopisk plade, der hænger på en chip (figur 6). Når chippen pludselig bevæges, begynder pladen i midten at svinge. Ved at måle svingningerne kan vi bestemme accelerationen af for eksempel en bil eller et fly. Bevægelsen bliver omdannet til et elektrisk signal ved *kapacitativ afstandsmåling*, som udnytter, at to elektrisk ledende plader placeret tæt på hinanden kan oplagre elektrisk ladning. Hvor meget ladning der kan oplagres afhænger af afstanden mellem pladerne. Når pendulet bevæger sig i forhold til afstandsmålerne, ændrer størrelsen af den elektriske ladning sig, og vi måler en lille strøm. De mest følsomme sensorer kan måle accelerationer helt ned til 1/1000 g – så roligt er det næsten umuligt at holde sin hånd.



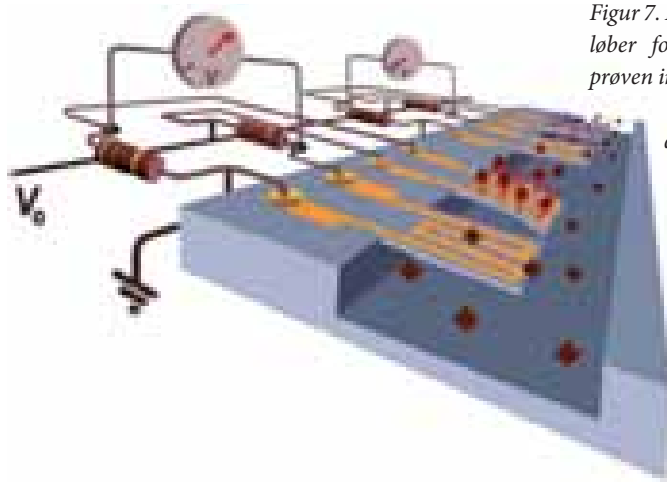
Figur 6. Princippet i et accelerometer kan sammenlignes med et pendul (øverst). Loddet i midten sættes i svingninger, når chippen bevæges og ved at måle svingningerne kan vi bestemme accelerationen. Det kvadratiske lod er ophængt i tynde fjedre. Fingrene på loddet griber ind i de elektrisk ledende plader på hver side (afstandsmålerne) og ændrer deres kapacitans, når chippen bevæges i forhold til loddet. Kapacitansændringen udløser en lille strøm, og størrelsen af strømmen aflæses som en fartændring. Nederst ses et billede af et accelerometer taget med et Skanning Elektronmikroskop (SEM).

Bakterier spores med mikroskopiske bjælker

En anden type mekaniske sensorer måler små mængder af for eksempel kemikalier, bakterier, vira og sprængstoffer. Hvert år bliver mange tusinde danskere syge af at spise mad inficeret med sygdomsfremkaldende bakterier som *Escheria coli* og *Salmonella*, som i værste fald kan slå dem ihjel. Hvis bakterier i fødevarer kan spores billigt og hurtigt, kan den enkelte landmand, slagter eller forbruger selv undersøge fødevarernes kvalitet. Hvis testen udføres der, hvor maden produceres, bliver de dårlige fødevarer fundet, allerede før de når ud på supermarkedets hylder. Det sparer bonden eller fabriksejeren for mange penge og forbrugeren for madforgiftning. En anden mulighed er, at du selv hjemme på

køkkenbordet undersøger maden for coli- eller salmonellabakterier. *Biosensorer*, der sporer bakterier nemt og billigt, ville også gøre stor gavn på hospitaler, hvor hygiejne et spørgsmål om liv eller død. Det har store sundhedsmæssige og økonomiske perspektiver at kunne spore bakterier i fødevarer, på hospitaler og andre steder.

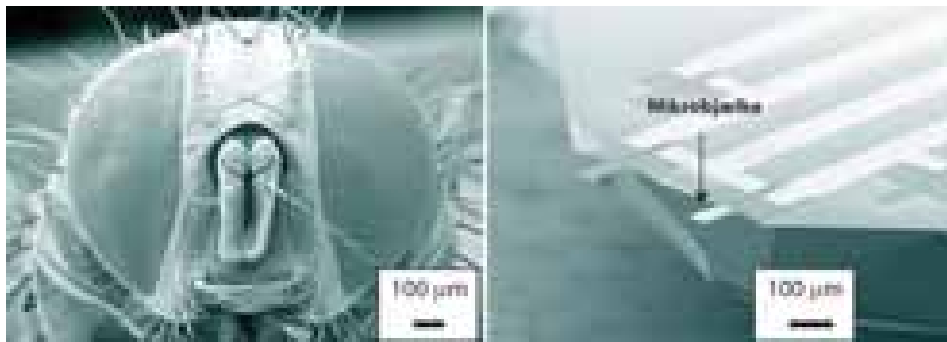
En mekanisk biosensor sladrer om selv små mængder af bestemte biomolekyler, for eksempel bakterier og vira. I stedet for svingninger som i massesensoren, afslører biosensoren biomolekyler ved at bukke sig. For at forstå princippet i sensoren kan du tænke på et stykke karton, der bliver malet på den ene side. Når malingen tørrer, trækker den sig sammen og trækker kartonen under sig med, så det bøjer til den side, malingen er på. Hvis du nu tænker på en bjælke, der er 1000 gange mindre end et ark karton og dækket af et tyndt lag kemisk sporstof på den ene side, så har du den mekaniske vippesensor. Vippen bøjer, når et molekyle, der genkender sporstoffer, binder sig til den. Molekylet kan enten få det kemiske lag til at trække sig sammen, ligesom malingen, så vippen bøjer opad, eller det kan få laget til at udvide sig, så vippen bøjer nedad. Ved at bygge vippen sammen med væskekanaler på en mikrochip kan man lave en ekstremt lille sensor, der kan bruges til at undersøge blodprøver, spyt eller andre prøver for udvalgte bakterier, vira eller DNA-molekyler (figur 7).



Figur 7. Eksempel på en biosensor. Væsken løber forbi de små mikrovipper. Hvis prøven indeholder bakterier, der binder til vipperne, bøjer disse og ændrer derved deres elektriske modstand. Modstandsændringen aflæses på voltmeteret og afslører bakterierne.

Vippen er lavet af silicium. Når den bøjer til den ene side, bliver den strukket på den modsatte side. For at måle hvor meget vippen bøjer, bygger vi elektriske stræksensorer ind, som ændrer deres elektriske modstand, når de strækkes. Sådanne materialer kaldes *piezo-resistive*, og et af dem er heldigvis silicium, som vi har arbejdet med i laboratoriet i mange år. Som sporstof bruger vi et, der binder præcis det molekyle, vi er interesseret i at finde. For eksempel kan antistoffer mod colibakterier spore bakterierne i en madprøve. Stræksensorerne er så følsomme, at bjælken blot behøver at bøje sig nogle få nanometer for at give et elektrisk udslag og derved slå alarm om tilstedeværelsen af bakterier i prøven. Så selvom bjælken i forhold til molekylerne er temmelig stor, nemlig omkring 1/10 mm

lang, kan man måle massen af blot en enkelt colibakterie (figur 8). Signalet registreres og forstærkes af indbygget elektronik. Derved kan man have et helt kemilaboratorium i lommen, i køledisken – eller i kroppen.



Figur 8. SEM-billede af to mikrobjælker af silicium set på samme skala som en husflue. Bjælkerne er 100 µm lange, 40 µm brede og 1 µm tykke og kan lige anes med det blotte øje.

Allerede i dag kan biosensoren spore forskellige typer bakterier en ad gangen. Næste skridt er at kombinere bjælker med forskellige sporstoffer, der passer til hver sin bakterietype. Sensoren på figur 7 har fire forskellige sporstoffer på vipperne. På den måde kan vi undersøge prøver for mange forskellige bakterier på en gang. En anden mulighed er at bruge sporstoffer, der binder til forskellige kemiske forbindelser i sprængstoffer. Et sprængstof består ofte af mange forskellige stoffer, og sensoren kan fungere som en slags kunstig næse, hvor kombinationen af de bjælker, der bøjer, fortæller præcist, hvilket sprængstof der er tale om.

Nanorobotter er menneskets stedfortrædere

Robotter er vores stedfortrædere i situationer, hvor vi enten ikke er stærke, præcise eller hurtige nok som ved et samlebånd i en bilfabrik eller på steder, hvor vi slet ikke kan opholde os – på dybt vand, i rummet, eller i nanoverdenen. At flytte rundt på nanostørrelser er lidt som at tælle sand med boksehandsker og fedtede briller. De værktøjer, vi benytter, er kluntede, og det er svært overhovedet at se, hvad der foregår. Her kan nanorobotterne heldigvis være os til stor hjælp. Det er dog stadig ikke ukompliceret at arbejde i nanoverdenen. Overfladekræfter, som normalt spiller en mindre rolle, får ting i nanostørrelse til at klistre sammen og gør arbejdet på nanoskala til en klæbrig affære. Det svarer lidt til at arbejde med dobbeltklæbende klisterbånd på fingrene. Du kan læse mere om overfladekræfter i boks 1.

Boks 1. Kunsten at give slip på en nanopartikel

En af de vigtigste overfladekræfter er *van der Waals-kræfter*. Det er kortrækkende kræfter og har derfor størst betydning mellem meget små objekter som atomer og nanopartikler. Takket være van der Waals-kræfter kan gekkoen løbe rundt på lofter og vægge. Normale overflader er ru på nanoskala. Det vil sige, at to tilsyneladende glatte overflader normalt kun rører hinanden enkelte steder (*figur 9*). Under gekkoens fødder sidder der millioner af små hår, som alle sammen ender i spidser blot 100 nm brede. Hårene kan nå ind i alle de små sprækker og fordybninger i overfladen, og derfor har gekkoen mange flere kontaktpunkter til overfladen under den. Tilsammen bliver van der Waals-kræfterne mellem atomerne på hårene under gekkoens fødder og væggen, den løber på, så stærke, at de kan bære vægten af det relativt tunge dyr. Forskere på NASA har lavet kunstig gekkotape med *carbonnanorør*, som skal bruges til at holde astronauterne fast, når de klatrer på ydersiden af rumskibet.

Figur 9. Gekkoen hænger fast på vægge og lofter ved hjælp af van der Waals-kræfter mellem millioner af små hår på undersiden af dens fødder og atomer på overfladen under den. Den flytter fødderne ved at rulle foden af, ligesom når man trækker et stykke plaster af.



Overfladekræfternes spil

Van der Waals-kræfter skyldes små ladningsforskydninger i atomerne på grund af elektronernes bevægelse rundt om kernerne. Selvom forskydningerne ændrer sig konstant, er nettoresultatet, at alle atomerne bliver en lille smule tiltrukket af hinanden, som om de havde modsat ladning. Van der Waals-kræfterne har en meget kort rækkevidde, så de betyder kun noget for atomer, der sidder i overfladen i modsætning til tyngdekraften, der påvirker alle atomerne lige meget, uanset hvor de befinder sig i partiklen. Vi er vant til at tænke på tyngdekraften som noget, alle genstande er påvir-

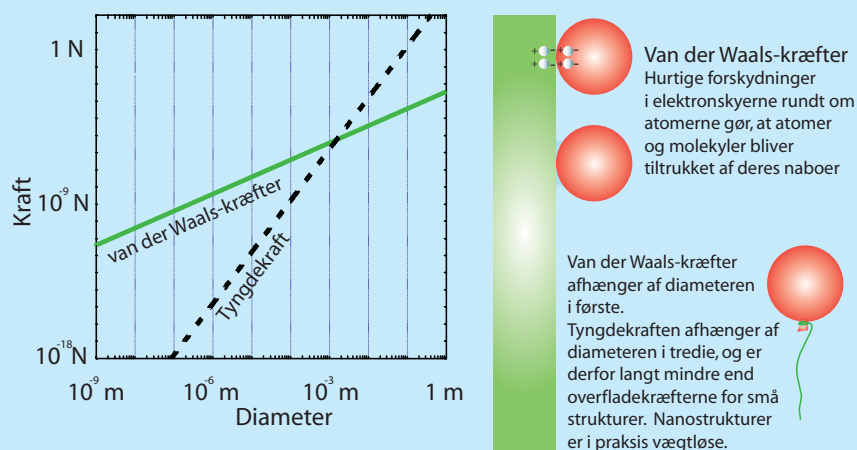
ket af. Forestil dig en partikel med en bestemt diameter. Tyngdekraften, som måles i newton (N), er proportional med rumfanget (V) og dermed diameteren (d) i tredje:

$$N \propto V \propto d^3$$

For en partikel med 10 gange mindre diameter er tyngdekraften derfor 1000 gange mindre. Det er anderledes med van der Waals-kræfter. Korttrækkende kræfter påvirker små partikler relativt mere end store. Van der Waals-kræfterne mellem en partikel og en overflade er proportional med partiklens diameter:

$$F_{\text{van der Waals}} \propto d$$

For en 10 gange mindre partikel er overfladekræfterne derfor kun 10 gange mindre i modsætning til tyngdekraften, som var 1000 gange mindre. For en partikel, der er 100.000 gange mindre end et sandkorn, er tyngdekraften sat fuldstændigt ud af spillet i forhold til overfladekræfterne, som man kan se i *figur 10*. Nanopartikler opfører sig altså som vægtløse, men klistrede objekter; som balloner smurt ind i honning. Dette er selvsagt et alvorligt problem for nanoroboter, nanomekanik og nanomanipulation, fordi det er vanskeligt at give slip på og styre, hvor nanopartiklerne havner. Samtidig er det meget svært at undgå, at de klistrer sig sammen. Prøv selv at bygge en maskine af klistrede balloner! Du kan læse mere om overfladekræfter i kapitel 6.



Figur 10. Overfladekræfterne dominerer totalt på nanoskala.

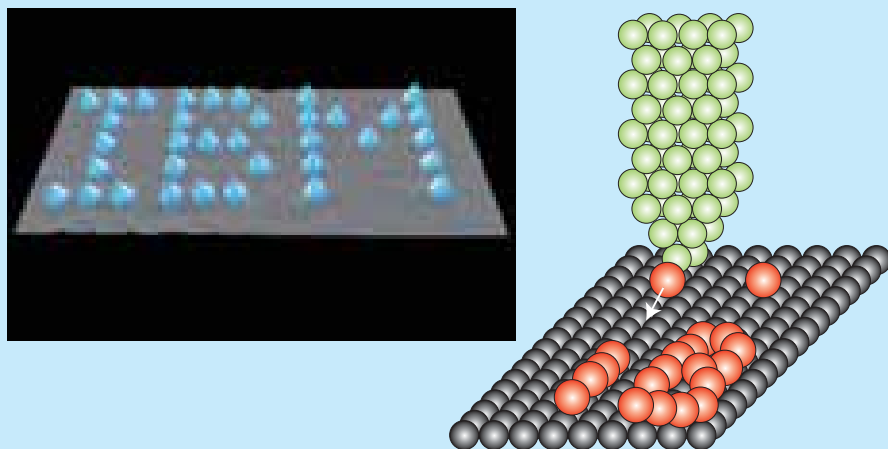
Som vi lige har set, hjælper nanomekaniske maskiner os med at måle og registrere utroligt små stofmængder, biomolekyler og andre materialer. Men de kan også bruges til at flytte og bygge med byggesten, der er under 100 nm store. Det svarer til nogle af de mindste viruspartikler, vi kender. Når vi arbejder med nanobyggesten, kaldes det for *nanomanipulation*.

Lige præcis nanomanipulation er en af de tidligste visioner, forskerne havde: at man en dag ville kunne bygge nanostrukturer, endda atom for atom. Du kan læse mere om IBM's arbejde med nanomanipulation i *boks 2*.

Det er imidlertid ikke manipulation med atomer, der er hovedemnet her, men derimod nogle større nanostrukturer på 10-100 nm. Med nanoroboter, mener vi mekaniske nanopincetter, der kan samle nanostrukturer op og flytte rundt på dem. Vi kigger især på en særlig slags byggekloks, som på grund af sine fantastiske mekaniske egenskaber har mange spændende anvendelser, nemlig carbonnanorøret. En stor del af forskning i nanomanipulation har været rettet mod disse små, diamanthårde rør med de unikke elektriske og mekaniske egenskaber.

Boks 2. Det atomare flyttefirma

Et af de tidligste og samtidigt mest fantastiske eksempler på manipulation på nanoskala blev lavet af fysikeren Don Eigler fra IBM, der i 1990 rystede den videnskabelige verden ved at skrive navnet IBM med 35 xenonatomer på en overflade af nikkel (*figur 11*).

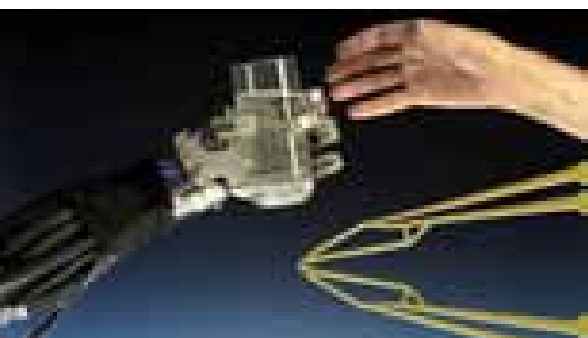


Figur 11. IBM skrevet med 35 xenonatomer (venstre) ved hjælp af et STM (højre).

Eigler brugte et *Skanning Tunnel Mikroskop* (STM), der egentlig ikke er opfundet til at flytte rundt på atomer, men blot til at betragte dem. At STM ud over at 'se' atomerne også kunne flytte dem en ad gangen, var noget af en overraskelse for forskerne, men opdagelsen har ikke ført til nogen praktiske anvendelser. Atomar manipulation er faktisk *for* småt, og alt, alt for upraktisk. Vi skal zoome ud til nanostrukturer, der er 10-100 nm i størrelse og består af millioner af atomer, før manipulation bliver praktisk anvendelig.

Nanoværkstedet: nanostrukturer sat på spidsen

Et godt eksempel på nanomanipulation der kan bruges til noget, er at montere et carbonnanorør på en nål til et *Atomic Force Mikroskop* (AFM). Et AFM 'føler' overfladen af et materiale ved hjælp af en nål. Jo skarpere spidsen på nålen er, desto bedre bliver billedet. Men nogen gange kræver det endnu mere end en almindelig AFM-nål for at undersøge en overflade. I dette eksempel viser vi, hvordan man med en nanopincet monterer et carbonnanorør på spidsen af AFM-nålen, og på den måde når ned i dybe riller i et materiales overflade. Den slags undersøgelser er ekstremt vigtige for store mikrochipproducenter som Intel og Motorola, der bruger de lange, tynde AFM-spidses til at undersøge dybe riller og huller i mikrochippene. Carbonnanorør er gode til formålet, fordi de kan dyrkes på en siliciumskive ved en kemisk proces, som får dem til at vokse lige i vejret, omtrent som bambusskud (*figur 13*). For at brække de diamanthårde nåle af og flytte dem over til AFM-nålen kræver det imidlertid et helt særligt værktøj. *Nanopincetten* er en kunstig gribearm, der er 10.000 gange mindre end en menneskearm, og som kan lukke sammen om en tråd med en diameter 10.000 gange mindre end et menneskehår (*figur 12*).



Figur 12. Mekaniske arme giver handicappede forligheden tilbage. På nanoskala er vi handicappede af, at vores arme er cirka 10.000 gange for store. En almindelig hånd kan holde på genstande, der er omkring 10 cm store, mens nanopincetten kan gribe om strukturer, som nanorør, der kun er få hundrede nanometer store.

En varm hånd til nanostrukturerne

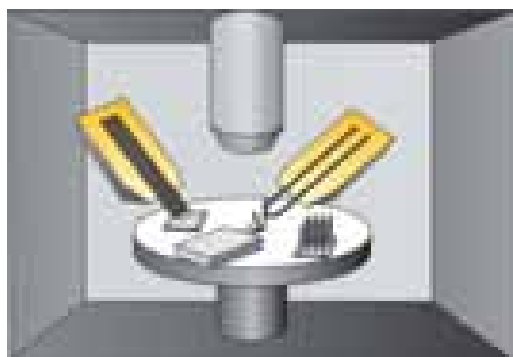
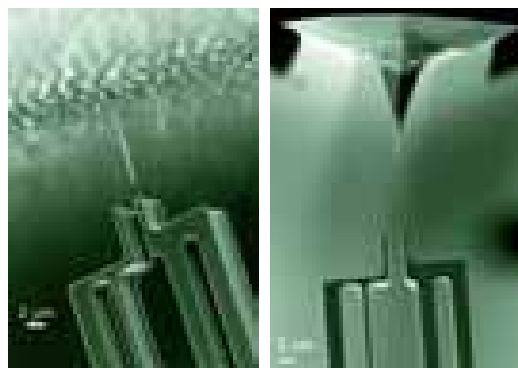
Nanopincetten, som er vist på *figur 12*, er fremstillet af silicium med metoderne fra kapitlet om nanofabrikation (kapitel 8). Pincetten åbner og lukker ved hjælp af *elektrotermisk udvidelse*. Når en elektrisk strøm sendes igennem strukturen, stiger temperaturen. Som næsten alle andre materialer udvider silicium sig ved opvarmning, og pincetten er designet sådan, at udvidelsen bliver omdannet til en åbne/lukke-bevægelse, omtrent som en tang. For silicium er den termiske udvidelse 1 % for hver 300 K, som temperaturen øges. Det lyder umiddelbart ikke af så meget, men nanopincetten er udformet, så selv en lille udvidelse på et par procent bliver forstærket til en lang og stærk gribebevægelse.

Nanopincetten på *figur 13* har en række skrå ribber. Når der sendes strøm igennem ribberne, udvides de og tvinger derved midterbjælken fremad, hvilket får pincetten til at lukke. Lukningen kan ske med en kraft på op til 25 mN, hvilket svarer til vægten af 100.000 nanopincetter. Carbonnanorør er uhyre stærke, så der kræves en betydelig kraft for at brække dem af.

Forskerne styrer 'nanohåndens' bevægelser med et *elektronmikroskop*, der kan stille skarpt på objekter blot få nanometer store. I mikroskopets vakuum-kammer er der plads til en nanorobot med fire uafhængige arme, der hver især kan bevæges i tre retninger med en nanometers nøjagtighed (figur 14).

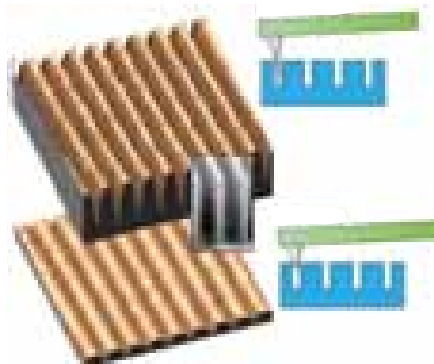
Figur 13 viser også, hvad robotten kan udrette. Nanopincetten sættes fast på en af de fire robotarme og styres derefter hen til og lukker sammen om et kraftigt nanorør. Ved at lukke og trække pincetten sidelæns knækker røret af og kan flyttes hen til spidsen af en AFM-nål. Nanorøret limes fast på nålen med elektronstrålen fra mikroskopet, der danner en tynd, men stærk film af carbon, som holder nanorøret på plads. Når vi herefter bruger AFM-nålen til mikroskopi, kan vi se, at en nål med et nanorør for enden gengiver de dybe riller meget mere præcist end en almindelig pyramideformet AFM-nål (Figur 15).

Figur 13. Øverst: Princippet i arbejdet med nanopincetten. Nederst: En nanopinct trækker et carbonnanorør af en overflade, flytter det over til AFM-nålen og holder det, mens en elektronstråle 'limer' nanorøret fast. AFM-nålen har nu fået en stærk og tynd spids, der er perfekt til at nå ned i dybe huller og riller.



Figur 14. Illustrationen til venstre viser det indre af et elektronmikroskop, hvor robotarme bevæger forskellige nanoværktøjer rundt. På det runde bord i midten ligger de nanostrukturer og kredsløb, vi arbejder med. Et lille robotsystem ses til højre klar til at blive monteret i elektronmikroskopet.

Figur 15. De to billeder til højre viser forskellen på billeder taget med en AFM-nål med nanorøret (øverst) og med en almindelig pyramideformet spids (nederst). Rillerne, som er $2,5\text{ }\mu\text{m}$ dybe og 700 nm brede vises meget mere præcist med nanorørsspidsen.



Perspektiver

I dette kapitel har vi vist nogle eksempler på mekanik, der er så følsom, at det registrerer ændringer på nanoskalaen. *Massesensoren* måler massen af viruspartikler og bakterier ved ændringer af resonansfrekvensen. *Accelerometret* registrerer bevægelser ved hjælp af et mikroskopisk lod, der bevæger sig blot få nanometer. I *biosensoren* sidder der bittesmå bjælker, der bøjer, når de binder biologiske molekyler eller kemiske stoffer, og endelig er der *nanopincetten*, der kan bruges til at flytte på og bygge med nanostrukturer.

De mekaniske sensorer er her allerede, men i takt med at vi bliver dygtigere til at fremstille billige bevægelige mikro- og nanokomponenter, vil de blive brugt i flere og flere af dagligdagens apparater og ting. Forestil dig, at dit tøj måler, om du bevæger dig nok, eller slår alarm, hvis du falder om. Måske kommer din badmintonketsjer til at kunne gemme alle dine slag, så du kan analysere dem bagefter på computeren. Mikrobjælker i dit køleskab fortæller dig om bakterievækst, og transportable mikrolaboratorier analyserer dit blod for sygdomme på få minutter. Sensorer i maskiner fortæller, når maskinernes dele er ved at være slidte og skal skiftes ud. Nanomekanikken kommer til at ændre vores hverdag mere og mere, så grænsen mellem aktiv og levende på den ene side og passiv og livløs på den anden side flyder ud.



Nanomekanikken gør det muligt ikke bare at måle og røre, men også at flytte objekter, vi indtil for få år siden dårligt nok kunne se. Vi kan allerede i dag lave nanopincetterne endnu mindre end dem du har set i aktion i dette kapitel. *Figur 16* viser en nanopincet, der i sin fulde længde er blot $20\text{ }\mu\text{m}$ – endnu mindre end bredden af et hår. Gabet mellem gribekæberne er kun 300 nm , det vil sige mindre end bredden af en salmonellabakterie. Nanomanipulation med pincetter er stadig så nyt, at ingen – heller ikke forskerne – ved endnu, hvor meget teknikken kan bruges til.

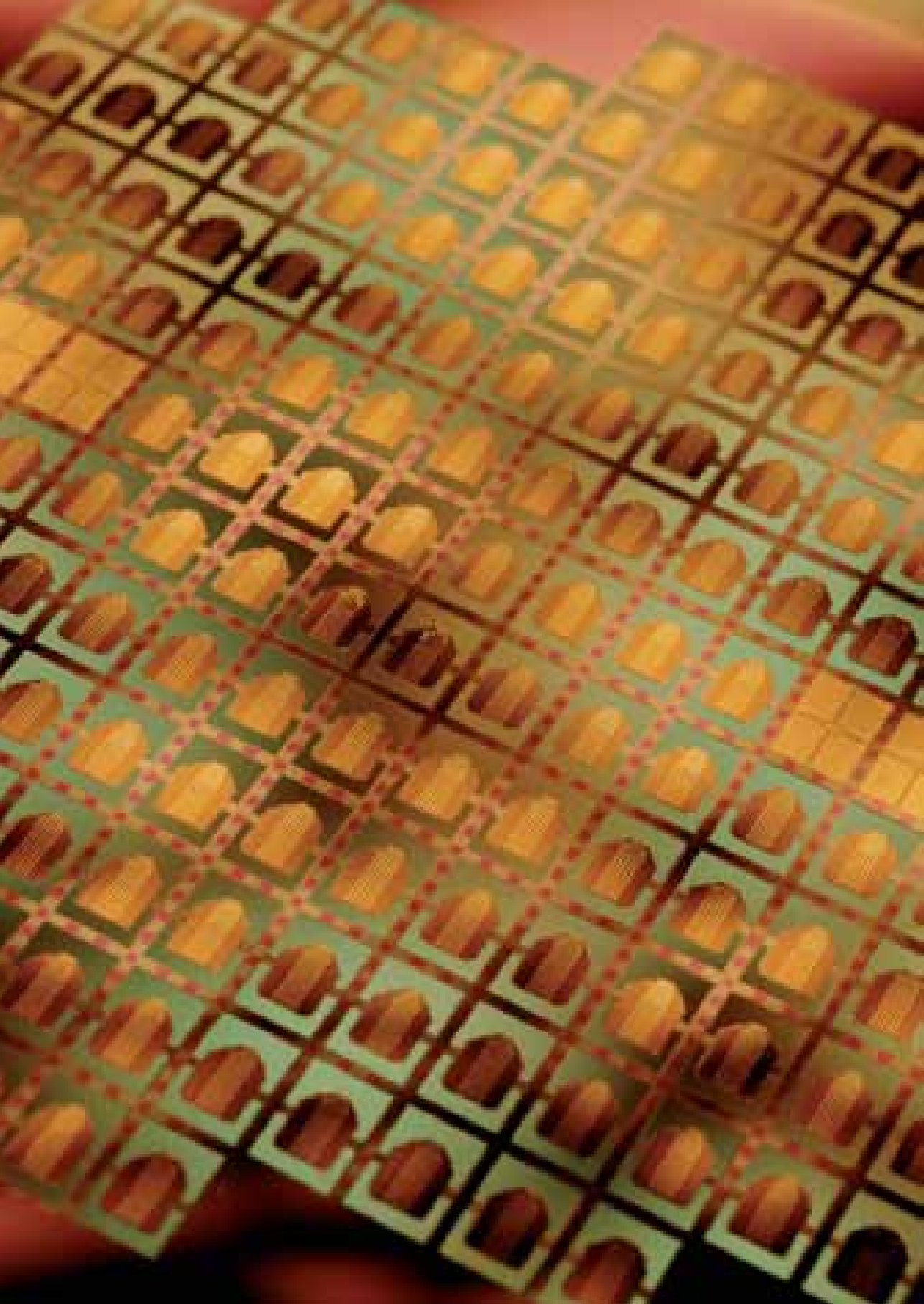
Figur 16. Verdens mindste massefremstillede pincet er kun $20\text{ }\mu\text{m}$ lang, og har et gab på blot 300 nm – mindre end bredden af en bakterie. Den kan flytte rundt på strukturer på størrelse med et stort molekyle.

Et perspektiv er at kæde nanopincetter og elektronmikroskoper sammen med et virtual reality-system, så du i fremtiden vil kunne tage særlige briller og handsker på, og bygge nanostrukturer med dine 'egne' hænder. Du kunne for eksempel tage et carbonnanorør op, undersøge det og sætte det ned på et elektrisk kredsløb. Et virtual reality-system vil gøre det betydeligt nemmere at bygge nanokredsløb og -maskiner. Nanopincetten er blot én slags værktøj, vi forestiller os er nyttig. Der er mange andre, man endnu ikke har forsøgt sig med. Hvad med en nanosav, -boremaskine eller -hammer?

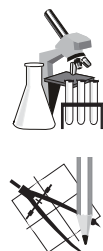
Da vi for titusinder af år siden opfandt de første redskaber og maskiner og opdagede, at vi kunne udnytte fysikkens love til at lave mekaniske konstruktioner, skete der et enestående skred i menneskets udvikling. Nu er ingeniørerne og forskerne begyndt på en tilsvarende rejse. Denne gang står der blot nanometer og ikke centimeter på målebåndet.



Kapitlets forfattere. Lektor Peter Bøggild og Professor Anja Boisen.



Nanofabrikationens værktøjskasse

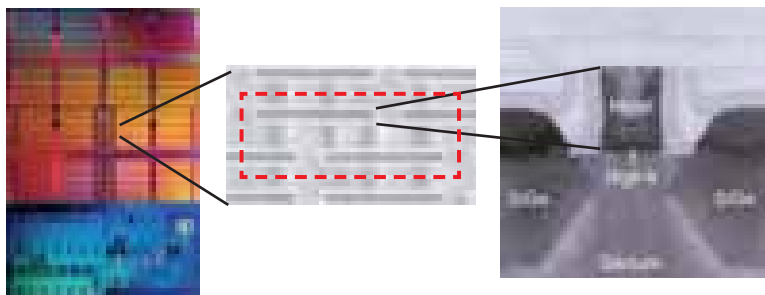


Zachary Davis, Jan Hales, Dirch Hjorth Petersen, Rasmus Haugstrup Pedersen,
Institut for Mikro- og Nanoteknologi

De færreste ved det, men allerede i dag er vi omgivet af apparater, der indeholder nanofabrikerede dele. Både din mobiltelefon, den bærbare computer og sensoren, der udløser bilens airbag, indeholder dele, der er så små, at de kun kan fremstilles ved hjælp af nanofabrikation. Teknikkerne er avancerede kopier af trykkeriets og billedhuggerens gammeldags metoder, og i takt med at nanofabrikationens værktøjskasse bliver større og endnu mere avanceret, vil vi få langt flere apparater med indbygget nanoelektronik og -mekanik. Computerne bliver endnu mindre og nanosensorer vil kunne spore alt lige fra sprængstoffer til kræftceller og bakterier.

Nanofabrikation defineres som opbygningen af strukturer og materialer i nano- og mikrostørrelse. For eksempel fremstilles de mikrochips, der er inden i alle computere, mobiltelefoner og lommeregnerne, ved hjælp af nanofabrikation. På hver mikrochip sidder der millioner af *transistorer*, det vil sige bittesmå elektriske kontakter, der tilsammen danner elektrisk kredsløb, som styrer og udfører apparatets funktioner. For eksempel indeholder mikrochipfabrikanten Intels nyeste mikrochip en milliard transistorer. På en chip på størrelse med en fingernegl vel at mærke! Den slags pillearbejde kan kun lade sig gøre med nanofabrikation. I dette kapitel gennemgår vi de vigtigste teknikker bag nanofabrikation illustreret blandt andet ved fremstillingen af en nanobjælke, der bruges til at veje nanopartikler.

Figur 1. Intels nyeste 45 nm mikrochip (2008) (venstre) indeholder en milliard transistorer. Det stibede område på billedet i midten er $0,346 \mu\text{m}^2$ og indeholder seks transistorer (to vandrette og fire underliggende på tværs). Billedet yderst til højre viser en transistor set fra siden. Den mørke kasse ('Metal') er 45 nm bred.



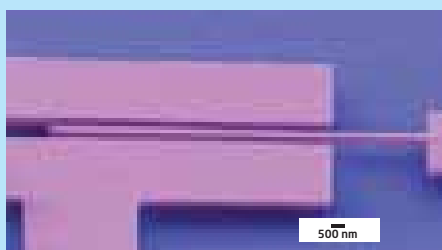
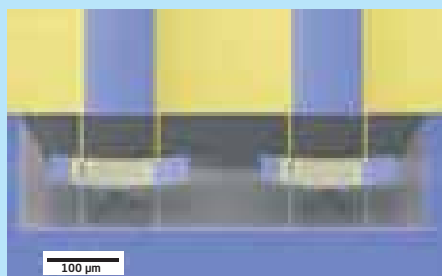
Nanofabrikationens vigtigste teknikker

Nanofabrikation er, i modsætning til hvad mange tror, ikke en helt ny teknologi, men derimod en videreudvikling af metoder, som allerede i dag bruges til fremstilling af mikroelektronik og MikroElektroMekaniske Systemer (MEMS) (boks 1). Mikroelektronik og MEMS-komponenter er blandt andet digitale mikrofoner i mobiltelefoner, miniature tryksensorer i vandpumper, accelerationssensorer i airbag, for blot at nævne nogle få. Ved at raffinere og presse værktøjerne bag de avancerede mikrosystemer til det yderste er forskerne nået frem til de eksklusive metoder, der i dag bruges til nanofabrikation.

Boks 1. MEMS

I MEMS kombineres mekaniske og elektroniske dele på samme siliciumchip ved hjælp af mikro- og nanofabrikation. MEMS kaldes somme tider for mikromaskiner og er normalt fra 1 μm (10^{-6} m) til 1 mm store. I bilens airbag sidder et MEMS i form af en mikrochip med en accelerationssensor. Hvis bilen på grund af et sammenstød brat stopper op, registrerer sensoren accelerationsændringen og sender et signal videre til den indbyggede elektronik, der udløser airbaggen.

MEMS-teknologien er udviklet på baggrund af teknikker fra computerindustrien. I modsætning til transistorer, der udelukkende sidder på overfladen af en siliciumskive, udnytter et MEMS skiven i hele dens tykkelse til at bygge mekaniske komponenter som membraner, frithængende bjælker og bevægelige mikrospejle.

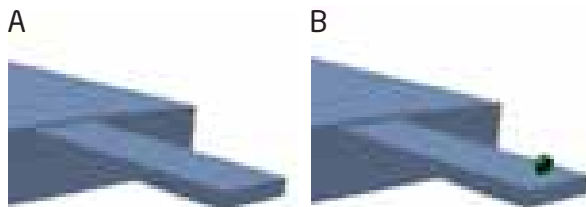


Figur 2. Eksempler på MEMS: Øverst ses to siliciumnitrid-bjælker (Si_3N_4), der kan spore biomolekyler. Billedet nedenunder viser en massesensor, mens billedet yderst til højre viser en tryksensor udviklet af Institut for Mikro- og Nanoteknologi på DTU i samarbejde med Grundfos.

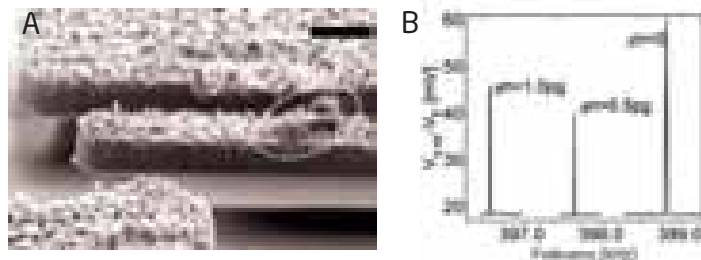
For rigtigt at forstå de fantastiske muligheder, men også problemerne ved nanofabrikation, skal vi træde nogle tusinde trin op af længdeskalaen fra nano- til mikrometerområdet og se nærmere på de tre fabrikationsteknikker, der er hjørnestenene i al nanofabrikation:

- Litografi
- Materialedeponering
- Ætsning

Teknikkerne beskrives gennem fremstillingen af en 200 nm bred nanobjælke af aluminium, der kan anvendes som en meget følsom massesensor. Ideen er at bringe bjælken i *resonans* (ligesom en stemmegaffel) ved hjælp af en elektrisk spænding, der sætter bjælken i svingninger. Resonansen opstår, når bjælken skubbes med en kraft, der svinger med samme frekvens som egenfrekvensen. Bjælkens *resonansfrekvens*, og dermed den kraft man skal påvirke bjælken med, er afhængig af dens masse og ændrer sig derfor, når en partikel sætter sig på bjælken (*figur 3*). Det vil sige, at man ved at måle ændringer i resonansfrekvensen kan bestemme massen af partiklen. I *figur 4* kan du se en skematisk fremstilling af princippet. I øjeblikket kan man måle ned til få hundreder molekyler men ved at skrumpe størrelsen af bjælken endnu mere, kan man måle mindre og mindre masse helt ned til enkelte molekyler. Det betyder, at metoden vil kunne bruges til at spore nanopartikler i luften på arbejdspladser, hvor de fremstiller nanomaterialer, eller til at finde kræftkuder, selv når der kun er ganske få celler til stede. Du kan læse mere om resonanssensorer og nanomekaniske sensorer i kapitel 7 om nanomekanik.



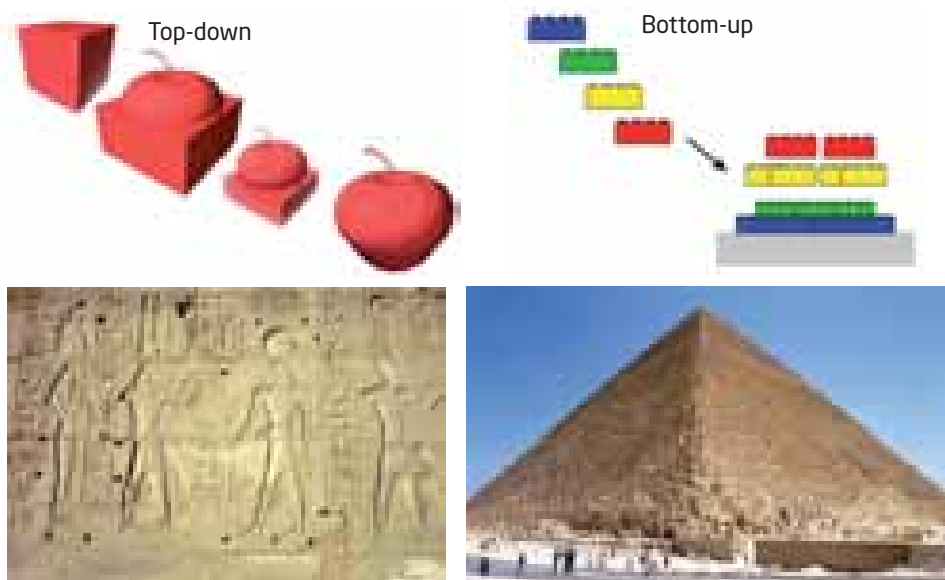
Figur 3. En massesensor med B. og uden A. partikel



Figur 4. Princippet i en bjælkebaseret massesensor. A. Billede af to polystyrenkugler på en aluminiums-bjælke taget med et Skanning Elektronmikroskop (SEM). B. Bjælkens svingningshastighed (frekvens) med henholdsvis to, en og ingen kugle ses på grafen (fra venstre mod højre). Fra ændringen i resonansfrekvensen kan partiklens masse m udregnes. pg betegner kuglernes vægt i picogram (10^{-12} gram).

Forskerne bygger med legoklodser

Enhver forsker inden for nanofabrikation arbejder med én af de to overordnede metoder, der på engelsk betegnes 'top-down' og den omvendte 'bottom-up' (figur 5). Ved 'top-down'-fabrikation starter man med materialer (som regel en siliciumskive), der har en størrelse på flere centimeter eller mere. Derfra arbejder man sig ned til nanometerdimensionen ved hjælp af de tre grundlæggende metoder: litografi, materialedeponering og ætsning. Det er 'top-down'-metoden, som vi benytter, når vi laver vores aluminiumsbjælke. Metoden kan sammenlignes med en stenhugger, der begynder med en 10 meter høj stensøjle og ender med en statue. Med sine forskellige værktøjer hugger han stadig mindre stykker sten af og ender med en statue med talrige motiver og bittesmå detaljer. Ved 'bottom-up' bygger man derimod materialet op fra bunden ved hjælp af nanobyggeklodser bestående af enkelte atomer eller molekyler. Du kan læse mere om 'bottom-up'-metoden i afsnittet om selsamlende elektronik i kapitel 9. 'Top-down'-metoden er en videreudvikling af allerede kendte fremstillingsteknikker, hvorimod 'bottom-up'-metoden er den nyeste inden for nanofabrikation.



Figur 5. Nanofabrikation. Ved 'top-down' starter man oppefra og fjerner mere og mere af materialet. Størrelsen af detaljer og strukturer kan ikke blive mindre end de værktøjer, man laver strukturerne med. Hieroglyffer er hugget ind i stentavler med 'top-down'-metoden. Med 'bottom-up'-metoden bygger man sin struktur eller komponent op fra bunden med atomer eller molekyler som en avanceret legofigur. Pyramiderne er et eksempel på 'bottom-up'-metoden, omend på en noget større skala.

Litografi: Gammel vin på nye flasker

Den første nanofabrikationsmetode, vi tager i brug til fremstillingen af aluminiumsbjælken, er litografi. Litografi er egentlig en gammel teknik til overføring af tegninger

eller mønstre fra ét materiale til et andet. Metoden blev opfundet af den tyske trykker Alois Senefelder, som i 1798 for første gang trykte et mønster, han havde tegnet på en stenoverflade, på et papir. I den klassiske litografimetode ridser man sit mønster i stenen, som derefter behandles kemisk, således at kun mønstret er modtagelig for den farve, der efterfølgende smøres på stenen. Til sidst kan farven på mønstret i stenen overføres til papir (figur 6).

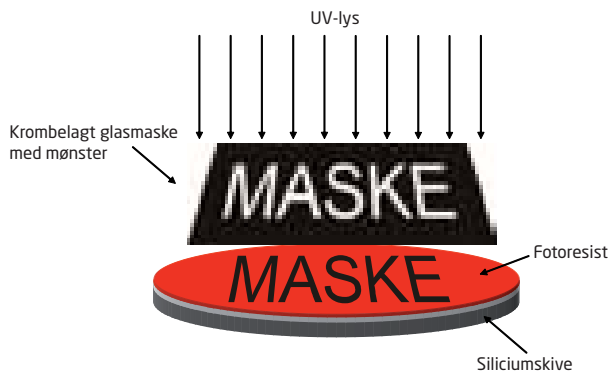
Figur 6. Illustration af klassisk litografi. Til venstre ses stenen med det indridsede mønster. Til højre papiret med det overførte mønster.



