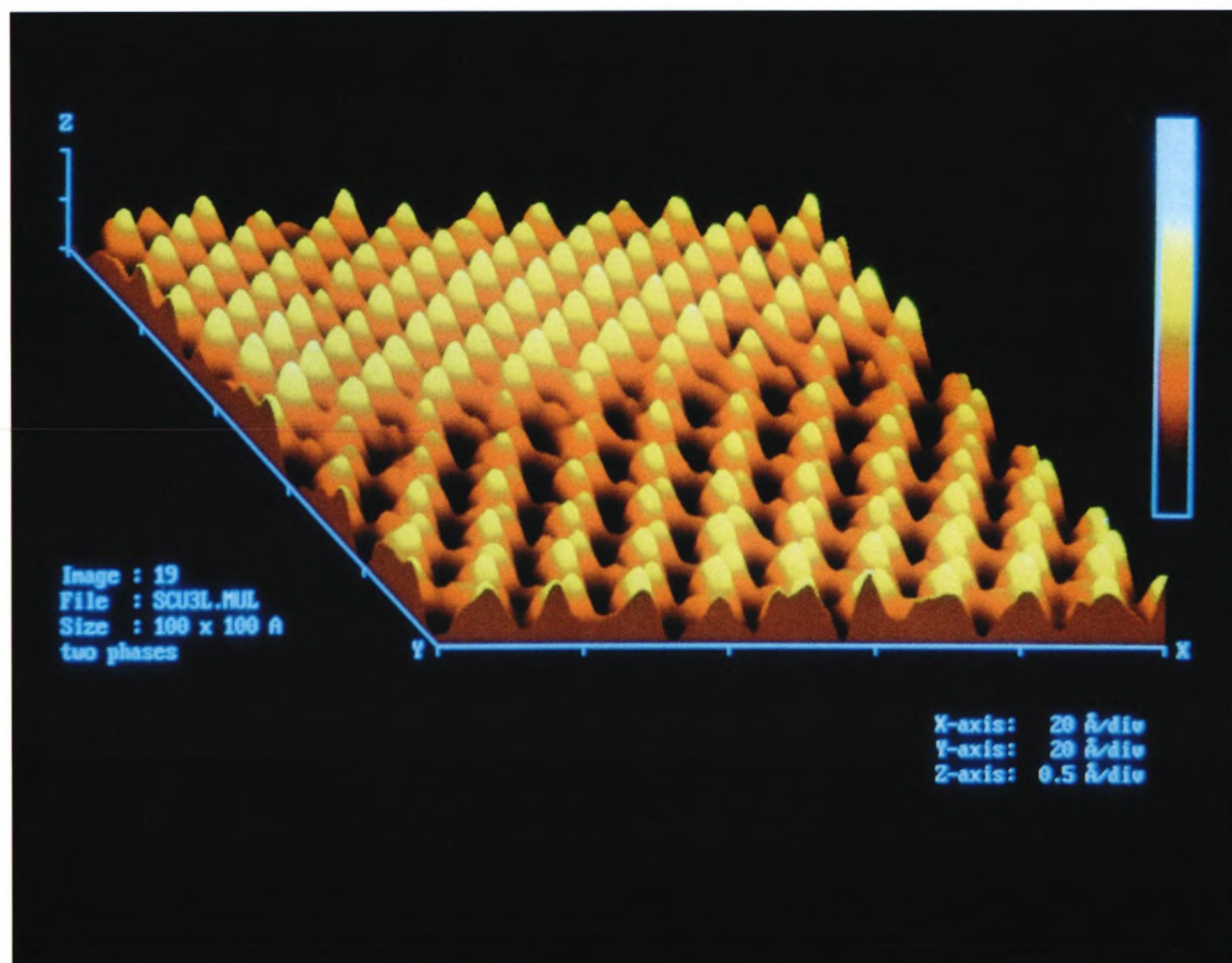




TEMANUMMER: OVERFLADEFYSIK • SCANNING TUNNELING MIKROSKOPI •

KRYSTALLOGRAFI • KEMISKE REAKTIONER • SMELTNING • INDUSTRIEL KATALYSE •

FREMTIDENS ELEMENTARPARTIKELFYSIK-LABORATORIUM • PÆNE TREKANTER

# KVANT

## Fysisk Tidsskrift

c/o Det fysiske Institut  
Ny Munkegade  
Århus Universitet  
DK-8000 Århus C

Giro: 5 84 31 46  
E-mail: kvant@dfi.aau.dk

Udgives af

Dansk  
Fysisk  
Selskab



Selskabet for  
Naturlærens  
Udbredelse



### Redaktion

Jørgen Friis Bak (ansv.)  
Det naturvidenskabelige fakultet  
Århus Universitet  
Jørn Christiansen  
Danmarks Lærerhøjskole  
Torsten Freltoft  
NKT  
Mogens Esrom Larsen  
Matematisk Institut  
Københavns Universitet  
Finn Berg Rasmussen  
Fysisk Laboratorium  
Københavns Universitet  
Ove Østergaard  
Silkeborg Amtsgymnasium

KVANT udkommer 4 gange årligt og er  
medlemsblad for de udgivende selskaber.  
Abonnementspris: 135 kr/år (i Danmark).

### Annoncepriser

|             |         |
|-------------|---------|
| 1/1 side    | 3000 kr |
| 1/2 side    | 1600 kr |
| 1/4 side    | 1000 kr |
| Farvetillæg | 1500 kr |

Priserne er excl. moms og gælder for repro-  
klart materiale.

Oplag: 2000  
Tryk: AKA-print

ISSN 0905-8893

## Indhold:

### Dansk overfladefysik

*Jens Kehlet Nørskov og Ib Alstrup* . . . . . 1  
En stor del af den danske indsats indenfor overfladefysik er samlet i et  
center for overfladereaktioner. Indledningen beskriver baggrunden for  
dette center.

### Krystallografisk ABC

*Jørgen Friis Bak* . . . . . 2  
En introduktion til de betegnelser, som faststof- og overfladefysikere  
bruger til at beskrive krystaller af faste stoffer.

### Overfladefysik studeret ved Scanning Tunneling Mikroskopi

*Flemming Besenbacher, Erik Lægsgaard og Ivan Stensgaard* . . . . . 4  
Med dette nye mikroskop er det blevet muligt at iagttage de enkelte  
atomer på en overflade - og optage film, der viser hvorledes de flytter  
sig rundt på overfladen.

### Overflader og deres krystallografi

*Robert Feidenhans'l* . . . . . 9  
Hvad er en overflade - og hvordan ser den ud på det atomare niveau?  
Atomerne på overfladen af en krystal placerer sig anderledes end i  
krystallens indre. Artiklen beskriver hvorledes man kan undersøge  
overfladernes struktur.

### LHC, Fremtidens elementarpartikelfysik-laboratorium

*John Renner Hansen* . . . . . 13  
På CERN i Genève ønsker højenergifysikere at bygge en ny stor  
accelerator i en allerede eksisterende 27 km lang tunnel. Begrundelsen  
for dette projekt er ønsket om at studere naturens mindste bestanddele.

### Overfladereaktivitet

*Ib Chorkendorff og Per Stoltze* . . . . . 16  
På overfladen af et fast stof sker der kemiske reaktioner, når atomer  
eller molekyler kommer i kontakt med den. Hidtil har kendskabet til  
disse reaktioner kun været på et makroskopisk niveau, men man er ved  
at kunne forstå processerne på atomart niveau.

### Atomar skrift

*Flemming Besenbacher, Erik Lægsgaard og Ivan Stensgaard* . . . . . 19  
Det er i princippet muligt at skrive hele biblen på enden af et hår!

### Overfladesmeltning

*Per Stoltze* . . . . . 20  
Hvad sker der på selve overfladen af et fast stof, når det smelter?

### Anvendelsen af overfladefysikken indenfor industriel katalyse

*Bjerne Steffen Clausen* . . . . . 24  
Katalysatorer er et nødvendig middel til fremstilling af mange af de  
produkter vi anvender i dag, og de har også fået stor betydning for  
reduktionen af forureningen.

### Pæne trekanter

*Mogens Esrom Larsen* . . . . . 28  
Alle kender Pythagoras' formel. En lignende enkel relation mellem en  
trekants vinkler fører meget overraskende til at forholdet mellem  
siderne skal tilfredsstille en trediegradsligning.

## Forsiden:

Overfladen af en svovlbelagt kobber-krystal, iagttaget med et Scanning  
Tunneling Mikroskop. Billedet dækker et område på  $100 \times 100$  Ångstrøm.  
Bakketoppene repræsenterer de enkelte atomer på overfladen. Man ser  
eksistensen af to forskellige faser induceret ved adsorption af svovl.

# Dansk overfladefysik

Jens Kehlet Nørskov, Laboratoriet for Teknisk Fysik, DTH og Ib Alstrup, Haldor Topsøe A/S

Overfladefysik beskæftiger sig med det, der foregår i de yderste atomlag af et fast stof. Det har gennem de sidste tyve år været den hurtigst voksende del af fysikken, og interessen er fortsat stigende. Hvorfor, kan man spørge. Svaret afhænger meget af hvem, der svarer. Mange opfatter overfladen som en defekt ved det perfekte faste (eller flydende) stof, og er interesseret i, hvordan overfladen påvirker resten af materialet. For andre er overfladen et sted, hvor man kan studere fysik i to dimensioner. Men for de fleste er overfladen interessant, fordi der her er en række nye fænomener, der ikke har paralleller i det faste stof eller i gasfasen uden for overfladen. Man kan sige at overfladen danner grænselaget mellem faststoffysikken og kemien, og af samme grund er der både fysikere og kemikere, der arbejder inden for området. Overfladen er således hjemsted for en række meget komplekse fænomener og er derfor en udfordring til vores atomistiske beskrivelse.

Det hører med til den betydning, overfladefysikken har i dag, at den omfatter en lang række teknisk vigtige fænomener. Heterogen katalyse er basis for størstedelen af den kemiske industri og tillige et af de vigtigste midler til forureningsbekæmpelse (bilkatalysatorer med videre). Heterogen katalyse består i, at en kemisk reaktion, der kun foregår langsomt af sig selv, kan få en voldsomt øget hastighed ved at reaktanterne bindes til en overflade og så reagerer der. Inden for halvlederteknologien spiller overfladerne en stor rolle. Jo mindre de elektroniske komponenter bliver, jo større effekt får overfladen på dens egenskaber. Overfladen spiller også en afgørende rolle inden for materialeteknologien. Det er ved overfladen, at et materiale gror eller korroderes, og overfladens egenskaber er selvsagt medbestemmende for et materiales friktions- og slidegenskaber.

I Danmark er en væsentlig del af overfladefysikforskningen samlet indenfor et *Center* under det *Materialeteknologiske Udviklingsprogram*. I centeret forsøger vi at dække hele spektret fra grundforskning til tekniske anvendelser. Centeret har deltagere fra Københavns, Odense og Aarhus Universitet, Danmarks Tekniske Højskole, Risø og fra Haldor Topsøe A/S. På grundforskningssiden går forskningsindsatsen fra bestemmelsen af den geometriske struktur af rene overflader og af overflader med adsorberede fremmede atomer og molekyler, over studier af hvordan atomer og molekyler bevæger sig ved overfladen, til studier af hvordan kemiske reaktioner foregår på en overflade. På den tekniske side er det foreløbig primært anvendelserne inden for heterogen katalyse, der forskes i inden for centeret. Studierne inkluderer bestemmelser af katalysatorenes struktur samt studier af kemiske reaktioner på katalysatorerne.