Inden for mikro- og nanofabrikation arbejdes der stadig med litografi, men her laver man sit mønster på en skive af silicium (Si), som desuden er endemålet, det vil sige man overfører ikke mønstret til et andet materiale, men arbejder videre på siliciumskiven. En anden forskel mellem klassisk litografi og moderne litografi er, at man i sidstnævnte bruger ultraviolet lys (UV-lys) i stedet for farve til at tegne med. Det kaldes for *fotolitografi* eller *UV-litografi*.

Første skridt i fotolitografi er at dække en skive af Si med et lysfølsomt materiale kaldet fotoresist. Fotoresisten, der har en konsistens som sirup, spredes ud over den hurtigt roterende siliciumskive til et 1 μm tyndt lag, hvorefter skiven tørres, så resisten bliver hård. Når man efterfølgende lyser på fotoresisten gennem en krombelagt glasplade, hvori der er tegnet et mønster, ændres de kemiske egenskaber af de områder af resisten, som ikke er beskyttet af kromoverfladen. Dermed kan de opløses i en basisk fremkaldervæske (NaOH) og vaskes af siliciumskiven (figur 7). Tilbage er den resterende resist med mønstret fra glaspladen tegnet ned i. Dette trin svarer til processen i den klassiske litografi, hvor kunstneren ridser sit mønster i stenoverfladen.

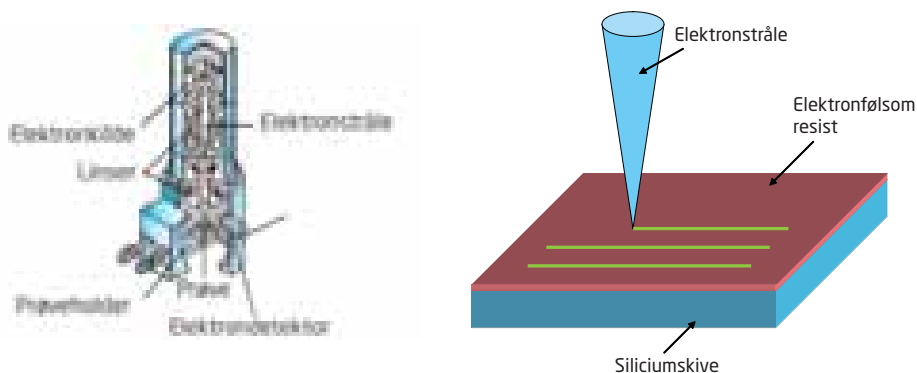
Figur 7. Princippet i fotolitografi. Fotoresisten (rød) belyses med UV-lys gennem en krombelagt glasmaske med mønster i. De områder af resisten, som ikke blev beskyttet af kromlaget, kan efterfølgende opløses i NaOH og vaskes af siliciumskiven.



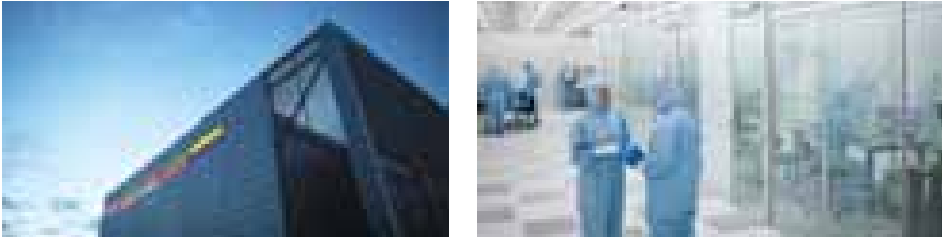
Elektroner erstatter lys

Desværre har UV-litografi sine begrænsninger med hensyn til, hvor lille et mønster man kan fremstille. På samme måde som tegneren ikke kan tegne tyndere streger end tykkelsen af den tusch, han tegner med, kan forskeren heller ikke lave tyndere streger end diameteren af UV-lysstrålen. Med standardudstyret til forskningsformål kan man tegne linjer ned til en mikrometer brede. I industrien, hvor de har bedre udstyr, kan linjebredden reduceres til omkring et par hundrede nanometer. De meget dyre og avancerede industrielle teknikker bruges for eksempel i massefremstillingen af de mikrochips, der findes i alle computere. Til forskningsformål er teknikkerne normalt for kostbare at anvende, da målet ikke er masseproduktion, men snarere at fremstille få komponenter, der er både mindre end de nuværende og har helt nye funktioner som for eksempel massesensoren. Da vores aluminiumsbjælke kun skal være 250 nm bred, må vi altså benytte os af en anden metode end fotolitografi.

For at finde en vej uden om lysets begrænsninger har forskere udviklet en litografisk teknik, hvor man bruger elektromagnetisk stråling, som har en endnu kortere bølglængde end lys. Som beskrevet i kapitel 2 under *elektronmikroskoperne* kan man fotografere objekter på nanometerskala med en elektronstråle (*Skanning Elektron- og Transmissions Elektronmikroskoper*). Ligesom elektroner kan erstatte lys til at tage billeder med, kan de også erstatte lyset i litografi. I *elektronstrålelitografi* bruger man elektroner til at tegne et mønster på elektronfølsom resist oven på siliciumskiven (figur 8). Metoden er langt mere præcis end UV-litografi, men også meget langsommere, fordi man ikke bruger nogen maske, men tegner strukturerne streg for streg. Elektronstrålelitografianlægget ligner et standard Skanning Elektronmikroskop (SEM). Den vigtigste forskel er, at man kan styre elektronstrålen meget mere præcist i litografisystemet. I et SEM skanner man strålen frem og tilbage over en prøve for at fotografere prøven. I et elektronstrålelitografisystem er der brug for at kontrollere strålens bevægelse og samtidigt at tænde og slukke for strålen, så man kan tegne et mønster på en overflade.



Figur 8. Schematisk fremstilling af elektronmikroskopet og elektronstrålelitografi.



Figur 9. Renrumslaboratoriet DANCHIP på Danmarks Tekniske Universitet huser avanceret udstyr til mikro- og nanofabrikation, herunder et højt avanceret elektronstrålelitografianlæg.

Da elektroner både har højere energi og kortere bølgelængde (cirka 1 nm) end fotoner, er den teoretiske grænse for at fokusere en elektronstråle meget mindre end lys. De bedste elektronstråleanlæg kan tegne mønstre med detaljer helt ned til 10 nm. Det betyder, at vi med elektronstrålelitografi snildt kan tegne vores 250 nm brede aluminiumsbjælke (figur 10).



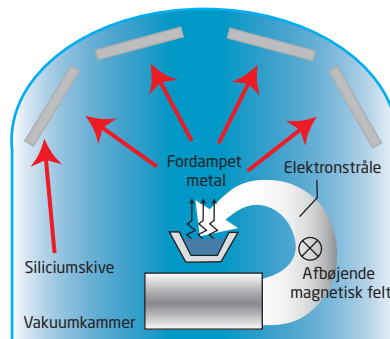
Figur 10. A. Siliciumskive uden, B. med resist og C. siliciumskive med resterende resist. Med en elektronstråle har vi tegnet vores mønster, hvorefter resisten i det pågældende område er blevet opløst og vasket af.

Materialeredeponering

Næste skridt i fremstillingen af aluminiumsbjælken er deponering af aluminium på siliciumskiven. Metoden kaldes for materialeredeponering, fordi man lægger (nanometer tynde) lag af et materiale på overfladen af eksempelvis Si. Teknikken kaldes også for tyndfilmsdeponering og bruges blandt andet til at lave computerchips og solceller.

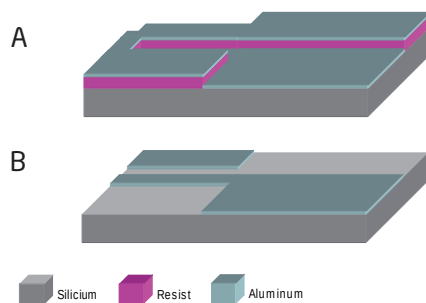
Til deponering af rene metaller bruges en teknik kaldet fysisk dampdeponering. En klump af super rent metal varmes op ved lavt tryk, til metallet fordampes. Når de varme metalatomer fra dampen rammer den kolde siliciumskive, kondenserer metallet som rim på en bilrude (figur 11).

Figur 11. Materialeredeponering. Metallet fordampes i vakuum. Når det rammer siliciumskiven, kondenserer det og lægger sig som et tyndt lag på overfladen.



Metoden bruges også i fremstillingen af vores aluminiumsbjælke, hvor vi nu skal lægge aluminium på siliciumskiven. Aluminium varmes op, til det fordamper, og dampen lægger sig efterfølgende som en tynd film oven på siliciumskiven. Ved at styre hvor længe skiven udsættes for aluminiumsdampen, kan vi kontrollere tykkelsen af filmen helt ned til en filmtykkelse på blot få nanometer. Vores aluminiumsbjælke skal dog være 100 nm tyk. Aluminium lægger sig henover både de områder, hvor elektronstrålen har skrevet, og områderne med resisten. Vi er kun interesseret i at have aluminium liggende på områderne defineret af elektronstrålen. Fidusen ved at lægge metallet oven på både resist og Si er, at vi bagefter kan fjerne det overflødige aluminium ved at opløse den underliggende resist med et opløsningsmiddel. Kun det aluminium, der ligger direkte på Si, bliver siddende tilbage. Denne metode kaldes for 'lift-off'. Nu har vi en skive af Si med en bjælke af aluminium oven på (figur 12).

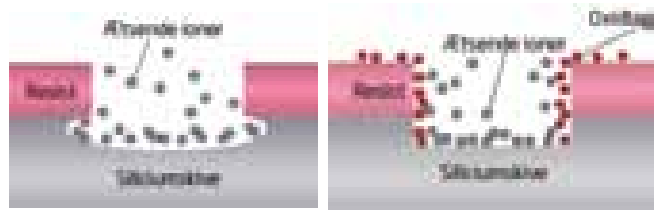
Figur 12. Materialedeponering og 'lift-off'. I A. lægges en tynd film af aluminium ud over både silicium og resist, hvorefter B. metallet fjernes igen fra de områder, hvor der er resist under ved at opløse denne. Det kaldes for 'lift-off'.



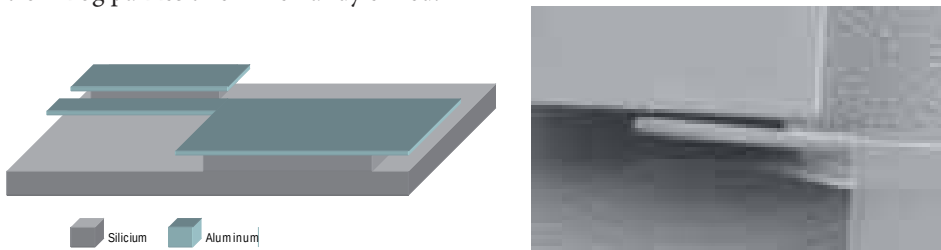
Ætsning

I det sidste trin i fremstillingen af vores aluminiumsbjælke skal bjælken frigøres fra det underliggende siliciumlag. Dette gør vi ved at fjerne Si uden at ætse metallet. Der findes to forskellige måder at ætse på, henholdsvis våd- og tørætsning. Til en vådætsning bruger man et kemikalie i flydende form. På grund af den krystallinske struktur af silicium kan visse kemikalier selektivt ætse i bestemte krystalretninger (for eksempel kaliumhydroxid, KOH). Denne specielle egenskab tillader blandt andet avancerede design af mikrochips. Her er det imidlertid ikke muligt kun at ætse Si uden også at ætse aluminium. I stedet er vi nødt til at bruge tørætsning, hvor kemikaliet er i plasmaform. *Plasma* er en gas af ioner, frie elektroner og *frie radikaler*, det vil sige meget reaktive atomer og molekyler. De frie radikaler bombarderer overfladen og ætser Si væk. Ætsning kan foregå enten *isotropisk*, det vil sige ætsning med samme hastighed i alle retninger ('*isos*' = ens, '*tropos*' = retning) eller *anisotropisk* ('*aniso*' = ikke ens), ætsning med forskellig hastighed i forskellige retninger (figur 13). Sammensætningen af gassen bestemmer ætsningstypen. I vores tilfælde, hvor vi skal lave en frithængende bjælke, bruger vi isotropisk ætsning med en gas af svovlhexafluorid (SF_6) for at ætse siliciumlaget under bjælken væk. Ved anisotropisk ætsning bruger man oxygen sammen med SF_6 -gassen. Oxygen danner et beskyttende oxidlag på substratets sider, som kun kan ætzes væk igen på de sider, der rammes direkte af de ætsende ioner. De spidse nåle til *Atomic Force Mikroskopet* (AFM), som du kan læse om i kapitel 2, fremstilles ved hjælp af anisotropisk ætsning.

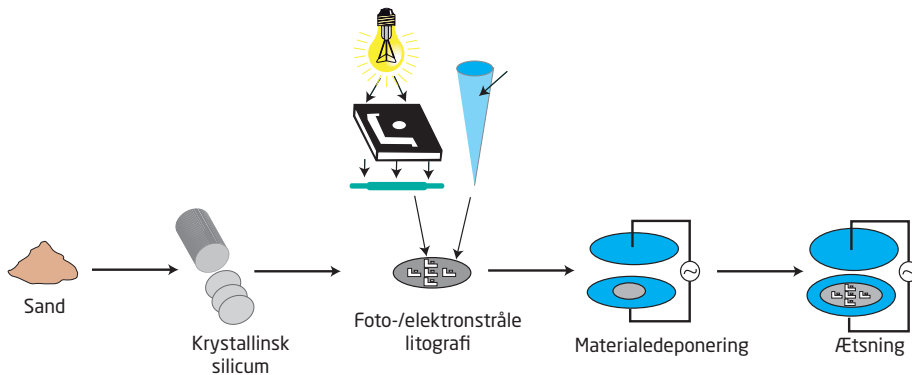
Figur 13. Tørætsning med en gas af SF_6 . Til venstre ses, hvordan frie radikaler ætser siliciumoverfladen væk ved isotropisk ætsning. Til højre ses et eksempel på anisotropisk ætsning, hvor et oxidlag beskytter de sider, der ikke rammes direkte af de frie radikaler.



Vi har nu fremstillet en frithængende aluminiumsbjælke ved hjælp af først elektronstrålelitografi, dernæst materialedeponering og til sidst isotropisk tørætsning (figur 14). Du kan se en skematisk gennemgang af hele processen i figur 15. For at nanobjælken kan fungere som en massesensor, skal den selvfølgelig bygges sammen med avanceret elektronik og pakkes til en lille handy enhed.



Figur 14. Skematisk fremstilling af aluminiumsbjælken (venstre) og et SEM-billede af aluminiumsbjælken (højre). Bjælken er $4\text{ }\mu\text{m}$ lang, 300 nm bred og 100 nm tyk.



Figur 15. Nano- og mikrofabrikation. Fremstilling af mikro- og nanokomponenter sker ved hjælp af tre centrale teknikker: Litografi, materialedeponering og ætsning. Fra venstre mod højre: Siliciumskiver fremstilles af sand (siliciumdioxid), der smeltes til krystallinsk Si og skæres i skiver. Efter at siliciumskiven er blevet overtrukket med resist, laves et mønster i resisten med enten UV- eller elektronstrålelitografi, hvorefter resisten fremkaldes. Så følger materialedeponering af aluminium til selve bjælken. Resisten og det aluminium, der ligger oven på resisten, fjernes ved 'lift-off', hvor resisten opløses (ikke vist). Sidste skridt er at frigøre den tilbageværende aluminiumsbjælke ved at ætse en del af den underliggende silicium væk uden at ætse metallet. Det gøres ved isotropisk tørætsning.

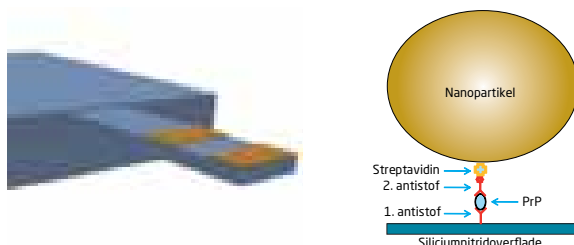
Kunstige næser

Som nævnt kan massesensoren bruges til at bestemme massen af partikler. Efterhånden som produktionen af nanomaterialer stiger og ændrer sig fra at være fremstilling af små mængder i forskningslaboratorier til masseproduktion på fabrikker, bliver det også meget vigtigt at holde øje med, om der slipper partikler ud i luften på fabrikken. Fordi nanopartikler er så små, kan man ikke bruge eksisterende måleapparater, og derfor er nano-massesensoren en meget vigtig opfindelse. Sensoren kan både sladre om, at der er partikler til stede, og hvor store de er (figur 16).



Figur 16. SEM-billede af en guldpartikel på en bjælke. Det indsatte billede viser guldpartiklen tæt på. Sensorer afslører både partiklens tilstedeværelse og størrelsen af dens masse.

Faktisk er sensoren så præcis, at man ud fra ændringen i resonansfrekvensen også får at vide, hvor på bjælken partiklen befinder sig. Det betyder, at man ved at designe bjælken, så forskellige molekyler binder sig til forskellige områder på den, skaber en slags kunstig næse, der skelner mellem forskellige partikler, eksempelvis duftstoffer, gasser, sprængstoffer eller biologiske molekyler, efter hvor de ligger på bjælken (figur 17). Man kan også forstærke ændringen i resonansfrekvensen, så den bliver mere følsom. På billedet til højre i figur 17 bliver en forholdsmæssigt stor nanopartikel brugt til at forstærke signalet fra et protein bundet til en massesensor. Markøren (1. antistof) på bjælken binder et prionprotein (PrP), som findes hos køer smittet med kogalskab (BSE) og mennesker med *Creutzfeldt Jakobs sygdom*. Efterfølgende binder endnu et antistof (2. antistof), som har en nanopartikel i den modsatte ende, sig til proteinet. Vægten af det bundne kompleks er meget større end PrP-proteinet alene, og dermed forstærkes signalet så meget, at bjælken kan bruges til at spore proteinet i meget små mængder (2 ng/ml), det vil sige, allerede før det smittede dyr eller menneske får synlige symptomer på sygdommen.



Figur 17. En 'nanonæse' med forskellige markører (venstre) på forskellige områder af bjælken kan eksempelvis bruges til at skelne mellem forskellige DNA-sekvenser eller proteiner. Ændringen i resonansfrekvensen kan forstærkes ved at binde en forholdsmæssigt stor nanopartikel til proteinet (højre). Derved forstærkes signalet så meget, at bjælken kan bruges til at spore meget små mængder protein.

Computere er lavet af sand

I de foregående afsnit har vi gennemgået de tre grundlæggende teknikker bag mikro- og nanofabrikation. De følgende afsnit handler om computerens opbygning, og hvordan nanofabrikationens teknikker anvendes i fremstillingen af mikrochips.

Silicium er helt essentielt i fremstillingen af en lang række mikro- og nanokomponenter. For eksempel er stort set alle computerchips lavet af Si. Det skyldes, at Si er en såkaldt *halvleder*, et materiale, som både kan lede strøm, men også fungere som en *isolator*, det vil sige blokere strømmen. På grund af stoffets halvlederegenskaber er det muligt at lave gode transistorer af Si, de millioner af bittesmå kontakter, der tænder og slukker for strømmen i computerens processor. Desuden består 25 % af jordskorpen af Si, oftest i form af sand (siliciumdioxid, SiO_2), og materialet er derfor nemt tilgængeligt (figur 18).

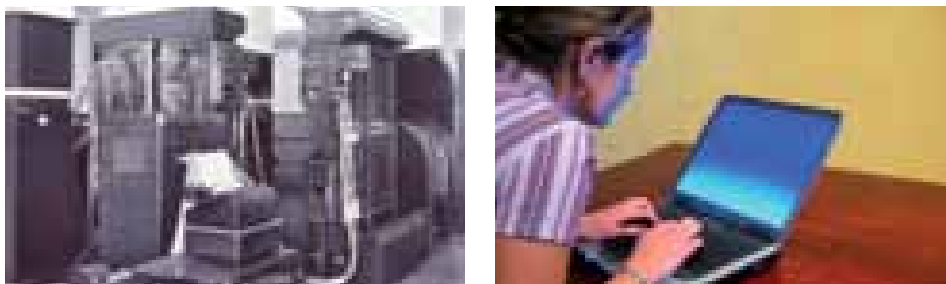


Figur 18. Silicium: fra sand til skive. Sand (SiO_2) (venstre) smeltes og bearbejdes til lange krystaller, der efterfølgende skæres i tynde skiver på ca. 0,2-0,3 millimeter (højre).

Computerens hjerne

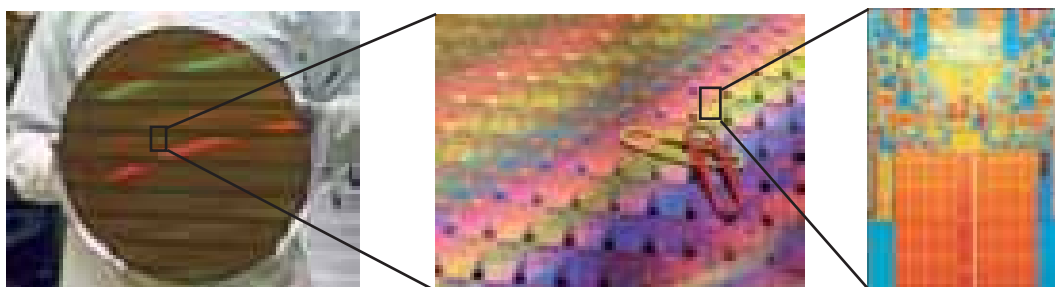
De vigtigste dele af en computer er dem, du ikke kan se, nemlig harddisken og processoren. Harddisken er computerens permanente hukommelse, mens processoren er arbejdshesten, der udfører alle de tunge beregninger. Processoren er den, som vi i starten af kapitlet også kaldte for en mikrochip. Som du måske kan huske, er chippen ikke større end en fingernegl, og alligevel kan den rumme op til en milliard transistorer. Det enorme antal transistorer er forklaringen på, at computere i dag er så lynhurtige. Tilsammen kan kontakterne lave millioner af beregninger i sekundet. Den fantastiske udvikling, som computere har gennemgået fra de kæmpestore datamater, der fyldte hele stuer i 1950'erne til de i sammenligning bittesmå bærbare, mange af os slæber rundt på i dag (figur 19), har kun kunnet lade sig gøre takket være teknikkerne bag nanofabrikation. Desværre er vi ved at nærme os grænsen for, hvor mange flere transistorer vi kan pakke sammen på en mikro-

chip med de eksisterende teknikker. Du kan læse mere om dette problem og nogle af de løsninger, som forskerne arbejder på, i kapitel 10 om nanoelektronik. Her skal vi kort se på, hvordan de store chipproducenter som Intel og IBM masseproducerer mikrochips.

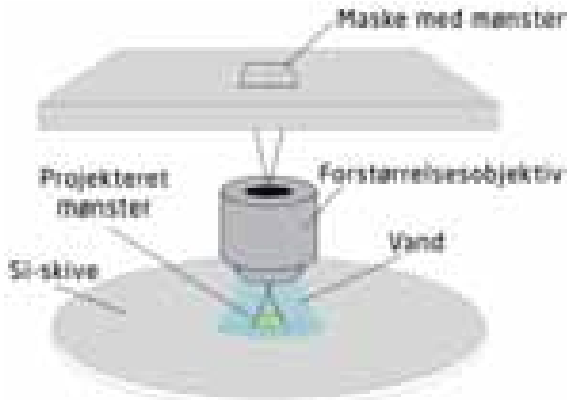


Figur 19. Venstre: Danmarks første computer DASK fra 1958 fyldte en hel spisestue i en villa i Valby. Højre: I dag vejer de mindste bærbare ikke mere end et par kilo og kan tages med alle vegne.

Der er to krav til en hvilken som helst litografimetode, der skal bruges til kommerciel fremstilling af mikrochips. Den skal være hurtig, og den skal være billig. Ved at bruge nogle af de korteste ultraviolette bølgelængder, såkaldt *dyb ultraviolet stråling* (DUV) på 193 nm, til UV-litografi er det muligt at fremstille de tætpakkede chips. Men for at mikrochip-pene og dermed computerne bliver til at betale for almindelige mennesker, skal metoden også være billig, og det kræver blandt andet massefremstilling. Mikrochips fremstilles i tusindevis af gangen på 20-30 cm store siliciumskiver, såkaldte 'wafers', og skæres efterfølgende ud i enkelte mikrochips med en diamantsav (figur 20). Men selvom man altså kan producere mikrochips i hobevis, er teknikken stadig utroligt krævende og derfor også meget dyr. For eksempel bliver dybt ultraviolet lys absorberet af luft, og det kræver derfor en helt særlig teknik at lave DUV-litografi. Metoden kaldes for '*immersionslitografi*', hvor lyset først bevæger sig i vakuum ned gennem et system af linser og til sidst gennem ultrarent vand, før det rammer fotoresisten (figur 21).



Figur 20. Mikrochips masseproduceres med DUV-litografi på store siliciumskiver, hvorfra de bittesmå mikrochips skæres ud. Derfor er teknikken langt billigere og hurtigere end elektronstrålelitografi. Fra venstre mod højre: Silicium wafer med tusindvis af mikrochips, udsnit af wafer og en enkelt mikrochip.

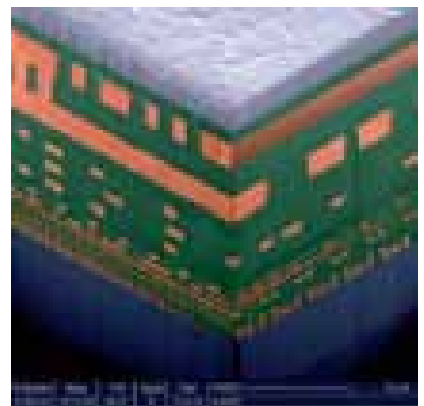


Figur 21. DUV-litografi. UV-lys med bølglængder under 300 nm absorberes af luft, og det kræver derfor helt særligt udstyr at lave DUV-litografi. Lyset passerer først i vakuum gennem en serie af linser, der styrer og samler lysstrålen. Strækningen mellem den sidste linse og waferen er dækket med vand, som UV-lyset bevæger sig igennem, før det rammer resisten.

Ingeniørkunst

Det var teknikken bag fremstillingen. Selve fremstillingsprocessen er også lidt af et stykke ingeniørkunst. En mikrochip består af 12-15 lag med transistorer, ledninger og isoleringer (figur 22). Lagene fremstilles et ad gangen ved de tre trin, vi gennemgik tidligere: DUV-litografi, materialedeponering og ætsning. Herefter stables de med submikrometer nøjagtighed. Det er altafgørende, at komponenterne i de forskellige lag forbindes præcist, og denne proces, som kaldes for 'alignment' (opstilling på linje), er i sig selv særdeles vanskelig.

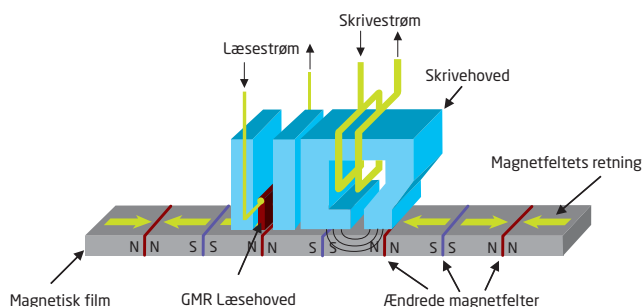
Trods alle vanskelighederne ved mikrochipproduktionen er det altså lykket at udvikle en metode til massefremstilling, der indtil i dag har gjort det muligt at pakke stadig flere transistorer på en mikrochip, *samtidig med* at prisen per chip er gået ned. Inden alt for mange år vil den udvikling efter alt at dømme gå i stå, og nye metoder må tages i brug for at fremstille mindre strukturer. Sådan en metode findes allerede. Som beskrevet tidligere kan man ved hjælp af elektronstrålelitografi 'tegne' strukturer ned til 10 nm. Desværre beskriver ordet 'tegne' ret præcist metoden. I modsætning til UV-litografi, hvor man kan belyse et område svarende til en hel mikrochip på en gang, skal hver eneste linje og struktur tegnes en nanometer ad gangen med elektronstrålelitografi. Det giver en fantastisk nøjagtighed, men også en utrolig langsom fremstillingsproces, der slet ikke er anvendelig til massefabrikation. Forløbig forsøger mikrochipproducenterne at løse problemet ved at presse fotolitografien til sit yderste. For eksempel forsøger de at erstatte DUV med *ekstremt ultraviolet lys* (EUV), hvor bølglængden af lyset er helt nede på 13 nm. Andre har luftet tanken om at bruge røntgenstråling, som har en endnu kortere bølglængde på blot 0,005-10 nm.



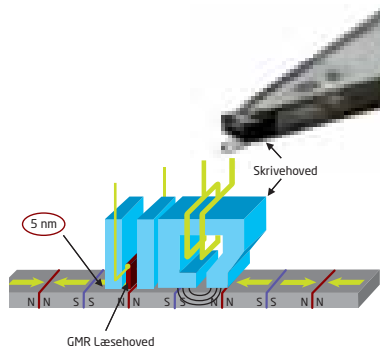
Figur 22. Tværsnit af mikrochip fra IBM med 11 lag af transistorer, ledninger og isolering.

Harddisken - computerens pladespiller

Harddisken er computerens permanente hukommelse. Her ligger alle dine programmer, dokumenter, ferie billeder og musik gemt. Harddisken består af flere forskellige mekaniske dele, hvoraf dataskiverne og læse-/skrivehovedet er det mest interessante ud fra et nanoteknologisk synspunkt. Lidt forsimplet kan man sige, at en harddisk er en kombination af en gammeldags båndoptager (dataskiverne) og en gammeldags pladespillers pickup (læse-/skrivehovedet). Dataskiverne er der, hvor informationen gemmes i form af bitte-små magnetiske områder, ligesom på båndet i båndoptageren. De magnetiske områder er blot få hundrede nm² og kan antage de binære talværdier '1' eller '0'. '1' svarer til det område, hvor to magneter med ens poler støder op mod hinanden (S-S eller N-N), mens '0' svarer til overgangen mellem to modsatrettede magnetiske poler. Læse-/skrivehovedet, der minder om en pickup, læser enten retningen af de magnetiske områder (læsehovedet), som kaldes for *bits*, eller det vender retningen af bitsene fra '0' til '1', når den skriver data på dataskiven (skrivehovedet) (figur 23). Det fysiske fænomen, der gør det muligt at aflæse disse nanosmå områder kaldes for 'Giant Magneto Resistance' forkortet GMR. GMR er en kvantemekanisk effekt, som vi ikke vil komme nærmere ind på her, ud over at læsehovedet består af en sådan GMR sensor, men du kan læse mere om GMR i kapitel 10 om nanoelektronik.



Figur 23. Dataskiverne i en harddisk består af små magnetiske områder. To tilstødende ens magnetiske poler (N-N eller S-S) repræsenterer det binære tal '1', mens modsatrettede tilstødende poler (N-S, S-N) svarer til '0'. Læse-/skrivehovedet bevæger sig hen over harddiskens overflade, mens det enten aflæser eller ændrer magnetiseringen af de bitte-små områder på overfladen.



Figur 24. Læse-/skrivehovedet (venstre) bevæger sig med mere end 300 km/t og en afstand på 5 nm henover harddiskens overflade, mens det enten aflæser eller ændrer magnetiseringen af de bittesmå områder på overfladen. Det svarer til, at en 74 meter lang jumbojet flyver i en højde på kun 0,7 mm over jorden.



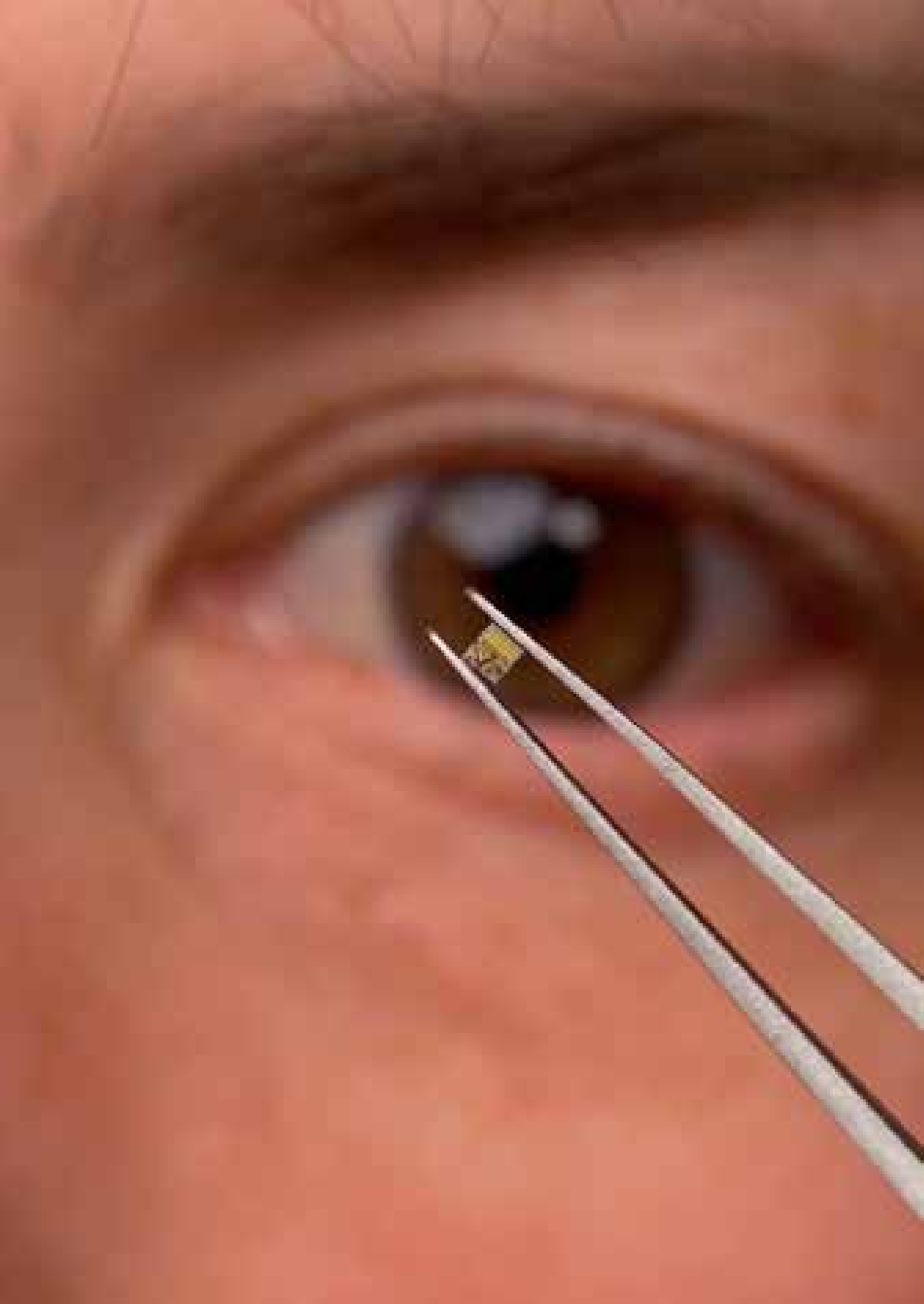
I dag er det normalt med flere hundrede gigabits (*giga* = 1 milliard bits) på en harddisk. Det er derfor indlysende, at disse magnetiske bits ikke må optage særlig meget fysisk plads, før selve harddisken fylder for meget til at kunne anvendes i praksis. For at læse eller skrive information i disse områder er det nødvendigt, at læse-/skrivehovedet er af samme størrelsesorden, som de magnetiske områder, da hovedet ellers ikke kan skelne de enkelte områder fra hinanden. Mens dataskiven roterer, flyver læse-/skrivehovedet hen over selve disken med en hastighed på mere end 300 km/t med en højde på kun 5 nm (*figur 24*)!

Den nanoteknologiske værktøjskasse

Dette kapitel har givet en oversigt over nanofabrikation, der dækker over en række meget forskellige teknikker – lige fra klassisk litografi, hvor principperne har været kendt i flere hundrede år, til moderne ætsning og materialedponering. Som vi har vist, bruges metoderne blandt andet til at fremstille mikrochips til computere og anden elektronik. Takket være utroligt dygtige ingeniører, som hele tiden har forbedret og presset teknikker til deres yderste, er det i dag muligt at fremstille og pakke millionvis af bittesmå transistorer på en fingernegl stor mikrochip. I takt med at nanofabrikation tages i brug inden for flere grene af videnskaben, som eksempelvis mekanik, kemisk analyse, optik og biologi, vil vi få endnu flere nanomekaniske og -elektroniske apparater og komponenter, for eksempel sensorer, der sporer biologiske molekyler som massesensoren, der er blevet beskrevet i dette kapitel. Nanofabrikation er værktøjskassen, der gør det muligt for andre forskere at foretage nye og spændende opdagelser.



Kapitlets forfattere. Fra venstre med uret: Ph.d.-studerende Jan Hales, Ph.d.-studerende Dirch Hjorth Petersen, Lektor Zachary Davis og Ph.d.-studerende Rasmus Haugstrup Pedersen.



Molekylær elektronik - elektronik i nanostørrelse



Mads Brandbyge, Peter Bøggild, Joachim Fürst, Christian Kallesøe,

Institut for Mikro- og Nanoteknologi

Jørn B. Hansen, Institut for Fysik

Kristian S. Thygesen, Center for Atomic-scale Materials Design, Institut for Fysik

Jens Ulstrup, Institut for Kemi

Vi vænnet os til, at elektroniske apparater hvert år bliver mindre, hurtigere og har flere funktioner oven i købet uden at blive dyrere. Den utrolige udvikling skyldes, at det er lykkedes dygtige ingeniører at bygge elektronikkens arbejdshest – siliciumtransistoren – mindre og mindre. Faktisk er antallet af transistorer på computerens mikrochip blevet mere end fordoblet hvert 2. år de sidste 50 år! Desværre er vi ved at nå grænsen for, hvor meget mindre transistorer vi kan fremstille ved de traditionelle fabriktionsmetoder. Hvis vi gerne vil have mindre og hurtigere elektronik også i fremtiden, må vi opfinde nye metoder. Den sidste nye trend inden for elektronik kaldes for molekylær elektronik, hvor forskerne forsøger at udvikle kontakter af molekyler i nanostørrelse.

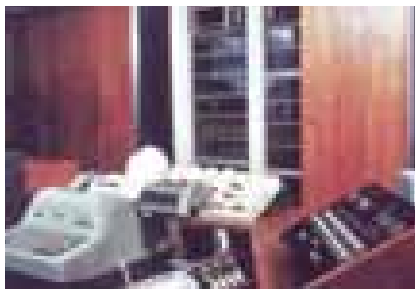
Vi er omgivet af elektronik i vores hverdag. Takket være telefoner og internet kan vi kommunikere 'online' med mennesker på den anden side af jorden. Skibe og fly styres af avancerede navigeringssystemer, læger udfører operationer med robotter, og selv skoleeleverne har skiftet blyant og kuglepen ud med computere. Samtidig har vi vænnet os til en udvikling, hvor elektroniske apparater hvert år bliver mindre, hurtigere og kan mere. Der er næppe mange mennesker, som ved deres fulde fem ville overveje at købe en computer i den tro, at den kunne holde de næste 10 år uden at være håbløst forældet. Men vil det også være sådan i fremtiden? Vi er ved at nå grænsen for den nuværende teknologiske udvikling, og hvis vi skal fortsætte udviklingen af elektronik, må vi opfinde helt nye måder at lave den på.

Elektronik handler om at flytte rundt på elektroner i et materiale ved hjælp af elektriske felter. Det fantastiske ved den udvikling, som vi har været vidne til i snart fem årtier, er, at det i alle årene har været de samme fysiske principper og det samme materiale, nemlig grundstoffet silicium, der lå bag teknologien.

Silicium bruges til at fremstille de mikrochips, som er inden i enhver computer. På hver eneste chip sidder der millioner af små elektriske kontakter (*transistorer*), der tilsammen udgør computerens elektriske kredsløb. Jo flere transistorer computeren har, desto hurtigere og mere avanceret er den. I de nyeste computere (2008) sidder der på hver af computerens mikrochips mere end én milliard transistorer, og på den næste generation af mikrochips bliver transistorerne så små, at der kan være mere end fire millioner af dem oven på det punktum, som denne sætning slutter med. Dette kapitel handler om elektronikkens udvikling, den klassiske transistors opbygning og funktion og forsøget på at bygge dens afløser, den molekylære transistor.

Transistoren – opfindelsen, der ændrede verden

I 1957 fandtes der én computer i Danmark. Den blev kendt af befolkningen som 'elektron-hjernen' ved folketingsvalget i 1960, hvor den udregnede valgprognoser. Maskinen, som blev kaldt DASK, vejede 3,5 tons, og fyldte en hel spisestue i en villa i Valby (*figur 1*). Dens afløser GIER, kom allerede i 1961. GIER fyldte 'kun' et klædeskab og var både hurtigere og brugte mindre strøm end DASK (*figur 1*). Forklaringen var, at GIER brugte *halvledertransistorer*, som var meget mindre end de klodsede og strømslugende radiorør i DASK.



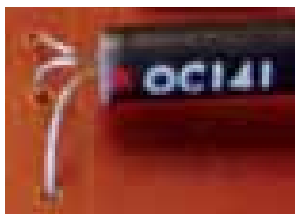
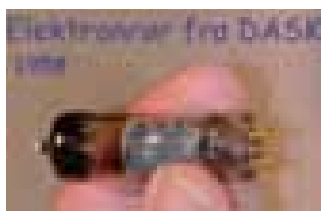
Figur 1. DASK (venstre) og GIER (højre). DASK vejede 3,5 tons og fyldte en hel spisestue. I 1961 kom afløseren GIER, der 'kun' fyldte et klædeskab og havde en hukommelse på 5.000 bytes (40.000 binære tal eller 5 KB). En almindelig pc i dag har adskillige gigabytes (GB).

Transistorer er små elektriske kontakter, der tænder og slukker for strømmen. Computere regner i binære tal, det vil sige '0' og '1', og i computerens elektriske kredsløb repræsenteres '0' og '1' ved, at der er henholdsvis slukket og tændt for strømmen. Man kan derfor bruge transistorens tilstand til at repræsentere et binært tal, og ved at sætte mange transistorer sammen kan man bygge et elektrisk kredsløb, som udfører beregninger.

Doping forbedrer halvledernes præstationer

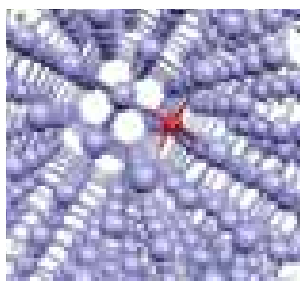
I de gammeldags radiorør blev elektronernes bevægelse i et lufttomt glastrør styret af elektriske felter imellem metalelektroder inde i røret (*figur 2*). Sådan havde man siden elektronens opdagelse i 1907 'tæmnet' elektronerne. I 1947 fandt fysikerne Bardeen og Brattain

ud af, at man kunne få elektronerne til at opføre sig på samme måde inde i et fast materiale – i en såkaldt halvlederkrystal. De erstattede altså glasrøret med et lille stykke krystal forbundet til tre metalelektroder. Den revolutionerende opfindelse blev døbt transistor (figur 2) og skaffede opfinderne nobelprisen i 1956. Vi vil nu kort se nærmere på transistoren, dens utrolige udvikling frem til i dag, og hvorfor den snart ikke kan blive mindre, inden vi kaster os over dette kapitels egentlige emne – nemlig forskningens bud på fremtidens elektronik.



Figur 2. DASK brugte store 'radiatorer' (venstre), som i GIER blev erstattet med de meget mindre transistorer (0,5 cm) (højre). Bemærk de tre ben på transistoren, som er metalelektroderne.

Transistorens *halvlederkrystal* er typisk silicium (Si). Rene halvledere er grundstoffer, der hverken er et metal eller en *isolator*, og befinder sig i det periodiske systems fjerde hovedgruppe. De kaldes halvledere, fordi de ikke leder strøm nær så godt som et metal. Grunden er, at mens atomerne i et metal hver bidrager med én eller flere elektroner til den elektriske strøm, så er det kun en gennemsnitlig meget lille del af halvlederens atomer, der bidrager med elektroner til strømmen (for eksempel 1 ud af 10^{10} atomer). Krystal betyder, at atomerne sidder regelmæssigt i en gitterstruktur (figur 3). Det fantastiske er, at selvom atomerne sidder med kun få tiendedele nanometers (10^{-9} m) afstand imellem sig, bevæger elektronerne sig ganske frit omkring inden i krystallen uden at støde ind i atomerne.