Den bærende ide inden for centeret er, at hvis vi i detaljer forstår, hvordan en kemisk reaktion forløber på en given overflade, og specielt hvad det er for parametre

(overfladestruktur, elektronstruktur med videre), der bestemmer reaktiviteten, er chancen for at pege på nye katalytiske materialer øget væsentligt. For at opnå en sådan forståelse er det vigtigt at vide, hvordan tekniske katalysatorer egentligt ser ud på det atomare niveau, og specielt hvilken del af overfladen det er, der er katalytisk aktiv. Når vi ved det, kan vi lave en modelkatalysator, hvilket vil sige en overflade, typisk en énkrystaloverflade, der er velkarakteriseret med hensyn til struktur og de atomer og molekyler, der sidder bundet til den. Vi kan så begynde at studere simple dele af de kemiske reaktioner vi er interesserede i på modelkatalysatoren. Det involverer bestemmelse af, hvad der sidder på overfladen (reaktanter, produkter og intermediære forbindelser), og af hvor det sidder, men selvfølgelig også studier af reaktionernes dynamikken, eller tidsudviklingen af forskellige processer på overfladen. Efter i mange år at have været centreret primært omkring de *statistiske* forhold på overfladerne, er de fleste nye udviklinger inden for overfladefysikken netop inden for studier af *dynamiske* forhold. Det involverer blandt andet en detaljeret forståelse af vekselvirkningerne i disse systemer, da det er disse, der bestemmer hvor et givet atom bevæger sig hen og hvilke barrierer, det møder på sin vej. Men det involverer også en forståelse af hvordan atomer, der bevæger sig uden for et fast stof kobler til vibrationerne og de elektroniske eksitationer i materialet. For at kunne opbygge de fysiske modeller, der er nødvendige for at besvare det centrale spørgsmål om hvilke overfladeegenskaber, der er bestemmende for reaktiviteten overfor en bestemt kemisk reaktion, er det afgørende, at studierne foregår i et tæt samspil mellem eksperimenter og teori.

Når der er opbygget et billede af hvordan en givet kemisk proces foregår, skal det sammenlignes med målinger på tekniske systemer. Det kræver en model der sammenkæder det *mikroskopiske billede* med den *makroskopiske virkelighed*. Dette intermediære trin er en såkaldt kinetisk model, der sammenkæder bindingsenergier, aktiveringsenergier og så videre med den kemiske reaktionshastighed. Inden for centeret er vi allerede ved at have studeret den første reaktion over hele det spektrum af stadier, der er beskrevet ovenfor, og flere er undervejs.

En atomistisk beskrivelse af teknisk vigtige områder, hvor overfladen spiller en væsentlig rolle, er ikke i princippet begrænset til heterogen katalyse. Når eksempelvis et materiale glider i tæt kontakt hen over et andet, må der hele tiden brydes og dannes kemiske bindinger i kontaktzonen. På det atomare niveau er det processer, der ikke er principielt forskellige fra det der sker, når en kemisk reaktion foregår på overfladen. Det samme er tilfældet når atomer diffunderer hen over en overflade i forbindelse med, at et materiale *sintres*, det vil sige bringes til at hænge sammen, uden at det varmes op til smeltepunktet. Man kan finde en

lang række af andre eksempler. Der er således håb om at også andre tekniske forskningsområder end den heterogene katalyse med tiden kan drage nytte af udviklingen inden for overfladefysikken.

Dette nummer af KVANT rummer en række artikler der handler om overfladefysik i Danmark. Flemming Besenbacher, Erik Lægsgaard og Ivan Stensgaard beskriver Scan-

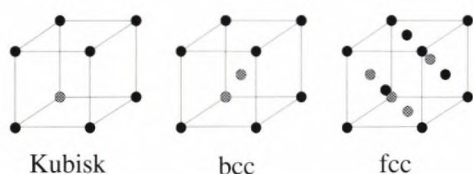
ning Tunneling Mikroskopet, der gør det muligt at iagttage enkelte atomer på overflader. Robert Feidenhans'l beskriver overfladen og nogle teknikker til at undersøge dem. Ib Chorkendorff og Per Stoltze beskriver hvorledes man kan studere de kemiske reaktioner på overflader, og Per Stoltze behandler en smeltende overflade. Endelig beretter Bjerne Steffen Clausen om den industrielle katalyse.

# Krystallografisk ABC

Jørgen Friis Bak, redaktør

Atomerne i et fast stof placerer sig sædvanligvis indbyrdes i en gitterstruktur, der er karakteristisk for det pågældende stof. I mange tilfælde er atomernes placering baseret på en terningformet struktur. Det er dog kun meget få stoffer, der danner det simple kubiske gitter, hvor atomerne udelukkende sidder i hjørne-positionerne af en terning.

To ofte forekommende varianter kaldes for bcc, *body-centered cubic*, hvor der er et ekstra atom i midten af terningen, og fcc, *face-centered cubic*, hvor der er et ekstra atom på hver af terningens sider.



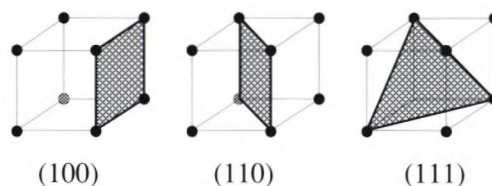
I gitterstrukturen er atomerne ordnede i en-dimensionale rækker, krystalakserne, og i to-dimensionale krystalplaner. Når man skal angive en krystalakse, anvendes et koordinatsystem, baseret på terningens sider: Rækken af atomer der fortsætter udover én af terningens sider kaldes for [100]-aksen, og [010]-aksen står vinkelret på denne. For at angive den modsatte retning, sættes der et minus *ovenover* tallet, så [010]-retningen er modsat [010]-retningen. Der er mange mulige akser i en krystal. Langs én sides diagonal finder man [110]-aksen, og fra terningens ene hjørne gennem centrum til dens modstående hjørne findes [111]-retningen.

Krystalplanerne har en meget vigtig funktion i forbindelse med studiet af krystaller: en bølge, for eksempel en røntgenstråle, der sendes ind mod en krystalplan, kan blive reflekteret. Hvis der skal komme en bølge ud, må der være konstruktiv interferens fra de planer, der spejler bølgen: For at bevare fasen skal den ekstra vejlængde, som bølgen tilbagelægger i forbindelse med refleksionen fra en givet plan, være et helt antal bølgelængder i forhold til refleksionen fra en anden plan. Kaldes afstanden mellem planerne for  $d$ , betyder det at en bølge med bølgelængden  $\lambda$ , der falder ind mod en række planer under vinklen  $\theta$ , skal opfylde den såkaldte Bragg-betingelse:  $2 d \sin\theta = n \lambda$ , hvor  $n$  er et helt tal.

En bølge, karakteriseret ved en bølgelængde  $\lambda$ , der bevæger sig i retningen af en enhedsvektor  $\mathbf{e}$ , kan kort beskrives ved den såkaldte bølgevektor  $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda \mathbf{e}$ . Når en sådan bølge falder ind mod en plan, kan man opløse den i komponenterne  $k \cos\theta$  langs planen og  $k \sin\theta$  vinkelret på planen. Ved spejlingen vendes den vinkelrette komponent, altså en total ændring på  $2 k \sin\theta = 4\pi \sin\theta / \lambda$ . Bragg-betingelsen leder til at den reflekterede bølge skal opfylde betingelsen  $n 2\pi/d$ .

Det viser sig herved at vektorer, vinkelrette på krystalplanerne, med længder  $2\pi/d$  er særdeles nyttige. I kraft af at de er normalvektorer til planerne og med længder, der svarer til den reciproke gitterafstand, er der samtidig givet en beskrivelse af krystalplanerne. Man har derfor valgt en notation for krystalplaner, der bygger på disse vektorer.

De planer, der danner siderne i et kubisk gitter, betegnes som (100), (010) og (001)-planer. Diagonalplanen, hvis ene side er en diagonal i terningen og med en terningekant som den anden side, betegnes som (110)-planen og siden, afgrænset af tre diagonaler, kaldes for (111)-planen.



På en overflade kan der opstå komplekse strukturer, der dækker over flere enhedsceller. For at beskrive disse skal man anvende større celler. På overfladen af silicium, dannet af en (111)-krystalplan, dannes der en meget omtalt struktur der dækker over 49 almindelige enhedsceller. Den kaldes for  $7 \times 7$  strukturen eller mere præcist  $\text{Si}(111)7 \times 7$ , for også at angive det materiale og den krystalretning som det handler om.

# Topsøe satser på fremtidens miljø- og energiprocesser



Haldor Topsøe A/S er en international førende virksomhed inden for heterogen katalyse og design af industrielle kemiske anlæg baseret på en række katalytiske processer.

Virksomheden har i mange år engageret sig kraftigt inden for miljø- og energisektoren. Inden for miljøsektoren har Topsøe udviklet nye katalysatorer og processer til at fjerne svovl, kvælstofilter, organiske opløsningsmidler og andre skadelige stoffer, der ellers ville blive udledt i atmosfæren.

Hos Topsøe arbejdes der integreret på alle stadier fra grundlæggende forskning og udvikling til projektering og industriel produktion. En stor del af virksomhedens ressourcer anvendes til grundforskning inden for overfladefysik og -kemi, idet det er vor overbevisning, at fremskridt inden for udvikling af nye katalysatorer og katalytiske processer kræver en solid viden inden for disse områder. Således vil fremskridt inden for den eksperimentelle og teoretiske beskrivelse af overfladeprocesser være af stor betydning for bl.a. udvikling af nye energi- og miljøprocesser.

**HALDOR TOPSØE A/S**



# Overfladefysik studeret ved Scanning Tunneling Mikroskopi.

Flemming Besenbacher, Erik Lægsgaard og Ivan Stensgaard, Det fysiske Institut, Århus Universitet.

Et fast stofs vekselvirkning med omgivelserne foregår gennem overfladen, og dermed er processer som oxidation, korrosion, adhæsion og katalyse bestemt af overfladens fysik og kemi. Endvidere betyder miniaturiseringen af halvleder-komponenter og den kommende nanoteknologi, at overflade-effekter får en stigende betydning. I denne sammenhæng er ikke mindst overfladens geometriske og elektroniske struktur, der som oftest afviger fra, hvad man ville have forventet i relation til den underliggende tredimensionale fases struktur, af stor betydning.

Dette har betydet, at der er udviklet en lang række eksperimentelle teknikker til studiet af specielt overfladens geometriske struktur. Disse teknikker har hovedsageligt været baseret på diffraktion af elektroner og røntgenstråler samt spredning af ioner fra overflader. I disse tilfælde har man været i stand til at udlede uhyre detaljeret information om strukturen af rene overflader, adsorbatpositioner på overflader og de ændringer, der sker med strukturen af overfladen, når adsorbater vekselvirker kraftigt med denne. For de ovennævnte teknikker gælder det imidlertid, at man måler middelværdier over store områder, og specielt for diffraktionsteknikkernes vedkommende er man kun følsom overfor velordnede områder på overfladen. Det betyder, at man implicit må antage, at overfladen er statisk og/eller velordnet (fri for defekter). Med Scanning Tunneling Mikroskopet er det blevet muligt at undersøge disse antagelser.

Et Scanning Tunneling Mikroskop (STM) er enestående på flere måder: 1) Det er muligt at bestemme, *se*, positionen af de enkelte atomer på overfladen. 2) Man kan måle forhold omkring den elektroniske struktur med atomar opløsning. 3) I modsætning til andre teknikker til bestemmelse af enkeltatomers positioner er en kompliceret procedure til at udlede informationen i eksperimentet ikke nødvendig. Resultatet, der kommer ud, er et billede af overfladen i det direkte rum. 4) Billeddannelsen foregår hurtigt, så man kan studere dynamiske processer på overfladen.