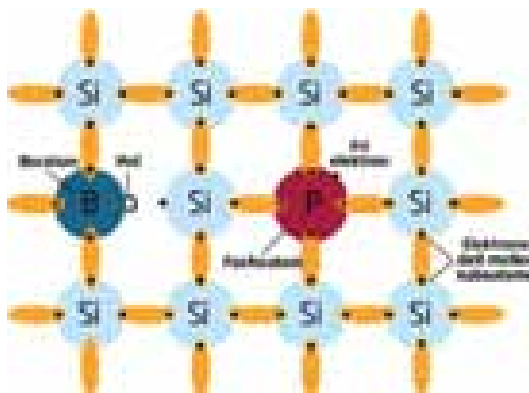
Figur 3. Siliciumkrystalgitter. Afstanden imellem atomerne er 2,4 ångstrøm (Å) eller 0,24 nm. Hvert Si-atom er omgivet af fire naboer. Silicium har fire valenselektroner, og atomet deler således én elektron med hvert af sine naboatomer.

Fordi atomerne i halvlederkrystallen kun afgiver få elektroner, må man forbedre halvlederen ved at tilføje den ekstra ladninger, som kan bidrage til den elektriske strøm. Det gøres ved at *dope* krystallen (på helt legal og sportslig korrekt vis). Ved at skyde fosforatomer (P), som har fem *valenselektroner*, ind i siliciumkrystallen kan man erstatte Si-atomer med P-atomer. Selvom P skal dele fire af sine valenselektroner med sine fire naboatomer, har den stadig én elektron tilovers. Den ekstra elektron kan flytte sig rundt i krystallen afhængig af de elektriske felter. Skyder man i stedet boratomer (B) ind i krystallen, opstår der et *hul* i form af en manglende elektron, eftersom B kun har 3 valenselektroner (figur 4).

Figur 4. Doping. Grundstoffer fra hovedgruppe 3 i det periodiske system kan bruges som dopingatomer, der tilfører positiv ladning eller huller til siliciumkrystallen, fordi de kun har tre valenselektroner. Grundstoffer fra hovedgruppe 5 tilfører derimod negativ ladning på grund af deres fem valenselektroner.

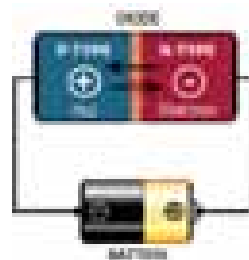
Hullet kan også bevæge sig frit rundt i krystallen. Huller opfører sig som boblerne i champagne – det er nemmere at tænke på, at boblerne bevæger sig, end at det er al champagnen udenom boblen, som bevæger sig. Siliciumkrystallen kan på den måde fremstilles i to typer: *n-type* med ekstra elektroner (negative ladninger), eller *p-type* med huller (positive ladninger) (figur 5).

Figur 5. Siliciumkrystal dopet med B- og P-atomer. Man kan tilføje enten negative eller positive ladningsbærere til siliciumkrystaller ved at dope krystallen med henholdsvis B- eller P-atomer.



Sætter man en *n-type* sammen med en *p-type*, dannes der en *np-grænseovergang* i krystallen, som spærres for strømmen i den ene retning (når man forbinder *n* med minus og *p* med plus), og leder strøm i den modsatte retning. En krystal med en *np-grænseovergang* kaldes for en ensretter eller *diode* (figur 6).

Figur 6. Dioden er en ensretter, der kun lader strømmen løbe i en retning.



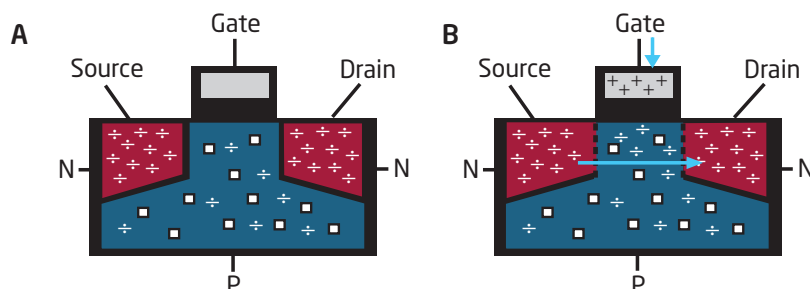
Transistoren tænder og slukker for strømmen

En transistor består af tre lag sat sammen som enten en *NPN*- eller en *PNP*-'sandwich' (figur 7).



Figur 7. En transistor består af en 'sandwich' af enten *NPN*-lag eller *PNP*-lag.

Umiddelbart skulle man tro, at de tre lag ville blokere strømmen begge veje, og det er faktisk også tilfældet. Men hvis man påfører en lille strøm gennem en elektrode til laget i midten, løber der en meget større strøm gennem transistoren fra en elektrode i det ene omgivende lag til en elektrode i det andet. De tre elektroder kaldes for henholdsvis 'gate', 'source' og 'drain'. Gateelektroden påfører den lille strøm, der får den store strøm til at løbe mellem source og drain (figur 8). Ved at tænde og slukke for strømmen til gaten tænder og slukker man altså også for strømmen gennem transistoren, og derved får den sin tænd-sluk funktion.



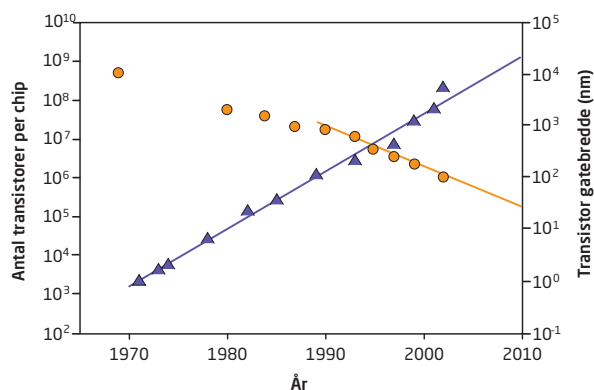
Figur 8. A. En halvledertransistor bestående af silicium med en sandwich-struktur: n-, p- og n-type samt tre elektroder: source, gate og drain. B. Ved at sætte en positiv spænding over gaten kan elektronerne trækkes fra source til drain via p-laget, som typisk er dopet med B-atomer, der laver 'huller', som elektronerne kan hoppe over i.

Moore no more ...

GIER var udstyret med nogle få tusinde transistorer. De sad enkeltvis ved siden af hinanden på store plader sirligt forbundet til de andre komponenter med ledninger. Allerede i 1958 fandt en elektroingeniør fra Texas Instruments, Jack Kilby, ud af, at man kunne sætte transistorer ved siden af hinanden på det *samme* stykke siliciumkrystal og på den måde slippe for efterfølgende at skulle forbinde hver enkelt transistor til de øvrige elektriske dele. Jack Kilby havde opfundet det *integrerede kredsløb* og fik velfortjent nobelprisen i 2000.

Antallet af transistorer, som kunne presses sammen på et stykke Si, gik fra et par stykker i 1959 til 50 i 1965. En af grundlæggerne af Intel (mikrochipproducent), Gordon Moore, forudsagde, at antallet af transistorer per chip ville fordobles hvert år, da det ikke bare var fysisk muligt, men også en god forretning. Moores forudsigelse er siden blevet kendt som Moores lov (figur 9) og beskriver en teknologisk og økonomisk udvikling uden sidestykke i historien. Det mest utrolige er, at det samlede integrerede kredsløb ikke fylder ret meget mere end Kilbys første chip. Moderne transistorteknologi er allerede elektronik på nanometerskala.

Antallet og tætheden af transistorer er et godt mål for ydeevnen af en elektronisk komponent, for eksempel hastigheden af *processoren*, der udfører alle computerens beregninger. Jo tættere transistorerne sidder og jo mindre de er, des kortere afstand skal de elektriske signaler bevæge sig, og des hurtigere bliver processoren. Med stadig finere produktionsmetoder, som du kan læse om i kapitel 8, er det lykkedes at presse flere og mindre transi-



Figur 9. Moores lov. Grafens venstre y-akse viser stigningen i antallet af transistorer på én mikrochip (▲) fra 1970 til i dag. På højre y-akse ses udviklingen i bredden af transistorens gate, som i dag (2008) er cirka 50 nm (●).

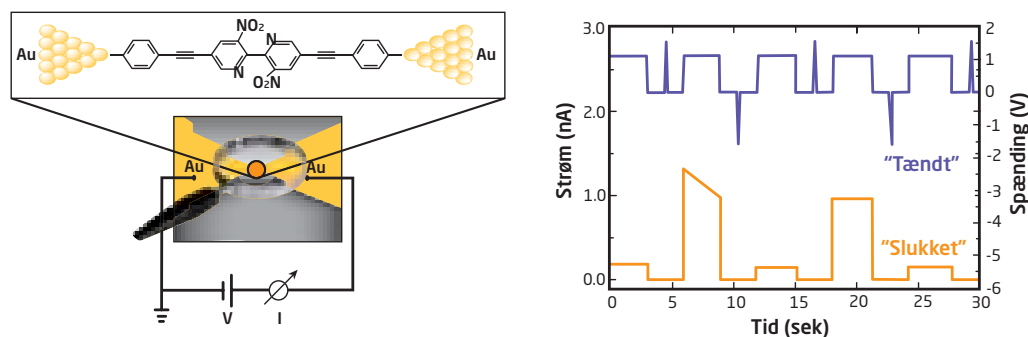
storer sammen på en enkelt chip. Men det kræver mere og mere opfindsomhed at takle de voksende problemer, som opstår, når chippene bliver så små.

Hvis vi tænker på en klassisk transistor, skal vi have en halvlederkrystal med dopingatomer. Det betyder, at der er en nedre grænse for, hvor lille transistoren kan blive. Til sidst består den af så få atomer, at opførslen af den enkelte transistor bliver et spørgsmål om der er eller ikke er et dopingatom til stede i den, og det går ikke. I industrien og på universiteterne forsker man derfor i nye metoder til fremstilling af siliciumtransistorer. Hvorfor ikke starte med de mindste byggesten til elektronik – de enkelte atomer – i stedet for krystallen? Den type elektronik kaldes for molekylær elektronik, og den skal vi nu se lidt nærmere på.

Molekylær elektronik

Allerede i 1974 - længe før nogen var begyndt at tale om nanoteknologi – lavede de to amerikanske forskere Ari Aviram og Mark Ratner et tankeeksperiment, hvor et enkelt molekyle 'fangede' mellem to metalelektroder fungerer som en ensretter, der kun tillader strømmen at løbe i en retning.

I det følgende gennemgår vi en molekylær 'kontakt', som blev lavet i 2006 af en gruppe forskere fra IBM's laboratorium i Zürich. Kontakten, som er afbildet til venstre i figur 10, består af et organisk molekyle, som laver en kemisk binding med to guldelektroder. Ved at skabe en spændingsforskel mellem elektroderne kan man drive en strøm gennem molekylet, ganske som det er tilfældet med almindelige ledninger. Forskerne opdagede, at når de udsatte molekylet for en høj, kortvarig positiv spændingspuls (det vil sige øger spændingen på den ene side af molekylet i forhold til den anden), ændrede molekylets ledningsevne sig fra lav til høj. Hvis de derefter udsatte molekylet for en negativ spændingspuls, vendte dets ledningsevne tilbage til det oprindelige lave niveau. Ved hjælp af spændingspulser kunne forskerne altså skifte molekylets elektriske ledningsevne mellem to tilstande: høj og lav (figur 10 højre). Denne egenskab svarer til en almindelig elektrisk kontakt, der tænder og slukker for strømmen, og derfor kaldes molekylet for en molekylær kontakt. I en computer kan kontakten bruges som transistor, der repræsenterer de to binære tal '0' og '1'. Det unikke ved den molekylære kontakt, ud over dens minimale størrelse, er, at den i modsætning til nutidens kontakter, der består af flere separate dele, har tænd-sluk mekanismen indbygget i sig: molekylet er selve kontakten.



Figur 10. IBM's molekylære kontakt. Til venstre ses molekylet, som er 'fanget' mellem to guldelektroder, der er tilsluttet en spændingskilde, der gør det muligt at sende strøm igennem molekylet. Til højre ses en måling af molekylets skiftende ledningsevne. De skarpe blå spidser svarer til positive (op) eller negative (ned) spændingspulser, som ændrer molekylets tilstand. Den gule kurve viser, hvordan molekylets ledningsevne ændres mellem høj (on) og lav (off), hver gang molekylet udsættes for en spændingspuls.

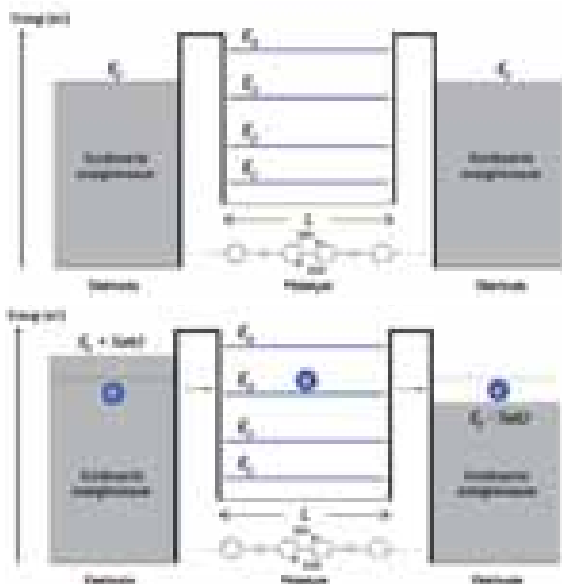
På nuværende tidspunkt ved forskerne faktisk ikke, hvorfor molekylet ændrer ledningsevne, når det udsættes for en høj spændingspuls. En mulighed er, at molekylet ændrer sin geometriske form, som så påvirker dets ledningsevne. Det vender vi tilbage til. Uvisheden illustrerer godt, at nanoelektronik som teknologi stadig er på fosterstadiet og først og fremmest er et forskningsfelt. Den molekylære kontakt, det vil sige to metalelektroder forbundet af et molekyle eller en anden nanopartikel, er et af de mest centrale begreber i nanoelektronikken. Vi vil nedenfor se nærmere på, hvordan elektrisk strøm, eller rettere sagt elektroner, bevæger sig gennem en sådan kontakt.

Lidt om kvantemekanik

For at kunne beskrive de grundlæggende principper bag elektrontransporten i en molekylær kontakt må vi kende lidt til to begreber fra den kvantemekaniske beskrivelse af elektroner: *energitilstande* og den *kvantemekaniske tunneleffekt*.

Energitilstande: Elektronerne i et atom kan kun bevæge sig om atomkernen i visse baner med ganske bestemte, adskilte, diskrete eller kvantiserede energier $E_1, E_2, E_3, \dots, E_x$. Elektroner i et molekyle er underlagt samme lov, om end banerne her er meget mere komplekse. En meget simpel beskrivelse af et molekyle i den molekylære elektroniske kontakt er vist i figur 11. Molekylets energiniveauer er vist i midten og understreger, at kun bestemte, adskilte eller diskrete energier er tilladte. Vi kan notere os, at jo større molekylet er, des tættere ligger energiniveauerne. De omgivende metalelektroder (se også figur 10) er selvfølgelig også opbygget af atomer og kan derfor ansues som meget store molekyler. Det betyder, at afstanden mellem energiniveauerne i metalelektroderne er forsvindende små og i praksis 'smelter' sammen til et sammenhængende eller kontinuert energiniveau.

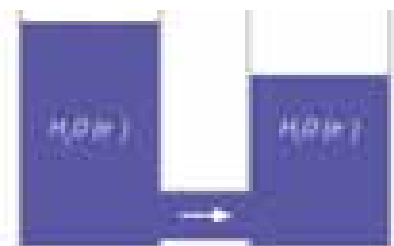
Figur 11 viser en meget vigtig ting. Energieniveauerne i et system som elektroderne er fyldt op med elektroner. Den løsest bundne elektron i hver elektrode har en energiværdi, som vi kalder Fermienergien, E_F . To ens elektroder af samme materiale har ens Fermienergien, og der løber derfor ingen elektroner fra den ene til den anden elektrode. Men hvis vi påfører systemet en spændingsforskel U , forskydes Fermienergien for de to elektroder med energien eU (figur 12). Herved løber der en elektrisk strøm fra elektroden med den højeste Fermienergi til elektroden med lavest Fermienergi.



Figur 11. Skematisk billede af molekyle med diskrete energiniveauer ($E_1, \dots, E_4$) mellem to metalelektroder med kontinuerte energiniveauer. Elektroderne er fyldt op med elektroner til Fermienergien E_F .

Figur 12. Spændingsforskellen U mellem elektroderne forskyder elektrodernes Fermienerginiveauer med energien $\frac{1}{2}eU$ i forhold til hinanden, hvor e er elektronens elektriske ladning. Strømmen igennem den molekylære kontakt afhænger af, at 1) molekylet har energiniveauer med energier mellem $E_F + \frac{1}{2}eU$ og $E_F - \frac{1}{2}eU$, 2) antallet af energiniveauer og 3), hvor ofte elektronerne hopper gennem energibarrieren, det vil sige molekylet.

Man kan sammenligne elektronstrømmen mellem elektroderne med to forbundne vandkar. Hvis vandstanden i de to kar er lige høj, er der ligevægt, og der løber ingen vand. Hvis vi ændrer vandstanden i det ene kar, så der opstår en højdeforskel, løber vandet nu fra karret med den højeste vandstand til karret med den laveste (figur 13).



Figur 13. Forbundne kar. Højdeforskellen i vandstanden svarer til forskellen i Fermienergien for de to elektroder. Vandet – eller elektronerne – løber fra det højeste til det laveste niveau.

Tunneleffekten: Det andet centrale begreb i forståelse af elektrisk strøm nede på det enkelte molekyles niveau er den kvantemekaniske tunneleffekt. Tunneleffekten er et højt ejendommeligt fænomen, som kort fortalt betyder, at en elektron kan bevæge sig igennem en energibarriere, som er højere end elektronens samlede energi. I klassisk fysik er dette

umuligt, det svarer til at sparke en fodbold igennem en mur, men i kvantemekanikken er der en endelig sandsynlighed for, at en elektron fra venstre elektrode i *figur 11* og *12* kan nå frem til højre elektrode, selvom den undervejs skal over en energibarriere (mur) (*boks 1*). Energibarrieren skyldes, at der er en modstand i samlingerne mellem molekylets ender og de to elektroder, markeret ved de tykkere sorte streger mellem elektroder og molekyle i *figur 12*.

Tunneleffektens kvantemekaniske love angiver en nøje sammenhæng mellem *tunneleeringsstrømmen* og egenskaber ved den energibarriere, som molekylet i *figur 12* udgør. Vi kan for eksempel se i *boks 1*, at tunneleringsstrømmen T , det vil sige den molekylære elektriske strøm, afhænger eksponentielt af molekylets energiniveauer E_i (ikke at forveksle med E_i på *figur 11* og *12*). Netop denne hyperfølsomhed mellem elektrisk tunneleringsstrøm og ydre kontrol, i form af den spændingsforskel vi påfører systemet, er grundlaget for, at elektronikken kan bringes helt ned på det enkelte molekyles niveau.

Boks 1. Tunneleffekten

I den klassiske verden:

- Hvis elektronens energi $E_i >$ energibarrierens højde V_0 , hopper partiklen *over* barrieren
- Hvis elektronens energi $E_i <$ energibarrierens højde V_0 , hopper partiklen *tilbage* fra barrieren

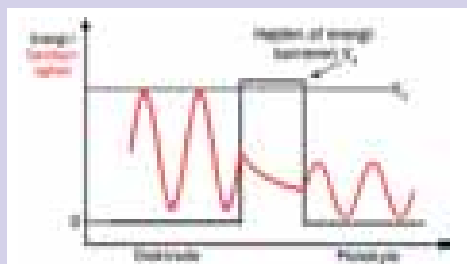
I kvanteverdenen:

- Når E_i er større end V_0 : Som i den klassiske verden
- Når E_i er mindre end V_0 : Partiklen kan trænge igennem barrieren

Der er altså altid en vis sandsynlighed for at finde elektronen på den anden side af barrieren, bestemt ved ligningen:

$$T \propto \exp\left(-2 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot \pi^2 \cdot M \cdot a^2 \cdot (V_0 - E_i)}{h^2}}\right)$$

hvor T er tunneleringsstrømmen, M er elektronens masse, a er bredden af energibarrieren (= molekylets længde), og h er Plancks konstant (= $6,63 \times 10^{-34}$ Js).



Figuren herover viser sandsynligheden for at finde en elektron på henholdsvis elektroden og molekylet, det vil sige sandsynligheden for, at elektronen passerer igennem energibarrieren.

Elektrisk strøm gennem molekyler – hvad har vi lært

For at opsummere de sidste afsnit kan vi altså konkludere følgende:

- Der kan kun løbe en strøm gennem den molekulære kontakt, hvis der er et energiniveau på molekylet med en energi, der ligger mellem $E_F - \frac{1}{2}eU$ og $E_F + \frac{1}{2}eU$ (figur 12).
- Strømmens størrelse afhænger af antallet af energiniveauer mellem $E_F - \frac{1}{2}eU$ og $E_F + \frac{1}{2}eU$, det vil sige, hvor mange elektroner der er plads til ad gangen på molekylet, samt af hvor ofte elektronerne hopper gennem energibarrieren.

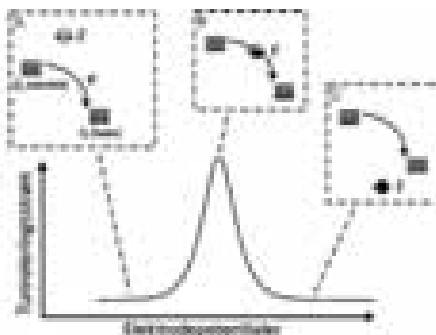
Som nævnt er sidstnævnte givet ved den kvantemekaniske tunneleffekt. Hvis molekylet ændrer sin geometriske form, for eksempel sin længde, ændrer energiniveauerne og dermed den elektriske ledningsevne sig også, som vi så i boks 1. Dermed har vi forklaringen på, hvordan en geometrisk ændring af IBM-molekylets form kan være forklaringen på dets kontaktegenskaber.

Molekulære kontakter

Med disse begreber i hånden kan vi nu vende os mod beskrivelse af elektrontransport i den molekulære kontakt. Enkelte molekyler kan altså bringes til at lede elektrisk strøm ved den kvantemekaniske tunneleffekt. Det samme princip er baggrunden for *Skanning Tunnel Mikroskopet* (STM), som du kan læse om i kapitel 2. Hvis vi ønsker, at molekylet skal indgå som komponent i ny nano- eller molekulærelektronik, må vi imidlertid kombinere tunneleffekten med andre molekulære egenskaber, der kan tilføje ensretter- og forstærkerfunktioner samt andre egenskaber kendt fra den mere etablerede mikroelektronik.

Som vi så tidligere, har traditionelle transistorer en elektrode mere end den molekulære kontakt. Den tredje elektrode er gaten, som gennem en lille strøm tænder og slukker for den store strøm, der på grund af spændingsforskellen mellem source og drain løber igennem transistoren. Transistorens forstærkning svarer til den strømforøgelse, der vindes ved at åbne gaten. En meget spændende opdagelse er, at elektronik i molekulær skala også kan udvise tre-elektrode forstærkning.

Som allerede nævnt kan der ikke forekomme transport af elektroner gennem den molekulære kontakt, hvis molekylets energiniveauer ligger enten over eller under begge elektrodernes Fermienergier (figur 14A og C). Hvis vi benytter en spændingskilde svarende til gatespændingen, kan vi imidlertid bringe et eller flere af molekylets energiniveauer ind

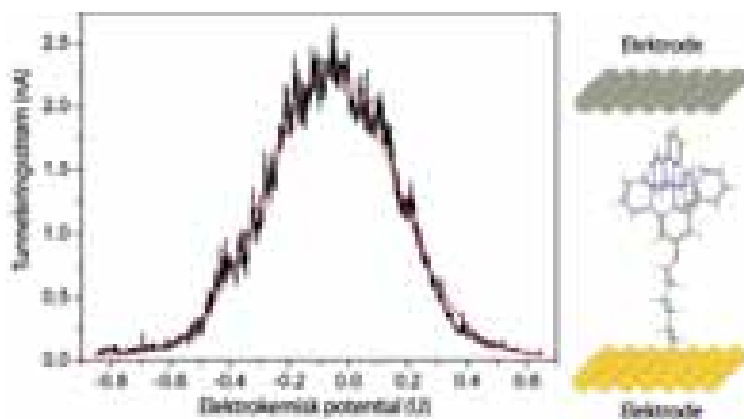
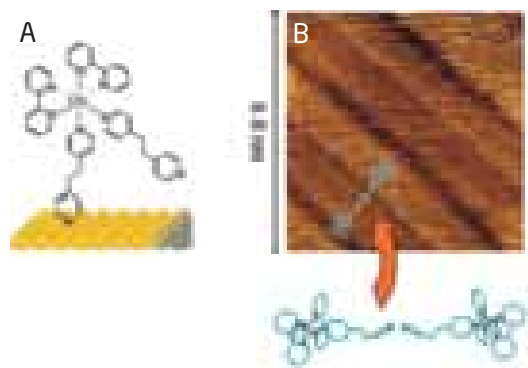


Figur 14. Tunneleringsstrømmens variation, når de to elektrodepotentialer ændres samtidigt i forhold til molekylets referenceelektrodepotential. Når et eller flere af molekylets energiniveauer (● E) ligger imellem elektrodernes Fermienergier løber, der en strøm (toppen på kurven) gennem molekylet.

Figur 15. A. Osmiumkompleks, der 'står på ét ben' på en plan guldoverflade. B. SEM-billede af et molekylært enkeltlag af osmiumkomplekset.

mellem Fermienergiene. Det betyder, at elektronerne i venstre elektrode nu kan hoppe ind i tomme energiniveauer i molekylet og dernæst videre ind i tomme energiniveauer i den højre elektrode (energiniveau E_3 i figur 12 og figur 14B). Forholdet mellem gatespændingen og strømmen gennem molekylet giver derfor elektronisk forstærkning i et snævert gatespændingsområde. Dette er præcis kravet til en transistor i molekylær skala.

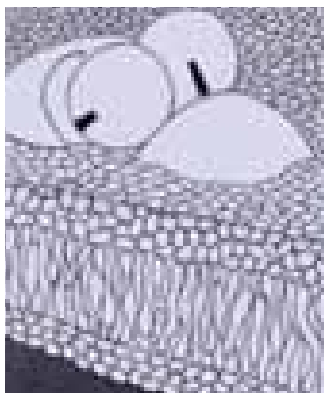
Det viser sig, at molekyler, som kan oxideres eller reduceres, udviser de ønskede forstærker- og ensrettereegenskaber, som det kræves af en molekylær kontakt. Et eksempel på den type molekyler er metalkomplekser af ædelmetallet osmium (Os), som er særligt velegnet til molekylær elektronik, fordi de danner ordnede enkeltlag på guld- og platinoverflader (figur 15A og B). Figur 16 viser osmiumtransistorens forstærkereffekt ved en given gatespænding.



Figur 16. Grafen til venstre viser den elektriske strømforstærkning af et osmiumkompleks spændt ud mellem to metalelektroder (højre).

Selvsamlende elektronik

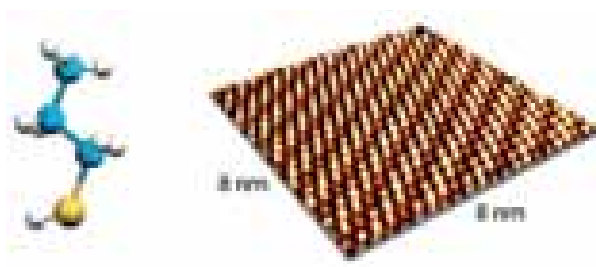
Som de sidste afsnit viser, kan nanoelektronisk transistor- og ensretterfunktion helt nede på det enkelte molekyles niveau godt lade sig gøre. Men én molekylær transistor gør det ikke alene. Microchips i elektronik består af millioner af transistorer sat sammen i komplicerede elektriske kredsløb. Udvikling af molekylære elektroniske kredsløb er derfor det næste, men også langt mere krævende skridt. Millioner af molekyler kan naturligvis ikke samles enkeltvis. I stedet må molekylerne stimuleres til at samle sig af sig selv i velordnede mønstre, og her kommer naturens egne byggemetoder os heldigvis til hjælp.



Figur 17. Skematisk fremstilling af en biologisk cellemembran opbygget af dobbeltlag af selvamlende molekyler med et hydrofilt 'hoved' og en hydrofob 'hale'. Et stort proteinkompleks er indbygget i membranen.

Naturen benytter sig i høj grad af selvamlende systemer, det vil sige systemer, der organiserer sig selv uden styring udefra. Selvsamlingen opstår, når molekyler passer så godt sammen, at de, hvis de befinder sig i nærheden af hinanden, spontant danner en fælles struktur. Et velkendt eksempel på selvsamling er foldning af DNA-molekylet. Et andet eksempel er cellers membraner, der er opbygget af parallelle langstrakte molekyler med et *hydrofilt* 'hoved' og en *hydrofob* 'hale', der organiserer sig i to ens lag med hvert lags hydrofobe ender gemt i midten af dobbeltlaget og de hydrofile ender stikkende ud mod henholdsvis cellens vandige inder- og yderside. Samtidig indbygges for eksempel de store fotosyntetiserende proteinkomplekser med raffinerede elektroniske funktioner af stor betydning for nanoelektroniske overvejelser (figur 17). Selvsamling som fremstillingsmetode kaldes også for 'bottom-up'-metoden, som du kan læse om i kapitel 8 om nanofabrikation.

Vi har allerede set et eksempel på selvamlende molekyler, nemlig Os-komplekserne, der samler sig i elektroniske molekulære enkeltlag. Figur 18 viser et andet eksempel, molekylet butanthiol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) på en overflade af guld. Butanthiol er en alkanthiol, det vil sige en lang carbonkæde med en thiolgruppe ($-\text{SH}$) i enden. Svovl er velegnet i selvamlende systemer, fordi det binder let og stabilt til guld. Desuden bliver alkanthiollaget kun et enkelt molekyle tykt, fordi carbonkæderne ikke kan sætte sig sammen til lange kæder, men udelukkende danner bindinger mellem thiolgruppen og det underliggende ædelmetal. På den måde kan man fremstille selvamlende lag af blot få nanometers tykkelse. Molekylær selvsamling bliver afgørende for udviklingen af nanoelektronik.



Figur 18. Venstre: Molekylet butanthiol, en ligekædet alkan med fire carbonatomer (blå) bundet til hydrogen (hvide) og en thiolgruppe (gul), der får molekylet til at hæfte godt på en guldoverflade. Højre: STM-billede af butanthiol (lyse pletter) på en guldoverflade.

Nanoleddninger: rør og tråde

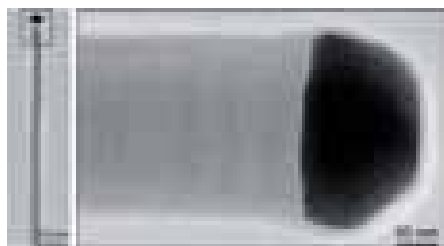
Vi har nu set på den molekulære elektriske kontakt og hvordan millioner af disse kan samles i molekulære enkeltlag ved hjælp af selvsamling. Næste skridt i fremstillingen af et molekulært elektrisk kredsløb er at forbinde molekylerne med nanoleddninger lavet af eksempelvis nanorør eller -tråde.

Carbonnanorør (CNR) består af et eller flere *grafitlag* rullet sammen til rør (figur 19). Et CNR er cirka én nanometer i diameter, men kan være op til flere centimeter lange og har desuden nogle helt unikke egenskaber. For eksempel er de lige så stive som diamanter, 1000 gange stærkere end stål, men med en massefylde på blot en femtedel. Rørene er også fantastiske til at lede strøm, op til 1000 gange bedre end sølv og kobber, og meget korte rør leder strøm helt uden modstand. Disse egenskaber betyder, at nanorør er meget velegnede som molekylære ledninger i computere. Nanorørene er desuden ligesom de molekylære kontakter et alternativ til de nuværende transistorer. Flere forskningslaboratorier har allerede bygget transistorer af CNR, og disse har vist sig både at være langt mindre og mere følsomme end nutidens transistorer og bliver desuden ikke varmet op i samme grad. Det sidste skyldes den lave modstand i rørene.

Figur 19. Carbonnanorør består af et eller flere lag *grafit* foldet på forskellige måder eller uden på hinanden. De sidste kaldes for *flervæggede nanorør*. På billedet ses et *dobbeltlaget nanorør*. Afstanden mellem de enkelte atomer er blot 0,14 nm.

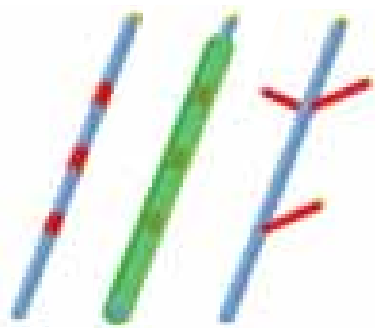


Nanotråde er i modsætning til nanorørene ikke hule, men deler alligevel mange af de unikke elektriske, optiske og mekaniske egenskaber, som rørene har, og man kan lave tråde, der er velegnede i lysdioder, computere eller til sensorer. Nanotråde af halvleder-materialer har diametre fra 100 og helt ned til ganske få nanometer, hvorimod længden typisk er i størrelsesorden af mikrometer (10^{-6} m) (figur 20). De mest benyttede materialer til nanotråde er silicium, germanium samt de såkaldte III-V og II-VI materialer (grundstoffer fra hovedgruppe 3 og 5, samt 2 og 6), eksempelvis galliumarsenid (GaAs) (III-V) og zinkoxid (ZnO) (II-VI).



Figur 20. Venstre: *Transmissions Elektronmikroskop-billede (TEM)* af en nanotråd lavet af galliumfosfat (GaP) og galliumarsenid (GaAs). På billedet til højre ses enden af tråden oven på en katalytisk guldpartikel (sort), som tråden er 'vokset' op fra.

En stor fordel ved nanotråde er de mange parametre, man kan kontrollere under dyrkningen. For eksempel kan man flette forskellige materialer ind i tråden og dermed ændre trådens elektriske egenskaber. Man kan også fremstille forgrenede tråde ved at sætte nye katalytiske partikler på allerede færdige nanotråde (figur 21).



Figur 21. Illustrationer af forskellige typer nanotråde (fra venstre mod højre): Heterostruktur (tråd af flere forskellige materialer), skalstruktur (forskellige materialer uden på hinanden) samt en forgrenet nanotråd, et såkaldt 'nanotræ'.

De utallige dyrkningsmuligheder for nanotråde betyder, at mange forskere betragter trådene som en vigtigere del af fremtidens elektronik end nanorør. Det kræver dog, at forskerne får endnu bedre kontrol over fremstillingsmetoderne og bliver bedre til at bygge trådene sammen med eksisterende siliciumbaseret elektronik.

Fremtidens nanoelektronik

Det er endnu for tidligt at sige, hvordan fremtidens elektronik kommer til at se ud, men en ting er sikkert: Udviklingen vil fortsætte i retning af mindre og hurtigere komponenter og kredsløb så længe som muligt. I dette kapitel har vi set eksempler på molekylære kontakter, selvsamlende molekyler, nanorør og -tråde. Andre forskere forsøger at udvikle ny elektronik ved at udnytte ikke bare elektronens ladning, som vi har talt om hidtil, men også dens *spin*. Du kan læse mere om spintronik i boks 2.

I takt med at molekylær- og nanoelektronik vinder indpas, vil elektronik, eksempelvis sensorer, bliver bygget ind i mange flere hverdagsgenstande som tøj, køleskabe og sportsudstyr og sågar mennesker og dyr. Et eksempel kunne være en chip, der hjælper nervesystemet med at undertrykke Parkinsons syge, eller det kunne være tusinder af nanochips, der advarer om slid eller brud på eksempelvis broer eller tage, *før* de styrter sammen. Mikroelektronik og informationsteknologi har allerede ændret verden, og nanoelektronikken har et stort potentiale for at fortsætte denne forandring.

Boks 2. Spintronik

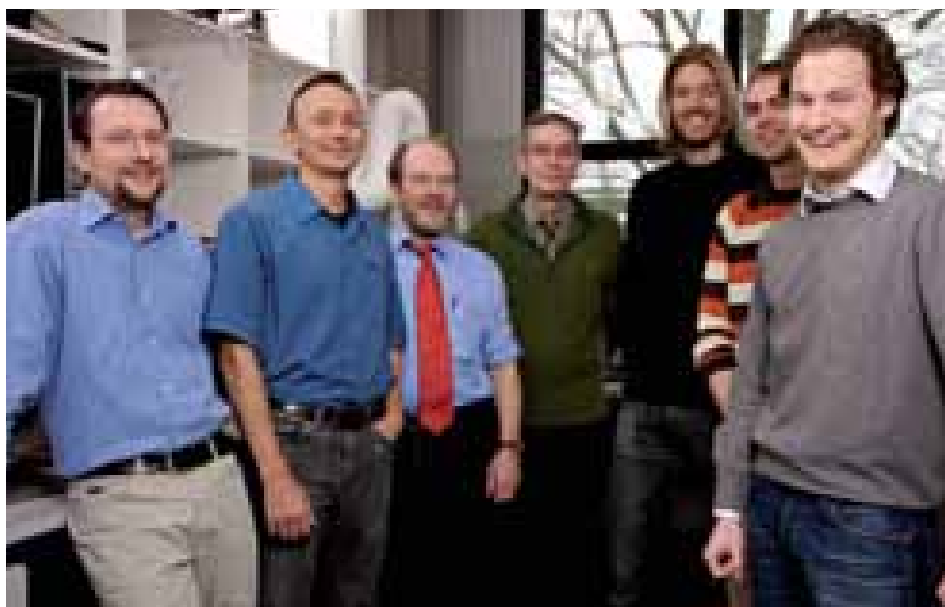
Elektronens magnetfelt beskrives kvantemekanisk som en egenskab ved elektronens spin. Det var Heisenberg og Dirac, der fra midten af 1920'erne førte an i udviklingen af teorien for de magnetiske egenskaber. I 1988 udviklede to europæiske forskergrupper ledet af henholdsvis Albert Fert og Peter Grünberg såkaldte spinventiler med 'Giant Magnet Resistance' effekt = GMR-effekt. De første spinventiler bestod af mange tynde lag af jern og krom. Magneto-resistanseffekten ses som en kraftig forøgelse af modstanden, når jern-krom lagene anbringes i et magnetfelt, altså en magnetfeltsensor. Senere er der udviklet endnu bedre GMR-spinventiler med tunnelbarrierer.

Den banebrydende opfindelse, som indbragte Fert og Grünberg nobelprisen i fysik i 2007, har på forbløffende kort tid fundet udbredt anvendelse i meget små læsehoveder til harddiske, hvor GMR-sensorer har gjort det muligt at pakke de magnetiske bits betydeligt tættere sammen. Brugen af GMR-læsehoveder vil gøre det muligt over de

næste 5 år at øge tætheden på harddiske fra de nuværende 20 GB per kvadratcentimeter til over 200 GB per kvadratcentimeter.

Egentlig spintronik hukommelselementer er også blevet udviklet, de kaldes MRAM (Magnetic Random Access Memory) og har den fordel, at hukommelsen ikke forsvinder, når computeren slukkes. En computer eller en mobiltelefon med MRAM er øjeblikkeligt klar til brug, når du trykker på 'ON'! Udviklingen går i spiral: en af de tidligste former for hukommelse i elektroniske regnemaskiner bestod af et netværk af ringformede magneter med (mindst) to læse-/skriveledninger gennem hver ring ('ferritring-lager'), som man vender tilbage til med MRAM.

Spintronik er også på vej ind i enkelt-atom og molekylær elektronik, hvor tunnelbarrieren består af et molekyle, et nanorør eller en nanotråd. Om tyve år kan den hurtigste og mest følsomme elektronik meget vel bestå af molekulære spintransistorer. Også på dette ekstreme nanoniveau drejer det sig om at bruge spinnets, elektronens uudnyttede ressource.



Kapitlets forfattere. Fra venstre: Lektor Mads Brandbyge, Lektor Peter Bøggild, Docent Jørn B. Hansen, Professor Jens Ulstrup, Ph.d.-studerende Christian Kallesøe, Adjunkt Kristian S. Thygesen og Ph.d.-studerende Joachim Fürst.



Nanofotonik kaster lys over fremtiden

Per Lunnemann Hansen, Mads Lykke Andersen, Mike van der Poel, Jesper Mørk,
Institut for Fotonik



Nye opdagelser inden for fysik og nanoteknologi gør det muligt at erstatte elektricitet med lys. Mikrochips med fotoniske krystaller, der leder lyset rundt i kredsløbene, og informationen gemt som lyspartikler er nogle af de opfindelser, der kan gøre fremtidens computere endnu hurtigere og mindre. Nanofotonik er et nyt og fremstormende forskningsområde, hvor de nyeste forskningsresultater inden for fundamental fysik bruges til at afkorte ventetiden foran pc'en, udvikle nye kræftbehandlinger og lave ubrydelige koder til dit dankort.

Endnu er elektricitet den altafgørende forudsætning for hele vores moderne informations-samfund. Computere, mobiltelefoner og al anden elektronik er bygget op omkring elektroniske mikrochips. Hver dag overfører vi enorme mængder data elektronisk, og der er et konstant krav om, at overførslen skal gå hurtigere og hurtigere. Men der er en grænse for, hvor hurtigt elektronikken kan arbejde. Elektronerne er simpelthen for langsomme. Når det skal gå rigtig stærkt, er fotoner langt mere anvendelige. Nye fremskridt inden for nanoteknologi og nanovidenskab giver forskere helt nye muligheder for at manipulere fotoner og åbner nye og spændende perspektiver inden for blandt andet informationsteknologi, telekommunikation og lægevidenskaben.

Elektronen er den partikel, som bærer strøm og er dermed grundlaget for al elektronik. Tilsvarende er fotonen den partikel, som lys består af, og *fotonik* er den forskningsdisciplin og samtidig det anvendelsesområde, der beskæftiger sig med lys. Når du surfer på internettet, bliver informationen sendt som laserlyspulser gennem hårtynde optiske fibre. Det er et eksempel på fotonik. Men når informationen skal bearbejdes og gemmes på din computer, bruger den elektroner. Vi sender altså informationer af sted med lys (*fotoner*), men bearbejder den med strøm (elektroner) (*figur 1*). Årsagen til den arbejdsfordeling skal findes i fotoner og elektroners grundlæggende egenskaber – elektroner tilhører den type partikler, som kaldes *fermioner* og som vekselvirker kraftigt med hinanden, mens fotoner er *bosoner*, som vekselvirker svagt. Det betyder blandt andet, at meget af strøm-



men går tabt som varme i computerens kredsløb, eller når vi sender den gennem ledninger over lange afstande, mens lyset bevarer langt bedre, fordi det næsten ikke vekselvirker med de optiske fibre, som det løber igennem.

Figur 1. Information sendes i dag over internettet gennem optiske fibre, men når signalerne skal behandles, er vi stadigvæk nødt til at konvertere dem til elektroniske signaler.

Vi er i disse år vidner til en voldsom udvidelse af fotonikkens anvendelsesområde. Udviklingen inden for nanoteknologi har givet ingeniører helt nye muligheder for at manipulere og designe materialer og strukturer på atomar skala. Ved at udnytte grundlæggende fysiske fænomener fra *kvantemekanikken* kan der fremstilles komponenter, hvor materialets struktur på nanometerskala er afgørende for funktionen. Inden for fotonikken betegnes dette forsknings- og anvendelsesområde som *nanofotonik*. Et eksempel er de lasere, som bruges til at lave det infrarøde lys i lyslederkablerne. Det materiale, som danner og forstærker lyset, er en få nanometer tyk skive, der ligger som fyldet i en sandwich mellem to andre materialer. Det er helt afgørende for laserens funktion, at 'fyldet' har den rigtige tykkelse. Er den bare en nanometer for tyk eller tynd, forringes laserens egenskaber mærkbart. Det er den særlige nanostruktur, der skaber en særdeles effektiv laser.

Nanofotonik er et område, som i disse år skaber mange nye og spændende forskningsresultater – lige fra meget fundamentale resultater som for eksempel langsomt lys til mere jordnære, men meget vigtige anvendelser, såsom meget hurtigere internet og computere, 3D-film, energibesparende lysdioder og nye medicinske behandlinger. Danmark har en stærk tradition inden for fotonik, og da grundlaget for den teknologiske udvikling ligger i vores evne til at forstå og kontrollere, hvad der foregår på nanometerskala, er der et stort behov for forskere og udviklingsingeniører med interesse for fysik.

I dette kapitel giver vi en introduktion til nanofotonik med vægt på de grundlæggende muligheder og problemstillinger samt eksempler på de forskningsemner, vi beskæftiger os med ved Institut for Fotonik på DTU.

Boks 1. Lys: Bølger eller partikler?

Lys er *elektromagnetisk stråling* og er som sådan ikke anderledes end radiobølger og røntgenstråling. Hvilken type stråling, der er tale om, afhænger af det elektriske felts svingningstid. Forskellige svingningstider giver forskellige bølgelængder. Svingningerne med de længste bølgelængder kaldes radiobølger, herefter følger mikrobølger, infrarøde bølger, synligt lys, ultraviolette bølger og til sidst røntgen- og gammastråling (*figur 2*). Elektromagnetisk stråling består af fotoner, lidt på samme måde som stof

består af atomer. Fotonen er en svær størrelse at beskrive med udtryk kendt fra hverdagen, og det var først med kvantemekanikken, man fik styr på den grundlæggende teori om lys. Niels Bohr og Albert Einstein (figur 3) førte lange diskussioner om fotonernes besynderlige opførsel. Fotoner udviser nemlig partikel-bølge dobbeltheden, det vil sige, at de nogle gange kun kan forstås ved, at man betragter dem som partikler, andre gange kun ved at man betragter dem som bølger.



Figur 2. Det elektromagnetiske spektrum. Synligt lys er elektromagnetiske svingninger med en karakteristisk bølgelængde fra 400 nm (violet) til 700 nm (rød).



Figur 3. Einstein og Bohr førte lange samtaler om paradokset ved elektronens bølge- og partikelnatur.

En verden i farver

Optiske fænomener er overalt omkring os, og alt, hvad vi ser, skyldes i sidste instans, at lyspartikler rammer nethinden i vores øje. Lysets forskellige bølgelængder giver verden farver, og fremkommer igennem et væld af processer, når lys og stof mødes og påvirker hinanden. Når du ser en regnbue på himlen, skyldes det, at de forskellige bølgelængder i solens lys brydes forskelligt i hver enkelt vanddråbe i luften (figur 4). Himlens blå farve kommer fra den såkaldte Rayleigh-spredning af sollyset, når det rammer molekyler i atmosfæren. Solen udsender lys i alle farver, men molekylerne i atmosfæren spredde de korte blå bølgelængder mest, hvorfor himlen virker blå, når man kigger alle andre steder hen end på Solen. Paradoksalt nok er det det samme fysiske fænomen, som giver solnedgangen sin røde farve. Ved solnedgang står Solen lige over horisonten, og sollysets vej gennem atmosfæren og hen til vores øjne er meget længere end midt på dagen. Derfor er det kun de lange, røde bølgelængder, der slipper hele vejen igennem. Lys med kortere

bølgelængder bliver spredt på de mange molekyler, lyset fra solnedgangen møder på sin vej gennem atmosfæren.

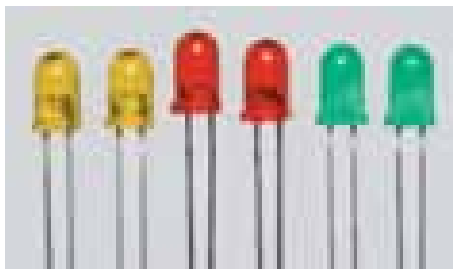
Nogle blomster er røde, andre er blå. Alle ting har en farve, fordi de populært sagt absorberer nogle bølgelængder og tilbagekaster andre. Naturens farver opstår som et delikat samspil mellem mange optiske fænomener som brydning, refleksion, spredning, diffraktion og absorption (figur 4).



Figur 4. Regnbuen – et lysfænomen i naturen. Naturens farver opstår som et delikat samspil mellem mange optiske fænomener. Regnbuen opstår, når lysets forskellige bølgelængder først brydes og derefter kastes tilbage af vanddråberne i luften.

At kontrollere lyset

Igennem hele menneskets historie har vi været optaget af at kontrollere lyset. For godt 125.000 år siden lærte vi at tænde bål, og dermed fik vi kontrol over den vigtigste kunstige lyskilde nogensinde. Teknikken blev raffineret til fakler, olielamper og stearinlys. Det næste store gennembrud kom først i det 19. århundrede, hvor Thomas Edison udviklede glødepæren. Pæren lyser, fordi glødetråden har så stor en modstand, at den bliver glødende varm, når man sender en strøm gennem den. Glødepæren har været gennem mange generationers udvikling siden dens opfindelse og bruges i dag overalt i samfundet. Desværre udnytter lampen ikke strømmen særligt effektivt, da kun en lille del bliver omdannet til lys, mens resten går tabt som varme. Det ser da også ud til, at glødelampens dage, næsten 130 år efter dens opfindelse, er ved at være talte. En ny type lamper, som på engelsk kaldes for 'Light Emitting Diode' (LED), er i fuld fart ved at fortrænge glødepærer, og LED-fladskærme erstatter billedrørene i de gamle klodsede fjernsyn. De bedste LED-lys har nemlig alle de kvaliteter, man kan ønske sig: De er små, giver et klart lys og har en farve, som kan justeres efter behov (figur 5). Desuden omsætter de den elektriske energi meget effektivt til lys og bliver ikke varme som en tilsvarende glødelampe, og dermed går der ikke så meget energi til spilde. LED-pæren lyser, når elektroner i et halvledermateriale foretager et kvantespring fra en høj energitilstand til en lavere. Når LED-pærer er så effektive, skyldes det, at der kun tabes meget lidt energi som varme, fordi næsten al den udsendte stråling er synligt lys. Fotonernes bølgelængde – og dermed lysets farve – afhænger af, hvilke materialer halvlederen består af. På grund af disse egenskaber er LED-lys billige i drift og kan oven i købet lyse i årtier uden at skulle skiftes ud (figur 6). Du kan læse mere om halvledere og LED i boks 2 og 3.

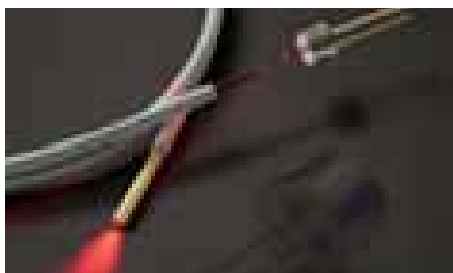


Figur 5. LED-pærer kan lyse i mange forskellige farver.

Figur 6. Fotonik i praksis. Urene i Københavns metro er designet med hvide LED-lys, som kan lyse i årevis uden udskiftning. LED-lys bruges også allerede i cykellygter og biler.



Fotonik er lysets teknologi. Men fotonik handler ikke kun om synligt lys. Uden for regnbuens spektrum befinder sig ultraviolet og infrarødt lys, og disse områder af det elektromagnetiske spektrum er meget vigtige for fotonikken. Voksende mængder data bliver for eksempel gemt og læst ved hjælp af lys fra lasere, for eksempel på en cd eller BlueRay-dvd. Når vi taler i telefon, sendes informationen frem og tilbage gennem telefonkablerne ved hjælp af infrarødt lys. De lysledende kabler er gravet ned i jorden eller lagt på bunden af havet, og hver gang du surfer på nettet, sender en sms eller taler i telefon, bruger du det globale telekommunikationsnetværk, der som et spindelvæv med millioner af kilometer hårtynede optiske fibre er vævet ud over hele jordkloden (figur 7). I de mest raffinerede dataoverførselsforsøg er der blevet sendt op til 25 terabits i sekundet ($1 \text{ Tb/s} = 10^{12} \text{ b/s}$) gennem én lysleder på bare nogle få mikrometers tykkelse (figur 7). Det svarer til den samlede hastighed i mere end én million hurtige internetforbindelser, eller til at hele EU's befolkning på næsten 500 millioner personer kunne tale i telefon samtidig over sådan en fiber.



Figur 7. Optiske fibre sender informationer kloden rundt med lysets hastighed.

Telekommunikation er den suverænt vigtigste anvendelse af fotonik i dag. Mange steder i Danmark er man i fuld gang med at føre lyslederkabler hele vejen ind i folks hjem. Fibernettet, som det ofte kaldes, gør det muligt at hente og sende data over internettet meget hurtigere end med de traditionelle elektriske og trådløse forbindelser.

Boks 2. Halvledermaterialer

Et bindeled mellem fotonik og elektronik udgøres af den særlige gruppe af materialer, som kaldes halvledere. Halvledere har fået deres navn, fordi de hverken opfører sig som metaller (gode elektriske ledere – for eksempel guld) eller isolatorer (kan slet ikke lede strøm – for eksempel glas). Halvledere kan lede elektrisk strøm, men de har en meget højere modstand end metaller. Imidlertid kan man få halvledere til at lede strøm ved at 'forurene' (*dope*) dem med et andet materiale, det vil sige putte små mængder af et andet materiale ind i halvlederne (figur 8).

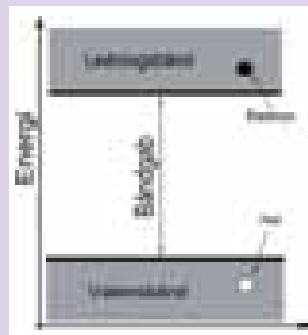


Figur 8. Halvledermaterialer. Halvledere der skal benyttes til lysudsendelse består af atomer fra hovedgruppe 3 og 5 i det periodiske system, eksempelvis galliumarsenid (GaAs) og indiumfosfid (InP). Silicium (Si) som anvendes til elektroniske microchips er derimod meget dårlig til at udsende lys.

Mange halvledermaterialer har gode fotoniske egenskaber på grund af deres specielle energistruktur. I modsætning til elektronerne omkring frie atomer, der har diskrete energiniveauer, har elektronerne i en halvleder brede intervaller af tilladte energier, som kaldes bånd. I en halvleder er der særligt to bånd, som er vigtige: *Valensbåndet*, som svarer til lave elektronenergier, og *ledningsbåndet*, som svarer til højere energier (figur 9). Imellem disse to bånd er der et 'forbudt' område, hvor ingen elektroner kan eksistere, og derfor kaldes dette område for *båndgab*. I en ren halvleder er valensbåndet fyldt helt op, mens ledningsbåndet er tomt.

Figur 9. Lednings- og valensbånd i en halvleder. De to bånd af tilladte elektronenergier er adskilt af et båndgab, hvor der ikke er nogen tilladte tilstande.

Hvis en elektron skal 'hoppe' fra valens- til ledningsbåndet, er det derfor nødvendigt at tilføre energi (for eksempel i form af lys), der mindst svarer til båndgabets størrelse. Når elektronen 'hopper', efterlader den et hul, det vil sige en plads, hvor der mangler en elektron.

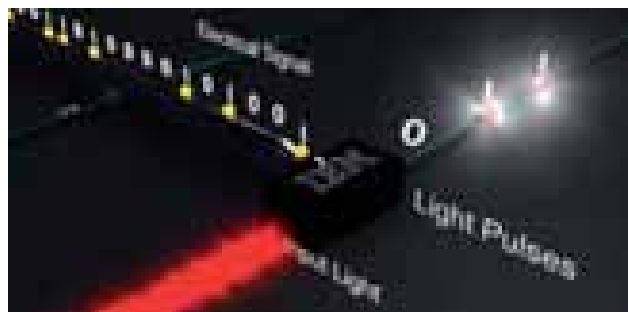


Fotoner versus elektroner

Mens elektronikkens fundamentale partikel er elektronen, er fotonikkens som tidligere skrevet fotonen. De to teknologier står ikke som en modsætning til hinanden, selvom der er visse områder, hvor de konkurrerer. Fotonik kan noget andet end elektronik og

omvendt på grund af de to fundamentalpartiklers forskellige egenskaber. Fotonen kan i modsætning til elektronen forstærkes og blive til en meget kraftig lysstråle, og dette er grundlaget for den mest pragtfulde af alle fotonikkens frembringelser: laseren. I laserlyset har alle fotonerne samme bølgelængde og svinger i takt samtidig med, at de udgør en veldefineret laserstråle. Det er disse egenskaber, der gør laseren helt central i så forskellige anvendelser som laserkirurgi og dvd-afspillere.

Elektronens elektriske ladning betyder til gengæld, at elektroner kan opbevares med elektriske felter, mens det i dag ikke er muligt at opbevare fotoner på et lille område i mere end nogle få nanosekunder. Desuden er fotonen en masseløs partikel, som bevæger sig med eller lige under lysets hastighed, og derfor er den svær at fastholde: Det er dog ikke kun en ulempe. Skal man overføre store mængder data meget hurtigt, er fotonen suveræn, og det er muligt at overføre data langt hurtigere som lys gennem en optisk fiber end som strøm gennem en elektrisk leder. Den digitale information indkodes i en lysstråle, ved at man hurtigt tænder og slukker for lyset i takt med de digitale 0- og 1-taller, som er elektronikkens *binære* kodesprog (figur 10). Den informationsbærende lysstråle kan føres gennem en lysleder over meget store afstande.



Figur 10. Digital information indkodes i en lysstråle, ved at man hurtigt tænder og slukker for lyset i takt med de digitale 0- og 1-taller.

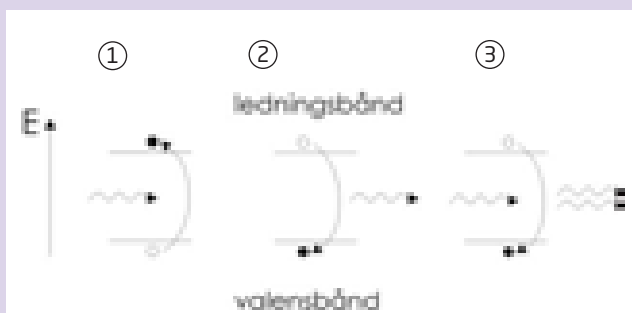
Dataoverførselsraten over en optisk fiber er steget med over en faktor 400.000 siden 1990. Alligevel er internettet i dag ved at kløjes i de enorme mængder data, der skal overføres, når alle gerne vil se tv i høj kvalitet og spille avancerede computerspil over nettet. Problemet er ikke så meget selve overførselshastigheden i fibre, men derimod at styre de enorme mængder data de rigtige steder hen. Forestil dig, at alle de 500 millioner EU-borgere ringer op på samme tid og på ét sekund alle sammen skal dirigeres hen til de rigtige telefonnumre.

Kunsten er at få de rigtige pakker af data frem til de rigtige mennesker, og det kræver avanceret færdselsregulering. I dag foregår denne regulering ved at oversætte de fotoniske signaler til elektriske og derefter behandle dem i en computer. Men på den måde kommer de langsomme elektroner til at virke som en flaskehals, når den optiske overførselshastighed bliver så stor, som den er i dag. Løsningen er selvfølgelig endnu mere fotonik, så lyset overtager elektronikkens arbejde med at sortere og fordele de enorme datamængder. Den løsning er dog stadig langt væk, selvom fotoniske netværk er et af de helt hotte forskningsområder.

Boks 3. Lys-stof vekselvirkning i halvledere

Figur 11 viser de tre fundamentale processer i vekselvirkningen mellem lys og stof i et halvledermateriale: 1) Absorption: En foton ophører med at eksistere, og dens energi går til at løfte en elektron fra en lavere energitilstand til en højere. 2) Spontan emission: En elektron i ledningsbåndet opgiver sin energi ved at danne en foton. 3) Stimuleret emission: En foton stimulerer en elektron i ledningsbåndet til at opgive sin energi, der bruges til at danne en foton, som er en eksakt kopi af den stimulerende foton. I en halvleder er der normalt tale om, at elektronen går fra en højere energi i ledningsbåndet til en lavereliggende tilstand i valensbåndet.

Når man skal registrere lys som i et digitalkamera, er det absorptionen (1), som er den afgørende. I absorptionen overføres lysets energi til elektroner i ledningsbåndet, som derefter kan behandles elektronisk i kameraets elektriske kredsløb. I LED-belysning er det spontan emission (2), der får pæren til at udsende fotoner. Når man sender strøm gennem lysdioden, svarer det til, at man sender elektroner med stor energi ind i ledningsbåndet, og det er den energi, som omsættes til lys, når elektronerne laver et kvantespring fra ledningsbånd til valensbånd. Endelig bruger man stimuleret emission (3) i lasere og i optiske forstærkere generelt. Det lys, som kommer ind i materialet, stimulerer elektroner i ledningsbåndet til at afgive deres energi på en måde, så lyset forstærkes. Ved at bruge elektronisk energi til at 'kopiere' fotoner forstærker man et svagt lysfelt, så det bliver meget kraftigt.



Figur 11. Vekselvirkninger mellem lys og stof. De hule cirkler illustrerer elektronens energiniveau i starten, fyldte cirkler illustrerer elektronens energiniveau til slut, og de bølgede pile illustrerer hver en foton.

Fotoniske krystaller

Et meget vigtigt forskningsområde i disse år er *fotoniske integrerede kredsløb*, det vil sige kredsløb, der udelukkende fungerer ved hjælp af lys. Når lyset når frem gennem lyslederkablet til computeren, er ønskedrømmen, at lyset i stedet for at videregive sin information i form af elektrisk strøm til computerens elektroniske komponenter fortsætter direkte ind i fotoniske komponenter i computeren. Det vil altså sige, at der ikke længere er elektronik inde i computeren, men at alting er baseret på fotoner. Men før det bliver virkelighed, er det nødvendigt at udvikle teknikker til at fremstille ultrasmå avancerede fotoniske kreds-

løb svarende til de elektroniske mikrochips, der i dag rummer millioner af transistorer på et område på størrelse med en fingernegl. Dette forskningsområde kaldes fotonisk integration.

Figur 12 viser en teoretisk model over et fotonisk kredsløb, hvor flere nanofotoniske komponenter er bygget sammen. I forgrunden ses en *fotonisk krystal*, som splitter lyspulser op i to dele. En fotonisk krystal er en todimensionel periodisk struktur, der virker som et godt spejl for lys med en række bestemte bølgelængder. Bagerst til venstre bevæger lyspulserne sig ind i en *bølgeleder*, hvor lyset gennem vekselvirkning med en metaloverflade krymper til nogle få nanometers størrelse. Bagerst til højre ses en komponent med *kvantepunkter* (se nedenfor), der bremser lyspulserne op. Modellen er taget med for at illustrere, hvordan forskerne forestiller sig, at fotoniske kredsløb kan overtage de elektroniske kredsløbs arbejde med at sortere og bearbejde information i computere og andet elektronik.

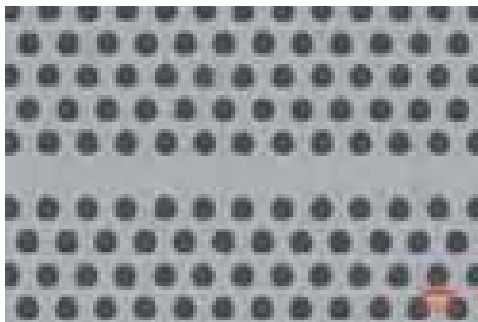
Figur 12. En fotonisk drømmekomponent består af en fotonisk krystal, der spalter lyset, en bølgeleder, der krymper lysets bølgelængde, samt af kvantepunkter, der bremser lyset op.



En af de første udfordringer for forskningen i fotonisk integration er at lave lysledere, som kan føre lyset rundt på overfladen af en chip. Jo skarpere hjørner man kan få lyset til at løbe omkring, des mindre kan man nemlig få sine kredsløb til at fylde. En af de mest lovende teknologier er de såkaldte fotoniske krystaller.

Når synligt lys rammer en halvgennemsigtig overflade (for eksempel glas), vil en vis procentdel af lyset reflekteres, og resten sendes gennem overfladen. Det er derfor, man både kan se et spejlbillede af sig selv samt varerne i butikken, når man står foran et butiksvindue. Effekten kan bruges til at lave utroligt gode spejle ved at lægge flere lag halvgennemsigtige materialer oven på hinanden og dermed øge den samlede refleksion. Sådant en struktur kaldes et Bragg-spejl. Et Bragg-spejl virker kun for visse bølgelængder og kun for lys, der falder vinkelret ind på spejlet, der således tilbagekastes i præcis samme bane, som det kom ind i. Dermed er et Bragg-spejl en endimensionel struktur. For at kunne styre lys rundt på overfladen af en chip har vi brug for en todimensionel struktur, der virker som et godt spejl, uanset hvilken indfaldsvinkel lyset har.

Vi kan lave en struktur, der er et godt spejl for lys i alle plane indfaldsretninger, ved at bygge en todimensionel periodisk struktur. Det gøres ved at bore cirkulære huller i et heksagonalt krystalgitter (figur 13). Det kalder man en fotonisk krystal. Hullerne har en størrelse på 100 nm eller mindre, og man bruger derfor en elektronstråle til at bore med. Metoden, som hedder elektronstrålelitografi, kan du læse mere om i kapitel 8 om nanofabrikation.



Figur 13. En fotonisk krystal med en lysleder, det vil sige en kanal eller gang, der styrer lyset igennem krystallen. Afstanden mellem to nabo-huller i krystallen er 400 nm, og diameteren af hullerne er 280 nm. Hullerne virker som spejle, der kaster lyset tilbage, og derved holder dets kurs. Ændres diameteren blot nogle få nano-meter, fungerer lyslederen ikke.

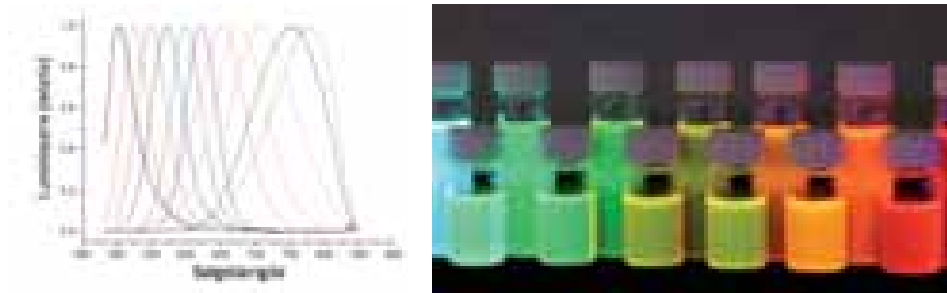
Man kan bruge fotoniske krystaller til at lede lys rundt på en fotonisk chip. Da lys foretrækker at bevæge sig i lige linjer er dette sværere, end man umiddelbart skulle tro, men ved at udelade en række huller i den fotoniske krystal kan man tvinge lyset til at følge de manglende huller som på figur 13. For at lyslederen skal virke, skal alle hullernes placering og størrelser være defineret med få nanometers præcision, og det kan kun lade sig gøre ved at bruge meget avanceret produktionsudstyr. Har man styr på det, er der til gengæld mulighed for at designe mange forskellige egenskaber ind i bølgelederen. Ud over at lede lyset rundt i baner svarende til de ledende baner i en almindelig elektronisk chip kan man splitte lyset i to eller fordele det ud i forskellige ledere, alt efter hvilken farve (bølgelængde) lyset har. Hvis man automatisk kan sortere lys efter bølgelængder, kan man hurtigt adskille de informationer, der er kodet ind i lyset.

Kvantepunkter – designeratomer

De fotoniske egenskaber af atomerne i en gas har længe været brugt i gasbaserede lasere. Elektronerne omkring atomerne bliver anslået til en højere liggende energi ved hjælp af en ekstern energikilde, for eksempel strøm. Idet en foton farer forbi det anslåede atom, stimuleres elektronen til at henfalde til den oprindelige grundtilstand, samtidig med at den udsender en eksakt kopi af den forbifarende foton. Det kaldes stimuleret emission, som vi beskrev i boks 3. Den nye foton kan efterfølgende stimulere emission af endnu en foton. På den måde skabes lynhurtigt et kraftigt lys, der udsendes i én bestemt retning. Problemet med gaslaseren er, at lyset, der udsendes, fra naturens side har en karakteristisk bølgelængde, som vi ikke kan ændre på. Bølgelængden og dermed farven på lyset afgøres af energiforskellen mellem den anslåede og grundtilstanden af atomet, som igen afhænger af, hvilket atom eller molekyle man benytter. Derfor kan man ikke selv vælge, hvilke bølgelængder man vil bruge, når man anvender gasser til fotonik, men må nøjes med dem, naturen stiller til rådighed.

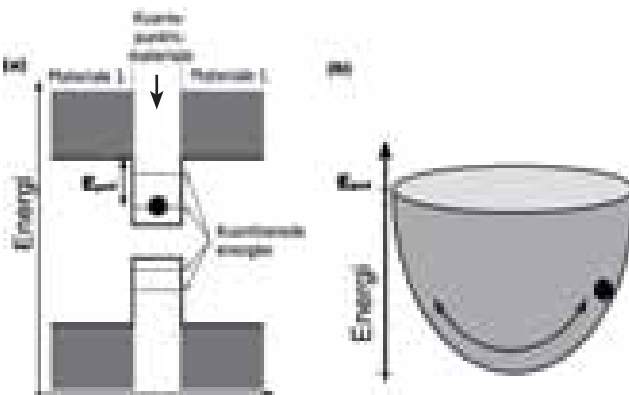
Kvantepunkter er en form for specielt designede atomer. Nanoteknologiske fabrikationsmetoder, der er udviklet over de sidste 10 år, har gjort det muligt at fabrikere kvantepunkterne, så de absorberer og udsender lys ved netop den bølgelængde, man ønsker. Samtidigt kan kvantepunkter sættes fast i en krystal, og derfor er de meget lettere at holde styr på end

atomer, der typisk farer rundt i luften med et par tusinde km/t. Dette åbner for helt nye muligheder, hvor vi senere i kapitlet (*enkeltfotonkilder*) skal se nærmere på et eksempel. Kvantepunkter er små punktformede krystaller af halvledermateriale som for eksempel Indiumarsenid (InAs) med typiske størrelser på 5-100 nm. Størrelsen af punkterne bestemmer bølgelængden af det lys, de kan absorbere og udsende (*figur 14*). Et stort kvantepunkt (typisk 50 nm) udsender lys med en større bølgelængde end et lille kvantepunkt (typisk 5 nm).



Figur 14. Venstre: Fluorescensspektrum for cadmiumtellurium (CdTe) kvantepunkter i forskellige størrelser. Højre: Kvantepunkter af forskellige størrelser og materialer har forskellige farver.

Kvantepunkters atomlignende energistruktur fremkommer ved, at en dråbe halvledermateriale omslutes af en anden type halvledermateriale. Ved nøje valg af materialer kan man designe en såkaldt *potentialbrønd* for elektronerne i dråben. En potentialbrønd er et område i materialet, hvor elektronen bliver fanget. Man kan sammenligne det med en kugle, der triller frem og tilbage i bunden af en skål. Skålen virker som en potentialbrønd. For at kuglen kan undslippe skålen, skal den tilføres en kinetisk energi større end den potentielle energi ved skålens kant (*figur 15*). Sammenligningen med kugler og elektroner stopper dog her. For hvor kuglen kan antage en vilkårlig kinetisk energi, vil en elektron, der er fanget på et meget lille område, kun kunne opholde sig i et diskret sæt af energier. Man kalder det, at tilstandene er kvantiserede.



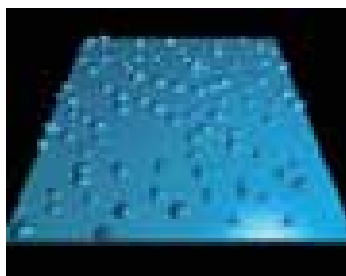
Figur 15. Et kvantepunkt laves af to typer halvledermaterialer, der tilsammen danner en potentialbrønd, der holder elektronen fanget. Hvis potentialbrøndens omåde er småt nok, kan elektronen kun antage kvantiserede energiniveauer, i modsætning til en kugle i en skål, som kan antage en vilkårlig energi.

Skinner man laserlys på en mængde kvantepunkter med en frekvens svarende til energiforskellen mellem to niveauer, anslår man elektronerne fra det lavtliggende energiniveau til det højereliggende energiniveau. Elektronen efterlader en tom plads, som kaldes et hul. Ligesom ustabile isotoper har den anslåede elektron en karakteristisk levetid (typisk 100 pikosekunder (10^{-12} sek) til 1 nanosekund (10^{-9} sek)). Elektronen kan nu henfalde ved enten spontan eller stimuleret emission, som illustreret i *figur 11*. I modsætning til tidligere hvor der var tale om et energibånd med mange mulige elektronenergier, findes der imidlertid nu kun een mulig elektronenergi bestemt af kvantiseringen. De udsendte fotoner har dermed en helt bestemt energi og bølgelængde (farve). Ved at ændre størrelsen af kvantepunktet ændres elektronenergien og dermed farven af det udsendte lys – det ultimative nanosnedkeri!

Fremstilling af kvantepunkter

Der findes i dag to forskellige slags kvantepunkter: Kolloidale kvantepunkter og selvsamlende kvantepunkter. Forskellen stammer fra den måde, kvantepunkterne fremstilles på. Kolloidale kvantepunkter fremstilles kemisk og findes derfor som runde nanokrystaller, der flyder rundt i en væske. Der forskes i dag i at bruge kolloide kvantepunkter i kræftbehandling (*boks 4*).

Selvsamlende kvantepunkter fremstilles ved at lade krystaller fra ét halvledermateriale (for eksempel indiumarsenid) gro som en tynd film oven på overfladen af et andet halvledermateriale (for eksempel galliumarsenid). De to materialer vælges sådan, at overfladespændingen mellem dem til sidst får den dannede halvlederfilm til at gå i stykker og samle sig som små dråber oven på den nederste halvlederoverflade som vanddråber på et blad. Kvantepunktet har 'samlet sig selv' (*figur 16*).



Figur 16. Dannelsen af selvsamlende kvantepunkter minder om måden, vanddråber samler sig på et blad. Billedet til højre viser en 3D-visualisering af et billede af kvantepunkter taget med et Atomic Force Mikroskop (AFM). Hvert kvantepunkt er cirka 10 nm i diameter.

Boks 4. Kvantepunkter afslører kræftknuder

Kolloidale kvantepunkter er et af lægernes nyeste våben i kampen mod kræft. Håbet er, at kvantepunkter kan bruges til at finde ud af, hvor i patienten en kræftsvulst sidder, og hvor stor den er. Ideen er at overtrække de kolloidale kvantepunkter med en

tynd film af proteiner, som genkender og binder til kræfttramt væv. Når de protein-belagte kvantepunkter sprøjtes ind i patienten, flyder de rundt med lymfevæsken rundt (figur 17), indtil de møder kræftcellerne, hvorefter proteinerne og dermed kvantepunkterne sætter sig fast i det syge væv. Infrarødt lys går gennem hud og væv, og ved at skinne med lyset på patienten lyser kvantepunkterne ved de kræfttramte celler op som små advarselsslamper, der afslører placeringen og størrelsen af kræftsvulsten inden i patienten.



Figur 17. En bedøvet mus har fået sprøjtet kvantepunkter ind i kroppen. Kvantepunkterne flyder med lymfevæsken rundt og er især tydelige i de vigtigste områder af lymfesystemet.

Fordelen ved at benytte kvantepunkter er, at de lyser kraftigt, samt at de er fotostabile, det vil sige, at lyset ikke mister intensitet med tiden. Sidstnævnte er et velkendt problem med andre typer fluorescerende stoffer.

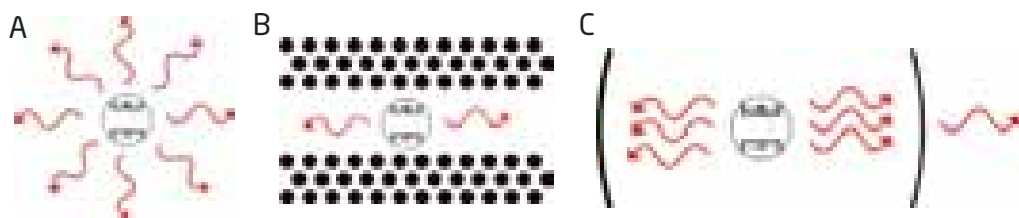
Enkeltfotonkilder

Fysikere og ingeniører har længe forsøgt at bygge en lyskilde, der kan udsende enkelte fotoner – en såkaldt *enkeltfotonkilde*. Med sådan en kilde kan man blandt andet sende hemmelige beskeder sikkert mellem to personer, som det er beskrevet i boks 5 om kvantekryptering. Udfordringen ligger dog ikke i kun at lave en foton ad gangen, men snarere i at kontrollere, hvornår den bliver dannet, og i hvilken retning den udsendes. Der er blevet bygget enkeltfotonkilder i forskningslaboratorier, men der er endnu lang vej, før de kan anvendes kommercielt. Ved hjælp af kvantepunkter håber ingeniørerne at kunne lave effektive enkeltfotonkilder inden for en overskuelig fremtid.

Lad os se på, hvordan man forsøger at bruge et enkelt kvantepunkt med to energiniveauer E_1 og E_2 som enkeltfotonkilde. Selve den enkelte foton er let nok at frembringe. Man bringer kvantepunktet i anslået tilstand ved at ramme det med en kort puls af laserlys, som anslår kvantepunktet til energien E_2 , der er højere end grundtilstandsenergien E_1 . Hvis kvantepunktet er placeret i et ensartet materiale, vil det snart efter henfalde til grundtilstanden og i den forbindelse udsende en enkelt foton ved spontan emission.

For at enkeltfotonkilden skal være praktisk anvendelig, skal man kunne kontrollere, hvornår fotonen udsendes og i hvilken retning. Levetiden for et anslået kvantepunkt er meget kort, kun omkring 1 nsek, så inden for det tidsrum kan man altså med stor sikkerhed skabe en enkelt foton. Det store problem for en ingeniør, når han skal bygge en enkeltfotonkilde, er derfor at kontrollere retningen, som fotonen udsendes i (figur 18A).

Der er flere måder at angribe problemet på. Her vil vi blot nævne to. Den første mulighed er at indbygge sine kvantepunkter i en fotonisk krystalbølgeleder. Som omtalt tidligere kan bølgelederen dirigere lyset i bestemte retninger. Placerer man sit kvantepunkt i bølgelederen, kan man spærre vejen for fotonerne i alle andre retninger end den ønskede og på den måde tvinge den henfaldne foton til at bevæge sig i bølgelederens retning (figur 18B).



Figur 18. A. I et ensartet materiale bliver fotoner udsendt i alle retninger fra en enkeltfotonkilde. B. Den fotoniske krystal sørger for, at fotonerne kun kan slippe ud i en bestemt retning. C. Ved at placere kvantepunktet mellem to spejle kan man lokke det til at udsende fotonen på en måde, så den bliver reflekteret frem og tilbage, indtil den til sidst undslipper gennem et af spejlene.

Den anden mulighed er, at i stedet for at spærre alle uønskede retninger af, kan man prøve at 'lokke' fotonen til at bevæge sig i den ønskede retning. Hvis man placerer to krumme spejle over for hinanden, er det muligt for lys at fare frem og tilbage mellem dem i en uendelighed. Hvis man placerer et anslået kvantepunkt mellem sådan to spejle, vil fotonen fra kvantepunktet blive indfanget af spejlene. Fotonen rejser mange gange frem og tilbage mellem de to spejle og passerer derfor kvantepunktet mange gange med mulighed for at blive reabsorberet for derefter igen at blive udsendt. På den måde har man altså en tilstand mellem de to spejle, der er en blanding af et anslået kvantepunkt og en foton og derfor hverken foton eller anslået elektron. Hvis man lader det ene spejl reflektere lidt mindre end det andet, vil fotonen til sidst slippe ud gennem det dårligste af de to spejle (figur 18C). Herved har man udsendt en enkelt foton i en bestemt retning og således dannet en enkeltfotonkilde.

Boks 5. Ubrydelig kryptering med fotoner

Moderne kryptering i for eksempel dankorttransaktioner foregår ved hjælp af sindrige matematiske metoder, men er alligevel ikke fuldstændigt sikre. Heldigvis tager det selv de største computere i verden meget lang tid at bryde koderne. Man kan dog ikke være sikker på, at det vil blive ved med at være sådan i fremtiden, hvor mere effektive computere eller smartere kodebrydningsmetoder måske ser dagens lys.

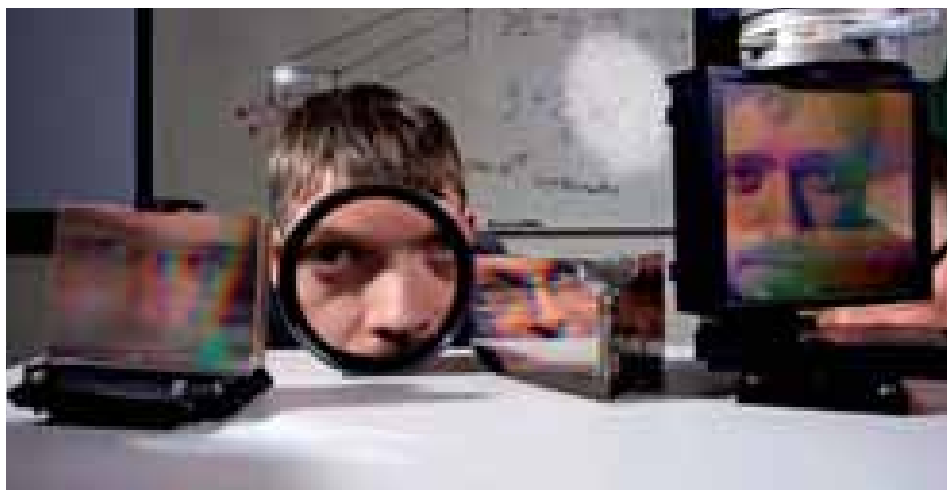
I 1980'erne blev der foreslået en elegant metode til at kryptere meddelelser med en kode, der ifølge fysikkens love er fuldstændig ubrydelig. Metoden er baseret på fundamentale kvantemekaniske egenskaber ved lys og kræver en enkeltfotonkilde. Lad os antage, at Alice ønsker at sende en hemmelig besked til Bob. I enkeltfotonkrypte-

ring benyttes enkelte fotoner til at sende informationen, som er gemt i en polarisering, det vil sige fotonernes svingningsretning. Ved kommunikation mellem Alice og Bob holdes der konstant styr på de enkelte fotoner og den vej, de svinger. Hvis en informationstyv forsøger at måle polariseringen, kan tyven ikke gøre det uden også at ødelægge den. Alice og Bob vil derfor med det samme opdage det, hvis en informationstyv prøver at læse deres budskab, da de kan se det, hvis nogen har pillet ved polariseringen.

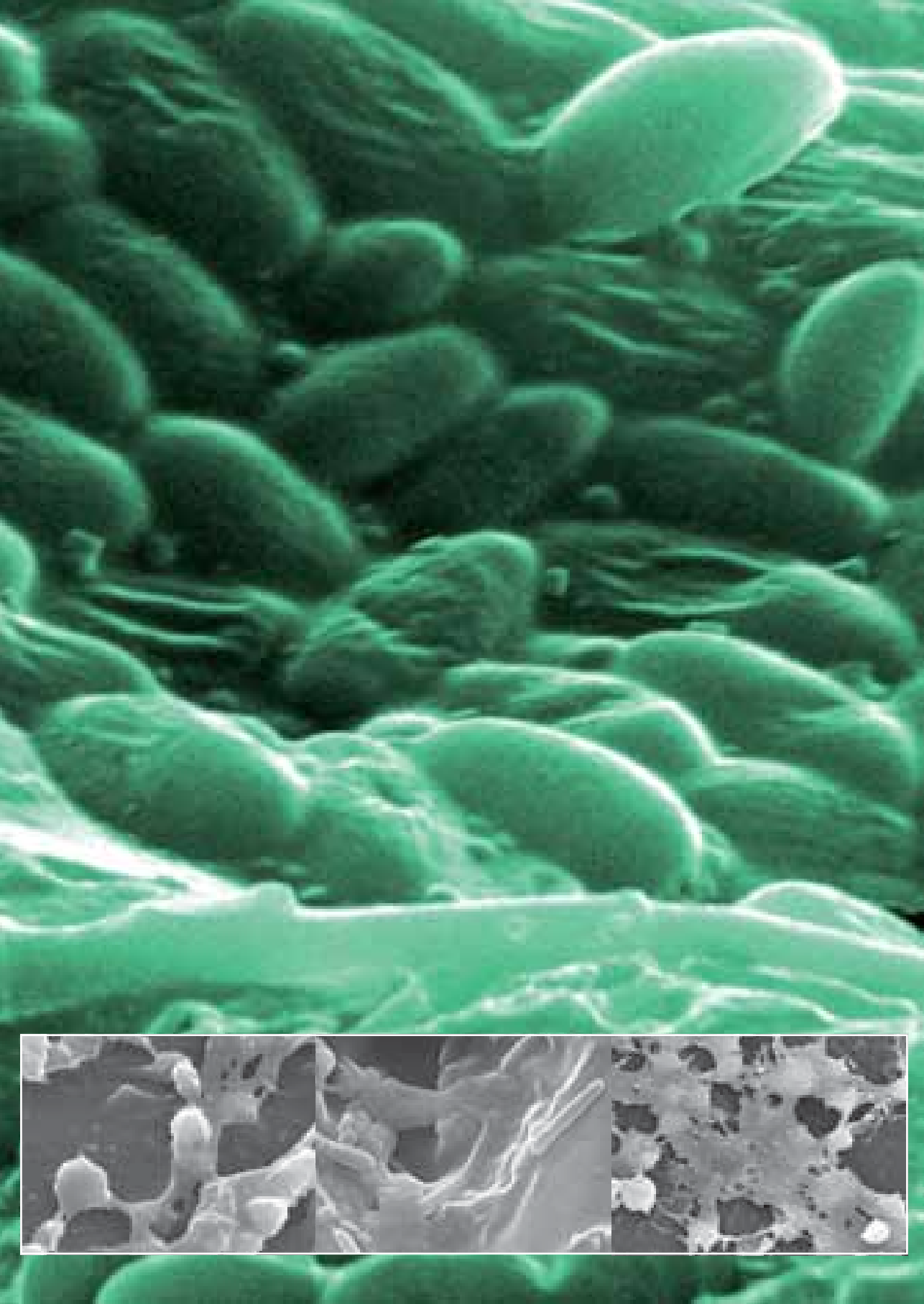
Fremtiden er lys

Vi er i disse år vidner til en voldsom udvidelse af fotonikkens anvendelsesområde. Gammeltags kameraer udkonkurreres af digitalkameraer, LED-fladskærme afløser fjernsyn med billedrør, og internetforbindelsen bliver konstant hurtigere takket være lysledende kabler. Men selvom udviklingen går hurtigt, er der stadig lang vej at rejse.

Fysikere og ingeniører står i dag over for adskillige udfordringer, der skal løses, før fotoniske kredsløb og enkeltfoton kilder finder deres vej til praktiske anvendelser. Men i dag kan vi dog allerede designe og bygge systemer inden for nanofotonik, som man end ikke turde drømme om for blot 10 år siden, og det er helt sikkert, at forskningen inden for nanofotonik bliver yderligere intensiveret over de næste 10 år. Så hvem ved, måske vil fotoniske chips snart bane vejen for hurtigere internet, sikker kommunikation og optiske computere – eller måske helt andre anvendelser, vi slet ikke har tænkt på endnu.



Kapitlets forfattere. Fra venstre: Ph.d. studerende Per Lunnemann Hansen, Lektor Mike van der Poel, Professor Jesper Mørk og Ph.d. studerende Mads Lykke Andersen.



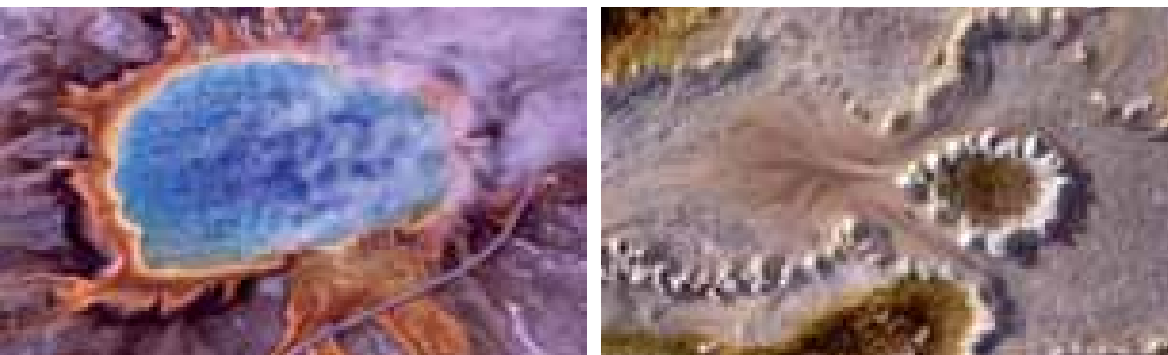
Mikrobiologer ser bakterier i kortene



Morten Harmsen, Claus Sternberg, Janus A. Juul Haagensen, Anders Folkesson, Anne Louise Viborg Frost, Søren Molin, Institut for Systembiologi

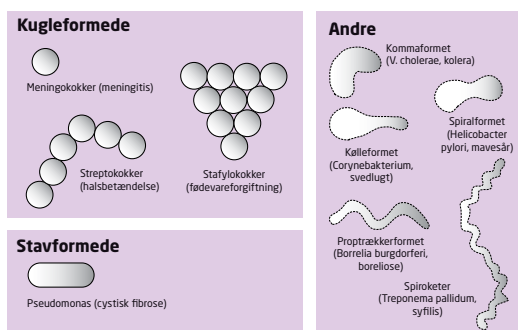
Siden Alexander Fleming opdagede penicillin og dermed de moderne antibiotika, har vi troet, at dødelige infektioner tilhørte historien. Men en udbredt brug af antibiotika har ført til fremkomsten af mange antibiotikaresistente bakterier. Bakterierne beskytter sig blandt andet mod medicinen ved at klumpe sig sammen i slimede biofilm, som især er et stort problem på hospitalerne og hos patienter med kroniske infektioner. For at kunne bekæmpe biofilm må forskerne vide mere om, hvorfor og hvordan filmen dannes. Ny viden inden for mikrobiologien og udviklingen af nanoteknologiske mikroskoper hjælper forskerne i kampen mod de ubehagelige og sygdomsfremkaldende bakterier.