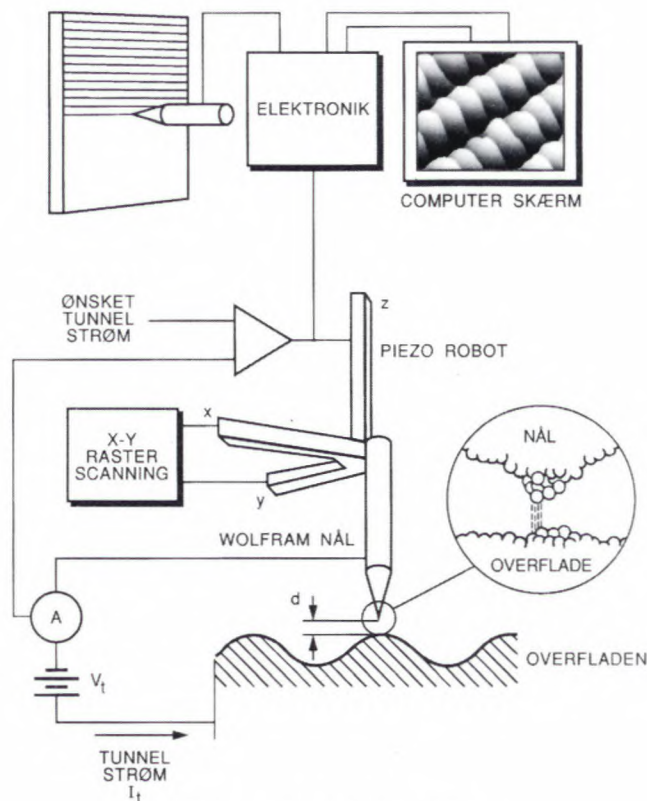
Det første STM blev udviklet i 1981, og i 1986 blev G. Binnig og H. Rohrer tildelt Nobelprisen i fysik for denne indsats.

## Princippet bag et STM.

Et Scanning Tunneling Mikroskop (figur 1) er baseret på den kvantemekaniske effekt kaldet tunneling, der tillader elektroner at passere, *tunnelere* gennem klassisk forbudte områder, hvor elektronerne, ifølge den klassiske mekanik, ikke har energi nok til at trænge ind.

En tynd, spids metalnål (ofte lavet af wolfram) er placeret tæt ved en ledende overflade, der er pålagt en spænding  $V_t$  på 0.1 - 5 Volt i forhold til nålen. Ifølge den klassiske fysiks love, vil man ikke forvente at registrere

## SCANNING TUNNELING MIKROSKOP



Figur 1. Principskitse af et STM.

nogen strøm på det viste amperemeter, idet elektroner ikke kan passere energibarrieren (vakuumbabet), der eksisterer mellem nålen og overfladen. Hvis imidlertid afstanden  $d$  mellem nålen og overfladen bliver meget lille ( $\approx 5-10 \text{ \AA}$ ), vil elektronfordelingerne fra nålen og overfladen begynde at overlappe, og der er en vis sandsynlighed for, at elektroner kan trænge gennem energibarrieren, *tunnelere*, og give anledning til en lille strøm  $I_t \approx 1 \text{ nA} = 10^{-9} \text{ A}$ .

Nålen forskydes, *scannes*, hen over overfladen som elektronstrålen i et TV kamera. Scanningen foretages med piezo-elektriske elementer, der har den egenskab, at de ændrer dimension, når de pålægges et elektrisk felt; de kan blive længere og tyndere eller kortere og tykkere. Under nålens afsøgning af overfladen vil tunnelstrømmen  $I_t$  øges (mindskes), når nålens afstand til overfladen aftager (vokser).

I praksis holdes  $I_t$  konstant ved hjælp af et tilbageløbskredsløb, der regulerer spændingen på z-piezoelementet og dermed nålens højde over overfladen. Ved at registrere

variationen i spændingen på z-piezoelementet under scanningen får man derfor information om overfladens topografi, eller om elektronfordelingen i overfladen.

Man kunne med rette spørge om, hvorledes det er muligt at se enkelte atomer, idet dette kræver, at spidsen af nålen ikke er meget større end et enkelt atom (tænk på et STM som en "atomar grammofon"). Her hjælper naturlovene os, idet det viser sig, at tunnelstrømmen afhænger eksponentielt af afstanden  $d$  mellem nål og overflade

$$I_t \propto V_t \cdot \exp(-A \cdot d \cdot \sqrt{\phi})$$

hvor  $A$  er en konstant og  $\phi$  er middelhøjden af potentialbarrieren mellem nål og overflade (typisk nogle få eV). Den eksponentielle afhængighed er så kraftig, at hvis  $d$  ændres med 1 Å giver det anledning til en strømændring på en faktor 10. Dette bevirker, at hvis der på en makroskopisk spids nål er et atom, der "stikker" 1 Å længere frem end de øvrige, vil dette ene atom bære 90% af tunnelstrømmen.

Selv om princippet bag et STM således er forbløffende simpelt, så er et af hovedproblemerne i konstruktionen, at man skal stabilisere afstanden mellem nålen og overfladen på en sub-Ångstrøm skala ved hjælp af konstruktionselementer, der måske er af størrelsesordenen centimeter. Dette "mismatch" på mere end otte størrelsesordener bevirker, at konstruktionen ofte kan være meget følsom over for mekaniske rystelser og termisk drift.

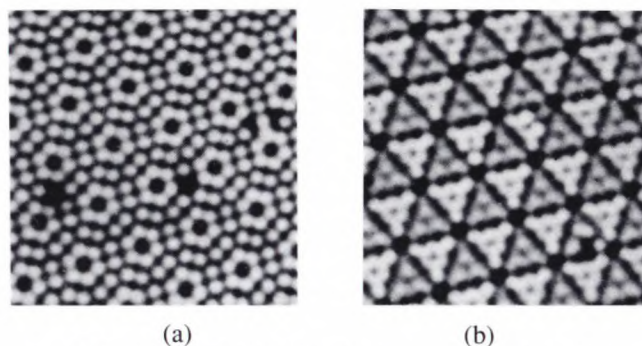
Vi har bygget et kompakt ( $2 \times 2 \times 2$  cm<sup>3</sup>) og stift STM, dels for mindske de ovennævnte problemer, dels for at opnå så store scanhastigheder af nålen som muligt. Vi er i stand til at scanne et område på for eksempel  $100 \times 100$  Å<sup>2</sup> på cirka 1 sekund (i modsætning til en typisk værdi på cirka 1 minut for de fleste andre mikroskoper). Det betyder, at vi som en af de eneste grupper i verden er i stand til at følge dynamiske processer på overflader, samt visualisere disse ved STM-film.

### STM til overfladefysik.

På Det fysiske Institut ved Aarhus Universitet byggede vi vores første STM i 1987, og siden september 1989 har det været indbygget i et ultra højt vakuum (UHV) kammer med baggrundstryk under  $10^{-10}$  mbar, således at vi kan studere overflader under rene, velkontrollerede forhold. STM teknikken har allerede haft en betydelig indvirkning på overfladefysikfeltet. Langt de fleste STM studier har været koncentreret om studier af halvlederoverflader, og vi vil nedenfor ganske kort diskutere Si(111)7×7 overfladen.

### Si(111)7×7.

Si(111) overfladen er, som omtalt i artiklen om krystallografi af Robert Feidenhans'l på side 9, en af de mest velstuderede overfladestrukturer, dels fordi en fuldstændig forståelse af siliciums egenskaber har været ønskelig fra et teknologisk synspunkt, dels fordi overfladen rekonstruerer til den meget store 7×7 struktur, der da har været betragtet som et grundvidenskabeligt testeksempel på, hvor vanskelige strukturer man kunne analysere. Minutiøse diffraktions- og

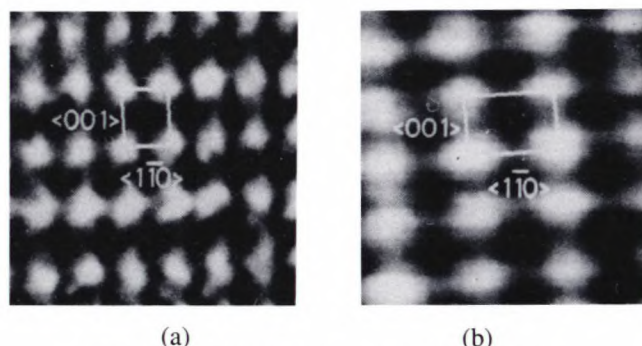


**Figur 2.** STM topografibilleder over et område på  $140 \times 140$  Å<sup>2</sup>. På figuren er vist en 7×7 enhedscelle, hvilket betyder at enhedscellen på begge sider er 7 gange så stor som den enhedscelle man ville få, hvis overfladen blot var en simpel afslutning af siliciums krystalstruktur; sidelængden er 26.9 Å. Høje(lave) områder er vist lyse(mørke). Se iøvrigt teksten.

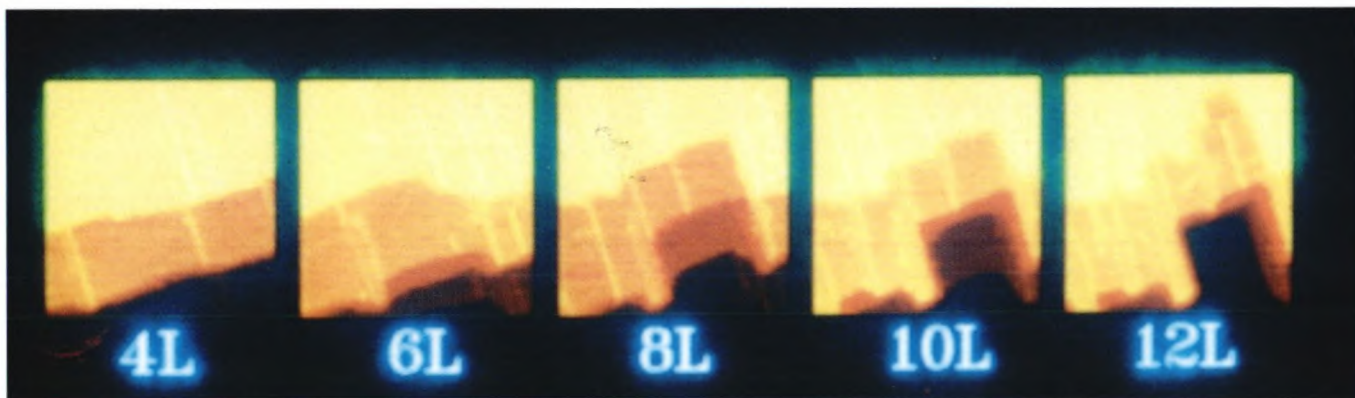
ionsspredningsstudier havde i midten af firserne ført til en uhyre detaljeret information om 7×7 strukturen, men dataanalysen var kompliceret af brugen af "trial and error" metoden, med hvilken man gætter en given struktur og ser, om den passer med dataene, og derefter itererer på modellen. Problemet med en sådan procedure er, at den model, der blandt de undersøgte passer bedst med målingerne, ikke nødvendigvis er den rigtige.

STM teknikken spillede en vigtig rolle i afklaringen af de forskellige modeller, idet det nu var muligt for første gang at se atomerne i det direkte rum. Inden vi viser STM billederne, skal man gøre sig klart, at for specielt halvlederoverfladerne er den elektroniske og geometriske struktur tæt relaterede, men med et STM kan man måle den lokale, atomare elektroniske struktur. Dette gøres ved at ændre tunnelspændingen  $V_t$ , hvorved man kan ændre de tilstande, man tunnelerer til eller fra.

I figur 2a og 2b ses konstant  $I_t$  topografibilleder med  $V_t = +0.74$  V (a) og  $V_t = -2.1$  V (b), hvorved man prøber henholdsvis de ubesatte og besatte overfladetilstande. Man ser meget tydeligt de 12 adatomer samt de fire sorte hjørnehuller for 7×7 strukturen på figur 2a, samt stakkefejlen på figur 2b (se også figur 2 i krystallografi artiklen, side 12).



**Figur 3.** STM billeder af (a) en ren Cu(110) og (b) en fuldt udviklet (2×1) overflade over et område på  $15 \times 15$  Å<sup>2</sup>.



**Figur 4.** Fem øjebliksbilleder fra en STM film over et område på  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ . Billederen viser "step-spising" og dannelse af "added rows" for stigende ilt eksponering.

Højdevariationen hen over overfladen er  $2.5 \text{ \AA}$ . STM bekræfter derfor Dimer-Adatom-Stakkefejl modellen, der er omtalt i artiklen om overfladekrystallografi.

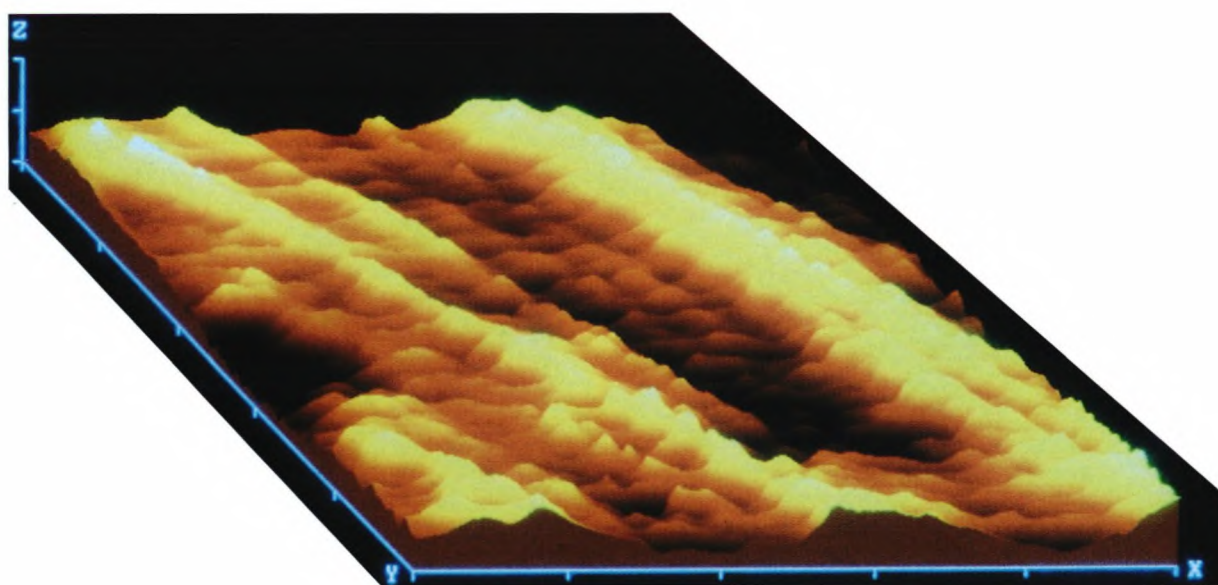
### Ilt på Cu(110).

Der har været langt færre STM studier på metaloverflader, dels fordi det er langt vanskeligere at opnå atomar opløsning på metaloverflader, idet de har en mere homogen elektronfordeling, dels fordi metaloverfladerne er mere reaktive, og dermed vanskeligere at håndtere rent eksperimentelt. Til gengæld er de uhyre interessante netop for en detaljeret mikroskopisk forståelse af de i indledningen nævnte processer som for eksempel oxidation og katalyse. Beskrivelsen af sådanne processer/reaktioner forudsætter en forståelse af den rene overflade, adsorptions- og dissociationsprocessen for simple molekyler, kemisorption og diffusion af atomare adsorbater og endelig rekombination og desorption. Med et STM kan man undersøge de strukturelle aspekter for disse processer.

Iltets vekselvirkning med kobberoverflader er en prototype på ovennævnte adsorptionsprocesser. Iltmolekylet dissocierer

på Cu overfladen og kemisorberes. Vekselvirkningen mellem O og Cu er så kraftig at Cu-Cu bindinger brydes, og overfladens struktur ændres gennem dannelsen af nye Cu-O bindinger. Man siger at overfladen er rekonstrueret, og på Cu(110) overfladen dannes der en  $(2 \times 1)$  struktur, hvilket direkte ses fra figur 4, idet periodiciteten er fordoblet i  $[1\bar{1}0]$  retningen medens den er uændret i  $[001]$  retningen. Dette har været kendt i næsten 25 år, og man har forklaret  $(2 \times 1)$  strukturen ved enten en "missing row" model, hvor hveranden Cu række er fjernet, og iltten er bundet til Cu atomerne i de tilbageblevne rækker, eller ved en "buckled row" model, hvor hveranden Cu række forskydes ud fra overfladen. Vore STM resultater viser imidlertid, at ingen af modellerne er korrekte.

Da vi som sagt er i stand til at scanne meget hurtigt, kan vi studere dynamikken i rekonstruktionerne, altså hvorledes den rekonstruerede  $(2 \times 1)$  fase nukleeres og gror, og hvad massetransporten er i denne proces. Dette gøres ved at scanne overfladen og optage STM billeder cirka hvert tredje sekund, samtidig med at overfladen udsættes for ilt. I figur 4 er vist fem øjebliksbilleder fra sådan en STM-film. Man



**Figur 5.** STM billede af en Topsøe KM1 ammoniak katalysator.

ser, at ilten reagerer med Cu overfladen ved at Cu fjernes fra stepkanterne, og disse Cu atomer reagerer med O og danner (lyse) -Cu-O- rækker orienteret i [001] retningen. Disse -Cu-O- rækker ligger som "added-rows" ovenpå overfladen. Enkelte isolerede rækker er meget mobile, kan diffundere rundt, vekselvirke med andre tilsvarende -Cu-O- rækker og danne øer, der udviser en lokal (2×1) periodicitet i forhold til den underliggende overflades (1×1) struktur. Denne løbende "step-spising", rækkedannelse, og diffusion til (2×1) områder, resulterer til sidst i, at hele overfladen er rekonstrueret. I denne slutfase er det ikke umiddelbart muligt at skelne mellem en "missing-row" og en "added-row" model, men med hensyn til den involverede massetransport afviger de signifikant. For missing-row modellen, hvor man skulle fjerne hveranden Cu række, ville man have forventet, at det gav anledning til en opbygning af Cu ved step-kanterne, men præcis det modsatte blev observeret.

Dette er et eksempel på, hvorledes en information om nukleation og vækst af rekonstruerede faser giver vigtig information også om den statiske overfladestruktur, en information det kun er muligt at få ved STM. Vi har også studeret andre ilt-inducerede rekonstruktioner på Cu(110) og Cu(100), i samarbejde med røntgendiffractionsgruppen på RISØ, samt Karsten Jakobsen og Jens Nørskov, DTH, der har benyttet deres "effektiv medium teori" til forudsigelser af rekonstruktionerne. Man kan konkludere, at alle rekonstruktionerne er stabiliseret af -Cu-O- rækker langs [001] retningen. Ilten har størst bindingsenergi til de Cu atomer, der har færrest naboatomer.

Fra de STM studier, vi indtil nu har foretaget, fremstår der en række generelle forhold vedrørende overfladestrukturerne. For det første er overfladerne ikke altid så velordnede, som vi kunne have håbet på. Ofte finder vi defekter, urenheder, fasegrænser eller en sameksistens af to eller flere faser, alle forhold som ikke giver sig tilkende i det velordnede LEED mønster. For det andet må antagelsen om, at overfladen består af statiske atomer, give anledning til revurderinger, når man har set vore dynamiske STM film. Selv ved stuetemperatur, hvor alle målinger indtil nu er foretaget, er der en betydelig mobilitet og dynamik, dels i for eksempel -Cu-O- rækker som ovenfor beskrevet, men også i tilsyneladende fuldtudviklede rekonstruerede faser. Endelig har vi for nylig observeret en betydelig dynamik/mobilitet ved atomare step på en ren Cu(110) overflade. Middelfluktuationskvadratet i hvert STM billede (3 sek.) for disse flytninger er så stor som  $\langle x^2 \rangle \approx 400 \text{ Å}^2$ . Disse forhold studeres p.t. i samarbejde med Per Stoltze (DTH) (se artiklen side 20 i dette nummer af KVANT).

Sammenfattende kan vi sige, at det at studere overfladestrukturer måske ikke er så frygtelig interessant i sig selv, men det er et middel til at forstå en lang række interessante forhold ved overflader, såsom hvorfor og hvordan simple molekyler vekselvirker med metaloverflader, hvordan metal-metal bindinger brydes og nye adsorbat-metal bindinger dannes, samt de dynamiske aspekter i dannelsen af nye rekonstruerede faser. I denne sammenhæng er STM et uhyre vigtigt nyt redskab. Men STM resultaterne kan ikke stå

alene, og kombinationen af for eksempel STM, røntgendiffraction, og teoretiske beregninger har indenfor *Center for Overfladereaktioner* vist sig at være meget slagkraftig.

### STM i luft/højt tryk.

Man kan måske undre sig over, at STM også fungerer i luft, men beregner man, hvor mange molekyler, der er tilbage i volumenet mellem nålen og overfladen, er det kun  $\approx 10^{-2}$ , hvilket betyder, at man stadig kan tale om en form for "vakuum tunneling". Hermed åbnes der for en lang række interessante anvendelser, og feltet er eksponentielt voksende. Som eksempler kan nævnes måling af ruheder på mikro- og nanometer skala og undersøgelse af biologiske præparater.

I forbindelse med aktiviteterne indenfor *Center for Overfladereaktioner*, har vi i samarbejde med Haldor Topsøe A/S studeret strukturen af reelle industrielle katalysatorer. På figur 5 er vist et STM billede af en industriel ammoniak katalysator. Billedet er det første af sin art. Man ser, at overfladen består af en karakteristisk "højdebyg" struktur med en højdevariation på cirka 4 Å. Det generelle problem med katalysatorer er imidlertid, at de oftest er elektriske isolatorer, og derfor er vi p.t. ved at udvikle et *Atomic Force Mikroskop*, netop til måling på ikke-ledende overflader, men herom mere i et senere nummer af KVANT.



*Flemming Besenbacher.* Lektor ved Det fysiske Institut, Aarhus Universitet. Født i 1952. Har tidligere ved hjælp af channeling teknikken studeret brints vekselvirkning med defekter i metaller, og med metaloverflader.



*Erik Lægsgaard.* Ingeniør ved Det fysiske Institut, Aarhus Universitet. Født i 1941. Har tidligere arbejdet med udvikling af detektorer, samt stråling fra kanaliserede elektroner.



*Ivan Stensgaard.* Lektor ved Det fysiske Institut, Aarhus Universitet. Født i 1945. Har tidligere arbejdet med overflade strukturbestemmelse ved hjælp af høj og lav energi ion spredning.

# Informationsmøde om LHC:

## Fremtidens elementarpartikelfysik-laboratorium.

Niels Bohr Institut, Københavns Universitet, tirsdag den 9. april kl. 15<sup>15</sup>

Det fysiske Institut, Aarhus Universitet, onsdag den 10. april kl. 15<sup>15</sup> (kun første foredrag)

■ Forskningsdirektør Pierre Darriulat, CERN:

*The LHC project.*

■ Lic.scient. John Renner Hansen, Niels Bohr Institutet:

*Danish participation in the LHC project.*

Dansk Fysisk Selskab  
Faststofsektionen



## FORÅRSMØDE 1991

Inviterede foredragsholdere omfatter bl.a.

**A. Tonomura** (Hitachi, Japan): Elektronholografi.

Efter mange års forskning er det lykkedes at udnytte elektronens bølgenatur til tredimensionel billeddannelse.

**H. Grimmeiss** (Lund, Sverige): Si/Ge halvledere.

Legeringer af Si og Ge kan være de nye halvledermaterialer, hvorpå næste århundredes teknologiske landvindinger skal bygge.

**J. Schneider** (Hamburg, Tyskland): Højenergetisk gammaspektroskopi.

Ved DESY er udviklet en ultra-høj præcisionsmetode til undersøgelse af faste stoffer.