Det første liv, der opstod på jorden for mere end 3 milliarder år siden, har formentlig lignet de organismer, vi i dag kalder bakterier. Vi kan også være temmelig sikre på, at det sidste liv, der vil findes på vores klode, når alt andet er forsvundet på grund af klimaændringer, meteorer og forurening, også vil være bakterier. Resten af jordens organismer har derfor altid måttet leve sammen med disse primitive væsener på godt og ondt. Bakterier findes overalt på jordkloden, selv i de mest ugæstfrie områder som ved varme kilder (*figur 1*), på havbunden, i det saltrige røde hav og ved de iskolde poler. Derfor er det heller ikke overraskende, at antallet af bakterier er langt større end nogen anden type organisme – det anslås, at der findes 5×10^{30} bakterier på jorden! Til sammenligning er vi blot 6,6 milliarder mennesker, altså $6,6 \times 10^9$.



Figur 1. Bakterier findes overalt på jorden. Til venstre ses en kogende varm kilde. De smukke farver stammer fra termofile ('varmeelskende') bakterier, der laver fotosyntese om dagen og fikserer nitrogen om natten. De lyserøde striber i gejseren på billedet til højre er kemotrofe bakterier, der får energi fra de kemikalier (sulfider), som de spiser.

Bakterier kan have mange udformninger, men er oftest stavformede eller kugleformede. På figur 2 ses nogle forskellige bakterieformer. De fleste stavformede bakterier har en størrelse på omkring 1 mikrometer ($1 \mu\text{m} = 1/1000 \text{ mm}$) i tværsnit og er et par μm lange. En terning, der har sidelængden 1 mm, vil således rumme omkring 500 millioner celler, hvis de ligger tættest muligt. Oftest er tætheden dog noget lavere – for eksempel indeholder et gram muldjord omkring 40 millioner bakterier.



Figur 2. Bakterier kan have mange udformninger. På billedet ses eksempler på forskellige former. I parentes er angivet eksempler på bakterier og sygdomme, som de fremkalder.

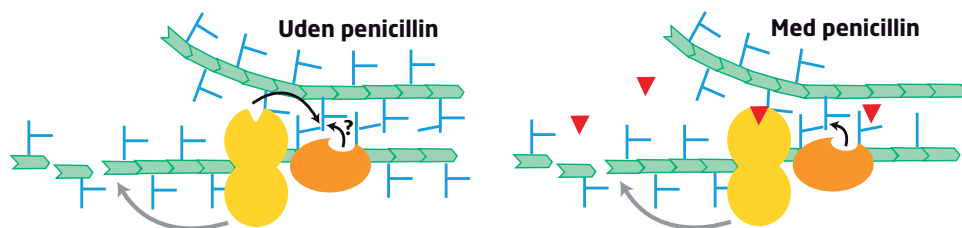
Enkeltvis er bakterier altså objekter i nanoskala, og hvis man vil studere dem som individer, er man derfor nødt til at anvende nanoteknologiske metoder. Dette gælder i endnu højere grad, hvis man vil have information om den enkelte bakteriecelles byggesten, som i realiteten ofte er enkelte proteiner eller molekyllære overfladestrukturer. Hidtil har dette været temmelig vanskeligt, og man har derfor været henvist til at undersøge mange celler på en gang, men i de seneste år er det ved hjælp af forskellige nanoteknologiske værktøjer, såsom Atomic Force Mikroskopi og elektronmikroskopi (kapitel 2) blevet muligt at observere et utal af detaljer vedrørende bakteriers levevis. At se bakterier efter i kortene

er blevet en ny udfordring med meget lovende perspektiver for at forstå disse på en gang primitive og dog komplekse organismers livsudfoldelser. I dette kapitel fortæller vi om, hvordan visse bakterier takket være deres særlige levevis og deres evne til at modstå antibiotikabehandling kan blive alvorlige trusler for os mennesker. Takket være ny viden og nye teknikker er der dog gode muligheder for, at vi kan løse en del af disse problemer.

Kampen vi ikke kan vinde

De fleste mennesker bliver i løbet af livet ramt af en infektionssygdom, der kræver behandling med antibiotika, og vi tager det for givet, at vi bliver behandlet og helbredt. Men sådan har det ikke altid været. Det er faktisk kun inden for de seneste 60 år, at antallet af mennesker, som dør af bakterielle infektioner, har været faldende.

Antibiotika er naturlige stoffer produceret af mikroorganismer, der bruger dem som kemiske våben mod konkurrerende mikroorganismer. Antibiotika har sammen med vaccinationer været et af det tyvende århundredes store opdagelser og har været med til at øge middellevaalderen med 20 år i de industrialiserede lande. Mange har den opfattelse, at bakterielle infektioner i dag er ufarlige og noget, som vi nemt behandler, men i de seneste år er lægerne stødt på et voksende antal modstandsdygtige bakterier. I det følgende afsnit forklarer vi, hvorfor dette sker, og gennemgår de mekanismer, som gør bakterierne modstandsdygtige.



Figur 3. Penicillins virkning. Uden penicillin ▼ samarbejder det gule og orange proteinkompleks om at danne cellevæggen. Penicillin blokerer dannelse af ny cellevæg ved at ændre formen på det gule protein.

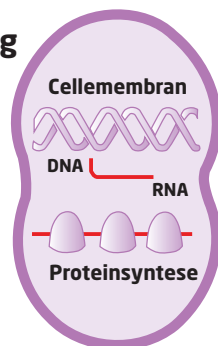
Hvordan virker antibiotika?

Antibiotika virker ved at hæmme specifikke biokemiske processer i bakterier. Deres virkingsmekanismer kan inddeles i fire kategorier: Blokering af dannelse af cellevæg (figur 3), hæmning af nukleinsyresyntesen – det vil sige dannelsen af ny DNA og RNA – hæmning af proteinsyntesen samt dannelsen af folinsyre. Folinsyre, der er et vitamin, er nødvendig for bakteriernes evne til at danne nye celler (figur 4).

Da de biokemiske processer, der hæmmes, kun findes i bakterierne, er antibiotika mere eller mindre uskadelige for mennesker. Som man kan se af denne korte beskrivelse af antibiotika, ser det ud til, at vi har mange effektive våben mod infektioner af bakterier.

Figur 4. Oversigt over biokemiske processer, som antibiotika hæmmer. Til venstre ses de biokemiske processer i cellen. Til højre ses, hvilke antibiotika der påvirker hvilke biokemiske processer.

Cellevæg



Cellevæg dannelse:

Penicillin
Cephalosporin
Carbapenem
Daptomycin
Glycopeptider

Dannelse af arvmasse (DNA):

Fluorokinoloner

Dannelse af RNA og protein:

Rifampin
Makrolider
Klorafenikol
Tetracyclin
Aminoglycosider

Dannelse af Folsyre:

Sulfonamider
Trimethoprim

Bakterierne slår igen

Kort efter at penicillin var blevet kendt og alment benyttet i 1950'erne, dukkede der flere gådefulde sygdomstilfælde op, hvor behandlingen med dette antibiotikum ikke virkede. Man opdagede, at *Staphylococcus aureus* (stafylokokker) ikke var følsomme over for penicillin. Resultatet var, at en epidemi spredtes på hospitaler over hele verden. Hvordan kunne dette ske?

Naturlig udvælgelse er nøglen til, hvordan bakterier hurtigt tilpasser sig nye betingelser. Bakterier formerer sig hurtigt og gennemgår derfor mange cellegenerationer hver dag. I nogle celler opstår der små forandringer (mutationer) i deres arvmasse. Hvis en sådan mutation forandrer den biokemiske reaktionsvej, som et antibiotikum hæmmer, kan det bevirke, at bakterien bliver modstandsdygtig. Hvis bakteriekolonien efterfølgende udsættes for antibiotika, får de forandrede celler i kolonien en fordel sammenlignet med de oprindelige celler – de kan formere sig videre trods tilstedeværelsen af antibiotikum i modsætning til alle de mange ikke-muterede celler (figur 5). Den naturlige udvælgelse vil hurtigt få den forandrede bakterie til at sprede sig. Det paradoksale er altså, at vi har brug for antibiotika for at helbrede infektionssygdomme, men jo mere de bruges, desto flere muterede og resistente bakterier opstår der.



Figur 5. Undersøgelse af antibiotikaresistens. Bakteriers antibiotikaresistens kan undersøges ved at tilsætte antibiotika til et vækstmedie (agar). Kun bakterier med resistens over for det tilsatte antibiotikum, vokser. På billedet er de hvide pletter bakteriekolonier med antibiotikaresistens.

Forskellige typer resistens

Den eksakte mekanisme for, hvordan en bakterie mister sin følsomhed over for antibiotika, afhænger af hvilken bakterie og antibiotika, der benyttes. Ofte forandrer mutationer i bakteriens gener den biokemiske proces, som antibiotikummet hæmmer, og derved mister det sin virkning, men der findes også andre veje til udvikling af antibiotikaresistens.

For eksempel kan cellemembranen forandre sig, så den bliver mindre gennemtrængelig for antibiotika. Dette sker ofte samtidigt med, at bakterien producerer molekulære pumper, der hurtigt kan pumpe antibiotika ud af cellen. Bakterierne kan også danne enzymer, der enten nedbryder antibiotikummet eller ændrer det, så det ikke virker (*figur 6*). Modstandsdygtige bakterier kan give deres resistens videre til andre bakterier ved at sprede de gener, som koder for enzymerne. På den måde opstår der lynhurtigt en omfattende modstandsdygtighed i en bakteriekoloni. Endelig er der en ny resistensmekanisme, som vi først i de seneste år har fået øjnene op for: Bakterier kan opnå midlertidig resistens ved at leve i multicelle-samfund – i de såkaldte biofilm.



Figur 6. Resistensmekanismer. Skematisk tegning af de forandringer, der kan opstå i bakterier, og som gør dem resistente over for antibiotika.

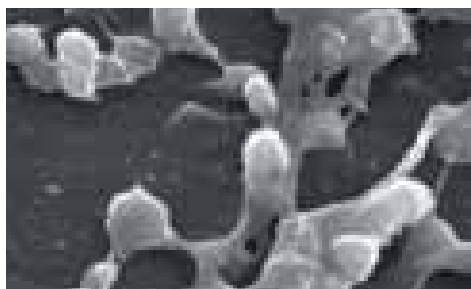
Biofilm

I mange år troede både forskere og læger, at bakterier udelukkende levede som enkeltceller, uafhængige af hinanden. Imidlertid opdagede man, at bakterier beskytter sig selv imod mange ubehagelige påvirkninger udefra ved at klumpe sig sammen. Bakterier, der lever på denne måde, danner en såkaldt biofilm – altså klumper af bakterier i en tynd slimet film. Eksempler på biofilm fra hverdagen er belægninger eller slimede overflader på tænder, fordærvede madvarer, akvarier, vandløse, badebroer og på bunden af skibe (*figur 7*). Bakterier er en uundgåelig og livsnødvendig del af vores krop. For hver menneskecelle er der 10 bakterier eller ca. 1 kg i alt, hvis man kunne tage dem alle ud af kroppen og veje dem. Størstedelen af disse bakterier findes på huden eller i fordøjelseskanalen, fortrinsvis i tyktarmen, hvor de er med til at nedbryde kostfibre og holder andre skadelige bakterier borte. Men også resten af kroppen er beboet af bakterier, for eksempel i næse og svælg, på tænderne og alle andre steder, hvor der er lunt og fugtigt. Som regel er bakterierne klumpet sammen i biofilm og helt uskadelige eller som beskrevet ligefrem gavnlige.



Figur 7. Biofilm vokser alle vegne, hvor der er fugtigt og lunt, som i vandlåsen under køkkenvasken (venstre) og i akvarier (midten). De er samtidig et alvorligt problem hos patienter med eksempelvis indopererede katetre. På billedet yderst til højre, ses et kateter udtaget fra bugspytkirtlen. Patienten døde af blodforgiftning forårsaget af biofilmbakterierne.

Desværre er bakterier ikke altid ufarlige. Vi kan stadig rammes af infektionssygdomme, og især biofilminfektioner er et stort problem. Bakterier er op til tusind gange bedre beskyttet, når de sidder i en biofilm, og er derfor svære at udrydde med antibiotika. De modstandsdygtige biofilm finder man blandt andet hos patienter med kroniske sår, langvarige lungeinfektioner og hos patienter med implantater, for eksempel hjerteklapper og katetre (figur 7). De ansvarlige bakterier – for eksempel *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* og stafylokokker (figur 8) – er meget svære at udrydde, da bakterier i biofilm som sagt er godt beskyttet både mod antibiotika og også mod kroppens eget immunforsvar.



Figur 8. Biofilm med stafylokokker (elektronmikroskop).

De senere års nye viden om bakteriers antibiotikaresistens i forbindelse med biofilm har stimuleret interessen for at forstå, hvad der er så specielt ved at vokse i en biofilm. I det følgende afsnit kan du læse om det alvorlige problem med biofilm i lungerne hos patienter med cystisk fibrose, og om hvordan forståelsen af biofilmdannelsen hjælper lægerne med at behandle patienterne.

***Pseudomonas aeruginosa*, den klatrende bakterie**

Pseudomonas aeruginosa (figur 9) er en bakterie, der har fået stor opmærksomhed blandt forskere i hele verden. Bakterien er blandt andet kendt for sin rolle i udvikling af biofilm i lungerne hos patienter med den arvelige sygdom *cystisk fibrose*. Det slimlag, som normalt dækker cellerne i luftvejene og er med til at rense lungerne, er hos patienter med cystisk fibrose meget sejt og tyktflydende. Patienterne har svært ved at hoste det tykke slim op, som derfor er et ideelt sted for *Pseudomonas*-bakterier, der uforstyrret kan kolonisere slimhinderne og danne biofilm.



Figur 9. *Pseudomonas aeruginosa* (brune) (elektronmikroskop).

Kroppens kamp for at fjerne bakterierne medfører et konstant bombardement fra immunforsvaret på de inficerende bakterier. Desværre beskytter biofilmen bakterierne imod disse angreb, og da de i høj grad også er modstandsdygtige over for antibiotikabehandling, har de gode chancer for at blive i lungerne. Resultatet er, at lungevævet gradvist bliver nedbrudt på grund af immunforsvarets kamp mod bakterierne. Efter nogle år vil evnen til at optage ilt i lungerne være kraftigt nedsat, og det medfører både nedsat livskvalitet og oftest en tidlig død.

Dannelsen af en biofilm

P. aeruginosa lever som to forskellige typer celler, når den etablerer sig som biofilm i laboratoriet, nemlig en bevægelig og en ikke-bevægelig celletype. Netop samspillet mellem disse to typer af celler har stor betydning for, hvordan *P. aeruginosa* biofilmen udvikler sig.

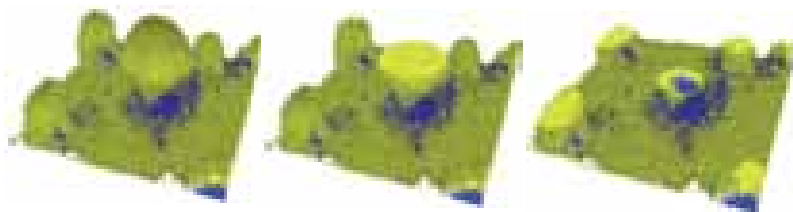
Dannelsen af biofilm sker i flere faser: Når en væske strømmer over en overflade, binder molekyler fra væsken sig til overfladen og danner derved en 'kemisk film'. Da den kemiske film ofte består af stoffer, som bakterier kan udnytte som fødekilde eller som 'klæbemolekyler', tiltrækker og binder den kemiske film bakterier fra væsken. I første omgang binder bakteriecellerne sig kun løst til overfladen, men på et tidspunkt binder de sig permanent. De celler, der nu sidder fast, deler sig og danner ganske små kolonier bestående af op til tusindvis af ubevægelige celler. Mikrokolonierne udvikler sig så længe, der er næring i det omgivende miljø.

Andre celler på overfladen bevæger sig rundt, idet de har nogle meget tynde 'nanohår' på celleoverfladen kaldet flageller, der gør dem i stand til at 'kravle' (figur 10). Efter et stykke tid er hele overfladen dækket.



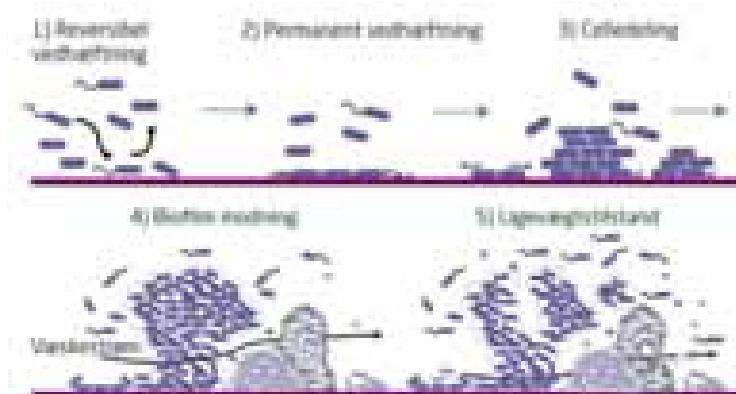
Figur 10. *P. aeruginosa*-bakterier med flageller.

På et tidspunkt begynder den bevægelige population at kravle op oven på mikrokolonierne af ikke-bevægelige bakterier. Til sidst ses den modne biofilm, som nu består af paddehatlignende mikrokolonier med en stilk af den ikke-bevægelige celletype og oven på en hat af den bevægelige cellepopulation (figur 11). Imellem paddehattene dannes der et net af kanaler, som tilfører bakterierne næring og ilt.



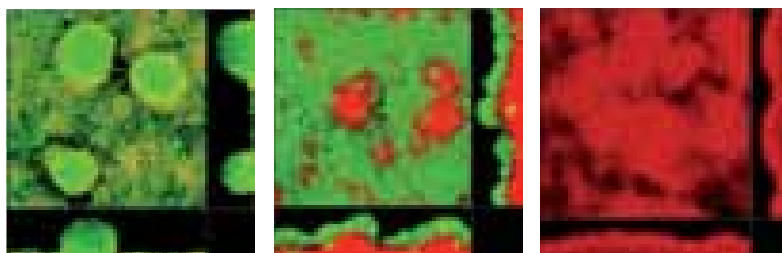
Figur 11. Dannelsen af paddehatlignende strukturer i biofilmen. De blå områder er ikke-bevægelige bakterier, som de bevægelige (gule) bakterier kravler op oven på, formentlig fordi der er flere næringsstoffer og ilt på toppen.

Grunden til, at de bevægelige celler klatrer op på toppen af de dannede mikrokolonier, er sandsynligvis, at de her har bedre levevilkår end nede i bunden af biofilmen, da der er en højere koncentration af ilt og næringsstoffer på toppen. Når paddehatten er fuldt udviklet, løsriver enkelte celler eller hele områder af biofilmen sig, formentlig på grund af lokale områder med manglende ilt eller næringsstoffer. De løsrevne celler etablerer sig og danner nye biofilm andre steder. Hele processen er beskrevet skematisk i figur 12.



Figur 12. De fem stadier i biofilmdannelsen. Bakterierne starter med at binde sig løst til overfladen (trin 1), men på et tidspunkt ændrer de deres vedhæftning til at blive permanent (trin 2). Samtidig med vedhæftningen deler cellerne sig, og klumpen af bakterier vokser (trin 3) og modnes til en fuldt udviklet struktur (trin 4). Til sidst opnås ligevægtstilstand mellem voksende bakterier, de, der sætter sig fast, og de der slipper taget i biofilmstrukturen (trin 5).

Forsøg har vist, at det med en behandling, der kombinerer to antibiotika, faktisk er muligt at ramme både den centrale del af paddehatten, altså stilken, og selve paddehatten. Forklaringen er, at nogle antibiotika virker på langsomt voksende celler, som findes i stilken, mens andre er effektive mod aktivt og hurtigt voksende celler, som sidder i toppen af paddehatten. Opdagelsen af, at antibiotika-cocktails er meget effektive mod biofilm (figur 13), er således et godt eksempel på, at de grundlæggende undersøgelser af biofilm i laboratoriet er vigtige for at give os nye våben til bekæmpelse af alvorlige infektioner. Der er dog desværre altid nogle enkelte celler, der overlever kombinationsbehandlingen, enten fordi de er resistente, eller fordi de ikke befinder sig i nærheden af de kanaler, hvorigennem medicinen bliver transporteret. Efter antibiotikabehandlingen vil de overlevende bakterier kunne danne en ny biofilm, hvilket desværre betyder, at en patient aldrig slipper helt af med infektionen. Derfor er det også så vigtigt at blive ved med at studere bakterier i biofilm, så vi kan lære mere om mekanismerne.



Figur 13. Kombinationsbehandling. Det kan være nødvendigt at kombinere flere typer antibiotika for at slå alle bakterierne i en biofilm ihjel. Antibiotikas virkning undersøges med 'Live-dead' farvning, hvor cellerne farves med to fluorescerende farvestoffer. Grønt binder til DNA i alle celler, mens rødt kun farver døde celler. Således kan man skelne mellem døde (røde) og levende (grønne) celler. Til venstre ses en behandling med ciprofloxacin, hvor kun få celler er døde (røde). I midten ses en behandling med colistin, hvor cellerne i de nederste lag i biofilmen er døde. En kombinationsbehandling med de to antibiotika (til højre) slår alle celler ihjel.

Bakterieinfektioner under luppen

Når man studerer bakterier i biofilm, kræver det helt andre metoder, end når bakterierne svømmer frit rundt i en suppe af næringsstoffer. Som tidligere nævnt er bakterieceller i en biofilm mere modstandsdygtige over for antibiotika end celler, der svømmer rundt i væske. Samtidig reagerer cellerne i en biofilm også forskelligt på antibiotikabehandlingen, som beskrevet ovenfor. Ved at anvende forskellige fluorescerende farvestoffer er det muligt at se i et mikroskop, hvilke bakterier, der er blevet slået ihjel af behandlingen, og hvilke der stadig er levende (figur 13). Metoden kan bruges til at afgøre, hvor i biofilmen et antibiotikum virker, og hvis man sammenligner sådanne observationer med andre undersøgelser af cellernes opførsel, kan man finde ud af, hvorfor så mange bakterier i en biofilm ikke er følsomme over for antibiotika. I det følgende afsnit beskrives det, hvordan forskerne ved hjælp af mikroskopi og farvningsmetoder har afsløret, hvordan den farlige bakterie *Listeria monocytogenes* danner biofilm.



Listeria monocytogenes
er en hårdfør bakterie, der:

- vokser ved temperaturer mellem 1 og 45° C og derfor også på køl
- vokser ved høje saltkoncentrationer
- vokser med og uden tilstedeværelse af ilt
- tåler udtørring og frysning

Kilde: Danmarks Fiskeriundersøgelser

Bakterien forårsager Listeriose, som er en alvorlig sygdom, der især rammer ældre og personer med nedsat immunforsvar, som har spist fødevarer med et højt indhold af bakterien.

***Listeria monocytogenes* – når bakterier går i døden for hinanden**

Listeria monocytogenes er en lille, men meget hårdfør organisme. Bakterien er udbredt i naturen, men findes også i mange fødevarer, hvor den er årsagen til alvorlige madforgiftninger. *Listeria* findes primært i oste- og mælkeprodukter, men også i andre typer af fødevarer som eksempelvis leverpostej, kødpålæg og fisk. Endelig findes den i tarmen hos 10 % af befolkningen.

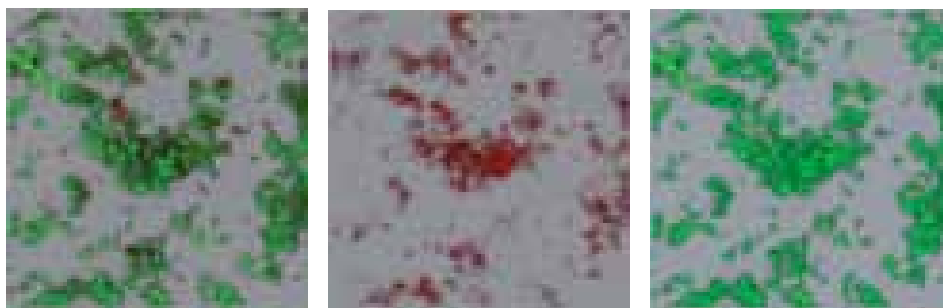
Bakterien vokser gerne i mad, der indeholder meget salt, men mere problematisk er det, at bakterien også vokser ved køleskabstemperatur til forskel fra mange andre bakterier. Dens ultimative forsvarsmekanisme er dog nok, at den bliver siddende fast på overflader, selv under rengøring. Det skyldes formentlig, at den ud over at kunne klistre til overflader, også kan klistre til andre nabobakterier: Den danner altså biofilm og øger derved sin forsvarevne.

Overførslen af *Listeria* sker ved dårlig hygiejne i forbindelse med fremstilling eller tilberedning af madvarer. Der er heldigvis ikke mange tilfælde af infektioner med *Listeria* om året, men til gengæld kan konsekvenserne ved smitte være meget alvorlige, da man kan udvikle blodforgiftning eller meningitis, og gravide kvinder risikerer at abortere. Op til 30 % af infektionerne har dødelig udgang. I de senere år er der i gennemsnit registreret 40 tilfælde af smitte om året her i Danmark, men desværre ser det ud til, at antallet af tilfælde er stigende, og i 2006 blev der registreret 53 tilfælde.

For at bekæmpe *Listeria monocytogenes* er forskerne nødt til at opklare, hvordan bakterierne sidder fast på overflader og danner de stærke bindinger til hinanden. Når man ved mere om dette, kan man måske finde metoder til at opløse biofilmen og dermed gøre bakterierne sårbare over for rengøring.

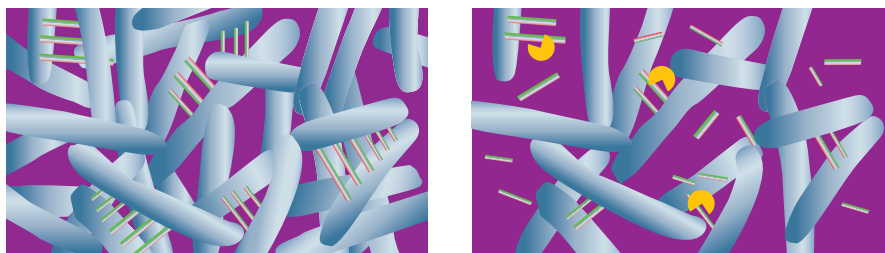
Fra andre bakterier ved man, at det normalt er sukkerstoffer, proteiner og DNA, der udgør det skelet, som holder sammen på biofilm. DNA klistrer godt til overflader, men det kan også klistre godt til bakterieceller og er derfor en vigtig bestanddel af biofilmen. Ved at fjerne DNA eller nogle af de andre molekyler er det muligt, at man kan ødelægge strukturen i filmen så meget, at bakterierne helt slipper taget i hinanden.

Ved hjælp af mikroskopi og farvningsmetoder kan man se, at der er DNA i *Listeria*-biofilmen (figur 14). Men hvor kommer dette DNA fra? Ved sammenligning af DNA fra biofilm med DNA isoleret direkte fra bakterierne kan vi se, at biofilmens DNA kommer fra døde *Listeria*celler.



Figur 14. DNA i biofilm. Bakterierne i en *Listeria*-biofilm holdes sammen af et netværk af celler og DNA. På billedet til venstre ses, hvordan DNA (rødt) ligger koncentreret mellem bakterierne (grønne). Billederne i midten og til højre viser henholdsvis DNA og celler hver for sig.

For at fjerne DNA må man anvende enzymet DNase, som klipper DNA i stykker. Når enzymet tilsættes en biofilm af *Listeri*aceller, bliver denne straks opløst, og bakterierne bliver løsrevet fra overfladen (figur 15). De døde bakteriers DNA stabiliserer altså biofilmen, og man kan derfor sige, at nogle af bakterierne må dø, for at andre kan klistre sammen til en biofilm.



Figur 15. DNases virkning. Til venstre ses en *Listeria*-biofilm bestående af celler og DNA, som begge klistrer til overfladen. Til højre ses DNases virkning (det gule protein) på biofilmen. Enzymet klipper DNA-strengene i stykker, hvorefter strukturen i biofilmen opløses og cellerne slipper taget i hinanden og overfladen.

Det ser således ud til, at der ved hjælp af enzymet DNase er fundet en løsning på problemet med biofilm i fødevarerindustrien. Forhåbentlig vil metoden i fremtiden forhindre forurening af fødevarer med denne bakterie.

Atomic Force Mikroskopi til biologiske undersøgelser

For mange infektionssygdomme eksisterer der stadig en lang række spørgsmål som ikke er opklarede endnu. Når mikrobiologiske forskere vil se inficerende bakterier i kortene, er det ofte som at søge i blinde, blandt andet fordi bakterier er så små, at man kun lige kan skimte den enkelte bakterie i et lysmikroskop. Både med et almindeligt lysmikroskop

og med fluorescensmikroskopet er det desuden svært at lave skarpe billeder af prøver, der består af flere lag som eksempelvis en biofilm. I stedet bruger forskerne et konfokalmikroskop, der udelukker lys fra lag, som ikke er i fokus. Det betyder, at man kan analysere en prøve lagvis og bagefter rekonstruere dens tredimensionelle struktur. Men også konfokalmikroskopet er begrænset af bakteriernes ringe størrelse. I stedet har *elektronmikroskopet (kapitel 2)* i en årrække været et værdifuldt instrument til at studere den enkelte bakterie tættere på, men ulempen ved at bruge det er, at man kun kan undersøge kemisk behandlede – og derfor døde – celler. Hvis man vil se meget små detaljer hos en bakteriecelle, for eksempel på cellens overflade, og bakterien samtidig skal være levende, er der behov for helt nye instrumenter. Her kommer nanoteknologien os heldigvis til hjælp.

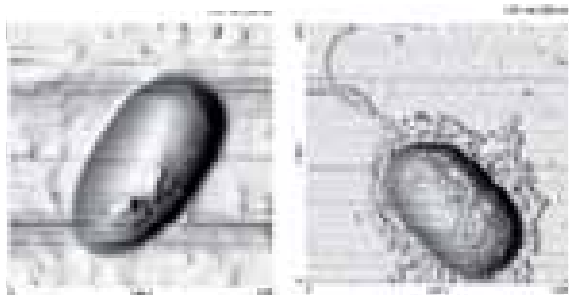
Atomic Force Mikroskopet (AFM) (kapitel 2 og figur 16) er udviklet til analyse af overflader helt ned til atomar skala, det vil sige, at man i princippet kan adskille og se enkelte atomer. Metoden var tænkt til analyse af uorganiske materialer så som silicium til brug i computerchips. I dag er det imidlertid muligt at bruge AFM til at undersøge biologiske materialer, hvilket har åbnet mikrobiologernes øjne for mikroskopet. Med et AFM kan man se selv de mindste nanostrukturer på bakteriernes overflader (*figur 17*). Uheldigvis fungerer AFM – ligesom elektronmikroskopet – bedst på indtørrede præparater, hvilket betyder, at bakterierne dør og således også mister deres oprindelige overfladestruktur.



Figur 16. Atomic Force Mikroskop. Prøven lægges ned i midten af apparatet. Billedet øverst til højre viser mikroskopet vendt om – nålen (ikke synlig) befinder sig for enden af en lille siliciumbjælke, der er monteret i midten

af den guldbelagte holder.

Metoden med at indtørre bakterierne kan dog stadig anvendes til mange formål. For eksempel kan man undersøge overfladen af bakterier behandlet med antibiotika. Ved at sammenligne resultatet med en prøve af ubehandlede bakterier kan man finde de ændringer, som skyldes antibiotikummet. Således er effekten af det antimikrobielle peptid Colistin blevet undersøgt på bakterien *Pseudomonas aeruginosa*. Efter få minutter kan man se effekten af Colistin som huller i bakterien og delvis opløsning af cellens overflade (figur 17).



Figur 17. AFM billeder af *Pseudomonas aeruginosa*. På billedet til venstre kan man se en bakterie, der er blevet gennemhullet af Colistin. Til højre ses en celle udsat for samme behandling, hvor cellemateriale rundt om bakterien er indtørret.

Helt optimalt ville det dog være, hvis man kunne se på bakterierne i live, hvorfor vi bliver nødt til at finde metoder til at studere cellerne i væske. Det store problem er, at bakterierne skal ligge helt fast på overfladen, da AFM-nålen på grund af sin fysiske kontakt med prøven ellers skubber til bakterierne. Som nævnt i afsnittet om biofilm sætter bakterierne sig naturligt fast på mange overflader, men denne naturlige binding er ikke stærk nok til at modstå de kræfter, som nålen påvirker cellerne med. Derfor må der tages forskellige kemiske metoder i brug, der udnytter, at bakterierne, som har en negativt ladet overflade, binder sig til en positivt ladet overflade samt kan danne bindinger mellem molekyler på celleoverfladen og en kemisk behandlet glasoverflade, for eksempel en tynd film af gelatine.

Som olie i vand

Når bakterierne befinder sig i en væske, er deres overflade meget blød og kan nærmest sammenlignes med en dråbe olie i vand. Det er derfor en stor udfordring at bruge AFM på bakterier i væske, selvom de er sat fast på en overflade. En af de vigtigste faktorer for at kunne tage AFM-billeder af bakterier i væske er, at den arm, som nålen sidder på, skal være meget blød. Ellers er der risiko for, at bakterierne skræbes fri fra overfladen, eller at cellemateriale rives af cellen og giver et forkert indtryk af cellens form. Desuden må nålen kun lige røre bakterien, igen for at undgå at ødelægge cellen. Det betyder alt sammen, at nålen har svært ved at holde sig på overfladen af bakterien og at AFM metoden derfor ofte er ustabil. Når forskerne alligevel bruger den, skyldes det, at metoden giver en masse værdifuld information om, hvordan bakterier binder sig til overflader og danner biofilm. Hvis man sætter bakterierne fast på AFM-nålen, og fører den ned mod en overflade, vil bakterierne af sig selv begynde at sætte sig fast på overfladen. Når man efter et stykke tid

prøver at trække nålen væk fra overfladen, holder bakterierne fast i både overfladen og AFM-armen, så den bøjer. Den kraft, der skal til for at rive nålen løs, aflæses og bruges som et mål for bakteriens evne til at binde sig til en overflade. Med denne metode kan man både undersøge, hvad det er, der får bakterierne til at sætte sig fast, og sammenligne forskellige overfladers tilbøjelighed til at danne biofilm.

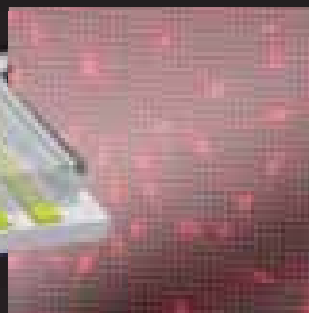
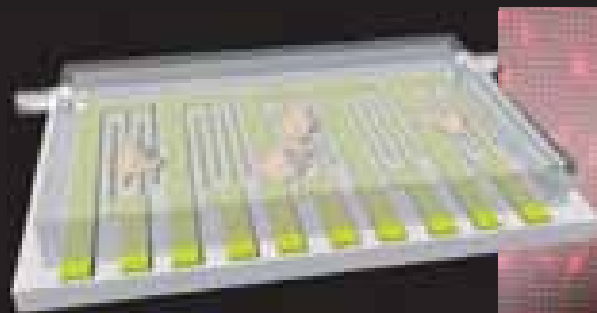
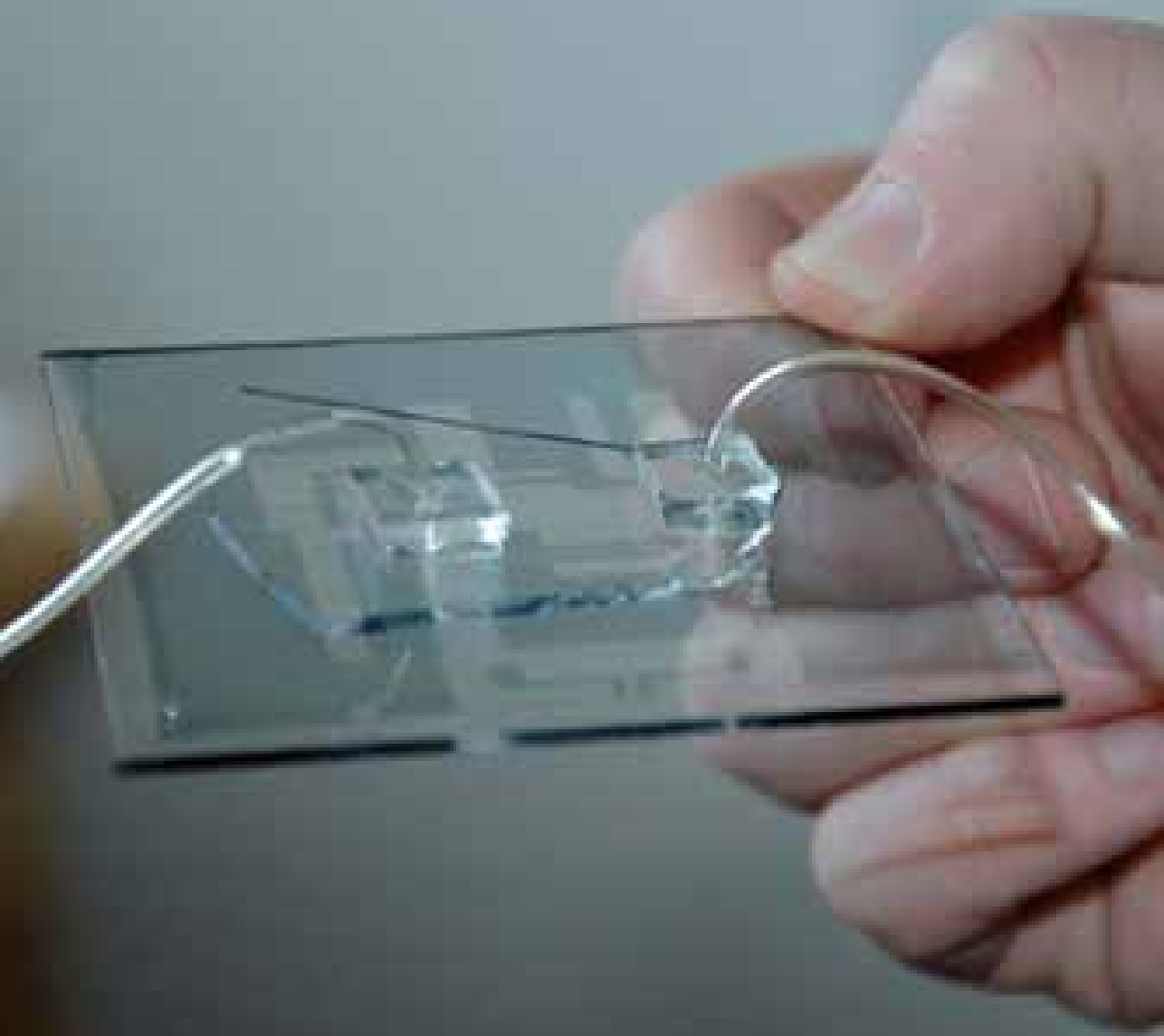
AFM blev ikke udviklet for at undersøge biologiske fænomener, men endnu engang viser historien, at store gennembrud kan komme fra de mest uventede kanter. Mange andre nanoteknologiske opfindelser og metoder kan som AFM bruges til biologiske undersøgelser. For eksempel kan nanopartikler med vedhæftede sensormolekyler bruges til at måle iltkoncentrationer og pH. Det er derfor ikke mærkeligt, at biologer oftere og oftere henvender sig til fysikere og kemikere for at hente inspiration og praktiske løsninger på biologiske spørgsmål. Omvendt er mange fysikere og kemikere også begyndt at interessere sig for biologiske problemer, der giver helt nye anvendelsesmuligheder for deres viden og metoder. Denne stigende tværfaglighed er noget af det mest interessante, der sker indenfor naturvidenskaben i disse år.

Perspektiver

Med denne korte beretning om bakterier ønsker vi at pege på nogle af fremtidens biologiske udfordringer – herunder infektionssygdomme, som i dag ikke kan behandles. Hvis vi skal forstå livets mangfoldighed for at kunne beskytte og bevare så meget som muligt af denne og samtidig reducere truslerne fra de naturlige fjender, som for eksempel bakterier, så skal biologerne i større udstrækning forene kræfterne med fysikere, kemikere, matematikere og ingeniører. Det er i krydsfeltet mellem disse discipliner, at fremtidens biologer vil finde svar på nogle af de store biologiske spørgsmål, og det er herfra, vores børn og børnebørn skal hente inspiration til at imødegå de problemer, som fremtiden bringer.



Kapitlets forfattere. Bagerst fra venstre: Ph.d.-studerende Morten Harmsen, Professor Søren Molin, Adjunkt Anders Folkesson, Lektor Claus Sternberg. Forrest fra venstre: Post.doc. Janus A. Juul Haagenzen, Civilingeniør Anne Louise Viborg Frost.



Plastik træner immunforsvaret mod kræft



Anne Hansen, NanoDTU

Niels B. Larsen, Institut for Mikro- og Nanoteknologi

Kræft er en alvorlig sygdom, som hvert år slår mange tusinde danskere ihjel. I håbet om at udvikle en bedre behandling arbejder læger og forskere sammen om at udvikle en vaccine mod kræft. Vaccinen, der i dag bruges som forsøgsbehandling, aktiverer patientens eget immunforsvar til at gå i kamp mod kræftcellerne. Desværre er vaccinen dyr at fremstille og endnu ikke effektiv nok. Ved hjælp af nanoteknologi forsøger forskerne at lave en værkstøjskasse med teknikker og udstyr i billigt plastik, som kan bruges til en bedre og hurtigere fremstillingsmetode af en vaccine mod kræft.

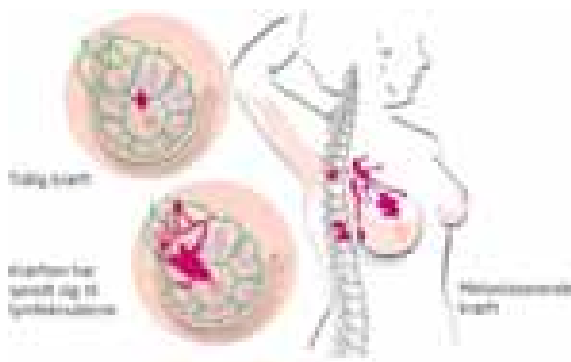
Hvert år får næsten 35.000 danskere besked af lægen om, at de har kræft, og mere end 15.000 mennesker dør af kræft hvert år. 230.000 danskere levede pr. 31. december 2003 med en kræftdiagnose, hvilket svarer til mere end 4 % af den danske befolkning. Tallene viser tydeligt, at kræft er en sygdom, som berører rigtigt mange danskere. De menneskelige konsekvenser er store, ikke blot for kræftpatienterne selv, men også for deres pårørende, når patienterne skal igennem lange, hårde sygdomsforløb og behandlinger og i sidste ende måske dør af den alvorlige sygdom. De kræftbehandlinger, der findes i dag, er nemlig i mange tilfælde slet ikke gode nok. Det gælder blandt andet for behandlingen af brystkræft og lungekræft.