**A.R. Mackintosh** (H.C. Ørsted Institutet): Evaluering af dansk fysikforskning. (Aftenforedrag).

Desuden en række foredrag og posters fra aktive felter inden for dansk faststoffysik.

Udførlig information og tilmelding: se bladets midtersider.

## 21-22 MAJ - NYBORG STRAND

Støttes af Statens naturvidenskabelige Forskningsråd



# Overflader og deres krystallografi

Robert Feidenhans'l, Faststoffysikafdelingen, Forskningscenter Risø

For at forstå og beskrive en overflade på atomart niveau er to af de allerførste spørgsmål, der skal besvares: "Hvilke atomer er der, og hvor sidder de på overfladen?" Denne artikel vil handle om det sidste - om hvordan atomerne på en overflade er placeret i forhold til hinanden, og hvordan dette kan bestemmes.

En overflade kan være mange ting, så lad mig først definere, hvad jeg mener med begrebet "overflade". Det er en overflade af et enkeltkrystallinsk materiale, for eksempel en overflade af en guld eller aluminium krystal, og overfladen skal have en bestemt orientering. Det er som oftest de tætpakkede overflader, der studeres. Det har den simple grund, at fordi atomerne er pakket tæt, er overfladerne mere stabile.

Lad os starte med at betragte en ren overflade. De atomer, der sidder i det alleryderste atomlag på overfladen, har omgivelser, der er forskellige fra de atomer, der befinder sig længere inde i materialet - de mangler jo mange af deres tidligere nærmeste naboer. Overfladeatomerne vil reagere på dette ved at flytte sig fra de positioner, hvor de ellers ville have siddet. Det kan enten ske meget mildt ved blot en ændring af afstandene mellem gitterplanerne i nærheden af overfladen - det kaldes en relaxasjon - eller ved en større omstrukturering af krystalstrukturen i overfladen, hvor atomerne skal flyttes flere Ångstrøm fra deres oprindelige positioner - det kaldes en rekonstruktion. Ved en rekonstruktion ændres enhedscellen i overfladen, eventuelt får overfladen en helt anden symmetri. Rekonstruktioner kan også induceres af adsorberede stoffer.

Det er den type spørgsmål, man beskæftiger sig med i overfladekrystallografi.

## Diffraction.

Hvordan kan den atomare struktur af overfladen bestemmes? Atomerne på overfladen sidder i almindelighed i et regulært gitter, ligesom de gør det længere inde i materialet. Hvis hele overfladen dækkes med fremmedatomer eller molekyler (for eksempel CO) siddende i bestemte positioner, vil disse atomer sammen med de oprindelige atomer også danne et regulært gitter. Netop fordi atomerne i overfladen sidder i et gitter, er det oplagt at undersøge deres struktur med diffraktion - nøjagtig som i konventionel tre-dimensional krystallografi. Men hvordan adskiller man den diffraktion, der kommer overfladen fra den diffraktion, som kommer fra resten af materialet? Det er ganske simpelt.

Fra faststoffysikken ved vi, at der til et simpelt kubisk gitter med gitterkonstant  $a_0$  i det tre-dimensionale direkte rum hører et reciprok gitter, som også er simpelt kubisk og har en gitterkonstant på  $2\pi/a_0$ . Betragter man en fcc krystal, er det reciprokke gitter bcc og vice versa. Hvorfor er det reciprokke rum nyttigt? Jo, bestråles overfladen med en plan bølge med bølgevektor  $\mathbf{k}_{\text{ind}}$ , vil der ses diffraktion i ret-

ningerne givet ved den udgående bølgevektor  $\mathbf{k}_{\text{ud}}$ , såfremt den overførte momentvektor  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{ud}} - \mathbf{k}_{\text{ind}}$  tilhører det reciproke gitter. Det viser sig, at den målte intensitet i den diffrakterede bølge med momentoverførsel  $\mathbf{q}$  netop er proportional med kvadratet på amplituden af Fourierkoefficienten  $F_{\mathbf{q}}$  til elektrontætheden.  $F_{\mathbf{q}}$  kaldes også strukturfaktoren. Kendes Fourierkomponenterne - de er komplekse og har derfor både en fase og en amplitude - kan elektrontætheden beregnes og atomernes positioner identificeres.

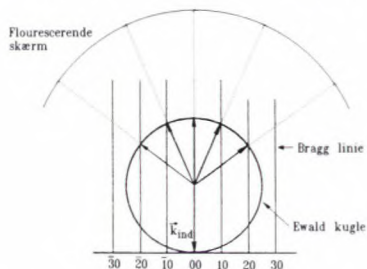
Hvad er det reciprokke gitter til et to-dimensionalt gitter som en overflade? Intuitivt betragtet; Da der ingen periodicitet er i retningen vinkelret på gitteret, er gitterkonstanten i denne retning uendelig. I det reciprokke rum kommer gitterpunkterne derfor til at lægge uendelig tæt - det reciprokke gitter udarter til at bestå af linier (eller stænger - engelsk: "Bragg Rods") i stedet for punkter som i det tre-dimensionale tilfælde, og linierne er vinkelrette til overfladen. Ligger den overførte momentvektor  $\mathbf{q}$  på en sådan linie, opnås der altså diffraktion fra overfladen. Vælger man sin spredningsgeometri således, at  $\mathbf{q}$  ikke også ligger i et reciprok gitterpunkt for den tre-dimensionale krystal, er man derfor sikker på, at man måler et signal, der udelukkende kommer fra overfladens struktur.

## Overfladeteknikker.

Der står en lang række diffraktionsteknikker til overfladestudier til rådighed. Den hyppigst benyttede er Lav Energi Elektron Diffraktion (LEED). Elektroner med lav energi (50-300 eV) er meget velegnede til overfladestudier. Deres bølgelængde er omkring 1 Å - det vil sige af samme størrelsesorden som afstandene mellem atomerne. De har meget højt vekselvirkningstværsnit - hvilket vil sige at de har stor sandsynlighed for at blive spredt. Dette gør, at elektronerne ikke når ret langt ind i materialet (5-10 Å), og man får et stort signal fra overfladen. Principperne i teknikken er gennemgået i box 1. Den store fordel ved LEED er, at man direkte får et billede af overfladens reciprokke mønster - man får bestemt enhedscellen på overfladen, hvorved man umiddelbart kan se om overfladen rekonstruerer eller ej. Ironisk nok er elektronens store vekselvirkningstværsnit - som jo gav den gode overfladefølsomhed - også til stor ulempe. Ulempen er, at en elektron har en meget stor sandsynlighed for at blive spredt mere end en gang, inden den når hen til detektoren. Det betyder, at de elektroner der detekteres, ikke har undergået en, men mange spredningsprocesser. Det umuliggør en simpel fortolkning af de målte intensiteter - de er ikke længere direkte relaterede til Fourierkomponenterne i Fourieropløsningen af gitteret, og man må ty til avancerede computerberegninger for at fortolke de eksperimentelle data. LEED intensitetsberegninger er en kompliceret affære og tilstrækkeligt slagkraftige computerprogrammer, der overbevisende kunne fortolke

### BOX 1. Lav Energi Elektron Diffraction.

I et Lav Energi Elektron Diffractions (LEED) eksperiment beskydes overfladen med elektroner med relativ lav energi på 50-300 eV. Elektronstrålen er som oftest vinkelret på overfladen. Når elektronernes energi,  $E$ , måles i eV, er bølgelængden i Ångstrøm givet ved  $\lambda = \sqrt{12.3/E}$ . Diffraktionsmønstret kan beregnes ved hjælp af Ewald konstruktionen, se figuren.

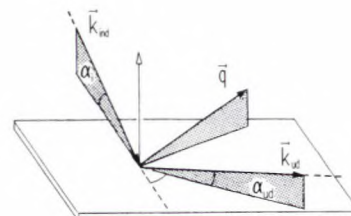


Som nævnt i teksten består overfladens reciproke gitter af Bragg linier. Endepunktet for elektronernes bølgevektor  $\mathbf{k}$  lægges i nulpunktet for det reciproke gitter. (Retningen af en bølgevektor angiver elektronernes retning, længden  $k$  er givet ved  $k=2\pi/\lambda$ , hvor  $\lambda$  er bølgelængden). Der tegnes en kugle med nulpunktet som centrum og radius  $k$ . I de retninger, hvor Bragg linierne skærer denne Ewald-kugle, opstår der diffraction. Der anbringes en fluorescerende skærm foran prøven. Skærmen er del af en kugle med prøven som centrum. Der, hvor elektronerne rammer skærmen, kommer der en lysplet. Lyspletternes mønster er et billede ("LEED billedet") af Braggliniernes mønster, og dermed af det reciproke rum. Ændres overfladens atomare struktur drastisk, for eksempel ved adsorption af fremmedatomer, ændres LEED billedet. Bliver enhedscellen i overfladen dobbelt så stor, kommer Bragg linierne til at ligge dobbelt så tæt, jævnfør relationen mellem det direkte og det reciproke rum.

Til en strukturbestemmelse er det ikke nok at kende LEED billedet. Man må også måle lyspletternes intensitet som funktion af elektronernes energi.

### BOX 2. Røntgendiffraction fra overflader.

Til diffractioneksperimentet benytter man stråling med en energi på 8-12 keV, fotoner med en bølgelængde på 1-1.5 Å. Ved overflatediffraction kommer strålen ind under en meget lille vinkel til overfladen - omkring  $1^\circ$ , se figuren. Dette har flere årsager. Den væsentligste er ønsket om et godt signal-støj forhold. I denne geometri undertrykkes støjen - diffus spredning fra dybereliggende lag - hvorved det bliver nemmere at se signalet fra overfladen. Som navnet antyder, er støjen diffus - det vil jævnt fordelt i reciprok rum - hvorimod overfladesignalet er samlet i linier.



På figuren spredes den indkommende bølge med bølgevektor  $\mathbf{k}_{ind}$  til en udgående bølge med bølgevektor  $\mathbf{k}_{ud}$ . Momentoverførslen er  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{ud} - \mathbf{k}_{ind}$ . Den målte intensitet  $I(\mathbf{q})$  af den spredte stråle kan direkte sættes i forhold til amplituden på strukturfaktoren  $F_{\mathbf{q}}$ .  $F_{\mathbf{q}}$  er den  $q$ 'te Fourierkomponent i elektrontætheden  $\rho(\mathbf{r})$  i overfladen

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{q}} \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$$

Strukturbestemmelsen ville have været overordentligt simpel, hvis også strukturfaktorens fase kunne måles: Elektrontætheden kunne da umiddelbart beregnes ifølge ligningen. Desværre er det ikke tilfældet, men der findes en række metoder, hvorved man kan komme omkring dette problem.

data, blev først tilgængelige først i firserne. Selvom programmerne er blevet mere og mere sofistikerede siden, kniber det stadig at tackle større enhedsceller.

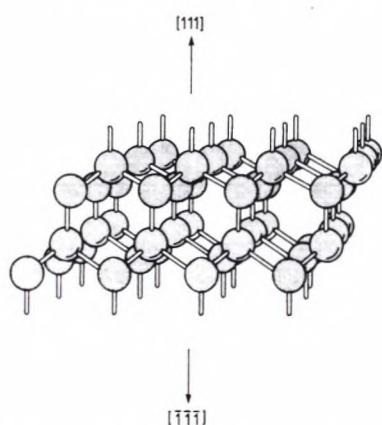
En teknik der vinder stigende indpas i øjeblikket er røntgendiffraction fra overflader. Det skyldes, at fortolkningen af data er ganske simpel. Røntgenstråler vekselvirker svagt med stof og bliver derfor kun spredt en gang af overfladens struktur. De målte intensiteter af de spredte røntgenstråler kan derfor direkte relateres til Fourierkomponenterne i den atomare struktur. Herved kan alle standard metoder fra den sædvanlige krystallografi anvendes. Teknikken blev indført i begyndelsen af firserne, men først i slutningen af årtiet har den vundet større udbredelse. Røntgendiffraction har været kendt i mere end 70 år, så hvorfor har det taget så lang før teknikken blev anvendt på overflader? Det skyldes ganske enkelt mangel på Røntgenfotoner. Antallet af atomer på en overflade er typisk  $10^{15}$ , mens man i et tre-dimensionalt eksperiment måler på  $10^{23}$  atomer. Derfor er signalet i et overflatediffractionseksperiment tilsvarende lavere. For overhovedet at kunne måle det, må man have en høj røntgenintensitet. Først ved den udbredelse af synkrotronstrålingsfaciliteterne der skete i firserne, som for eksempel Hamburger Synkrotronstrålingslabor (HASYLAB) ved DESY i Hamborg eller National Synchrotron Light Source (NSLS) ved Brookhaven

National Laboratories i USA, er røntgenkilder af tilstrækkelig intensitet blevet tilgængelige. Røntgendiffractionseksperimentet på overflader udføres nu af mange grupper, og vil vinde endnu større udbredelse i takt med at synkrotronstrålingsfaciliteter dedikeret til at levere røntgenstråling, som for eksempel European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) i Grenoble og Advanced Photon Source i Argonne, USA tages i brug.

Selv de bedste målinger i reciprok rum kan ikke slå billeder fra det direkte rum - selvom nogen synes at glemme det ind i mellem. Her har vi i firserne oplevet en virkelig revolution indenfor overfladefysikken - nemlig udviklingen af Scanning Tunnel Mikroskopet (STM) i 1983. Denne teknik er nærmere beskrevet i artiklen på side 4 i dette nummer af KVANT. STM har åbnet fantastiske muligheder for direkte at se ind i atomernes verden. Man kan (skal!) derfor spørge sig, om det overhovedet er nødvendigt at bruge andre - ofte betydeligt mere kostbare teknikker som synkrotron-røntgendiffraction - til at studere overfladers struktur. Svaret er ja. Ingen teknikker giver et komplet svar. Derfor er det meget vigtigt at kombinere resultaterne fra flere forskellige teknikker, for derved at opnå størst mulig information.

## Historien om Si(111)7×7.

Den mest prominente og mest velstuderede blandt alle overflader er nok Si(111) overfladen. Ikke fordi - som man ellers kunne tro - den er særlig vigtig i teknologisk sammenhæng, det er (100) overfladen der er det. Nej, det er fordi den rekonstruerer i en 7×7 struktur. Det betyder, at enhedscellen er syv gange så stor på begge ledter som enhedscellen i den underliggende krystalstruktur, det vil sige i alt 49 gange så stor i areal. Det er naturligvis en udfordring for en fysiker, dels at kunne bestemme en sådan struktur, dels at forstå hvorfor overfladen vælger så stor en enhedscelle. 7×7 rekonstruktion blev først opdaget i 1959 af R.E.Schlier og H.E.Farnsworth med LEED. I de efterfølgende 25 år blev enhver ny overfladeteknik afprøvet på Si(111)7×7 strukturen i håb om, at netop den teknik kunne give det afgørende hint. Der fremgår tydeligt af gamle numre (før cirka 1986) af Physical Review Letters, hvor der ofte berettes om nye målinger på Si(111) af den ene eller anden art.



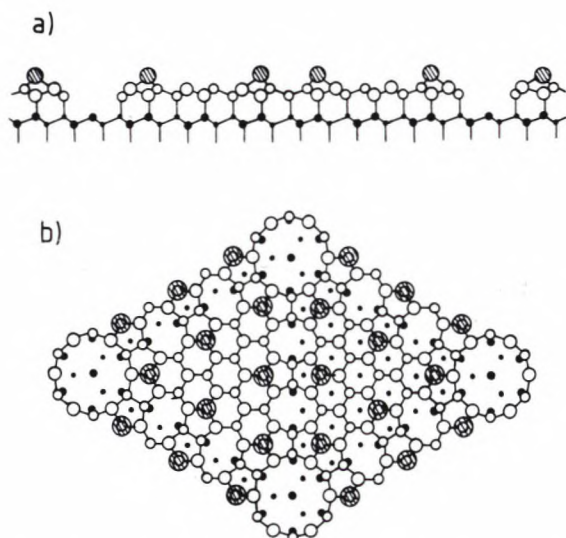
**Figur 1.** En Si(111) krystal set fra siden. Bemærk at krystallen er opbygget af dobbeltlag - to tætliggende lag. Bemærk også de brudte bånd for overfladeatomer.

Lad os starte med at diskutere den ideelle Si(111)1×1 overflade, se figur 1. Si har en diamant krystalstruktur med kovalente bindinger (hybridisering) mellem atomerne. (111) planerne består af dobbeltlag - to tætliggende lag - der er stablet på ABCABC facon. På overfladen er bindingerne for de yderste atomer brudt, og de brudte bindingerne er vinkelrette på (111) overfladen. De bånd der er tilbage (engelsk: "dangling bonds"), er kun halvt besatte med en elektron per bånd. Det er en energetisk set meget ufavorabel tilstand, som overfladen må reagere på. Den er nødt til at rekonstruere. Si(111) vælger at gøre det i en 7×7 struktur, Ge, som på mange måder opfører sig som Si, vælger lidt overraskende en anden struktur, i jargonen kaldt c(2×8).

7×7 enhedscellen er ubehagelig stor - så både eksperimentelle metoder og teoretiske beregninger havde svært ved at komme ud af starthullerne. Der begyndte faktisk først at komme skred i tingene med Binnig og Rohrsers STM billeder i 1983. De afprøvede (naturligvis) først deres STM på Si(111)7×7. Et STM billede kan ses på side 5. Man ser et stort hul i hjørnet af hver 7×7 enhedscelle og 12 atomer (kaldet adatomer) placeret mellem hullerne. Meget over-

raskende har overfladen en *højere* symmetri end den burde have - det plejer som regel at gå den anden vej - idet den har et inversionscenter. Det er imidlertid ikke hele historien. Der foregår mere i lagene derunder, men STM "ser" kun det alleryderste lag. Konventionelle teknikker som LEED, ionspredning med videre havde alle givet værdifulde bidrag til strukturen, men kunne ikke samle brikkerne til en færdig model. I ingen af de konventionelle metoder var fortolkningen af data tilstrækkelig simpel, til at man direkte kunne deducere eller verificere en model - enhedscellen var for stor. Puslespillet blev i 1985 samlet af en japansk gruppe ledet af Kunio Takayanagi fra Tokyo Institute of Technology<sup>1</sup>. De undersøgte strukturen med elektrondiffraction, men ved en høj elektron energi på 100 keV. Fordelen ved at benytte så høje energier er, at spredningstværsnittet for elektronerne går ned, således at de målte elektroner med overvejende sandsynlighed kun er blevet spredt en gang. Data analysen er derfor lig almindelig analyse som for røntgendiffraktion. Man får direkte information om den atomare geometri uden store beregninger. Men konkurrencen var hård. Uafhængigt, men et hestehoved for sent, løste Ian Robinson, AT&T Bell Labs, også gåden, men på basis af røntgendiffraktionsdata. Modellen er vist i figur 2. Udover adatomerne, som vi så i STM billederne, har strukturen yderligere to ingredienser. Som nævnt ovenfor er bilagene i Si krystallen stablede på fcc facon i ABCABC. Antag at den ideelle overflade er 'C' og glem for et øjeblik adatomerne. Den ene halvdel af 7×7 enhedscellen er stadig 'C', *men den anden halvdel er 'B'*. Det vil sige, at den ene halvdel af enhedscellen har en stakkefejl. De to halvdele kan ikke umiddelbart sættes sammen, nye bindinger må formes via de såkaldte "dimer" atomer. Ovenpå laget med den halve stakkefejl placeres så adatomerne. Strukturen kaldes DAS-modellen Dimer-Adatom-Stacking fault modellen. Bemærk at de store huller i STM billederne fint er reproducerede i modellen som ringe af dimere. Nu er det næppe helt fair at kreditere Takayanagi for at have "opfundet" hverken adatomerne, stakkefejlene eller dimere. Alle tre ingredienser har været foreslået tidligere i litteraturen, men han forstod på basis af sine data at sætte dem sammen i den rigtige blanding.

Strukturen af Ge(111)c(2×8) er vist i figur 3. Ge(111) overfladen, både ren og dækket med forskellige adsorbater, har vi i Fysikafdelingen på Risø studeret meget ved vore røntgendiffraktions-målinger ved synkrotronen ved HASY-LAB. Strukturen for den rene overflade er meget simplere end for Si(111)7×7, idet den kun består af adatomer og ingen stakkefejl har. Hvorfor vælger Si overfladen så en så kompliceret struktur, når Ge kan klare sig med noget, der er så meget simplere? Den ikke-rekonstruerede overflade ville have haft 49 brudte bånd i en 7×7 celle. Glemmer vi igen adatomerne, har overfladen bestående kun af stakkefejlen og dimere 21+21+1=43 brudte bånd. 21 fra hver halvdel af enhedscellen og 1 fra atomet i de dybere lag, som sidder nede i hullet. Hvert af de 12 adatomer, som placeres på overfladen binder til 3 underliggende atomer og reducerer antallet af brudte bånd tilsvarende. Men hvert adatom bidrager også med et nyt brudt bånd. Totalt har vi så



**Figur 2.** Si(111)7×7 strukturen, (a) set fra siden og (b) set fra oven. De skraverede atomer er de såkaldte adatomer. De ligger øverst. De hvide atomer er stakkefejl-dobbeltaget. De grå atomer er dimer-atomerne. De sorte atomer er de dybere liggende lag i krystallen. Stakkefejlen giver sig til kende ved, at man kun kan se de dybereliggende lag i den ene (højre) side af enhedscellen. Stakkefejlen er derfor i den anden (venstre) side. (fra Jan S. Pedersen, licentiatafhandling, Risø M-2713, 1988).

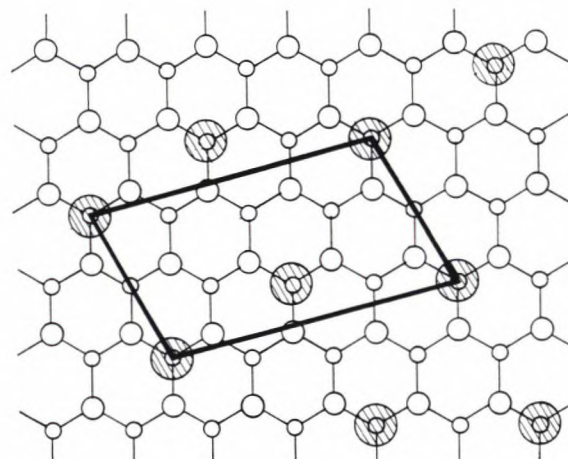
43-3·12+12=19 brudte bånd - en kraftig reduktion fra de oprindelige 49. Prisen for at opnå denne reduktion er store spændinger omkring adatomerne og dimeratomerne, som er forskubbet meget langt væk fra deres ideelle positioner. Ge(111) er ikke villig til at betale denne pris. Si(111) reducerer antallet af brudte bånd til  $19/49=0.39$  af det oprindelige, hvorimod Ge(111), ved kun at have adatomer, kun reducerer antallet af brudte bånd til 0.5. Men balancen mellem energitab og energigevinst er hårfn. Perturberes Ge(111) overfladen en smule, får den samme struktur som Si(111)7×7

Det kan for eksempel gøres ved at skifte nogle af Ge-atomerne i overfladen ud med Sn. Det foretages simpelt ved at fordampe en smule Sn på overfladen og varme den op. Tin-atomerne sætter sig fortrinsvis på adatom positionerne, og da Sn-atomet er lidt større end Ge-atomet reduceres spændingerne, og 7×7 strukturen bliver igen den stabile.