Kræft

Hvis et organ eller væv får brug for nye celler, begynder umodne celler at dele og *differentiere* sig, det vil sige at udvikle sig til højt specialiserede celler, eksempelvis lever- eller hudceller. Kontrollen med cellernes deling og differentiering er streng. Kun der, hvor der er behov, aktiveres cellerne. Kontrollørerne er proteiner, der fungerer som en slags kontakter, der tænder og slukker for celledelingen. Kontrollen kan imidlertid svigte, hvis der sker mutationer i de gener, som koder for proteinerne. En mutation kan enten skabe et *hyperaktivt* gen, så der laves for meget af det protein, der aktiverer celledelingen, eller mutationen kan 'slukke' for genet, så det bliver *inaktivt*, og det protein, der normalt undertrykker celledelingen, forsvinder. Men selv om kontrollen med celledelingen svigter, op-

står der ikke nødvendigvis kræft. En kontrolmekanisme sørger nemlig for, at beskadigede celler begår selvmord (*apoptose*). Celledød er således lige så vigtig som celledeling for cellernes funktion og dermed kroppens sundhed. Hvis begge kontrolmekanismer derimod svigter, bliver cellerne udødelige, og celledelingen kan ske helt uhæmmet. Kræft opstår altså, når 1) kontrollen med celledelingen svigter, og 2) der sker fejl i de beskadigede cellers selvmordsmekanisme, så de bliver udødelige. Kræften bliver for alvor farlig, når en tredje kontrolmekanisme også svigter, nemlig den, der sørger for, at celler ikke vandrer rundt i kroppen, men bliver i det væv eller organ, hvor de hører hjemme. Så kan kræftcellerne sprede sig til andre steder i kroppen og danne nye svulster (*metastaser*) (figur 1). Når kræftcellerne metastaserer – altså spreder sig – bliver det meget sværere at behandle kræften.

Figur 1. Kræften har spredt sig til andre steder i kroppen og dannet nye svulster (metastaser).



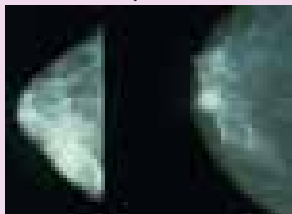
Behandling af kræft

Kræftpatienter tilbydes i dag primært tre typer behandling – kirurgi (operation), strålebehandling og medicinsk behandling – enten alene eller i kombination. Patienter, der har været igennem en operation, får ofte efterfølgende strålebehandling eller medicinsk behandling for at nedsætte risikoen for metastaser andre steder i kroppen. Desværre er det langt fra altid, at behandlingen virker, og især strålebehandling og kræftmedicin har alvorlige bivirkninger. Derfor bruges der milliarder af kroner på kræftforskning, og forskere over hele verden arbejder hårdt på at udvikle nye og bedre behandlinger. Et af de 'hott' forskningsområder er udviklingen af metoder, der lærer patientens eget immunforsvar at genkende og dræbe bestemte typer kræft. Det kaldes for immunterapi og virker i princippet på samme måde som de vacciner, vi alle sammen får, når vi skal ud at rejse eller som små bliver vaccineret mod børnesygdomme.

På Herlev Hospital tilbydes kvinder med alvorlig brystkræft (*boks 1*) som forsøgsbehandling en vaccination imod kræft. Håbet er at lære kroppens immunforsvar at genkende kræftcellerne som fjender, så de angriber og dræber dem. Behandlingen kaldes for immunterapi eller *dendritcellevaccination* og har vist lovende resultater. Endnu er vaccinationen dog kun en forsøgsbehandling, og en række problemer skal løses, før terapien bliver standardsupplement til den øvrige kræftbehandling. Forskerne har udviklet en værktøjskasse med nanoteknologiske teknikker og materialer, som kan bruges til at

automatisere fremstillingen af dendritcellevaccinen samt på andre måder forbedre den. Dette kapitel handler om udviklingen af vaccinen. Men først skal vi se lidt på principperne bag kræftvacciner.

Boks 1. Brystkræft



Figur 2. Mammografi (røntgenundersøgelse) af brystvæv. Til venstre ses et normalt bryst, mens der er fundet kræft i brystet til højre.

Brystkræft er den mest almindelige form for kræft hos danske kvinder. Hvert år får cirka 4.000 kvinder konstateret brystkræft, og i gennemsnit rammes hver 9. kvinde af brystkræft. Kræften opstår i mælkekirtlerne

og -gange og er meget alvorlig, fordi den kan sprede sig gennem *lymfesystemet* til lever, lunger og andre organer. Behandlingen af brystkræft er næsten altid en operation, hvor hele eller dele af brystet fjernes ofte efterfulgt af strålebehandling eller medicin for at mindske risikoen for tilbagefald.

Udviklingen af en vaccine mod kræft

I 1900 foreslog den tyske læge og nobelprismodtager Paul Ehrlich, at molekyler, som reagerer med *tumorer*, kan bruges i kræftbehandling. Hans ide var, at kemiske stoffer kan fungere som 'anti-giftstoffer', der binder til og neutraliserer fremmede, sygdomsfremkaldende organismer. Derved forudsagde han faktisk en type kræftbehandling – passiv immunterapi, som dog først blev taget i brug i 1982. Passiv immunterapi forlænger patientens levetid og forbedrer livskvaliteten, men helbreder desværre ikke. Det skyldes, at passiv immunterapi kun vækker det uspecifikke immunforsvar, mens det specifikke immunforsvar, som er nødvendigt, hvis en kræftvaccination skal være effektiv, ikke aktiveres.

Dendritceller og T-celler

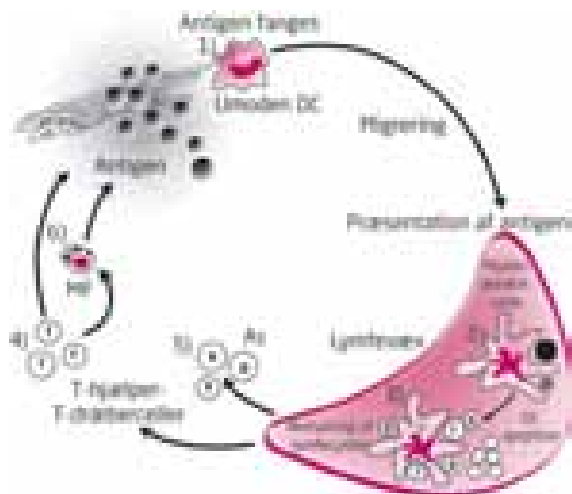
Immunforsvaret består af en række forskellige typer hvide blodceller, der cirkulerer rundt i kroppen via blodet og lymfesystemet. Blandt de hvide blodceller er B-cellerne, som frigiver *antistoffer*, der specifikt binder og neutraliserer fremmedstoffer i kroppen. En anden type hvide blodceller er T-cellerne, som bekæmper syge celler i kroppen. T-cellerne er alle fra naturens side lidt forskellige, og hver af dem genkender defor kun ét bestemt antigen, det vil sige en proteinstump fra fremmede eller syge celler i kroppen. Der findes to slags T-celler: T-hjælpeceller og T-dræberceller. Hvis en T-hjælpecelle støder på et antigen, den genkender, tilkalder den andre immunceller, blandt andet B-celler, *makrofager* (der æder fremmede organismer) og T-dræberceller. Når T-dræberceller møder et genkendeligt antigen, deler de sig hurtigt til en stor gruppe ens celler, der bevæger sig hen til det sted i kroppen, hvor T-hjælpecellerne har slået alarm. Når de møder en celle med det samme antigen på overfladen, bliver cellen dræbt, og stumperne af den døde celle bliver ryddet

op af makrofager i nærheden. Ingen af T-cellerne gør noget, før de er blevet aktiveret af et antigen, de genkender. Der findes derfor nogle celler i kroppen som har specialiseret sig i at opsamle antigener og præsentere dem på deres overflade til T-celler. Både B-celler og makrofager har den evne, men den vigtigste type af antigen-præsenterende celler er *dendritcellerne* (figur 3).



Figur 3. Dendritcelle med sin karakteristiske stjerneform.

Dendritceller består af flere celletyper. En type stammer fra monocytter i blodet. Monocytter bliver dannet i knoglemarven, hvor de differentierer sig til umodne dendritceller og derefter tager på "patrulje" rundt i kroppens væv. Når en umoden dendritcelle møder et fremmed antigen, modnes den og vandrer til lymfeknuderne for at præsentere antigenet til alle de T-celler og B-celler, der flyder med lymfevæsken igennem knuderne (figur 4). Dendritcellerne er de antigen-præsenterende celler, der er bedst til at aktivere det *specifikke immunforsvar*, som husker og genkender fremmede organismer og dermed giver immunitet. Derfor er de et godt udgangspunkt for udviklingen af en vaccine mod kræft.



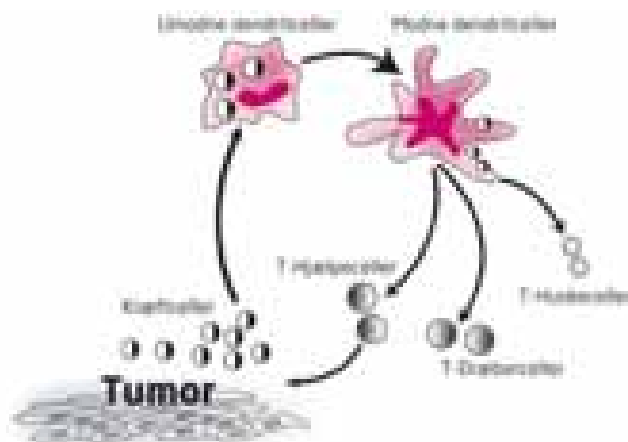
Figur 4. Dendritcellers (DC) livscyklus. 1) Monocytterne fra knoglemarven differentierer til umodne DC, der patruljerer rundt i kroppen. 2) Når de umodne DC fanger et antigen, modner de til antigen-præsenterende DC og migrerer til lymfevævene. 3) Når en antigen-specifik T-hjælper- eller T-dræbercelle (T) kommer forbi og ser antigenet på DC, bliver de aktiverede til 4) at slå inficerede celler ihjel direkte, eller til at aktivere andre immunceller, eksempelvis 5) B-celler (B), der udskiller antistoffer (As) eller 6) makrofager (MF), der "spiser" og nedbryder fremmedlegemer. Efter at have bundet og aktiveret T-cellerne, mener man, at dendritcellerne dør ved apoptose.

Passiv immunterapi

Ved passiv immunterapi tilføres patienten antistoffer udefra, der genkender og dræber kræftcellerne. Immunsystemets antistoffer har i fostertilstanden lært ikke at genkende og

ødelægge kroppens egne celler. Da kræftceller jo stammer fra kroppens egne celler, ligner de i store træk disse og genkendes derfor heller ikke af vores egne antistoffer. Mange typer kræftceller har imidlertid ofte *peptider* på overfladen, som stammer fra de muterede gener i kræftcellen, og som gør dem genkendelige (boks 2). Raske celler præsenterer ikke disse peptider, eller i det mindste ikke i ret store mængder. Når lægerne sprøjter antistoffer rettet mod de forandrede peptider på kræftcellerne ind i patienten, genkender antistoffet dem og binder sig til kræftcellen. Derved hæmmer det celledelingen samtidig med, at det udløser en kaskade af reaktioner, som i sidste ende aktiverer andre dele af immunforsvaret, der også angriber kræften. Ved at gentage behandlingen flere gange, opbygger man en koncentration af antistoffer i blodet, som betyder, at immunterapiens virkning holder i flere måneder. I boks 2 er beskrevet et eksempel på behandling af HER2+ brystkræft med passiv immunterapi. Antistoffer er dog langt fra altid så giftige for kræftcellerne, at de slår dem ihjel. Desuden er kræftcellerne snu og muterer og ændrer sammensætningen af deres overfladeproteiner hurtigere, end immunterapien kan følge med. Derfor mister passiv immunterapi i sidste ende sin virkning.

I stedet forsøger forskerne at udvikle en længerevarende immunterapi, hvor patienterne bliver immune over for kræften. Udfordringen er at aktivere immunsystemet til målrettet at ødelægge kræftceller uden at ramme kroppens raske celler. Ved en dendritcellevaccination dyrker forskerne dendritceller i laboratoriet og 'lærer' dem at præsentere antigener fra kræftceller på deres overflader. Når dendritcellerne sprøjtes tilbage i kræftpatienten, præsenterer de kræftcellernes antigener for T-cellerne, der aktiveres og går til angreb på tumoren enten direkte (T-dræberceller) eller ved at aktivere andre immunceller (T-hjælpeceller) (figur 5). T-celler er bedre end antistoffer til at genkende bestemte mønstre af antigener på kræftceller, og er derfor også bedre til at finde kræftceller med små mutationer i deres antigener. Ved at aktivere T-cellerne udløser vaccinen desuden også dannelsen af T-huskeceller, der husker og genkender kræftcellernes antigener. På den måde håber lægerne, at terapien virker i længere tid end den passive immunterapi.



Figur 5. Dendritcellevaccination. Modne dendritceller fremviser tumorantigener for T-cellerne, hvorved det specifikke immunforsvar aktiveres. T-dræberceller angriber kræftcellerne direkte, mens T-hjælpeceller rekrutterer andre immunceller. Desuden dannes T-huskeceller, der husker og genkender fremmede organismer. Denne unikke egenskab ved dendritcellerne gør dem velegnede til kræftvacciner.

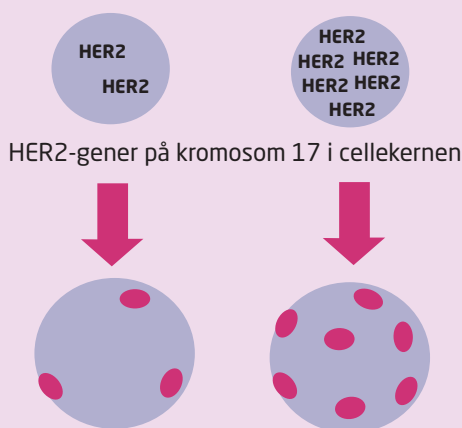
Boks 2. Peptider involverede i brystkræft

Både passiv og aktiv immunterapi udnytter, at kræftceller kan genkendes af immunforsvaret på en anderledes sammensætning af proteiner på deres overflader. Hverken antistoffer eller T-celler genkender eller reagerer på defekte gener, men til gengæld reagerer de på forandrede peptider eller overdrevne mængder protein, som de muterede gener koder for, og som præsenteres på cellernes overflade. Som allerede beskrevet muterer og ændrer kræftcellerne hele tiden disse overflademolekyler og derfor retter immunvacciner sig typisk imod flere forskellige proteiner på en gang, eksempelvis p53, HER2 og survivin.



Figur 6. p53- og HER2-onkogenerne er hyppigt involveret i brystkræft.

Mutationer i p53- og HER2-onkogener er to af de mest almindelige genetiske forandringer i forbindelse med brystkræft (figur 6), og patienter med p53- eller HER2+-tumorer lever kortere tid end andre brystkræftpatienter. HER2 står for Human Epidermal vækstfaktor Receptor 2. HER2-receptorer på cellens overflade giver cellen besked om at dele sig og spiller en vigtig rolle i cellernes livscyklus. I HER2+-brystkræft har de muterede kræftceller et unormalt stort antal HER2-gener og dermed også unormalt mange HER2-receptorer på cellens overflade (figur 7). Forskerne mener, at det høje niveau af HER2-receptorer får cellerne til at dele sig og vokse hurtigere og at det er forklaringen på, at HER2+-brystkræft ofte er langt mere aggressiv end andre former for brystkræft.



Figur 7. HER2+-brystkræft. Muterede kræftceller har et unormalt stort antal HER2-gener, hvilket medfører unormalt mange HER2-receptorer på cellens overflade.

Hos kvinder med HER2+-brystkræft og lymfeknudespredning bruges lægemidlet Herceptin®, med det aktive stof Trastuzumab, som supplerende behandling. Trastuzumab er et eksempel på passiv immunterapi og forhindrer HER2+-tumorer i at vokse ved 1) at binde sig til HER2 på cellen og dermed signalere til immunforsvaret om at gå til angreb og 2) direkte at blokere for, at vækstfaktor kan binde sig til HER2 og derved forhindre, at HER2+-kræftcellen vokser og deler sig. Desværre har Herceptin® også bivirkninger i form af hjerteproblemer hos nogle patienter efter længere tids brug.

Næsten 50 % af alle kræftpatienter og 30 % af patienter med brystkræft har kræftceller, der udtrykker p53-peptider på overfladen (*figur 7*). p53 er et tumor-undertrykkende gen, og mutationer i dette gen fører til dannelsen af stabilt, men inaktivt p53-protein, der ikke længere undertrykker celledelingen, men i stedet hober sig op i cellen. Peptidrester af p53-proteinerne bliver præsenteret på overfladen af kræftcellen, hvor immunforsvaret 'ser' det.

Survivin tilhører en familie af proteiner, der hæmmer apoptose og findes udelukkende i kræftceller og delende celler, der undergår enten unormal (kræft) eller programmeret cellevækst. For stor produktion af survivin er således medvirkende til at gøre celler udødelige, og for høj survivin genaktivitet er hyppigt involveret i kræft.

Fremstillingen af en dendritcellevaccine

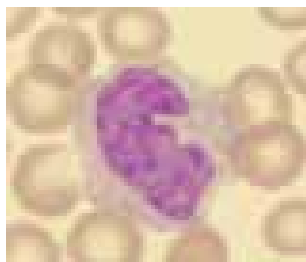
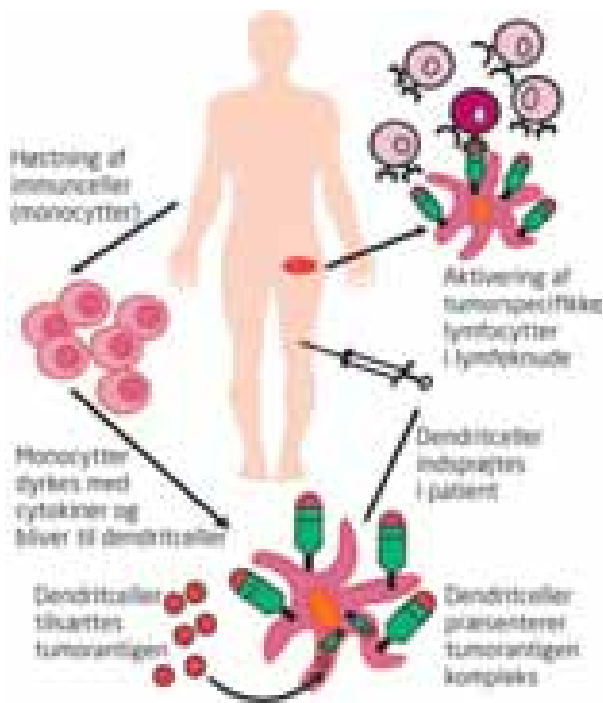
De enkelte trin i udviklingen af dendritcellevaccinationen kan ses i *figur 8*. Første skridt er at isolere monocytter (*figur 9*), som er de ikke-specialiserede forstadier til dendritceller, fra en blodprøve. Vaccinen fremstilles fra patientens eget blod, da det er vigtigt at bruge patientens egne immunceller for at undgå angreb fra immunforsvaret, når cellerne sprøjtes tilbage i kroppen. Det betyder, at hver eneste patient, som skal vaccineres mod kræft, skal have lavet deres egen personlige vaccine. Efter at have isoleret monocytterne videreudvikler forskerne dem i laboratoriet til modne dendritceller. De modne dendritceller tilsættes tumorantigener, og sprøjtes derefter tilbage ind i patienten. Her vil dendritcellerne præsentere deres antigener for T-celler, som aktiveres og starter en immunreaktion mod kræftcellerne.

Selvom fremstillingen af en dendritcellevaccination lyder enkel, er der desværre en række problemer, som betyder, at behandlingen endnu ikke er færdigudviklet. Nogle af de største problemer er, at det er kostbart og arbejdskrævende at fremstille vaccinen, og at der går for mange celler tabt undervejs i processen. En mulig løsning på disse problemer kunne være at automatisere processen, og her spiller både 'intelligent' plastik og nanoteknologi en vigtig rolle. I de følgende afsnit vil vi gennemgå hvert enkelt trin i udviklingen af vaccinen og se nærmere på de enkelte problemer, og på hvordan de kan løses.

Figur 8. Fremstillingen af en dendritcellevaccine.

Udtagning og isolering af monocytter

Det første problem, lægerne støder på, er, at det er nødvendigt at udtage et meget stort antal monocytter (10-100 mio.) fra kræftpatienten for at kunne fremstille vaccinen. Dels kræver det et meget stort antal ens dendritceller for effektivt at aktivere immunforsvaret, og dels går der mange celler tabt undervejs i udviklingen af vaccinen. Da lægerne ikke kan sortere immuncellerne på forhånd, er de nødt til at udtage en blodprøve, der indeholder alle immunforsvarets celler. Men at fjerne så mange immunceller fra en patient, som er alvorligt syg og ofte har et svækket immunforsvar, kan være risikabelt. Derfor forsøger lægerne og forskerne i fællesskab at udvikle en mere effektiv fremstillingsproces, hvor en højere procent af dendritcellerne lærer at udtrykke kræftantigener. Det vender vi tilbage til om lidt.



Figur 9. Monocyt, hvor cellekernen er farvet mørk pink. Lægerne skal bruge 10-100 millioner monocytter til en effektiv vaccine.

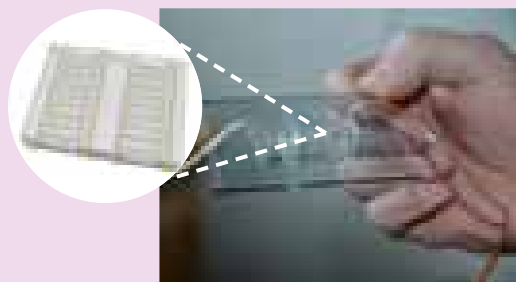
Når patienten har fået taget en blodprøve, isoleres de hvide blodlegemer – som monocytterne er en del af – fra resten af prøvens celler. Det sker ved centrifugering, der adskiller cellerne efter størrelse og vægtfylde. Monocytterne kan ikke direkte separeres fra de øvrige hvide blodlegemer. I stedet sås alle de hvide blodlegemer ud i en petriskål. Kun monocytterne kan hæfte fast til bunden af skålen, så efterfølgende vask fjerner de øvrige celler. Herefter tilsættes *cytokiner* til de isolerede monocytter. Cytokiner er signalstoffer, der giver monocytterne besked om at udvikle sig til umodne dendritceller. Efterfølgende sætter andre cytokiner gang i udviklingen af de umodne til modne dendritceller.

Problemerne i isolerings- og modningsprocessen er mange. For det første er det en tidskrævende proces, og differentiering og modning af cellerne sker ikke lige hurtigt for alle monocytter. For det andet er det svært at vide, hvornår cellerne er modne og klar til høst. Endelig er det vanskeligt at løsribe de modne dendritceller fra petriskålen. Dette gøres i dag ved mekanisk at skrabe cellerne fri fra skålens bund, en proces der beskadiger mange dendritceller. Alle disse problemer er nogle af grundene til, at lægerne er nødt til at udtage så mange celler fra de svækkede kræftpatienter.

Heldigvis er der fremskridt på vej. Mikropumper, der langsomt, men konstant frigiver cytokiner, sikrer en ensartet modning af monocytterne, mens nanotynde proteinlag holder fast i de umodne celler, indtil de er modne og klar til høstning. Du kan læse om mikropumperne i *boks 3* og om høstning af dendritceller i *boks 4*.

Boks 3. Mikropumper styrer celledifferentiering

Differentiering af monocytter til først umodne og dernæst modne dendritceller er helt afgørende for, at resten af immunforsvaret aktiveres. Differentiering af immunceller i kroppen bliver i mange tilfælde styret af cytokiner, som genkendes af receptorer i cellemembranen. Cytokinerne er en gruppe af meget kraftige signalstoffer, som normalt bliver udskilt i nøje kontrollerede mængder og rækkefølge af immuncellerne, når de skal rekruttere andre 'tropper' fra immunforsvaret til bestemte steder i kroppen. Differentiering af monocytter kræver behandling af cellerne med to udvalgte cytokiner i meget lave koncentrationer. For at efterligne modningsprocessen i laboratoriet skal koncentrationen af cytokinerne holdes konstant i op til en uge af gangen. Dette opnår forskerne ved at automatisere tilførslen ved hjælp af mikropumper, der kan frigive cytokiner i en meget langsom, men jævn strøm (*figur 10*).

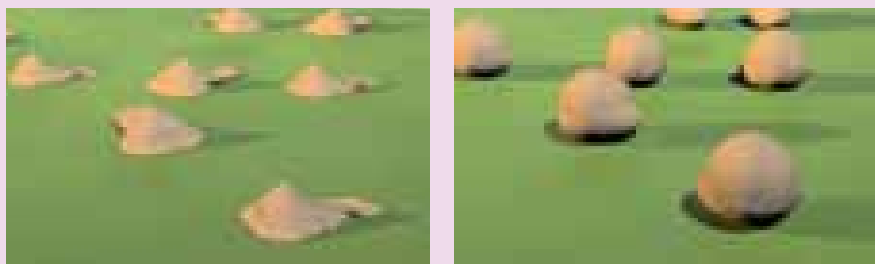


Figur 10. Mikrosystem i plastik med indbyggede mikropumper og væskekanaler.

Mikropumperne er lavet helt i plastik og uden nogen bevægelige dele. Det kan man gøre ved at indbygge nanometer tynde mønstre af elektrisk ledende plastik (*boks 6*), som pumper væsken rundt igennem mikroskopisk tynde kanaler.

Boks 4. Høstning. Hvornår er cellen moden?

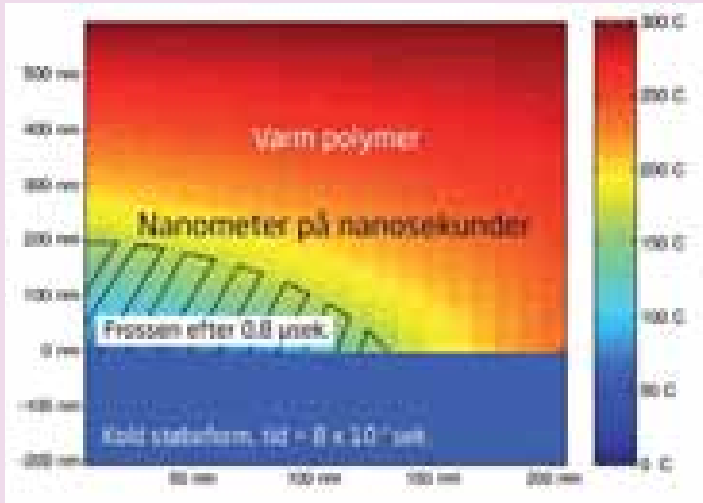
Dendritceller kan kun aktivere resten af immunforsvaret, når de er modne. Modningen sættes i gang i laboratoriet ved at tilsætte de rette cytokiner til cellekulturen, men det er svært at afgøre præcis, hvornår modningsprocessen er færdig. Et vigtigt kendetegn er, at der sker ændringer i typen og antallet af signalmolekyler på dendritcellens overflade. Ved at mærke signalmolekylerne med et fluorescerende stof kan de modne celler ses i et mikroskop og udvælges med en cellesorteringsmaskine. Det er desværre en ret kompliceret proces, der er dyr at automatisere og derfor svær at bruge i stor skala til behandling. Det er desuden svært at få cellerne fri af det underlag, de vokser på, uden at ødelægge mange af dem. Men nu er der hjælp på vej. En gruppe forskere har opdaget, at et protein i kroppen kaldet *fibronektin* virker som en slags 'intelligent' cellelim, der holder cellerne på plads, indtil de er modne, hvorefter de selv hopper af underlaget. De umodne celler er spredt ud på fibronektinoverfladen som et spejlæg, men under modningen trækker de sig gradvist sammen til en kugle og mister deres vedhæftning til underlaget (*figur 11*). Mikroskopiske mønstre af fibronektin kan derfor bruges til at 'lime' de enkelte dendritceller fast på en overflade, indtil de er modne.



Figur 11. Venstre: Fibronektin limer de umodne dendritter fast til overfladen. Højre: Når cellerne er modne trækker de sig sammen til kugler og slipper underlaget.

Men – det lyder jo næsten for godt til at være sandt. Og det er det på en måde også: Fibronektin er, ligesom de fleste andre proteiner, et ret skrøbeligt molekyle, hvilket gør det svært at fremstille mikromønstre af fibronektin til engangsbrug. Engangsudstyr til celledyrkning fremstilles normalt ved sprøjtestøbning, hvor 250 °C varm plastik sprøjtes ind i en kold metalform og størkner. Men proteiner går i stykker allerede ved temperaturer over 60-70 °C. Ved 250 °C bliver proteiner ødelagt på mindre end et mikrosekund! Heldigvis har forskerne fundet en genial løsning på problemet, og den hedder 'nanometer'. Metal transporterer varme langt bedre end plastik gør, og det har vist sig, at når den varme plastik under indsprøjtningen rammer det kolde metal, afkøles de første 100 nm af plastikoverfladens tykkelse på under et µsek (*figur 12*). Det er så hurtigt, at det 10 nm tynde lag protein på metaloverfladen så at sige aldrig når

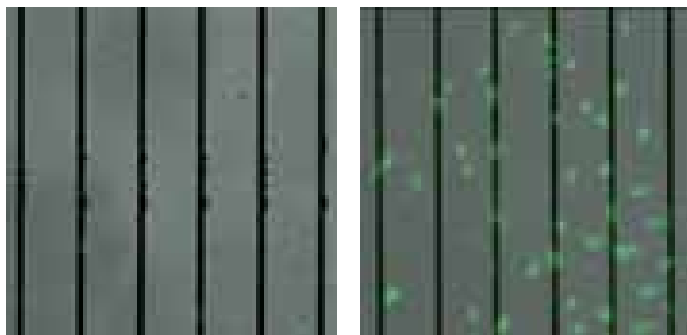
at mærke den høje temperatur og derfor ikke går i stykker. Det er bevist, at metoden virker i laboratoriet, men forskerne mangler endnu at afprøve den til dyrkning af dendritceller.



Figur 12. Indstøbning af proteiner i plastik. En støbeform med proteiner på overfladen overhældes med varm plastik. Figuren viser den beregnede temperatur i et 800 nm tykt tværsnit gennem støbeform og sprøjtestøbt plastik. Allerede efter 800 nsek. er plastikoverfladen afkølet så meget, at den er uskadelig for proteiner.

Oplæring af dendritceller

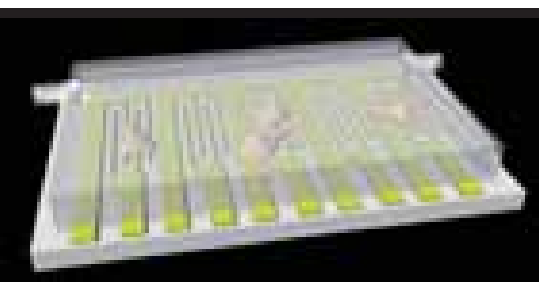
Under den normale modningsproces i kroppen fanger de umodne dendritceller antigener, mens de patruljerer i kroppens væv. Herefter modnes de til antigen-præsenterende dendritceller og vandrer til lymfevævene. Men da kræftcellerne som tidligere beskrevet oprindeligt stammer fra vores egne celler, reagerer de umodne dendritceller ikke altid på kræftcellernes antigener. I stedet må de hjælpes på vej i laboratoriet ved hjælp af elektroporation. Ved elektroporation giver man cellerne et elektrisk stød, som i et kort øjeblik laver bittesmå huller – nanoporer – i cellemembranen. Hvis man forinden blander de modne dendritceller med mRNA som for eksempel koder for p53- eller HER2-proteiner fra brystkræftceller, vil mRNA i det korte tidsrum smutte igennem hullerne ind i dendritcellerne. Når det fremmede mRNA er inde i cellen, lukker hullerne i membranen sig selv igen, og det fremmede mRNA bliver oversat til protein sammen med cellens eget mRNA (figur 13). Derved vil dendritcellen præsentere kræftproteiner (antigener) på sin overflade.



Figur 13. Elektroporation. Dendritceller har fået indført mRNA, der koder for det grønt fluorescerende protein EGFP (Enhanced Green Fluorescent Protein). EGFP bruges som kontrol for optagelse af mRNA og oversættelse til protein. Cellerne er dyrket under samme forhold, bortset fra at cellerne i højre billede har fået en elektrisk puls gennem guld-mikroelektoder (mørke lodrette linjer i billederne). De mange grønne celler viser, at elektroporation med mikroelektroder er en effektiv metode til celleoplæring.

En af ulemperne ved normal elektroporation med millioner af celler mellem millimeter store elektroder er at man ikke kan styre størrelsen af den elektriske puls, som rammer den enkelte celle. En anden er, at forskerne, på grund af de store elektroder, er nødt til at give cellerne et ret stort stød (1000 volt), som i sidste ende dræber en del af cellerne. Dette er endnu en grund til, at lægerne er nødt til at udtage så mange immunceller fra patienten. En tredje ulempe ved elektroporation er, at det langt fra er alle dendritceller, som optager kræftcellens mRNA, og det er vanskeligt at finde de rigtige. For at løse disse problemer prøver man at udvikle en automatiseret metode til elektroporering på enkelt-celle niveau (*figur 14*). Derved vil det elektriske stød være meget mindre, og der vil være større chance for, at cellen overlever.

For at lave elektroporation på enkelte eller få celler ad gangen kræver det 1) meget mindre elektroder end de nuværende, som er millimeter til centimeter brede, og 2) billige elektroder i stedet for de eksisterende dyre af guld. Det er for nylig lykkedes danske forskere som de første i verden at fremstille udstyr til elektroporation, som er lavet udelukkende i plastik og med elektroder i mikrostørrelse! Elektrisk ledende plastik er en relativ ny opfindelse, som du kan læse mere om i *boks 5*. Desuden har forskerne bevist, at mikroelektroder på størrelse med en celle kan bruges til at få mRNA ind i dendritceller (*figur 13*).



Figur 14. Illustration af mikroelektroder med enkelte celler siddende oven på.

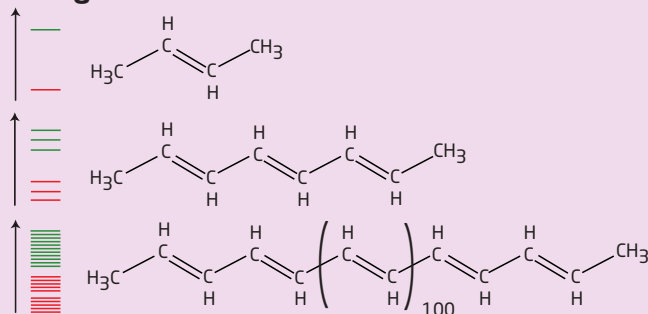
Dette er enestående resultater, dels fordi plastik er billigt og let at masseproducere, og dels fordi brugen af mikroelektroder ødelægger færre celler og dermed er mere skånsom for patienterne. Endnu mangler forskerne dog at kunne lave plastikelektroder, der er lige så effektive som dem af guld. Selvom resultaterne kun er enkeltstående demonstrationer, er det et stort skridt fremad imod udviklingen af effektive dendritcellevacciner.

Boks 5. Elektrisk ledende plastik

Polymerer, i daglig tale kaldet plastik, er lange organiske molekyll kæder. I de fleste polymerer kræver det så meget energi at flytte elektroner gennem kæden, at plastik normalt ikke leder elektrisk strøm. Man siger, at energibarrieren er for stor. Plastik er derfor normalt en *isolator*.

For at fremstille billigere og mindre elektroder til elektroporation af celler ønsker forskerne imidlertid at bruge elektrisk ledende plastik. Hvis plastikken skal blive elektrisk ledende, gælder det om at mindske den energi, som det kræver at flytte elektroner i materialet. Det er velkendt fra organisk kemi, at energibarrieren, det vil sige afstanden mellem to energiniveauer kan gøres mindre ved at indbygge dobbeltbindinger i polymerkæden, specielt hvis det er præcis hver anden binding der er dobbelt. Den slags gentagne dobbeltbindinger kaldes for *konjugerede dobbeltbindinger*. Hver polymerkæde skræddersyes til at have hundredevis af konjugerede dobbeltbindinger, så energiniveauerne kommer at ligge helt tæt i et *energibånd*, som du kan se i figur 15. Polymeren er dog stadig ikke elektrisk ledende. Det skyldes, at hele energibåndet er fyldt op med elektroner, som ikke vil give plads for hinanden. Derfor laves der 'huller' i båndet ved at fjerne nogle af elektronerne. Det gøres kemisk ved at oxidere polymeren, som derved bliver elektrisk ledende.

Energi



Figur 15. Ledende plastik. Lange polymerkæder får tætliggende energiniveauer (røde: fyldt med elektroner; grønne: tomme), når de bygges med skiftevis enkelt- og dobbeltbindinger i kæden.

Kvalitetskontrol af dendritceller

Når monocytterne er blevet til modne dendritceller og oplært med mRNA fra kræftceller, er de klar til høst og brug i vaccinationen af patienten. Men først vil forskerne gerne være sikre på, at dendritcellerne er differentierede og oplærte som planlagt. Der er flere krav, der skal opfyldes, for at man kan tale om en succesfuld transfektion og differentieringsproces: 1) Monocytterne skal modnes til dendritceller med typiske dendritegenskaber, det vil sige differentieringsprocessen skal forløbe ligesom i kroppen. 2) Tilstrækkeligt mange

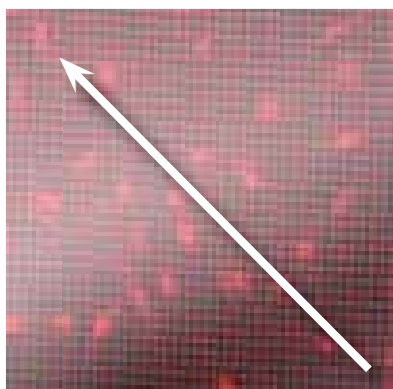
dendritceller skal overleve elektroporationen. 3) De oplærte dendritceller skal udtrykke de ønskede antigener og 4) i tilstrækkeligt store mængder til, at det bliver opdaget af T-cellerne og 5) sidst så skal udtrykkelsen af proteinet og præsentationen af antigener vare længe nok til at kunne aktivere T-cellerne i kroppen.

Kontrollen foregår ved først at undersøge, om dendritcellerne udtrykker de rigtige overfladeproteiner karakteristiske for modne dendritceller, og om de modne dendritceller vil bevæge sig mod lymfeknuderne, når de bliver sat tilbage i patienten (*figur 16*). Desuden undersøger forskerne, om cellerne præsenterer de rigtige antigener, og om de kan stimulere andre immunceller. T-celleaktivering kan kun undersøges ved at lade dendritcellen kommunikere direkte med en T-celle: T-cellen bliver kun aktiveret, hvis den møder det rigtige antigen præsenteret sammen med de rigtige assisterende proteiner på dendritcellens overflade.

Modningskontrol

Dendritcellernes modenhed undersøges altså i dag ud fra analyse af deres overfladeproteiner. I en fremtidig automatiseret proces kan modenhed blandt andet undersøges ved at dyrke dem på en overflade med fibronektin som beskrevet i *boks 5*. Når dendritcellerne er modne, slipper de automatisk overfladen ligesom modne æbler selv falder af træet. For at undersøge om de oplærte dendritceller også vandrer til lymfeknuderne, som de skal, efterligner forskerne kroppens egen vejviser, nemlig stigende koncentration af cytokiner, der 'lokker' cellerne det rigtige sted hen (*figur 16*). Cellevandring styret af *koncentrationsgradienter* kaldet for *kemotaksi*.

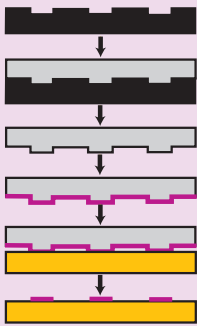
De stigende cytokinkoncentrationer trykkes i mønstre på plastikoverflader ved hjælp af en metode, der hedder Microcontact Printing. Det er en slags 'nano-kartoffeltryk', hvor man først dypper et stempel i en opløsning af de cytokiner, man vil lave mønstre med, hvorefter man trykker stemplet ned på polymeroverfladen. Polymeren får derved overført cytokinerne lagt ud i det mønster, der var på stemplet. Du kan læse mere om metoden i *boks 6*.



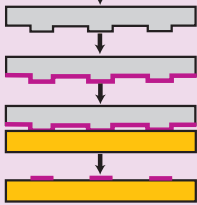
Figur 16. Cellers evne til at finde vej kan undersøges ved at udlægge 'lokkesignaler' i stigende mængde hen over en overflade. Mikroskopbilledet viser et eksempel på et mikromønster af proteinet fibronektin (rødt fluorescerende) med stigende tæthed på overfladen i pilens retning. Efter mønstring er der udsået celler, som er i gang med at vokse og bevæge sig rundt på billedet. Det afbildede område er 500 x 500 μm .

Boks 6. Nano-kartoffeltryk

Proteinmønstre på plastikoverflader kan anvendes til mange ting inden for medicinsk forskning. En meget anvendt og simpel metode til at lave proteinmønstre er 'Micro-contact printing' eller 'Nano-kartoffeltryk'. Princippet er meget lig kartoffeltryk. Et gummistempel med mønster dyppes i en proteinopløsning, og efter et stykke tid har der lagt sig præcis ét lag proteiner (cirka 5 nanometer tykt) på stemplets overflade. Der er nu kommet 'protein-tryksvætte' på stemplet, og når det efterfølgende bliver trykket ned på en plastikoverflade, overføres proteinlaget fra de forhøjede områder på stemplet (figur 17 og 18). Det er muligt at trykke meget små mønstre med nanometer skarpe afgrænsninger i hånden. Det sværeste er, ligesom i kartoffeltryk, at få flere efterfølgende tryk med forskellige proteiner til at ligge præcist i forhold til det første proteinmønster. Metoden har også vist sig svær at bruge til massefremstilling, men det har forskerne for nylig fundet en løsning på som beskrevet i boks 4 om sprøjtestøbning.



Figur 17. Princippet i nano-kartoffeltryk. Et gummistempel med mønster påføres en proteinopløsning, og mønstret overføres til en plastikoverflade.



Figur 18. Nano-kartoffeltryk. Det store billede er et mikroskopbillede af mønstrede rød-fluorescerende antistoffer, hvor hver linje har en bredde på 0,5 μm . I hvert af de indsatte billeder bliver kanten af en linje i mønstret forstørret. De mest detaljerede billeder i nederste række med dimensioner under 1 μm er lavet med et Atomic Force Mikroskop. Her er det muligt at se hvert enkelt antistofmolekyle.



Funktionskontrol

Til allersidst i vaccinefremstillingsprocessen undersøger forskerne, om dendritcellerne udtrykker kræftantigenerne. Hvis cellerne består kvalitetskontrollen, er de færdigudannede og klar til at blive sprøjet tilbage ind i patienten. Efter alt dette arbejde kan lægerne nu blot håbe på, at det er lykkedes dem at fremstille en vaccine, der virker. Først når dendritcellerne er tilbage i patienten, vil det vise sig, om cellerne præsenterer det rigtige kompleks af antigener og assisterende proteiner, der kan aktivere T-cellerne. I *figur 19* kan du se en opsummering af trinene i fremstillingen af dendritcellevaccinen.

Fremstilling af en dendritcellevaccine er en kompliceret og langvarig proces, og de mange immunceller, som lægerne fjerner fra patienten, svækker de skrøbelige patienters immunforsvar. Derfor ville det bedste være, hvis man kunne oplære dendritcellerne direkte inde i patientens krop. Det er en mere simpel og skånsom behandlingsmetode. Ulempen er imidlertid, at man ikke har mulighed for at kontrollere oplæringens kvalitet i laboratoriet, og derfor er der en risiko for dårlig eller direkte fejlagtig oplæring af dendritcellerne, så de også angriber raske celler i kroppen.



Resultater og fremtid for dendritcellevaccinen

Det er vigtigt at huske, at dendritcellevaccination er en forsøgsbehandling og bruges derfor hverken i Danmark eller i udlandet som standardbehandling af kræft i dag (2008). Typisk prøver lægerne først vaccinationen på patienterne, når de uden held har forsøgt andre behandlinger. Flere studier har vist lovende resultater, men lægerne mangler viden om den optimale type vaccine og om, hvilke patienterne der kan behandles.