Som det fremgår, forstår man nu Si og Ge(111) overfladerne i stor detalje, det ses blandt af, at antallet af Physical Review Letters om disse overflader er gået drastisk ned - nyhedsinteressen er væk.

### Hvad bringer fremtiden.

Hvordan vil erfaringen og ekspertisen fra de sidste cirka 30 års overfladefysik blive udnyttet i fremtiden? Den traditionelle, UHV-baserede overfladefysik vil utvivlsomt fortsætte, dels fordi der stadig er mange interessante problemer der skal løses, dels fordi man kan ekstrapolere resultaterne fra UHV til den "virkelige" verden.



**Figur 3.** Strukturen af Ge(111). Strukturen består i det væsentlige kun af "adatomer" placeret ovenpå en næsten ideel (111) overflade. Der er ingen stakkefejl som for Si(111) overfladen. Firkanten viser enhedscellen. (fra Jan S. Pedersen, licentiatafhandling, Risø M-2713, 1988).

Eksperimentel overfladefysik har traditionelt været baseret på elektroner eller fotoner, hvilket kræver vakuum omkring prøven - ikke kun for at holde prøven ren, men også for at elektronerne og fotonerne overhovedet har kunnet nå hen til prøven og derfra ud til detektoren, inden de bliver stoppet. Nu hvor teknikker som STM og røntgen-diffraktion er blevet udviklet og afprøvet på de simplest mulige modelsystemer (rene overflader i UHV), og man derfor har tillid til deres funktion og anvendelse, er det meget fristende at presse citronen og undersøge mere komplicerede systemer, som for eksempel overfladen - eller rettere grænsefladen - mellem et fast materiale og en væske eller en gas eller mellem to faste materialer. Det er et forskningsområde som jo klart er teknologisk vigtigt, men som på grund af mangel på tilstrækkelig slagkraftige teknikker er næsten uopdyrket. Med de nye teknikker er det dog et felt, som vi kan forvente os meget af i fremtiden.

### Referencer

- 1) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi. Surf.Sci. **164**, 367 (1985).



Robert Feidenhans'l, Født i 1958, Lic.Scient. Har været i Fysikafdelingen på Risø siden 1983, hvor han startede som licentiatstuderende inden for synkrotron røntgendiffraktion fra overflader.

# LHC.

## Fremtidens elementarpartikelfysik-laboratorium

John Renner Hansen, Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet

I de sidste tyve år har vores viden om elementarpartiklernes fysik udviklet sig fra hovedsageligt at være en samling eksperimentelt opstillede håndregler til at blive en solid og velforprøvet teori. To gennembrud har været specielt vigtige for denne proces. Først erkendte man at de hadroniske partikler, det vil sige protonen, neutronen og de fleste andre af de cirka 300 "elementarpartikler", som siden halvtredserne var blevet opdaget, måtte være opbygget af mindre bestanddele, kaldet kvarker. Dernæst at to af de fire fundamentale naturkræfter, de elektromagnetiske kræfter og de svage kernekræfter, kunne beskrives under én fælles formalisme, Standard Modellen. Der er nu blandt fysikere, som beskæftiger sig med partikelfysik, bred enighed om, at der må bygges en ny accelerator, for at komme videre i forståelsen af de mindste bestanddele i naturen, hvor protoner kan bringes i kollision med protoner og i en senere fase i kollision med elektroner. Et sådan projekt, LHC for Large Hadron Collider, er for tiden under udarbejdelse ved det fælles europæiske forsøgslaboratorium for partikelfysik, CERN i Genève. CERN ønsker at etablere en ny ring af superledende magneter ovenpå den allerede eksisterende elektron-positron collider, LEP, for derved at skabe sammenstød mellem protoner ved ekstremt høje energier.

### Standard Modellen.

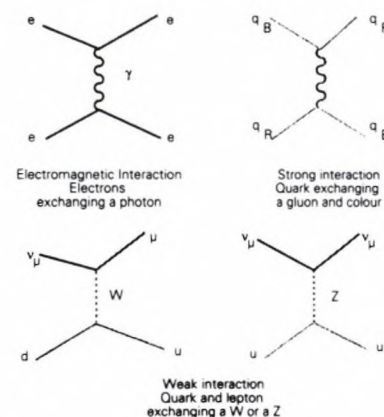
Denne snart 25 år gamle modelbeskrivelse af elementarpartiklernes natur er blevet efterprøvet af mange eksperimenter, men ingen har endnu kunnet afvryste den den mindste svaghed, bortset fra at den indeholder en lang række parametre, som ikke er fastlagt af modellen selv.

|                   | Kvarker |        | Leptoner       |                  |
|-------------------|---------|--------|----------------|------------------|
| Elektrisk ladning | - 1/3   | + 2/3  | + 1            | 0                |
| 1. familie        | Ned     | Op     | Elektron       | e-neutrino       |
| 2. familie        | Sær     | Charme | Myon ( $\mu$ ) | $\mu$ -neutrino  |
| 3. familie        | Bund    | Top    | Tau ( $\tau$ ) | $\tau$ -neutrino |

**Figur 1.** Naturens elementære byggestene opdelt i tre familier. Hver familie består af to kvarker og to leptoner.

I Standard Modellen skelnes mellem de fundamentale byggesten, fermionerne, og de kraftformidlende partikler,

bosonerne. Fermionerne opdeles i to grupper, de som er i stand til at føle de stærke kernekræfter, kvarkerne, og de som ikke kan, leptonerne. I dag ved vi, at der i alt findes 12 forskellige fermioner, opdelt i tre familier. Den første familie består af **up**-kvarken, **down**-kvarken, elektronen og elektron-neutrinoen ( $\nu_e$ ). Med disse fire partikler er det muligt at opbygge alle de stoffer, som til dagligt omgiver os. For eksempel indeholder protonen to u-kvarker og en d-kvark, mens neutronen består af en u-kvark og to d-kvarker.  $\pi$ -mesonerne kan konstrueres ved hjælp af en kvark og en anti-kvark. Yderligere to familier, hver bestående af fire partikler, **charm**-kvarken, **strange**-kvarken, **muonen** ( $\mu$ ) og **muon-neutrinoen** ( $\nu_\mu$ ) som den første, og **top**-kvarken, **bottom**-kvarken, **tau** ( $\tau$ ) og **tau-neutrinoen** ( $\nu_\tau$ ) som den anden, er nødvendige for at kunne opbygge andre end de lette hadroner. Disse nye familier er blot kopier af den første familie, dog i tungere udgaver, hvoraf den sidste er tungest og derfor også sværest at skabe i laboratoriet. Med tolv elementære fermioner er det muligt at konstruere alle indtil nu opdagede partikler. Faktisk er endnu ikke en eneste partikel, der indeholder en top-kvark, observeret. Den er så tung, at ingen har været i stand til at skabe tilstrækkelig store energi-koncentrationer i laboratoriet til at producere den. Men selvom den endnu ikke er set, er den nødvendig for modellens selvkonsistens, og en fastlæggelse af top-kvarkens masse vil således være af stor betydning.



**Figur 2.** Grafisk illustration af de tre fundamentale kræfter som er beskrevet i Standard Modellen. Fermionerne påvirker hinanden ved at udveksle forskellige partikler; fotoner ( $\gamma$ ) for den elektromagnetiske kraft, gluoner for den stærke kernekræft, W og Z for den svage kernekræft.

Den anden del af modellen omhandler de partikler, som formidler kræfterne mellem fermionerne. Det har længe været kendt, at de elektromagnetiske kræfter kunne beskrives som en udveksling af fotoner, lys-partikler, mellem

partikler med elektrisk ladning. Også den stærke kernekraft er formidlet af partikler. I dette tilfælde kaldes kraftformidlerne gluoner, limpartikler. Disse kan kun ses af partikler, som bærer en eller flere enheder af den stærke ladning, kaldet farver. Der findes tre forskellige farveladninger, som i passende kombinationer udadtil kan neutralisere hinanden på samme måde, som brintatomet udadtil er elektrisk neutralt, men rent faktisk består af lige meget positiv og negativ ladning. Kvarkerne bærer farveladning, leptonerne gør det ikke, hvorved vi får den før omtalte opdeling, hvor kvarker kan mærke den stærke kernekraft, og leptonerne ikke kan. En særlig egenskab ved den stærke kernekraft er, at farveladning ikke kan eksistere frit i naturen, kun farve-neutrale frie partikler er tilladte. I god overensstemmelse med denne forudsigtelse er kvarker og gluoner aldrig observeret som frie partikler.

Den sidste subnukleare kraft kaldes "den svage kernekraft". Denne blev først kendt fra  $\beta^-$ -radioaktivitet, hvor for eksempel en neutron omdannes til en proton under udsendelse af en elektron og en elektron anti-neutrino. Standard Modellen forudsiger udover eksistensen af fotonen og gluonerne tre kraftoverførende partikler,  $W^+$ ,  $W^-$  og  $Z^0$ , hvor  $W$ -partiklerne allerede tidligt blev tillagt ansvaret for  $\beta^-$ -radioaktiviteten.  $Z^0$ -partiklen derimod er først blevet indført med Standard Modellen. Første gang, den indirekte blev observeret, var på CERN i 1973. Et eksperiment konstaterede, at neutrinoer kunne spredes elastisk mod stof, noget som er umuligt uden en ekstra partikel med netop  $Z^0$ -partiklens egenskaber. Modellen forudsiger, at  $Z^0$ -partiklen skal være meget tung. Henved 100 gange tungere end protonen. I 1983 lykkedes det på CERN ved at kolliderer protoner med anti-protoner ved meget høj energi, 630 GeV, at skabe disse partikler og direkte observere deres sønderdeling. I perioden fra 1983 til 1989 blev der på CERN observeret cirka 500  $Z^0$ -partikler og over 2000  $W$ -partikler, nok til at konstatere at der ikke var nogle umiddelbare fejl ved Standard Modellen.

Højpræcisionstesten kom med ibrugtagningen af LEP, den nye elektron-positron (anti-elektron) collider på CERN. Siden starten i august 1989 har fire eksperimenter tilsammen observeret over 600 000  $Z^0$  henfald. Det indtil nu vigtigste resultat er, at der ikke er flere forskellige lette neutrinoer end de tre, som allerede er omtalt. Af dette kan konkluderes, at der nok ikke findes flere familier end tre, et tal som ikke er forudsagt af Standard Modellen. Alle andre målinger ved LEP er i perfekt overensstemmelse med forudsigelserne.

På trods af Standard Modellens succes er der ting, som endnu ikke er afklaret, og som LEP sandsynligvis ikke kommer til at give svaret på. Helt konkret ved vi, at LEP ikke på noget tidspunkt vil kunne give elektroner og positroner energi nok til at producere top-kvarken. Et andet helt uafklaret problem er Higgs-partiklen. I Standard Modellen er det ikke muligt direkte at give partiklerne masse, uden at ødelægge de symmetrier som er en essentiel del af modellen, de såkaldte gauge symmetrier. For at komme uden om dette problem har man indført en ekstra neutral partikel, Higgs partiklen, som gennem sin vekselvirkning med elementarpartiklerne giver dem masse.

Standard Modellen forudsiger meget lidt om Higgs-partiklens egen masse, og heller ikke hvad forholdet mellem de ladede fermioners masse er. Modellen giver kun, at alle kvarkmasserne må være forskellige. Den forudsiger heller ikke, om der er en eller flere Higgs-partikler. Modellen med kun en Higgs partikel kaldes for den "Minimale Standard Model", MSM. Der er en endelig, men ikke ret stor sandsynlighed for, at MSM Higgs-partikler bliver fundet ved LEP. I dag ved vi fra målinger ved LEP, at dens masse er større end 45 GeV, og at LEP eksperimenterne kun vil kunne finde den, hvis dens masse er mindre end 90 GeV. Fra modellen vides blot, at massen skal være mindre end cirka 700 GeV. Hvis Higgs-partiklen ikke er fundet med en masse under denne grænse, er det tegn på, at modellen ikke holder i længden, og at ny fysik begynder at vise sig ved højere energier. Standard Modellen forudsiger en sammenhæng mellem top-kvarkens masse, Higgs-partiklens masse og andre allerede målte størrelser. En direkte måling af disse masser er derfor af stor betydning for den endelige forståelse af elementarpartiklernes dynamik.