Efter at patienten er blevet vaccineret, går der cirka 6-8 uger, før immunforsvaret er klar med et T-dræbercelle angreb på kræftcellerne og før kan læger og patienter altså ikke få svar på, om vaccinen virker. I et dansk forsøg lavet med 19 patienter med fremskreden brystkræft betød dendritcellevaccinationen, at kræften stabiliserede sig eller aftog hos 8 patienter. Selvom disse resultater ikke synes imponerende, er det positive tegn på, at en dendritcellevaccination har en effekt på kræftcellerne. I forsøget blev der brugt en simpel vaccine med p53 an-

Figur 19. Fremstilling af dendritcellevaccinen. Processen starter med sortering af patientens blodlegemer. De hvide blodlegemer isoleres, og monocytterne udvikles til først umodne og efterfølgende modne dendritceller. Dendritcellerne 'oplæres' til at genkende et eller flere kræftantigener ved elektroporation med mRNA fra kræftcellerne. Til sidst kontrollerer forskerne om dendritcellerne er modne og oplærte, før de sprøjtes tilbage i patienten.

tigen-præsenterende dendritceller. Som tidligere nævnt forventer lægerne at kunne opnå bedre resultater ved at bruge dendritceller med flere forskellige kræftantigener. Desuden blev vaccinen afprøvet på alvorligt svækkede patienter, som blev yderligere svækket på grund af udtagelsen af deres immunceller til vaccinen. Målet og håbet for den forskning, som vi har beskrevet i dette kapitel, er dels at udvikle de forbedrede teknikker og dels at samle alle trinene i et automatiseret og dermed hurtigere og langt mere effektivt system, en slags cellereaktor. Kortere fremstillingstid, færre immunceller udtaget fra patienterne samt dendritceller, der præsenterer flere antigener og dermed fremkalder et meget større immunangreb på kræftcellerne, vil alt sammen forbedre vaccins virkning væsentligt.

Udviklingen af mere effektiv immunterapi er et enestående eksempel på, at moderne medicinsk forskning og udvikling kræver kendskab til mange forskellige faglige discipliner. I vaccineprojektet har lægerne præsenteret forskerne for et problem fra deres daglige arbejde med kræftpatienter. Gennem et samarbejde mellem biologer, fysikere, ingeniører, læger og ikke mindst personalet, der arbejder med den eksisterende behandling, er parterne i fuld gang med at udvikle en bedre immunterapi, der i løbet af nogle få år forhåbentlig hjælper alvorligt syge patienter med at vinde kampen mod kræft.



Kapitlets forfattere. Redaktør Anne Hansen og Professor Niels B. Larsen.





Nanomaterialer - muligheder og risici

Anders Baun, Steffen Foss Hansen, Nanna Hartmann, Institut for Vand og Miljøteknologi

Stig I. Olsen, Institut for Planlægning, Innovation og Ledelse

Mona Lise Binderup, Henrik Rye Lam, Fødevareinstituttet

Nanomaterialer findes allerede i dag i en række produkter og i fremtiden kommer der endnu flere. Disse nanomaterialer er tilsat for at give produkterne nye og forbedrede egenskaber. Man kan eksempelvis købe slidstærk og farveholdbar maling, sportstøj, der holder sig lugtfri selv efter flere uger i sportstasken, og bilkatalysatorer, der fjerner skadelige gasser fra bilens udstødning. Den nyeste forskning viser dog også, at nogle nanomaterialer kan være farlige for mennesker og miljø. En af fremtidens store opgaver er at inddrage overvejelser om risiko og miljøpåvirkninger, når vi bruger og udvikler nanoprodukter.

Nyt forskningsfelt

Denne bog illustrerer, at nanoteknologi rummer mange nye og spændende muligheder, der vil påvirke og forandre vores hverdag inden for en lang række områder. Indtil for ganske få år siden var man ikke opmærksom på, at der også kunne følge nogle negative effekter med nanoteknologiens mange anvendelser. I 2004 observerede en forskningsgruppe fra NASA i USA imidlertid, at mus fik skader på lungerne efter at have været udsat for høje koncentrationer af carbonnanorør. Med opdagelsen af de første risici fulgte en vis skepsis over for nanoteknologi både hos mange politikere og i den almindelige befolkning. Mens nogle nanomaterialer vil være uskadelige for både mennesker og miljø, kan andre typer af nanomaterialer vise sig at have uheldige virkninger. Undersøgelser af nanomaterialers giftighed har ført til et helt nyt videnskabeligt forskningsfelt *nanotoksikologi*. I dette kapitel vil vi fortælle, hvad man i dag ved om nanomaterialers uønskede effekter, samt beskrive metoderne til risikovurdering.

Størrelsen er vigtig

Toksikologi er studiet af stoffers giftighed. Ved nanotoksikologi undersøger forskerne giftigheden af materialer i nanostørrelse. Et *nanomateriale* er defineret som et materiale,

der er 0,1-100 nm i mindst en dimension. Det vil sige, at nanopartikler ('nano' i tre dimensioner), nanorør ('nano' i to dimensioner) og nanometer tynde overfladefilm ('nano' i en dimension) alle defineres som nanomaterialer. Du kan læse mere om definitionen af nanomaterialer i boks 1.

Selvom et materiale er ufarligt i større form, kan det godt vise sig at være giftigt, når det er i nanostørrelse. For eksempel er guld- og sølvsmykker helt ufarlige, mens nanopartikler af de samme materialer for det første er mere reaktive og for det andet, fordi de er så små, kan trænge ind i mennesker, dyr og planter (figur 1). Her kan partiklerne muligvis lave vævsskader eller fremkalde resistens hos bakterier. Nanomaterialer kan altså alene i kraft af deres størrelse have nogle nye egenskaber, som betyder, at vi ikke automatisk kan antage, at nanomaterialer er ufarlige, fordi deres større 'søsken' er det. Omvendt betyder det dog ikke, at alle nanomaterialer er farlige. For eksempel bruges nanopartikler af fedt til at transportere kræftmedicin frem til kræftceller. Fedtpartiklernes ringe størrelse betyder, at de lettere bliver optaget fra blodet, men de nedbrydes af kroppens egne enzymer og genbruges til andre formål.



Figur 1. Smykker af guld er ufarlige, fordi guld er et ædelmetal og derfor inaktivt. Guldpartikler i nanostørrelse (højre) har overraskende vist sig at være meget reaktive og egner sig derfor vældigt godt som katalysatorer. Det er dog uvist, om partiklernes reaktivitet er farlig for mennesker og dyr.

Risikovurderinger af nanomaterialer

Risikovurdering kendes fra mange andre områder, og det er nærliggende at sammenligne vurderinger af nanomaterialerne med de vurderinger, der i dag laves af kemiske stoffer. Her indgår de kortlagte risici i en samlet risikovurdering af anvendelsen af nanomaterialer, og vurderingerne indgår så igen i en overordnet politisk afvejning af, hvorvidt risikoen er samfundsmæssig acceptabel eller ej. Hvis man vil vide, om der er en risiko ved anvendelsen af et stof, er der to simple spørgsmål, man ønsker at besvare:

- I hvor høj grad bliver man udsat for stoffet?
- Hvor farligt er stoffet?

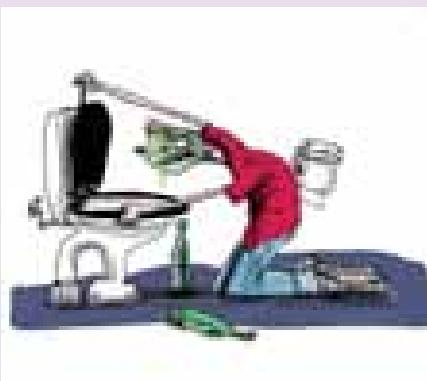
For eksempel ved de fleste godt, at for meget alkohol er farligt, men såvel den akutte forgiftning – for mange øl fredag aften – som den kroniske – alkoholisme – afhænger af, hvor meget alkohol man indtager. Det samme mener man på nuværende tidspunkt gælder for nanomaterialer. Det vil sige, at risikoen afhænger af, om man kommer i kontakt med materialerne, og om de i sig selv er skadelige. I videnskabelig sammenhæng kalder man de

to ovennævnte spørgsmål for en *eksponeringsvurdering* og en *effektvurdering* (figur 2). Ved at inddrage risikovurderinger på et tidligt tidspunkt i udviklingen af nye nanomaterialer kan vi forsøge at forebygge skader på mennesker og miljø uden at standse udviklingen af nanoteknologiske produkter.

Eksponeringsvurdering: Vurdering af sandsynligheden for, at dyr, mennesker eller miljø kommer i kontakt med et givent materiale.



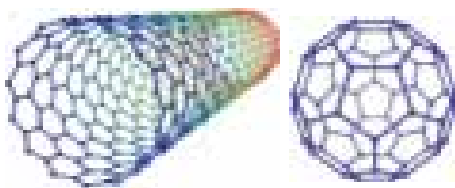
Effektvurdering: Vurdering af, hvor skadeligt et materiale eventuelt er ved eksponering.



Figur 2. Eksponering (venstre) og effekt (højre) af alkohol.

Nanomaterialer i vækst

Mængden af nanomaterialer, der produceres og anvendes på verdensplan, har stor betydning for, hvor meget miljøet og mennesker bliver udsat for. Desværre er det meget vanskeligt at skaffe præcise oplysninger om de producerede mængder. For nogle materialer kan man foretage skøn over produktionen, men for hovedparten af nanomaterialerne er dette ikke muligt. Produktionen af carbonholdige nanomaterialer som nanorør og *fullerener* (figur 3) er blevet anslået til mere end 1000 tons på verdensplan i året 2003. Siden er dette tal naturligvis steget i takt med, at brugen af nanomaterialer i flere typer af produkter er vokset, men hvor meget produktionen er i dag kan kun skønnes groft. Nanorør tilsættes blandt andet byggematerialer og sportsudstyr for at gøre dem stærkere, mens fullerener blandt andet bruges i smøreløber. Vi ved, at mængden af nanobaserede produkter stiger dramatisk år for år, og vi kan derfor antage, at industriarbejdere, forbrugerne og miljøet udsættes for en stigende mængde nanomaterialer både nu og endnu mere i den nærmeste fremtid.

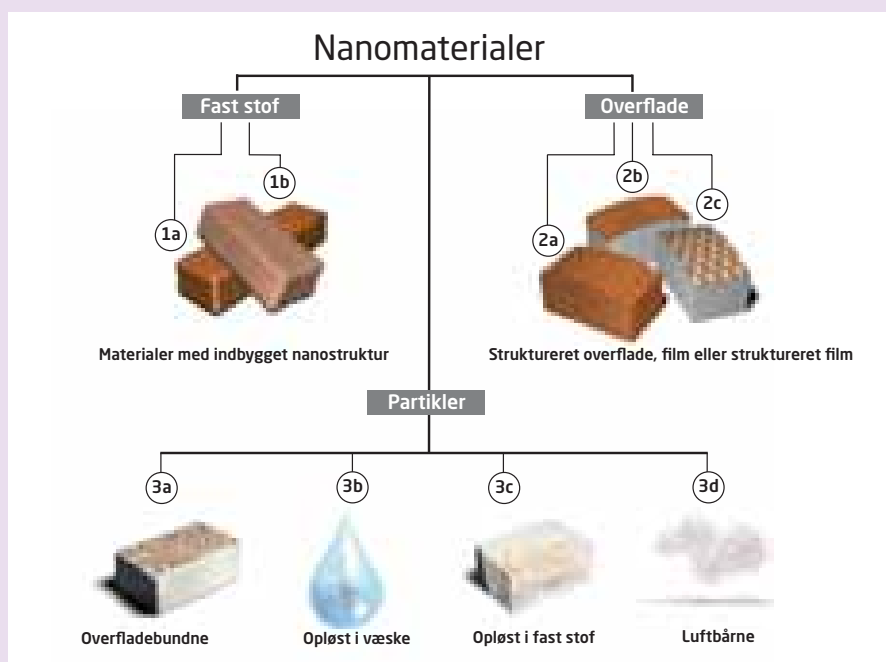


Figur 3. Produktionen af blandt andet nanorør og fullerener stiger hvert år. Nanorør tilsættes byggematerialer og sportsudstyr for at gøre dem stærkere, mens fullerener bruges i smøreløber.

Det er dog ikke kun mængden, der afgør om vi bliver udsat for nanomaterialer. Som det fremgår af *boks 1*, findes der nemlig mange forskellige typer af nanomaterialer. Materialetypen, og hvor i produktet nanomaterialet befinder sig, har også stor betydning for, om man bliver udsat for det, og det er således nyttigt at opdele nanoteknologiske produkter efter nanomaterialets placering i produktet. *Figur 4* viser opdelingen af de forbrugerprodukter, der var tilgængelige på internettet i 2006, efter principperne i *boks 1*.

Boks 1. Nanomaterialer er mange ting

Som kapitlerne i denne bog viser, dækker begreberne 'nanoteknologi' og 'nanomaterialer' over utroligt mange forskellige ting. For at definere 'nanomaterialer' mere præcist kan man opdele dem efter, hvor i produktet materialet sidder. Det giver os tre overordnede kategorier, nemlig produkter, hvor hele materialet har nanostruktur (1a-1b), produkter med nanomaterialer på overfladen (2a-2c) og produkter med nanopartikler (3a-3d). Du kan se eksempler på de forskellige produkter og materialer på modsatte side.



Materialer med nanostruktur



Overflade og fast stof af samme materiale, eksempelvis nanokrystallinsk kobber med stor brudstyrke



Overflade og fast stof af flere materialer, eksempelvis porøse piller af magnesiumchlorid til opbevaring af ammoniak



Nanomaterialer på overflader



Fast stof med overfladestrukturer i samme materiale, eksempelvis cellevenerig plastik til implantater



Umønstrede nanofilm til dugfri solbriller



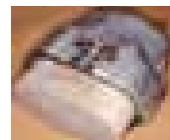
Mønstrede nanofilm på et andet materiale, eksempelvis magnetiske film i harddiske



Nanopartikler



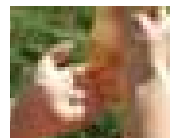
Platinnanopartikler bundet til overfladen af bærematerialet i bilkatalysatorer



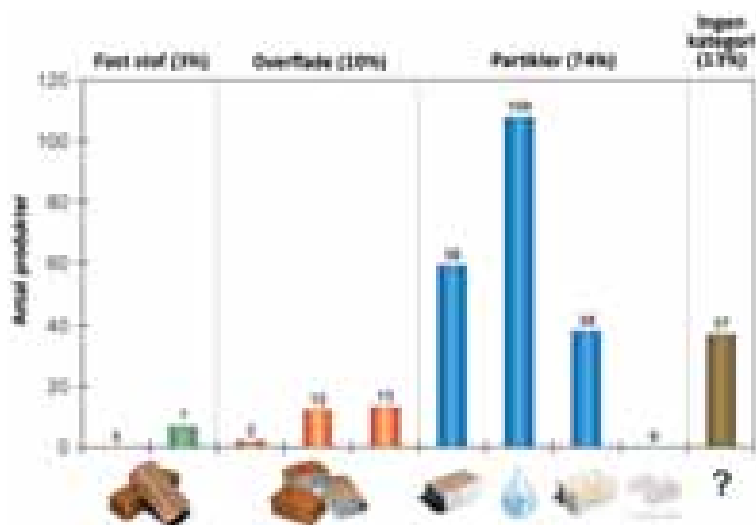
Carbonnanorør blandet i fast stof i tennisketsjere og racercykler



Titaniumdioxid i solcreme

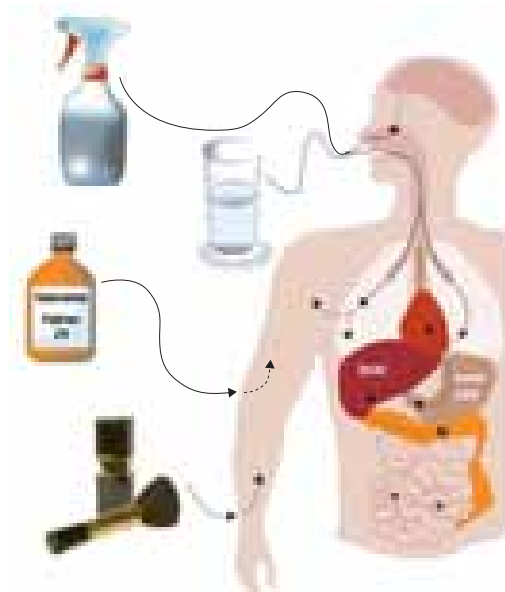


Luftbårne nanopartikler i forbindelse med produktion



Figur 4. Antallet af forbrugerprodukter til salg på internettet i 2006, som ifølge producenten er baseret på nanoteknologi. Produkterne er opdelt efter placeringen af nanomaterialet i produktet. Produkter som katalysatorer og det meste medicin sælges ikke via internettet og indgår derfor ikke i undersøgelsen.

Figur 4 viser, at størstedelen af de forbrugerprodukter, der er til salg på internettet, indeholder nanopartikler opløst i væske. Det er for eksempel rengøringsmidler, midler til overfladebehandling, maling, kosmetik og solcreme, og påvirkningen fra nanopartikler i disse produkter sker hovedsageligt gennem huden eller via åndedrættet. Figur 5 viser de forskellige måder man kan optage nanopartikler på sammen med eksempler på relevante produkter.

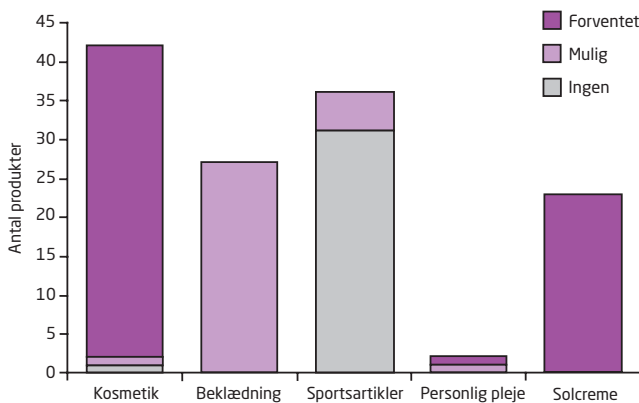


Figur 5. Eksponeringsveje. Nanopartikler kan blive optaget gennem huden, munden og ved indånding gennem luftvejene.

Luftbårne nanopartikler (for eksempel nanorør eller fullerener) finder man normalt ikke i forbrugerprodukter (figur 4). Frie nanopartikler findes derimod i forskningslaboratorier og på fabrikker, hvor der kan være risiko for, at de ansatte indånder partiklerne og måske får skader på lunger eller andre organer. Som nævnt i indledningen har dyreforsøg vist, at luftbårne carbonnanorør og fullerener har skadelige virkninger på lungevæv. Dette vender vi tilbage til senere i kapitlet.

Eksponeringsvurdering: Hvor meget udsættes vi for?

Som vi har set, afhænger eksposering altså af, hvor meget der er af et givent nanomateriale og hvor i produktet det sidder. I en undersøgelse fra 2007 fandt man, at der var 243 nanobaserede produkter på markedet i Danmark. Opgørelsen dækker kun de såkaldte forbrugerprodukter og ikke industrielle produkter som for eksempel *bilkatalysatorer* eller elektronik baseret på nanoteknologi. Af de 243 forbrugerprodukter var 134 beregnet til personlig pleje eller sportsbrug. Figur 6 viser, at forbrugeren sandsynligvis bliver udsat for nanopartikler i kosmetik og solcreme ('forventet'), mens det ikke er særligt sandsynligt, at man bliver udsat for nanopartikler i sportsudstyr, fordi partiklerne er indkapslet i produktet ('ingen'). 'Mulig' eksposering betyder, at man ikke kan udelukke, at man kan blive udsat for nanopartikler fra produktet.



Figur 6. Eksponeringsvurdering af produkter med nanomaterialer. Der er stor sandsynlighed for eksposering af nanopartikler i kosmetik og solcreme, lav eller ingen sandsynlighed med hensyn til sportsartikler, mens der er en mulighed for eksposering af nanopartikler fra tøjet.

Det er i dag stærkt omdiskuteret, hvor meget nanomaterialer påvirker miljøet. Fra tidligere tiders anvendelser af ny teknologi ved man dog med sikkerhed, at materialer, der anvendes i samfundet, før eller siden også dukker op i naturen. Fra produktionen af nanomaterialer vil der kunne udledes nanopartikler med spildevand og affald og som luftbårne partikler fra udsugning. Ser man på de nanobaserede forbrugerprodukter (figur 4), kan nanopartikler som for eksempel titaniumdioxid (TiO_2), zinkoxid (ZnO) og fullerener i væsker slippe ud i vandmiljøet. Disse nanopartikler anvendes blandt andet i solcreme, kosmetik og bilplejeprodukter, der efter brug vaskes af og ender i spildevandet eller direkte i miljøet. Nanopartikler, der sidder fast på en overflade, kan også slippe ud i naturen. Et eksempel

er metallet platin, som bruges i bilkatalysatorer (figur 7). Nanopartikler af platin er bundet til en overflade af keramik og kan ved almindelig slid rive sig løs fra katalysatormaterialet. Man har således fundet et stigende indhold af platin i støv opsamlet i svenske vejtunneler, og den nyeste forskning viser, at der netop er tale om platin i nanostørrelse.



Figur 7. Bilkatalysatorer indeholder nanopartikler af platin, der renser udstødningsskassen for skadelige nitrogenforbindelser. Partiklerne kan imidlertid slides af katalysatormaterialet og slippe ud i miljøet.

Dette er et eksempel på et af de dilemmaer, som mange nanomaterialer sætter os i: Bilkatalysatorerne med nanopartikler er en af de vigtigste grunde til, at luftforureningen fra biler er blevet reduceret, men samtidig skaber vi med de selv samme miljøbeskyttende katalysatorer ny forurening. Her skal nytteværdien af katalysatorer med nanoplatin altså holdes op imod den mulige skadevirkning af platin på nanoform.

Et andet eksempel på et muligt dilemma er anvendelsen af nanopartikler af jern til rensning af forurenede grundvand. Grundvandsforureningerne stammer fra de klorholdige væsker, man tidligere anvendte til tøjrensning – de såkaldte klorerede opløsningsmidler. Stofferne er tungere end vand, og hvis de bliver spildt på jorden, kan de sive ned til grundvandet. For flere år siden opdagede man, at man kan fjerne den slags forurening med jern. Det er dog en vanskelig proces, der kræver store gravearbejder, at få jernet ned til grundvandet (figur 8). Problemet kan nu løses med jernnanopartikler, der takket være deres ringe størrelse kan pumpes ned i grundvandet uden graveri. Her er altså en mere nænsom metode til at rense forurenede grundvand, som desværre samtidig direkte udsætter miljøet for nanopartikler.



Figur 8. Tidligere har man bygget store 'jernmure' for at rense grundvandet for forurening. I dag kan nanopartikler af jern pumpes direkte ned i undergrunden uden gravearbejde.

For både nanopartikler af platin og jern findes der ikke nogen videnskabelig dokumentation for, at de har skadelige virkninger på mennesker eller miljø. Alligevel er det vigtigt, at man foretager den slags risikovurderinger af mulige uønskede virkninger på mennesker og miljø, inden anvendelsen af materialerne udvides.

Nanomaterialer har særlige egenskaber

Det er vigtigt at understrege, at nanomaterialer er lige så forskellige som andre materialer. Ligesom der er forskel på farligheden af køkkensalt og kviksølv, vil farligheden af et nanomateriale også afhænge af materialets kemiske sammensætning. For nanopartikler er det dog ikke kun den kemiske sammensætning, der er vigtig, men også de egenskaber, partiklerne opnår i kraft af deres beskedne størrelse. Kemiske reaktioner sker altid på overfladen af materialer. Jo mindre en partikel er, jo større en procentdel af dens atomer befinder sig på overfladen. Flere overfladeatomer betyder således også større kemisk reaktivitet. Derfor er såvel overfladeareal som reaktivitet per gram materiale væsentlig større for nanomaterialer sammenlignet med de samme materialer i større størrelse. Den overraskende reaktivitet af guldnanopartikler, som vi nævnte i indledningen, kan netop forklares med, at partiklerne har mange flere overfladeatomer end større guldparkler. Guldnanopartikler skifter dels farve til rød og blå (figur 9), men bliver desuden meget reaktionsvillige og kan derfor bruges som en katalysator, der får kemiske reaktioner til at gå hurtigere. Herudover vil den ringe størrelse muligvis lette nanopartiklernes optagelse i organismen. Det er kombinationen af den kemiske sammensætning, overfladearealet, reaktiviteten og optagelsestevnen, der bestemmer nanomaterialers eventuelle skadelige virkninger i mennesker og natur.



Figur 9. Forskellige størrelser af guldparkler har også forskellige farver, fordi de reflekterer lyset forskelligt.

Effektvturdering: Hvor farlige er nanomaterialer?

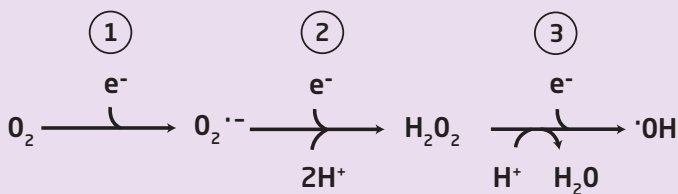
Der har hidtil ikke været meget fokus på de ændrede egenskaber af nanomaterialer i forhold til deres større 'søskende', og der findes derfor kun forholdsvis få undersøgelser, som belyser dette. I det følgende beskrives de vigtigste fund gjort fra pattedyr og organismer fra vandmiljøer. Jordlevende organismer som regnorme, insekter samt planter er stort set ikke blevet undersøgt i nanotoksikologisk sammenhæng.

Inden for nanotoksikologien undersøger man, om nanomaterialer er akut giftige, og om de medfører skader på længere sigt i både mennesker og miljø. Flere studier på menneskeceller har vist, at nanopartikler som for eksempel nanorør er problematiske. En undersøgelse fra 2003 viste, at prøver med nanorør var giftige for menneskelige hudceller, og at de forårsagede oxidativt stress (boks 2), det vil sige dannelsen af meget reaktive oxygenioner, der er kendt for at kunne forårsage skader på væv og organer. Forskerne var imidlertid i tvivl, om den oxidative stress skyldtes nanorørene eller den forholdsvis høje mængde af jern i de uoprensede prøver, men andre forsøg har siden vist, at nanorør også forårsager lungeskader i mus og rotter. Der er lavet mere end 400 videnskabelige studier af

C_{60} -molekyler (fullerenmolekyler med 60 carbonatomer), carbonnanorørs og guld-, sølv- og kobbernano-partiklers virkning på flere forskellige cellekulturer og organismer såsom rotter, mus, fisk og krebsdyr, og et klart flertal af disse studier viser skadelige effekter af de undersøgte nanopartikler. Partiklerne skader blandt andet lunger, knoglemarv, lever, milt, hjerte, blodkarsystem og hjerne, og disse organer betragtes derfor som de mest sårbare for nanopartikler. Selvom forskerne ikke kender de nøjagtige mekanismer bag skaderne, tyder flere studier på, at det ikke alene er koncentrationen eller dosis af nanopartikler på massebasis, der er afgørende for farligheden. En mulig skadesmekanisme er oxidativt stress, som du kan læse mere om i boks 2. En anden mulighed er, at nanopartikler kan transportere andre kemikalier med sig til organer, hvortil kemikalierne aldrig ville kunne komme af sig selv. Partiklerne kan med andre ord virke som bærere af andre stoffer. Samlet set viser disse forsøg, at man gør klogt i at inddrage undersøgelser af de mulige skadevirkninger af nanomaterialerne tidligt i udviklingen af nye materialer.

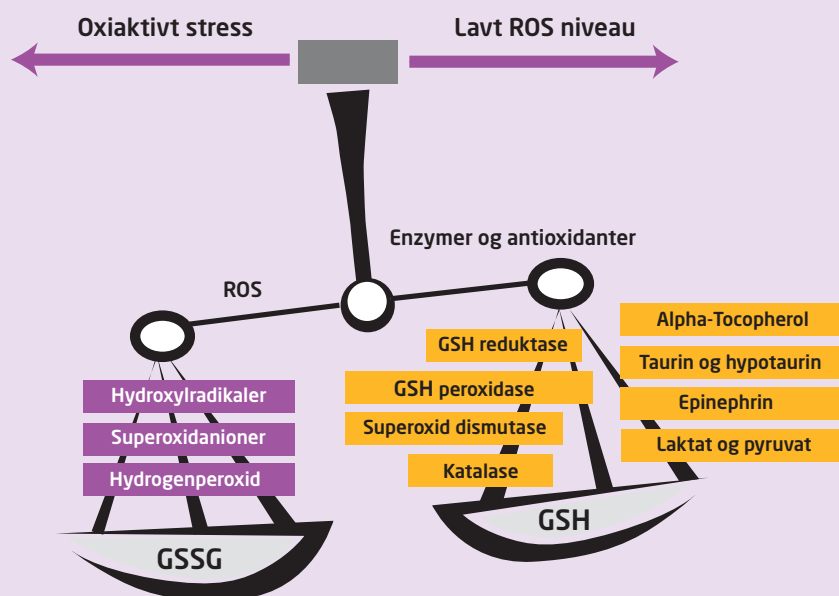
Boks 2. Oxidativt stress

Selvom flere studier har vist, at forskellige typer af nanopartikler kan skade væv og organer hos både dyr og mennesker, kender forskerne endnu ikke den præcise mekanisme bag skaderne. En af de bedst undersøgte og beskrevne virkninger af nanopartikler i kroppen er dannelsen af forskellige typer reaktivt oxygen, som på engelsk kaldes for 'Reactive Oxygen Species' eller ROS. ROS er små oxygenholdige molekyler, der dannes både ved større partiklers og ved nanopartiklers reaktion med biologisk materiale (figur 10). ROS er meget reaktionsvillige på grund af tilstedeværelsen af en uparret elektron og indgår blandt andet i kroppens immunforsvar, hvor de hjælper med at nedbryde fremmede organismer og som naturlige mellemprodukter ved kroppens normale stofskifte, specielt i cellernes mitochondrier. Reaktionsvilligheden kan imidlertid også vendes mod kroppens egne celler og væv, hvis mængden af ROS bliver for stor.



Figur 10. Dannelsen af reaktive oxygenforbindelser på nanopartiklers overflade. 1) Dannelsen af superoxidationer sker i huden, når UV-lys bryder kemiske bindinger og elektroner på nanopartiklens overflade overføres til O_2 , som så får en uparret elektron ($\text{O}_2^{\bullet -}$). 2+3) Reduktions-oxidationsreaktioner mellem for eksempel reaktive jernatomer på nanopartiklens overflade og kroppens væv danner $\cdot\text{OH}$ med en uparret elektron.

Normalt beskytter cellerne sig mod ROS ved hjælp af effektive forsvarsmekanismer, som omfatter ROS-nedbrydende enzymer og de såkaldte antioxidant, blandt andet C-vitamin og glutathion (GSH). Ved reaktion med ROS omdannes GSH til sin oxiderede form (GSSG). Oxidativt stress defineres derfor som forholdet mellem den reducerede og oxiderede form af glutathion, GSH/GSSG. Jo lavere forholdet er mellem GSH og GSSG, jo mere oxidativt stress (figur 11). Længerevarende oxidativt stress er farligt, fordi der kan ske skader på organismens DNA, herunder mutationer og til sidst celledød. Cigarettrøg er en af de vigtigste eksterne kilder (uden for kroppen) til frie radikaler, og det er desuden velkendt, at metaller som bly, cadmium, jern og kviksølv skaber oxidativt stress.



Figur 11. Oxidativt stress defineres som balancen mellem mængden af den reducerede (GSH) og oxiderede form af glutathion (GSSG). Balancen påvirkes af effektiviteten af kroppens forsvar, herunder ROS-nedbrydende enzymer, og af mængden af reaktive oxygenmolekyler.

Det oxidative stress medfører celle- og vævsskader på flere måder. Først opstår der en betændelsestilstand i vævet. Højere niveauer af oxidativt stress påvirker mitochondriernes funktion. Til sidst dør cellen enten ved *apoptose* (programmeret celledød) eller *nekrose* (ikke-programmeret celledød) for eksempel udløst af iltmangel. Det reaktive oxygen kan desuden skabe genmutationer, som i værste tilfælde kan medføre kræft.

Basissæt af forsøgsdyr

Når man skal undersøge virkningen af en given type nanopartikler i naturen, laver man såkaldte økotoxikologiske forsøg. Det er laboratoriemetoder, hvor man udsætter vandlevende organismer for forskellige koncentrationer af et givent stof. På den måde finder man frem til en værdi for dødelighedskoncentrationen (LC_{50}), som er et mål for den koncentration af et kemisk stof, der slår halvdelen af forsøgsorganismen ihjel. Da man ikke kan undersøge alle relevante arter fra vandmiljøet, har man valgt at fokusere på et såkaldt basissæt af organismer. Basissættet består af alger, krebsdyr og fisk, og man dækker på den måde flere niveauer i økosystemet.

Nanomaterialer i vandmiljø

Den første undersøgelse af nanopartiklers effekter i vandlevende dyr blev udført af forskeren Eva Oberdörster. I et studie fra 2004 undersøgte hun virkningen af C_{60} -molekyler på ferskvandsfisk. C_{60} -molekyler bruges blandt andet i forskelligt sportsudstyr, motorsmørelolie og kosmetik. Når hun udsatte fiskene for C_{60} , fandt hun efterfølgende oxidative skader i fiskenes hjerner. Forsøget er senere blevet meget kritiseret, fordi Oberdörster havde opløst C_{60} i et organisk opløsningsmiddel kaldet tetrahydrofuran, som i sig selv kan give den type skader, som hun så hos fiskene. Resultaterne kan derfor skyldes opløsningsmidlet og ikke C_{60} -nanopartiklerne. Alligevel er undersøgelsen vigtig. Den markerede nemlig begyndelsen på undersøgelser af nanopartiklers mulige skadevirkninger på miljøets dyr og planter. Siden 2004 er andre studier kommet til, og ved brug af forskellige fiskearter er det blandt andet blevet vist, at carbonnanorør og TiO_2 -nanopartikler kan skade fisks gæller, hjerne og lever.

Også andre vandlevende dyr er blevet undersøgt. Det har især været undersøgelser med dafnier (figur 12), der får deres føde ved at filtrere alger ud af det vand, de lever i. Netop fordi de filtrerer store mængde vand i forhold til deres kropsstørrelse, er der risiko for, at dafnierne i særlig grad kunne blive udsat for nanopartikler. Nogle langtidsstudier med dafnier har vist øget dødelighed og nedsat reproduktion ved tilstedeværelsen af C_{60} , mens andre studier ikke finder disse effekter.



Figur 12. Dafnier er krebsdyr, der findes i næsten alle danske søer og vandhuller. De er fødegrundlaget for mange fiskearter og derfor meget vigtige for økosystemets funktion.

Billedet viser en dafnie, der har optaget C_{60} -partikler (sort) fra vandet, den markerede sorte streg i midten er fordøjelseskanalen.

Der er også lavet nogle få undersøgelser af, hvordan nanopartikler påvirker alger (*figur 13*), men det er ikke noget man ved ret meget om endnu. For TiO_2 har man dog fundet, at nanopartikler med en diameter på 25 nm hæmmer algers vækst mere end partikler med en større diameter. Det vil sige at miljøfarligheden af nanopartikler ikke kun afhænger af hvilken slags partikel det er, men også af størrelsen af nanopartiklen. Som tidligere nævnt kan nanopartikler virke som bærere af andre stoffer. For eksempel nedsætter TiO_2 -nanopartikler giftigheden af cadmium hos dafnier. C_{60} -molekyler øger derimod giftigheden af tjærestoffet phenanthren, formentlig ved at transportere mere phenanthren ind i dafnien eller hen til et sted i organismen, hvor phenanthren alene ikke har adgang til.



Figur 13. Algecelle omgivet af TiO_2 -nanopartikler, der er klumpet sammen efter at være kommet i kontakt med vand.

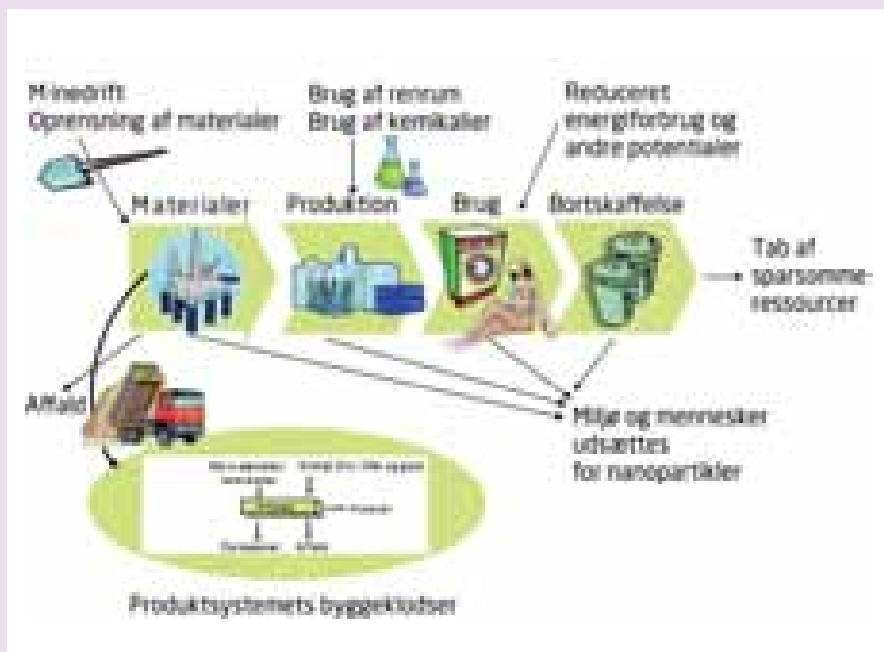
Nanomaterialets livscyklus

Vi ved i dag ikke, om man er nødt til at lave risikovurdering for hver enkelt nanomateriale, eller om det er muligt at generalisere ud fra nogen overordnede egenskaber ved materialerne. Som nævnt afhænger nanopartiklernes egenskaber ikke blot af materialet, men også af partikelstørrelsen. Forskerne regner med, at det er nødvendigt at undersøge mindst ni forskellige egenskaber for at kunne vurdere et nanomateriales mulige giftighed. Det betyder et utal af kombinationsmuligheder, der gør risikovurderingerne komplicerede.

Det er uhyre vigtigt, at man så tidligt som muligt forsøger at vurdere mulige risici ved nanomaterialer, kigger på nytteværdien og eventuelt forsøger at begrænse risikoen ved materialerne (*figur 14*). Ideelt set burde man gøre dette allerede ved forskning og udvikling af nanomaterialer. Som du kan læse om i *boks 3*, er det nødvendigt at vurdere påvirkninger af mennesker og miljø i hele produktets livsforløb. Som forbrugere ser vi normalt kun det færdige produkt, der ligger på hylderne i forretningerne. Derfor forholder vi os også udelukkende til brugen af produktet og til, hvordan vi skal skille os af med det, når det er gået i stykker eller skal udskiftes. Men når produktet ligger i forretningen, har det allerede en 'rygsæk' af sundheds- og miljøbelastninger med sig. I denne rygsæk ligger de risici, der er forbundet med udvinding af råmaterialer, forarbejdning, produktion og transport.

Boks 3. Fra vugge til grav

I livscyklusvurderinger (også kendt som LCA: Life Cycle Analysis) opgøres de samlede miljøbelastninger set over hele et produkts livsforløb fra udvindingen af råmaterialer fra jorden, til produktet er bortskaffet. Hvis man bruger LCA allerede i udviklingsfasen af et produkt, er det muligt at nedsætte de samlede miljøbelastninger, allerede før produktet kommer på markedet. Man kan vurdere, hvor i et produkts livsforløb, der er størst risiko for, at mennesker og miljø udsættes for eksempelvis nanopartikler: Er det i produktionen, eller er det hos forbrugerne? I det første tilfælde er det muligt at beskytte arbejderne i produktionen, mens det kan være sværere at beskytte forbrugerne, hvis først produktet er kommet på markedet.

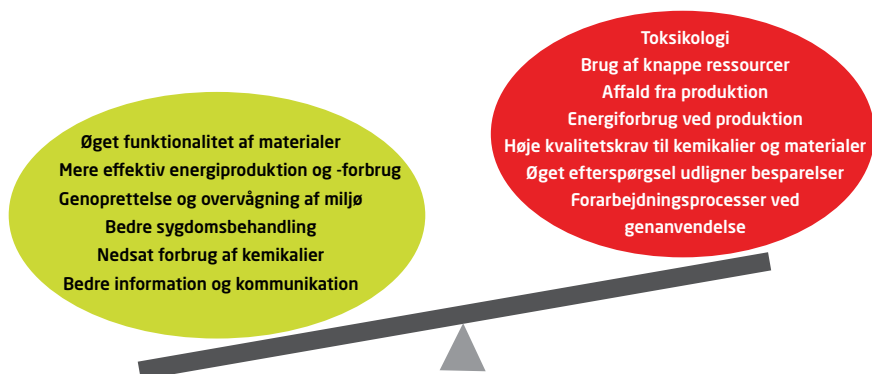


Materiale: I nanoteknologiske produkter anvendes ofte sparsomme ressourcer og sjældne metaller (som platin og palladium), som det kræver meget energi at udvinde.

Produktion: Produktionen af nanomaterialer finder ofte sted i ultrarene laboratorier (renrum), som det er meget energikrævende at holde rene.

Brug: Produkter med nanomaterialer giver ofte en energigevinst i brugsfasen, hvis de er designet til at bruge mindre energi.

Bortskaffelse: Når nanomaterialerne skal bortskaffes, kan de ikke adskilles fra produktet de sidder i og de sparsomme ressourcer går derfor tabt. For nogle produkter er der en risiko for at blive udsat for nanopartikler forskellige steder i livsforløbet.



Figur 14. Fordele (grønne) og ulemper (røde) ved nanomaterialer. Det er vigtigt at vurdere både fordele og ulemper, når vi beslutter os for at anvende eller begrænse brugen af et nanomateriale.

Nuværende regulering af nanomaterialer

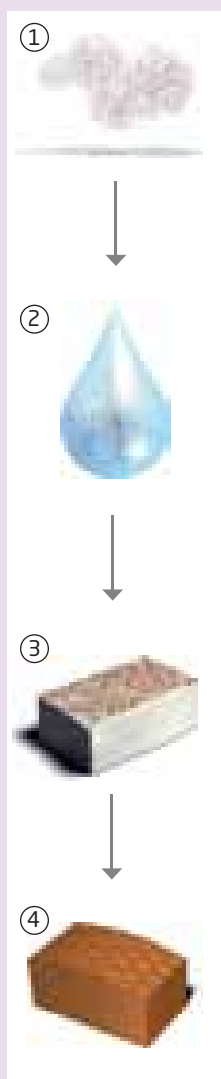
Nanomaterialer er på nuværende tidspunkt underlagt diverse lovgivninger på fødevarer-, miljø-, kemikalie-, arbejdsmiljø- og lægemiddelområdet både på nationalt plan og under EU's lovgivning. Bortset fra lægemiddelområdet, som er meget strengt reguleret, er problemet, at nanomaterialer generelt falder ind under forskellige undtagelser i disse lovgivninger, og dermed er nanomaterialer i dag ofte ikke reguleret særskilt.

Under den nuværende kemikalielovgivning skal kemikalier kun registreres (og eventuelt afprøves) på baggrund af deres kemiske sammensætning og fremstillingsmængde. Der skelnes ikke mellem almindelige materialer og nanomaterialer med hensyn til eksempelvis størrelse, overfladeareal eller andre af de egenskaber, som gør nanomaterialer unikke. Desuden er forsøgskrav til kemikalier baseret på de mængder, de bliver produceret i. For eksempel er der først krav om afprøvning af kemikalier på fisk, krebsdyr og alger, når de bliver produceret i over 10 tons per producent per år. Så store mængder fremstilles nanomaterialer meget sjældent i, og de unddrager sig derfor kravet om afprøvning i laboratorieforsøg.

Den store videnskabelige usikkerhed om risikoen ved nanopartikler og uklarhederne om, hvorvidt den nuværende lovgivning er tilstrækkelig til at beskytte sundhed og miljø, betyder, at anvendelse af forsigtighedsprincippet bliver diskuteret såvel internationalt som i Danmark. Her er det vigtigt at forstå, at anvendelsen af forsigtighedsprincippet ikke betyder, at man automatisk over en kam skal forbyde alt nanoteknologi og alle nanomaterialer. Forsigtighedsprincippet betyder blot, at alle reguleringstiltag er mulige, og at videnskabelig usikkerhed ikke må bruges som en undskyldning for ikke at gøre noget. Og der er meget, man kunne gøre: Man kunne for eksempel stille krav til, at producenterne offentliggør, hvad og hvor meget de producerer, og at de undersøger deres nanomaterialer og offentliggør resultaterne af disse forsøg.

Boks 4. Begrænsning af eksponering af nanopartikler

Eksemplet nedenfor viser, at ved at ændre på formen af et produkt med nanomaterialer, kan vi samtidig nedsætte risikoen for, at vi bliver udsat for materialet. Til at forhindre kalk på badeværelsesfliser kan man købe forskellige produkter, der ifølge producenten indeholder nanopartikler. Ved at bruge kategoriseringen af nanomaterialer i *boks 1* og de dertilhørende eksponeringsveje, som vi har beskrevet i dette kapitel, kan vi undersøge, om der kan opstå problemer ved anvendelse af et sådant produkt.



1. Hvis produktet skal sprayes ud på badeværelsesfliserne, er der stor risiko for indånding af nanopartiklerne og efterfølgende optagelse i kroppen. Ifølge *boks 1* går partiklerne fra at have været opløst i væske til at være luftbårne.

2. Problemet kan løses meget simpelt ved at sælge produktet i en håndpumpespray i stedet for i en almindelig spraydåse. På denne måde bliver dråberne større, når de sprayes ud, og risikoen for indånding er mindre. Nanopartikler forbliver altså opløst i væske ved brugen.

Man kunne også lave produktet om, så man i stedet for en spray solgte midlet som en væske, der skal påføres med en klud. Nanopartiklerne forbliver opløst i væsken, og risikoen for indånding er væk. I stedet må man overveje, om der er risiko for optagelse gennem huden.

3. En hel tredje løsning kunne være at fremstille badeværelsesfliser belagt med de nanopartikler, der er i spraydåsen. Så er risikoen for at partiklerne river sig løs og dermed risikoen for indånding og optagelse gennem huden minimal.

4. I stedet for at lægge partiklerne på overfladen, kunne man også lave fliser med en smudsafvisende nanostrukturert overflade. Ved denne nanoteknologiske løsning har man slet ikke brug for nanopartikler, og risikoen for optagelse gennem indånding eller hud er dermed lig nul.

Nanoteknologien rummer mange og store muligheder for forbedringer inden for så forskellige områder som energi, sygdomsbehandling og materialeudvikling, at det er vigtigt, at teknologiens udvikling ikke bremses unødigt. Her må vi huske, hvad tidligere tiders teknologiudvikling har lært os, nemlig at en succesrig og bæredygtig anvendelse af enhver ny teknologi afhænger af, at man finder ud af, hvordan man anvender den sikkert, før den bliver vidt udbredt. Historien er fuld af eksempler på teknologier, som er blevet anvendt uden omtanke, og disse har efterladt miljø- og sundhedsproblemer i deres kølvand. For nanoteknologien har vi en mulighed for at ændre denne tradition, fordi vi allerede tidligt er blevet opmærksomme på, at der er en risiko for sundhed og miljø knyttet til visse nanomaterialer. Heldigvis findes der gode muligheder for at begrænse eller helt at undgå uheldige bivirkninger ved nanoteknologiske produkter (*boks 4*). Det kræver, at virksomheder, forskere og produktudviklere fokuserer på at begrænse eksponeringen og indarbejder undersøgelser af nanomaterialernes miljøbelastning og sundhedsrisici på et tidligt tidspunkt i udviklingen af nanobaserede produkter. Hermed kan vi sikre, at nanoteknologiske produkter bliver bæredygtige gennem hele deres livscyklus fra den oprindelige opfindelse, til de ender som affald.



Kapitlets forfattere. Bagerst fra venstre: Lektor Anders Baun, Ph.d. studerende Steffen Foss Hansen og Lektor Stig I. Olsen. Forrest fra venstre: Ph.d. studerende Nanna Hartmann, Seniorforsker Mona Lise Binderup og Sektionsleder Henrik Rye Lam.

Ordliste

Accelerometer: Bevægelsessensor, der måler fartændring.

Adsorptionsenergi: Den energi, der vindes eller tabes, når et atom eller molekyle adsorberes (binder) på en overflade.

AFM (se *Atomic Force Mikroskop*)

Aktuator: F.eks. en nanopincet. Bruges til at flytte rundt på mikro- og nanodele.

Alkan: Carbonkæde, hvor de enkelte carbonatomer er bundet til hinanden med enkeltbindinger.

Antidugeffekt: Effekt, hvor vand på en overflade danner en ganske tynd film, som er gennemsigtig og dækker hele overfladen.

Antigen: Protein på overfladen af celler, som immunforsvaret genkender.

Antistoffer: Molekyler, der specifikt binder og neutraliserer fremmedstoffer i kroppen.

Apoptose: Kontrolleret selvmord og nedbrydning af kroppens celler.

Aromatisk enhed: Organisk molekyle, der består af en ring af seks carbonatomer.

Atomar opløsning: Billede, hvor de enkelte atomer kan ses, lavet med f.eks. *STM* eller *TEM*.

Atomic Force Mikroskop (se s. 26)

Bakterier: Enkeltcellede mikroorganismer.

Bilkatalysator: Fjerner giftige nitrogenoxider fra bilens udstødningssgas.

Bindingsenergi: Den energi, der skal til for at bryde en kemisk binding.

Binære tal: Totalssystem bestående af 0 og 1.

Biopolymerer: Biologisk nedbrydelige polymerer.

Biosensor: Registrerer biomolekyler, f.eks. bakterier og viruspartikler.

Bit: Et binært tal – 0 eller 1 – der bruges til at gemme information i computeren. Tallene repræsenteres ved, at der er tændt eller slukket for strømmen.

Boson: En partikel med en hel *spin*værdi.

'Bottom-up': En fabrikationsmetode, hvor man bygger materialet op nedefra med enkelte molekyler eller meget små enheder.

Bragg-spejl: Flere lag af halvgennemsigtige materialer oven på hinanden, der øger den samlede refleksion. Et Bragg-spejl virker kun for lys, der falder vinkelret ind på spejlet, der tilbagekastes i præcis samme bane, som det kom ind i.

Brændselscelle: En slags elektrisk batteri, der omdanner kemisk energi i f.eks. naturgas eller H_2 til elektrisk energi.

Buckminsterfuller: Andet navn for C_{60} -molekyler opkaldt efter arkitekten Richard Buckminster.

Buckyball: Kælenavn for C_{60} -molekyler.

Byte: 8 *bits*.

Bølgeleder: Dirigerer *elektromagnetiske* bølger, f.eks. lys, i bestemte retninger.

Båndgab: Et 'forbudt' område mellem *valens-* og *ledningsbåndet*, hvor ingen elektroner kan eksistere.

C_{60} -molekyle: Molekyle sammensat af 60 carbonatomer i en fodboldlignende struktur.

Carbonnanorør: Lange hule rør af carbonatomer.

Cellestak: En række brændselsceller koblet i serieforbindelse.

Creutzfeld Jakobs sygdom: Hjernesygdom, der nedbryder nervecellerne.

Cytokiner: Proteiner, som udskilles af immunsystemets celler og virker som signalmolekyler mellem immuncellerne.

Damppreformering: Nedbrydning af biomasse med vand og varme.

Decarbonylering: Fraspaltning af carbonmonooxid (CO).

Dendritceller: Celler i lymfevævet, der spiller en vigtig rolle i udviklingen af immunitet over for mange antigener.

Differentiering: Udvikling af kroppens celler til mere specialiserede funktioner.

DNase: Enzym, der nedbryder DNA.

Dope: Forbedring af en halvleders elektriske ledningsevne ved at tilføje den ekstra ladninger.

Dyb ultraviolet stråling: Ultraviolet stråling med en bølgelængde på 185-280 nm.

Effektvurdering: Vurdering af, hvor skadeligt et materiale eventuelt er ved eksponering.

Eksponeringsvurdering: Vurdering af sandsynligheden for, at dyr, mennesker eller miljø kommer i kontakt med et givent materiale.

Ekstrem ultraviolet stråling: Ultraviolet stråling med en bølgelængde på 10-185 nm.

Elektrode: Fællesbetegnelse for anode (hvor oxidationsreaktionen forløber) og katode (hvor reduktionsreaktionen forløber).

Elektrolyse: Spaltning af stof vha. elektricitet, f.eks. spaltning af H_2O til H_2 og O_2 .

Elektrolysecelle: Celle, der udfører *elektrolyse*.

Elektrolyt: En væske eller et fast materiale, der transporterer ioner.

Elektromagnetisk stråling: En kombination af energirige bølgende elektriske og magnetiske felter, f.eks. lys og røngtenstråling.

Elektromagnetiske linser: Afbøjer elektrisk ladede partikler vha. elektromagnetiske felter.

Elektronmikroskop (se s. 18)

Elektronstrålelitografi: Tegning af mønstre på eksempelvis siliciumoverflader med en elektronstråle.

Energibånd: Tætliggende elektron-energiniveauer, der muliggør elektrisk ledning (strøm).

Energicelle: Fællebetegnelse for *elektrolyse-* og *brændselsceller*.

Enkeltfotonkilde: Lyskilde, der udsender enkelte *fotoner*.

Enzym: Protein, der accelererer/katalyserer kemiske processer.

Fermentering: Katalytisk omdannelse af sukker til ethanol vha. mikroorganismer på stor (industriel) skala.

Fermion: En partikel med et halvtalligt *spin*.

FIB (se *Fokuseret Ionstråle Mikroskop*)

Fibronektin: Protein, der binder celler til overflader, eksempelvis til kollagen i bindevæv.

Fluorescensmikroskop: Mikroskop der i stedet for synligt lys anvender laserlys som lyskilde.

Fokuseret Ionstråle Mikroskop: Anvender en fokuseret ionstråle til at undersøge og skære i materialer.

Forgasning: Reaktion af biomasse med oxygen eller vand til syntesegas.

Fotoelektrisk effekt: Et fænomen, hvor elektroner løsriveres fra en overflade, når den beskydes med *elektromagnetisk stråling* med tilstrækkelig høj energi.

Fotokatalysator: En *katalysator*, der fungerer vha. ultraviolet eller synligt lys.

Fotolitografi (se *UV-litografi*)

Foton: Elementarpartikel, som *elektromagnetisk* stråling består af.

Fotonisk (integreret) kredsløb: Et kredsløb, der i stedet for elektroner udelukkende fungerer vha. lys.

Fotonisk krystal: Todimensionel periodisk struktur, der virker som et godt spejl for lys i alle plane indfaldsretninger med en række bestemte bølgelængder.

Frie radikaler: Reaktive atomer og molekyler pga. uparret elektron eller en ufuldstændig fyldt elektronskal.

Fulleren: Familie af rene carbonmolekyler i form af hule kugler og rør med forskelligt antal carbonatomer, f.eks. C_{60} -molekyler og nanorør.

Gekkoeffekten: En gekko hænger fast på lofter og vægge vha. *van der Waals-kræfter* mellem 100 nm tynde hår på undersiden af dens fødder og overfladen under den.

Grafit: Grafit består af heksagonale lag af carbonatomer, kaldet for grafen.

Gæring: Katalytisk omdannelse af sukker til ethanol vha. mikroorganismer på lille skala.

Halvleder: Består af grundstoffer, der hverken er et metal eller en *isolator*.

Heterogen katalysator: *Katalysator*, der er i en anden fase (ofte fast stof) end reaktanter og produkter (væske eller gas).

Heterogen katalyse: Når reaktanter og produkter er på en anden tilstandsform (f.eks. gas, væske) end katalysatoren (f.eks. fast stof).

Homogen katalyse: Når reaktanter, produktor og *katalysator* er på samme tilstandsform.

Hydrofil: 'Vandelskende' materiale eller overflade.

Hydrofob: Vandafvisende materiale eller overflade.

Hydrogenbinding: Tiltrækkende kraft mellem et polært positivt hydrogenatom og polært negativt molekyle eller atom som oxygen eller nitrogen.

Højtemperaturcelle: *Elektrolyse-* eller *brændselsceller*, der arbejder ved 600-900°.

Immersionslitografi: *Fotolitografi* med *dyb ultraviolet stråling*, hvor lyset bevæger sig i vakuum ned gennem et system af linser og til sidst gennem ultrarent vand, før det rammer *fotoresisten*.

Inert: Et stof, der ikke er kemisk aktivt, f.eks. en ædelgas.

Integreret kredsløb: Elektronisk kredsløb bestående af mange komponenter sat sammen på et lille stykke *halvledende* materiale, f.eks. silicium.

Isolator: En elektrisk isolator er et materiale, der ikke har nogen frie elektroner og derfor ikke kan lede strøm.

Kapacitativ afstandsmåling: Fungerer ved, at to elektrisk ledende plader placeret tæt på hinanden kan oplagre elektrisk ladning. Størrelsen af ladningen afhænger af afstanden mellem pladerne.

Kapillareffekt: Et kapillarsugende materiale (f.eks. træer og planterødder), hvis struktur danner meget tynde porer, kan opsuge og transportere vand vha. vandtrykket.

Katalysator: Får kemiske reaktioner til at foregå hurtigere og/eller med mindre energiforbrug uden selv at blive forbrugt i reaktionen.

Katalyse: Kemisk reaktion, der forløber hurtigere eller mere effektivt, fordi der medvirker en katalysator.

Koncentrationsgradient: Jævnt stigende eller faldende koncentration af et stof med stigende afstand fra et udgangspunkt.

Konfokalmikroskop: Mikroskop, der tager 3D-billeder. Billederne tages i lag og sættes sammen til 3D-billeder.

Konjugerede dobbeltbindinger: Kulstofbindinger, der skiftevis er enkelt- (C-C) og dobbeltbindinger (C=C).

Kontaktvinkel: Vinklen mellem tangenten til en dråbe og overfladen, den ligger på.

Kvantemekanik: Beskriver stofs egenskaber på atomart og subatomart niveau.

Kvantepunkt: Punktformede krystaller af *halvledermateriale*, f.eks. Indiumarsenid (InAs), med typiske størrelser på 5-100 nm.

Lavtemperaturcelle: *Elektrolyse-* eller *brændselsceller*, der arbejder ved 70-100°.

Ledningsbånd: Et energibånd med høje elektronenergier i en *halvleder*.

Legering: Blanding af flere materialer, f.eks. to metaller.

Lotuseffekt: Vandafvisende og selvrensende effekt, der skyldes overfladestruktur og overfladekemi.

Lymfesystemet: Består af lymfeknuderne og lymfekarrene, der transporterer lymfocytter rundt i kroppen.

Lysmikroskop: Mikroskop, der anvender synligt lys.

Magnetic Force Mikroskop (se s. 27)

Makrofager: Æder fremmede organismer.

Massesensor: Bjælkesensor, der bruges til at registrere partikler og partikelmasse ved at måle ændringer i bjælkens *resonansfrekvens*.

Metastaser: Knuder af kræftceller, som har spredt sig til andre steder i kroppen fra en oprindelig tumor.

MFM (se *Magnetic Force Mikroskop*)

Mikrochip: Et integreret kredsløb, der bruges i elektronik, f.eks. computere og mp3-afspillere.

Monomer: En enkelt molekylær enhed, der kan sættes sammen til større molekyler.

Monosakkarid: Monosakkarider er simple, krystalliske sukkerarter bestående af én sukkerenhed, disakkarider består af to sukkerenheder og polysakkarider af mange sukkerenheder.

mRNA: 'messenger RNA' transporterer information fra DNA til ribosomer om, hvilke proteiner de skal fremstille.

Nanokatalysator: Det aktive katalysatormateriale er i nanostørrelse (0,1-100 nm).

Nanomateriale: Et materiale i størrelsesordenen 0,1-100 nm på mindst en led.

Nanometer: 1 nm er 0,000000001 meter eller 10^{-9} m.

Nanorør: Hule rør blot én nanometer brede og op til tusindvis nanometer lange. Kan bestå af kun carbonatomer eller være iblandet andre grundstoffer.

Nanotoksikologi: Studiet af giftigheden af materialer i nanostørrelse.

Nanotråd: Tråde af halvledermaterialer med mange gode elektriske, optiske og mekaniske egenskaber.

Nekrose: Celledød på grund af enzymeres nedbrydning af cellen f.eks. udløst af iltmangel.

Nitrogenoxider (NO_x): Fællesbetegnelse for de forskellige gasarter, der består af forbindelser mellem nitrogen og oxygen.

np-grænsovergang: Overgang mellem en n- og en p-type *halvleder*krystal sat sammen.

Overfladeenergi: Et mål for, hvor stor en energigevinst f.eks. vand opnår ved at sprede sig ud på en overflade.

Overfladelegering: Materialeblandinger.

Overfladespænding: Et mål for, hvor meget energi det koster en dråbe at øge sit overfladeareal med en kvadratmeter.

PEM (se *Polymer Exchange Membrane*)

Peptid: Kort kæde af typisk 50-100 aminosyrer bundet sammen af peptidbindinger.

Piezo-resistive materiale: Anvendes i elektriske stræksensorer, der ændrer deres elektriske modstand, når de strækkes.

Plasma: Gas af ioner, frie elektroner og *frie radikaler*.

Plasmid: Cirkulært DNA, som i bakterier kopieres uafhængigt af bakteriens arvmasse.

Polymer Exchange Membrane: Lavtemperatur *elektrolyse*- og *brændselsceller* med en membran lavet af et *polymert* materiale og elektroder af platin på en overflade af ledende *grafit*.

Polymer: Et større molekyle, der består af flere molekyler.

Polær: Asymmetrisk fordeling af elektronerne omkring et atom eller molekyle, så enderne af atomet eller molekylet har forskellig ladning.

Potentialbrønd: Et område i et *kvantepunkt* lavet af to typer halvledermaterialer, hvor en elektron bliver fanget.

Prionprotein: Proteiner involveret i bl.a. Creutzfeld Jakobs sygdom og kogalskab.

Processor: Computerens 'arbejdshest', der udfører beregninger.

Ravsyre: 1,4-butandisyre ($C_4H_6O_4$) bruges til produktion af nylon.

Reaktionsrate: Hastigheden hvormed en reaktion forløber målt ved hastigheden af omdannelsen af reaktanten eller dannelsen af produktet.

Resonans: Når alle bølger i et svingende system svinger i takt.

Resonansfrekvens: Den frekvens – dvs. antal svingninger per sekund – som et svingende system helst vil svinge med, kaldes for systemets egenfrekvens eller resonansfrekvens.

Røntgenspektrum: Giver information om et materiales sammensætning og tykkelse baseret på forskellige materials forskellige absorption af røntgenstrålingen.

SEM (se *Skanning Elektronmikroskop*)

Sensor: Registrerer omgivelserne, f.eks. molekyler, temperaturer, masse, bevægelse og hastighed.

Skanning Elektronmikroskop (se s. 18)

Skanning Probe Mikroskop: Fælles betegnelse for en lang række mikroskoper, herunder *AFM* og *STM*, der alle fungerer vha. vekselvirkninger mellem en meget spids nål og overfladen.

Skanning Tunnel Mikroskop (se s. 24)

SOEC (se *Solid Oxide Electrolysis Cell*)

SOFC (se *Solid Oxide Fuel Cell*)

Solid Oxide Electrolysis Cell: Højtemperatur *elektrolysecelle* opbygget af keramisk materiale.

Solid Oxide Fuel Cell: En type højtemperatur *brændselscelle* opbygget af keramisk materiale.

Specifikke immunforsvar: Den del af kroppens forsvar der bygger på genkendelse af fremmede antigener.

Spin: Et kvantemekanisk tal, der beskriver, hvordan en elektron opfører sig i et magnetfelt.

SPM (se *Skanning Probe Mikroskop*)

Standard reduktionspotential: Et mål for et atom af et givent grundstofs tendens til at afgive elektroner. Bruges til at vurdere, om et materiale bliver opløst i et kemiske miljø under hydrogen-dannelsen.

STM (se *Skanning Tunnel Mikroskop*)

Superhydrofil: En *superhydrofil* overflade tiltrækker vand så kraftigt, at det danner en sammenhængende vandfilm ud over hele overfladen.

Superhydrofob: En overflade, hvor kontaktvinklen med vand er større end 160° .

Syntesegas: En blanding af primært CO og H_2 samt CO_2 og H_2O .

Teflon: Polytetrafluoroetylen (PTFE), et hydrofobt *polymer* af fluorineret etylen.

TEM (se *Transmissions Elektronmikroskop*)

Toksikologi: Studiet af stoffers giftighed.

'Top-down': En fabrikationsmetode, hvor man starter oppefra og arbejder sig ned til mindre og mindre strukturer ved at fjerne omkringliggende materiale.

Transfektion: Introduktion af fremmed DNA eller RNA i en celle.

Transistor: Elektriske kontakter, der tilsammen udgør det elektriske kredsløb på en *mikrochip*.

Transmissions Elektronmikroskop (se s. 20)

Tumor: Knude af kræftceller

Tunneleffekt: Det fænomen at en elektron kan bevæge sig gennem en energibarriere, som er højere end elektronens samlede energi.

Tunneleringsstrøm: Strøm, der løber mellem to elektrisk ledende materialer i få meters afstand.

UV-litografi: Tegning af mønstre på eksempelvis siliciumoverflader med ultraviolet lys.

Valensbånd: Et energibånd med lave elektronenergier i en halvleder.

Valenselektroner: Elektroner i atomets yderste skal.

van der Waals-kræfter: Svage tiltrækkende kræfter pga. forskydninger i elektronskyer omkring atomer. Kræfterne spiller en stor rolle på nanoskalaen.

Vædning: Et mål for, hvor effektivt en given væske spreder sig på en given type overflade.

‘Water gas shift’: Ændring af en gas’ sammensætning gennem en reaktion med vand.

Ångstrøm: $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ meter}$.

Register

- Absorption 148, 152
Accelerometer 101, 102, 212
AFM (se *Atomic Force Mikroskop*)
Ammoniak 33, 39, 40, 67, 199
Ammoniaksyntese 33, 39, 40, 41
Anisotropisk ætsning 120, 121
Anode 66, 67
Antibiotika 163, 164, 166, 169
Antibiotikaresistens 164, 166
Antidugeffekten 84
Antigen 179, 180, 181, 183, 184
Antigen-præsenterende celle 180, 187
Antistof 103, 122, 179, 180, 191
Apoptose 178, 180, 183, 205
Atomic Force Mikroskop 9, 16, 26, 108, 172
- Bakterier 98, 102, 161, 163, 172, 196
B-celle 179, 180
Bevægelsessensor 101
Bilkatalysator 34, 35, 72, 202
Binære tal 126, 130, 134
Biomasse 47
Biomethanol 60
Bionedbrydelig plastik 50, 55, 60
Biopolymerer 54
Bioraffinaderi 47
Biosensor 12, 103, 104, 110
Bit 27, 126, 127, 142, 149
Bragg-spejl 153
Brystkræft 178, 179, 182, 192
Brændselscelle 59, 63, 64, 65, 66
Buckminsterfuller 11
Buckyball 11, 12
Bølgeleder 11, 153, 154, 158
Båndgab 150
- Carbonnanorør 12, 91, 93, 107, 141, 207
C₆₀-molekyle 11, 12, 13, 204, 206, 207
Cystisk fibrose 162, 166
Cytokin 184, 185, 186, 190, 192
- Dafnie 13, 206, 207
DAKA 56
- Dampreforming 58, 59
Dendritcelle 180
Dendritcellevaccination 178, 181, 183, 192
Dimethylether 52, 59, 60
Diode 132, 148
DME (se *Dimethylether*)
Dyb ultraviolet stråling 124
- Effektvurdering 197, 203
Eksponeringsvurdering 197, 201
Ekstremt ultraviolet lys 125
Elektrisk ledende plastik 185, 188, 189
Elektrolyse 64, 67, 68
Elektrolysecelle 64, 65, 68, 73, 78
Elektromagnetisk stråling 118, 146
Elektronstrålelitografi 118, 153
Elektroporation 187, 188, 189, 190, 192
Energicelle 64
Enkeltfotonkilde 155, 157, 158
Enkeltfotonkryptering 158
Enzym 49, 53, 75, 165, 205
Escherichia coli 166
- Fermentering 53
Fermienergi 136, 138, 139
FIB (se *Fokuseret Ionstråle Mikroskop*)
Fibronektin 186, 192
Fischer-Tropsch-proces 59
Fokuseret Ionstråle Mikroskop 19
Forgasning 57, 58, 60
Fotoelektrisk effekt 43, 44
Fotolitografi 117, 118, 125
Foton 18, 23, 145, 147, 150
Fotonik 145, 149, 150
Fotonisk integration 153
Fotonisk kredsløb 153
Fotonisk krystal 153, 154, 158
Fotoresist 117
Frie radikaler 86, 120, 121, 205
Fulleren 12, 197, 204
- 'Giant Magneto Resistance' 126
Gigabit 127

Glycerol 55, 56, 57, 60
 GMR 126, 142
 Guldnanopartikler 8, 36, 48, 203

Haber-Bosch-metoden 33
 Halvleder 123, 131, 148, 150, 152, 155
 Harddisk 27, 123, 126, 199
 HER2 182
 Heterogen katalyse 35
 Homogen katalyse 35
 Hvide blodceller 179
 Hydrofil 186
 Hydrofob 186
 Hydrogenbinding 51, 88, 89
 Højtemperaturcelle 65, 68, 70, 72

Immersionslitografi 124
 Immunforsvaret 167, 170, 179
 Immunterapi 178
 Integreret kredsløb 15
 Isotropisk ætsning 120, 121

Kapillareffekten 89, 90, 91, 92
 Katalysator 19, 27, 31, 32, 35, 48
 Katalyse 31, 32, 48, 85
 Katode 66, 67
 Kemotaksi 190
 Klyngekilde 42, 43
 Kombinationsbehandling 169
 Kontaktvinkel 88, 90, 91
 Kryptering 158
 Kræft 115, 156, 177, 178
 Kræftvaccine 179, 181
 Kunstgødning 31, 33, 34, 39
 Kvadrupol 42, 43
 Kvantemekanik 9, 24, 135, 146
 Kvantepunkt 153, 154, 156

Laser 146, 149, 151, 152, 154
 Lavtemperaturcelle 65, 68, 72, 75, 78
 LCA (se *Life Cycle Analysis*)
 LED 148, 149, 152, 159
 Ledningsbånd 152
 Life Cycle Analysis 208
 Light Emitting Diode 148

Lignin 50, 51, 52, 57, 60
Listeria monocytogenes 169, 170
 Litografi 116
 'Live-dead'-farvning 169
 Lotuseffekten 81, 83, 90
 Lyslederkabler 146, 149, 152
 Lysmikroskop 15, 16, 17
 Læse-/skrivehoved 126, 127

Magnetic Force Mikroskop 27
 Makrofag 179, 180
 Massesensor 100, 101, 115, 121
 Materialedeponering 115, 116, 119
 MFM (se *Magnetic Force Mikroskop*)
 Mikrobjælke 98, 100, 104, 110
 Mikrochip 15, 18, 108, 113, 118, 123, 130, 143, 153
 Mikroelektroder 188
 Mikropumper 185
 Molekylær elektronik 134, 139
 Molekylær kontakt 134, 135, 139
 Monocyt 180, 183, 184, 185, 189
 Moores lov 133, 134

Nanoelektronik 135, 140, 142
 Nanofabrikation 113, 114, 115, 116
 Nanofotonik 145, 146, 159
 Nano-kartoffeltryk 11, 190, 191
 Nanokatalysator 47, 48
 Nanomaterialer 196
 Nanometer 8
 'Nanonæse' 122
 Nanorør 11, 91, 93, 101, 108, 140, 197, 203
 Nanotoksikologi 13, 195, 203
 Nanotråde 141, 142
 Naturgas 39, 47, 52, 59, 64, 67
 Nitrogenoxid 34, 56, 86
 NO_x (se *Nitrogenoxid*)

Onkogen 182
 Optisk fiber 151
 Overfladeenergi 38, 39, 87, 90
 Overfladespænding 87, 88, 89, 90, 156
 Oxidativt stress 203, 204, 205

p53 182, 183, 187, 192
 Passiv immunterapi 197, 180, 181, 183
 PEM (se *Polymer Exchange Membrane*)
 PEMEC (se *PEM*)
 PEMFC (se *PEM*)
 Penicillin 161, 163, 164, 165
 PET 54
 Piezo-resistive materialer 103
 Pinningeffekten 92
 Plasma 43, 120
 Polymerer 50, 54, 57, 60, 189
 Polymer Exchange Membrane 65
 Polær 89
 Potentialbrønd 155
 Prionprotein 122
 Processor 123, 133
Pseudomonas aeruginosa 10, 166, 167, 173
 Pyrolyse 57

 Rayleigh-spredning 147
 Reaktionsrate 41
 Reactive Oxygen Species 204
 Resist 117
 Resistens 164, 165, 166, 196
 Resonansfrekvens 98, 100, 115, 122
 Risikovurdering 195, 196, 197, 203, 207
 ROS (se *Reactive Oxygen Species*)

 Selvsamlende systemer 140
 SEM (se *Skanning Elektronmikroskop*)
 Skanning Elektronmikroskop 18
 Skanning Probe Mikroskop 15, 16, 23
 Skanning Tunnel Mikroskop 24
 Slagteriaffald 12, 56, 57
 Smog 35
 SOC (se *Solid Oxide Cell*)
 SOEC (se *SOC*)
 SOFC (se *SOC*)
 Solid Oxide Cell 65
 SPM (se *Skanning Probe Mikroskop*)
 Spontan emission 152, 157
 Sprøjtetøbning 186, 191
 Stimuleret emission 152, 154, 156
 STM (se *Skanning Tunnel Mikroskop*)
 Superhydrofili 88, 90, 91, 92, 95
 Superhydrofob 88, 90, 91, 92
 Survivin 182, 183
 Svinefedt 50, 55, 56, 57, 60
 Syntesegas 52, 57, 58, 59, 60

 T-celle 179, 180, 181, 182, 183, 190
 T-dræbercelle 179, 180, 181, 192
 TEM (se *Transmissions Elektronmikroskop*)
 T-hjælpecelle 179, 181
 Titaniumdioxid 8, 48, 199, 201
 Toksikologi 13, 195, 203, 206, 209
 Tomografi 22
 Topografi 19
 Transfektion 189
 Transistor 113, 123, 130, 132, 141
 Transmissions Elektronmikroskop 20, 38
 Tumor-undertrykkende gen 183
 Tunneleffekt 135, 136, 137, 138
 Tunneleringsstrøm 9, 23, 26, 137, 138

 UV-litografi 117, 118, 124, 125

 Valensbåndet 150, 152
 van der Waals-kræfter 10, 93, 105, 106
 Vulkanplot 41
 Vædning 86, 89

 Wulff-konstruktion 39

 Zeolitter 54
 Zinkoxid 38, 39, 141, 201

 Ætsning 115, 120, 121, 125, 127

Billedkilder

Alle bogens portrætfotografier er taget af fotograf Christian Mailand.

Forside

Nanopincet griber om nanorør på STM-spids. Fra AmiR, Oldenburg Universitet, Özlem Sardan, DTU

1. Nanoteknologiens muligheder

Forside: Fra venstre mod højre, 1. række: Dreamstime, Jesper Scheel, DTU, Rasmus M. Nielsen, DTU, Wikimedia Commons, Wikimedia Commons. Fra venstre mod højre, 2. række: Wikimedia Commons, Wikimedia Commons, Peter Vesborg, DTU, Colourbox, Institut for Mikro- og Nanoteknologi, DTU. Fra venstre mod højre, 3. række: Wikimedia Commons. Fra venstre mod højre, 4. række: Institut for Mikro- og Nanoteknologi, DTU, Sebastian Horch, DTU, Janice Carr, Public Health Image Library, Niels B. Larsen, DTU, Institut for Fotonik, DTU.

Figur 1, 4, 5, 10, 11. Wikimedia Commons.

Figur 2. Poul Martin Bendix, Københavns Universitet.

Figur 3. Sebastian Horch, DTU.

Figur 6. Anne-Louise Viborg Frost, DTU.

Figur 7. Jens Strabo Hummelshøj, DTU.

Figur 8. IBM (venstre), Institut for Mikro- og Nanoteknologi, DTU (højre).

Figur 9. Institut for Fotonik, DTU.

Figur 12. Özlem Sardan, DTU.

Figur 13. Christian Mailand.

Figur 14. Institut for Vand og Miljøteknologi, DTU.

Figur 15. Anne Hansen, DTU.

2. Nanoteknologi i billeder

Forside: MoS₂-nanopartikler dyrket på en guldoverflade. Sebastian Horch, DTU.

Figur 1, 4. A. Nicole MacDonald, DTU.

Boks 1. Janice Carr, Public Health Image Library (blodceller).

Figur 5. Center for Elektronnanoskopi, DTU.

Figur 6, 8, 9. Lionel Cervera Gontard, DTU.

Figur 7. Lionel Cervera Gontard, Jakob B. Wagner, DTU.

Boks 2. Christian Mailand.

Figur 10, boks 1 (carbonatomer), boks 3 (højre). Nanoteket, DTU.

Figur 11, boks 1 (hår, DNA, carbonnanorør, C₆₀, portrætter). Wikimedia Commons.

Figur 12. Sebastian Horch, DTU.

Figur 14. Casper Hyttel Clausen, DTU.

Boks 4. The Opensource Handbook of Nanoscience and Nanotechnology, Kristian Mølhave, DTU.

Figur 15. Rasmus Munksgård Nielsen, Shane Murphy, DTU.

3. Designerpartikler forbedrer katalyse

Forside: Forskning og udvikling af bedre katalytiske processer har blandt andet ført til øget produktion af kunstgødning til landbruget. Vibeke Hempler, DTU (øverst), Colourbox (nederst).

Figur 2. Vibeke Hempler, DTU.

Figur 4. Poul Møller, Haldor Topsøe A/S.

Figur 5. Christian Mailand (helbillede samt B), Haldor Topsøe A/S (A, C, D).

Figur 6. Graf: Kilde Kåre Kemp, DMU.

Figur 7. Efter figur af I. Chorkendorff og J. W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics,

Wiley-VCH, Weinheim 2003, ISBN 3-527-30574-2.

Figur 8. Britt Hvolbæk Larsen, m.fl., DTU efter N. Lopez m.fl. J. Catal. 223 (2004) 232-235.

Figur 9, 18, 20. Ole Trinhammer, Nanoteket, DTU.

Figur 10. Ib Chorkendorff m.fl., DTU efter S. Dahl m.fl. Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 1814.

Figur 1, 12 (højre). Jakob Schiøtz.

Figur 12. Jeppe Gavnholt, DTU (venstre, midt).

Figur 13. Poul L. Hansen, Science 295:2053-2055 (15 March 2002).

Figur 15. Ib Chorkendorff og Thomas Bligaard, DTU.

Figur 16. Mantis Deposition Ltd.

Figur 17. Rasmus M. Nielsen, DTU.

Figur 19. Shane Murphy og Rasmus M. Nielsen, DTU

Figur 21. Gunver Nielsen og Lasse B. Thomsen, DTU.

4. Bioraffinaderiet – nanokatalysatorer i aktion

Forside: Svinefedt bruges til fremstilling af biobrændstoffer. Christian Mailand.

Figur 1. Luc Viatour (træ). Wikimedia Commons (solsikker).

Figur 3, 7. Wikimedia Commons.

Figur 11. Volkswagen AG.

Figur 12. Christian Mailand.

5. Fremtidens energiforsyning

Forside: Vedvarende energikilder (Dreamstime), brintbil, rumfærge (Wikimedia Commons) og brændselscelle (iStock).

Figur 1, 3, 5, 7-11. Risø DTU.

Figur 2. Dreamstime, Risø DTU.

Figur 6. Topsøe Fuel Cell, Haldor Topsøe A/S.

Figur 12. Wikimedia Commons.

Figur 13. Greeley J. m.fl. Nature Materials 5 (2006) (venstre), Jeff Greeley (midt, højre).

Figur 14. Greeley J. m.fl. Nature Materials 5 (2006).

Figur 15. Heine Anton Hansen, DTU.

Figur 16. Hinnemann B. m.fl. J. Am. Chem. Soc., 127 (2005).

Figur 17. Jaramillo T.F. m.fl. Science, 317 (2007).

6. Små mønstre med stor virkning

Forside: Vanddråber på en skov af carbonnanorør taget med et elektronmikroskop. Christer Persson, Lund Universitet, Kristian Mølhave, DTU.

Figur 1, 2, 3 (højre), 5 (venstre), 8, 12 (højre), 13, 14 (venstre), 17. Wikimedia Commons.

Figur 3 (venstre), 14 (højre). Dreamstime.

Figur 4, 15, boks 4. Peter Bøggild, DTU.

Figur 7, 11. Christian Mailand.

Figur 16. Christer Persson, Lund Universitet, Kristian Mølhave, DTU.

Figur 18, 20. K. Gjerde, DTU.

7. Nanomekanik – en verden i bevægelse

Forside: Nanopincet griber om nanorør. Fra AmiR, Oldenburg Universitet, Özlem Sardan, DTU.

Figur 1, 9 (gekko). Wikimedia Commons.

Figur 2. I.-H. Song, M. Meunier, Y.-A. Peter, Ecole Polytechnique de Montréal (accelerometer), Özlem Sardan, DTU (nanopincet).

Figur 3. Lars Dyrendom (guitar-spiller). Craighead Lab, Cornell University (nanoguitarer).

Figur 4. J. of Vacuum Science & Technology B (2001), 19: 2825-2828, Ilic B. m.fl. (mikrobjælke, højre).

Figur 5. Xsens technologies BV.
 Figur 6, 9, 10, 11 (højre), 14. Peter Bøggild, DTU (tegning).
 Figur 2 (mikrobjælker), 7, 8 (mikrobjælker). Anja Boisen, DTU.
 Figur 8. Andy Horsewell, DTU (venstre).
 Figur 11. IBM (Xenonatomer).
 Figur 12. © Shadow Robot Company.
 Figur 13. Kenneth Carlson, Peter Bøggild, DTU.
 Figur 15. Kenneth Carlson, Peter Bøggild, DTU, Volkmar Eichlon, Oldenburg Universitet.
 Figur 16. Alberto Cagliani, DTU.

8. Nanofabrikationens værktøjskasse

Forside: Siliciumwafer med mikrobjælker. Institut for Mikro- og Nanoteknologi, DTU.
 Figur 1 (højre, midt), 20 (venstre). Intel.
 Figur 1 (venstre), 20 (højre), 22. IBM.
 Figur 2. Institut for Mikro- og Nanoteknologi, DTU.
 Figur 3, 4, 16, 17 (venstre). Søren Dohn, DTU.
 Figur 5 (fotografier), 6 (fotografier), 19 (højre). Wikimedia Commons.
 Figur 7, 8, 10, 12, 14, 21. Zachary Davis, DTU.
 Figur 9. DANCHIP, DTU.
 Figur 17. J. of Vacuum Science & Technology B (2001), 19: 2825-2828, Ilıc B. m.fl. (mikrobjælke, højre).
 Figur 18. Dreamstime (sand), Christian Mailand (siliciumskiver).
 Figur 19. Dansk Datahistorisk Forening (venstre).

9. Molekylær elektronik – elektronik i nanostørrelse

Forside: Mikrochip. IBM.
 Figur 1. Dansk Datahistorisk Forening.
 Figur 2. Henning Isaksson, Dansk Datahistorisk Forening.
 Figur 3, 19. Mads Brandbyge, DTU.
 Figur 14, 15 (A), 16. Tim Albrecht, Jens Ulstrup, DTU.
 Figur 17. P.L. Dutton, K.M. Petty, R.C. Prince og R.J. Cogdel, Molecular Aspects of membrane Phenomena, Springer-Verlag, Berlin, 1975, s. 278-296. Les Dutton, Johnson Research Foundation, University of Pennsylvania.
 Figur 18. Jingdong Zhang, DTU.
 Figur 20. Christian Kallesøe, Lionel Cervera Gontard, DTU.
 Figur 21. Christian Kallesøe, DTU.

10. Nanofotonik kaster lys over fremtiden

Forside, figur 1, 7, 12. Institut for Fotonik, DTU.
 Figur 2, 3, 4, 5, 6 (højre), 10, 17 (venstre). Wikimedia Commons.
 Figur 6. Osram (venstre).
 Figur 13. Søren Stobbe, DTU.
 Figur 14. PlasmaChem GmbH, Berlin, Germany (graf), Evident Technologies, FYI (kvantepunkter).
 Figur 16. Per Lunnemann Hansen, DTU.
 Figur 17. Byron Ballou, MBIC, Carnegie Mellon University.

11. Mikrobiologer ser bakterier i kortene

Forside: Biofilm. Janice Carr, Public Health Image Library.
 Figur 1. Wikimedia Commons.
 Figur 5, 7, 16. Christian Mailand.
 Figur 7 (højre). ‘Fremmedlegemeinfektioner - nyt om biofilm og quorum sensing’ i Ugeskrift for Læger,

2007;169(48):4163-67.

Figur 8, 9. Janice Carr, Public Health Image Library.

Figur 10, 17. Anne-Louise Viborg Frost, DTU.

Figur 11, 14. Morten Harmsen, DTU.

Figur 12. Efter figur af Susse Kirkelund Hansen.

Figur 13. Janus A. Juul Haagensen, DTU.

Boks s. 170. *Listeria monocytogenes*: Elizabeth White, Public Health Image Library.

12. Plastik træner immunforsvaret mod kræft

Forside (store billede): Mikrosystemer i plastik med indbyggede mikropumper og væskekanaler bruges blandt andet til at automatisere tilførslen af signalstoffer til celler. Thomas S. Hansen og Niels B. Larsen, DTU. Indsatte billeder (fra venstre mod højre): figur 14, 16 og 13. Thomas S. Hansen, Morten Hansen, Noemi Rozlosnik og Niels B. Larsen, DTU.

Figur 2. National Cancer Institute, USA.

Figur 3. J. Behnsen, P. Narang, M. Hasenberg, F. Gunzer, U. Bilitewski, N. Klippel, M. Rohde, M. Brock, A. A. Brakhage, M. Gunzer, Wikimedia Commons.

Figur 8. Modificeret efter figur i 'Dendritcellebaseerede cancervacciner - klinisk anvendelse', Ugeskrift for Læger, 2006, 168 (14): 1415-1420.

Figur 9. Rector and Visitors of the University of Virginia; Charles E. Hess, M.D. and Lindsey Krstic, B.A., 2007.

Figur 10. Thomas S. Hansen og Niels B. Larsen, DTU.

Figur 12. Henrik J. Pranov og Niels B. Larsen, DTU, Henrik K. Rasmussen, DTU.

Figur 13. Noemi Rozlosnik og Niels B. Larsen, DTU.

Figur 14, 15, 17. Niels B. Larsen, DTU.

Figur 16. Morten Hansen og Niels B. Larsen, DTU.

Figur 18. Susan B. N. Biancardo og Niels B. Larsen, DTU.

13. Nanomaterialer – muligheder og risici

Forside, boks 1 (ketsjer). Dreamstime.

Figur 1. Guido Walther og Lionel Cervera Gontard (Guldpartikel).

Figur 2. Jørn Willumsen, Kræftens Bekæmpelse, www.sundskole.nu (højre).

Figur 3, boks 1 (kobber, implantat, solbriller, harddisk, solcreme). Wikimedia Commons.

Figur 4, 6, 8 (højre), 12, 13, boks 1, boks 4. Institut for Vand og Miljøteknologi, DTU.

Boks 1. Rasmus Zink Sørensen, DTU (brintpiller).

Figur 5. Keld Alstrup Jensen, Det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø.

Figur 7, boks 1 (katalysator). Christian Mailand.

Figur 8. Anne Hansen (venstre).

Figur 9. Poul Martin Bendix, Københavns Universitet.

Figur 14, boks 3. Stig Irving Olsen, DTU.

Bagside

Med uret fra øverste venstre hjørne: Lauge Gammelgaard, DTU, Dreamstime, Institut for Fotonik, DTU, Institut for Vand og Miljøteknologi, DTU, Wikimedia Commons, Peter Vesborg, DTU, IBM, Volkswagen AG, Susan B. N. Biancardo og Niels B. Larsen, Institut for Mikro- og Nanoteknologi, DTU, Volkmar Eichhorn, Oldenburg Universitet, Kenneth Carlson, DTU, Sebastian Horch, DTU.

Nanoteknologi er en relativt ny tværfaglig forskningsdisciplin, der forventes at få stor økonomisk og teknologisk betydning for vores samfund. 'Nanoteknologiske Horisonter' er en bog om nanoteknologi skrevet til elever og lærere ved gymnasieuddannelserne samt andre interesserede. Bogen gennemgår nanoteknologiens baggrund og udvikling samt konkrete eksempler på forskning i og anvendelse af nanoteknologi inden for blandt andet kræftbehandling, sensorer, katalyse og optiske computere. Desuden indeholder bogen et kapitel om sundheds- og miljørisici ved materialer i nanostørrelse. Alle kapitler kan læses uafhængigt af hinanden og udvælges enkeltvis i forbindelse med pensum eller valgfrit stof.

'Nanoteknologiske Horisonter' er skrevet af NanoDTU's egne forskere i samarbejde med videnskabsjournalister. Bogen udsendes gratis som klassesæt til landets gymnasieuddannelser og kan desuden downloades på NanoDTU's hjemmeside www.nano.dtu.dk. Til hvert kapitel er der supplerende undervisningsmateriale, herunder øvelser, regneopgaver og uddybende læsestof, der også kan hentes på www.nano.dtu.dk.