En lang række andre teoretiske tiltag må afprøves ved LHC. Blandt de vigtigste bør nævnes "Super-Symmetri", SS, som blev skabt for at forhindre Higgs partiklens selvkobling i at blive uendelig stor. For hver af de allerede nævnte partikler indføres i den Super-Symmetriske model en partner, således at alle fermioner har en SS boson partner, og alle bosoner har en SS fermion partner. Ingen af de Super Symmetriske partikler er endnu blevet observeret, men det kan, som det er tilfældet med top-kvarken, være fordi, vi ikke endnu har haft tilstrækkelig energi til rådighed.

### The Large Hadron Collider, LHC

For at opnå de sammenstødsenergier som er nødvendige for at producere top-kvarker, Higgs-partikler og eventuelle Super-Symmetriske partikler, må man bygge endnu en stor accelerator. Denne kunne installeres i den allerede eksisterende LEP tunnel, hvor der er tilstrækkelig plads til at placere en ny ring af superledende magneter. Bundter af protoner skal cirkulere i to rør, hvor protonerne i det ene rør bevæger sig i modsat retning af protonerne i det andet. Tre af de otte steder hvor rørene krydser hinanden, vil det være muligt at udføre eksperimenter. Energien per proton er 8000 GeV, eller cirka 10 gange mere, end der har været til rådighed noget sted før. Den maksimale energi i sammenstødet er givet ved magnetfeltstyrken i dipolmagneterne. Med en fremskrivning fra den eksisterende magnetteknologi til midten af dette årti skulle det være muligt at masseproducere superledende magneter med en feltstyrke på 10 Tesla. Dette er nok til at holde 8000 GeV protoner fast i den 27 km lange bane. 8 Tesla prototype magneter er allerede konstrueret, og 6 Tesla magneter installeres for tiden i tusindvis ved den nye proton-elektron collider, HERA, i Hamborg.

Selvom energien i de enkelte sammenstød bliver stor nok til at skabe de nye partikler, sker det med så ringe sandsynlighed i hvert sammenstød, at man udover den ultrahøje energi også må arbejde med meget intensive proton stråler. Kun et ud af  $10^{13}$  proton-proton sammenstød resulterer i en

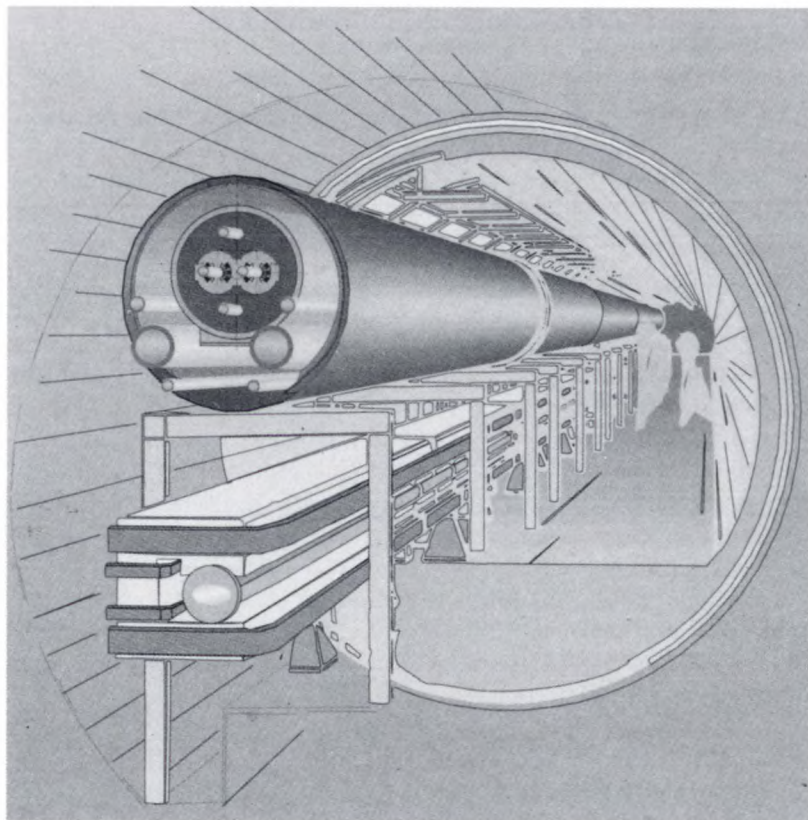
observerbar Higgs-partikel. Lidt lettere er det med top-kvarken, hvor man i gennemsnit "kun" skal vente  $10^9$  sammenstød. For ikke at vente på resultaterne resten af næste årtusind, bliver maskinen bygget til at skabe  $5 \cdot 10^9$  sammenstød hvert sekund. Prisen for det er, at eksperimenterne må være i stand til at udvælge de interessante begivenheder hvert femtende nanosekund og til at sortere cirka  $5 \cdot 10^8$  begivenheder fra hvert sekund uden at skabe en for fysikresultatet farlig bias. Eksperimenterne kommer til at være særdeles komplicerede opstillinger af mange typer instrumenter. I alt skal informationen fra op imod 2 000 000 enkeltkanaler udlæses, analyseres og sammensættes for hver accepteret begivenhed. Projektet kan kun lade sig gøre ved brug af meget avanceret mikroelektronik, af hvilket en stor del endnu ikke er udviklet. Detektorerne og den tilhørende elektronik må placeres tæt på sammenstødspunktet, hvor udstyret vil blive udsat for så høje strålingsdoser, at eksisterende komponenter ødelægges i løbet af få timer. På dette område venter et meget stort udviklingsarbejde, som dog kan profitere af den store erfaring, som for tiden frigives fra militær forskning.

I USA er et lignende projekt under udarbejdelse kaldet SSC for Superconducting Super Collider. Energien ved denne maskine vil blive cirka dobbelt så høj som ved LHC.

SSC er ikke bundet af de begrænsninger som LEP-ringen sætter. En række egenskaber ved LHC gør den dog særdeles konkurrencedygtig trods den mindre energi. For det første bliver proton intensiteten i LHC cirka 50 gange større end ved SSC, hvilket for produktion af partikler med masser mindre end 1000 GeV kompenserer for den lavere energi. For det andet bliver prisen kun cirka 20% af prisen for SSC. Dernæst vil LHC kunne køre sammen med LEP og derved skabe sammenstød mellem elektroner og protoner. Sluttelig vil man kunne lave kollisioner mellem tunge ioner som for eksempel uran mod uran. Dette sidste kan eventuelt skabe stoftilstande, som kun fandtes i de allerførste  $\mu$ -sekunder efter universets skabelse.

Beslutes det at gennemføre det enorme projekt, vil det skabe drivkraften til nyudvikling på en lang række områder. Allerede nu, inden projektet er godkendt, har mange private virksomheder begyndt udviklingsarbejdet indenfor superledning, ultrahurtig konverterings elektronik, nye mikro-processor systemer og meget andet, inspireret af de avancerede krav LHC kommer til at stille til eksperimenterne.

Med LHC vil vi komme et stort skridt nærmere forståelsen af elementarpartiklernes dynamik gennem en bedre forståelse af Standard Modellen. Forhåbentligt kommer vi til at se en forklaring på partiklernes masse og på en række af de mange andre frie parametre i modellen. Eventuelt kan vi også få afklaret, om det er Super-Symmetri, der er vejen ud ad Higgs uføret. At håbe på at LHC leder os til en teori,



**Figur 3.** LEP tunnelen med de to magnetringe. Nederst den eksisterende LEP-ring med konventionelle magneter og øverst de superledende LHC-magneter. De to små rør midt i LHC-magneterne angiver, hvor protonerne kommer til at bevæge sig.

som kun bygger på "First Principles", det vil sige en teori helt uden eller med kun en fri parameter, er vel for optimistisk, men et stort skridt på vejen kommer vi uden tvivl.

#### Referencer

- 1) Large Hadron Collider in the LEP tunnel. Proceedings of the ECFA-CERN workshop held in Lausanne and Geneva, CERN 84-10, (1984)
- 2) Proceedings of the workshop on physics at future accelerators. La Thuile and Geneva 1987. CERN 87-07
- 3) ECFA study week on Instrumentation Technology for High-Luminosity Hadron Colliders. Barcelona September 1989, CERN 89-10 (1989)
- 4) Large Hadron Collider Workshop. Proceedings of the ECFA-CERN workshop held in Aachen, CERN 90-10, ECFA 90-133 (1990)



*John Renner Hansen* CERN-følgeforskningsstipendiat ved Niels Bohr Institutet. Var fra 1980 til 1986 ansat som research physicist på CERN i Genève. Lic. Scient. i 1987 på en afhandling om den eksperimentelle udforskning af de stærke kernekrafter. Arbejder nu ved LEP eksperimentet ALEPH.

# Overfladereaktivitet

*Ib Chorkendorff og Per Stoltze, Laboratoriet for Teknisk Fysik, DTH*

## Introduktion

Overfladereaktioner er karakteriseret ved molekyler, der reagerer på og med en fast overflade. Emnet omfatter ikke blot katalyse, selv om det naturligvis spiller en central rolle, men også fænomener som adhæsion og korrosion. Overfladereaktivitet er derfor et emne af stor teknologisk interesse. Selvom disse eksempler er velkendte på et makroskopisk niveau og har stor praktisk betydning, er det kun indenfor katalyse, at man har opnået et vist indblik i processerne på atomart niveau. Dette skyldes blandt andet, at det er inden for katalyseområdet, at overfladefysikken har været anvendt mest, mens den først nu er ved at komme i brug indenfor korrosion og adhæsion. I denne artikel skal vi gennem et par konkrete eksempler give et indtryk af, hvorledes man gennem eksperimentelle og teoretiske studier af modelsystemer kan nå frem til en forståelse af en sådan overfladereaktion.

## Hvorfor modelsystemer?

Mange, men langt fra alle katalysatorer, som anvendes i den kemiske industri, består af små metalpartikler, der er anbragt på overfladen af en bærer der oftest er et oxid. Da den katalytiske reaktion foregår på overfladen af metalpartiklerne, er katalysatorerne fremstillet således at metalpartiklernes overfladeareal er stort, typisk 10-100 m<sup>2</sup> pr. gram katalysator.

Katalysatorer er komplicerede at arbejde med, når man vil studere reaktionsmekanismer i detaljer. Man vælger derfor ofte at arbejde med modelsystemer som for eksempel enkrystaller. Der kan til dette formål fremstilles enkrystaller på for eksempel 10×10 mm<sup>2</sup> af mange materialer. Det kunne lyde som en alvorlig begrænsning at være henvist til at studere sådanne modelsystemer, men studier af adskillige systemer har vist at dette ikke nødvendigvis er tilfældet.

Vi skal i det følgende illustrere vor arbejdsmetoder gennem et konkret eksempel, nemlig ved studier af den katalysator der anvendes til fremstilling af methanol, CH<sub>3</sub>OH. I den kemiske industri fremstilles methanol i enorme mængder, og methanol er selv basis for en lang række reaktioner. Fremstillingen sker ved at en blanding af H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO og CO<sub>2</sub> reagerer over en katalysator baseret på Cu, Zn og Al. Den præcise struktur af den aktive fase i katalysatoren er på trods af mange studier forblevet kontraversiel, og man forstår ikke i detaljer hvordan reaktionen foregår. Det er dog blevet stadigt mere klart, at reaktionerne formodentligt foregår på overfladen af metalliske Cu partikler og man er derfor gået i gang med at kortlægge de reaktioner, der kan foregå på enkrystaller af Cu. Den type studier betegnes ofte som kinetikstudier.

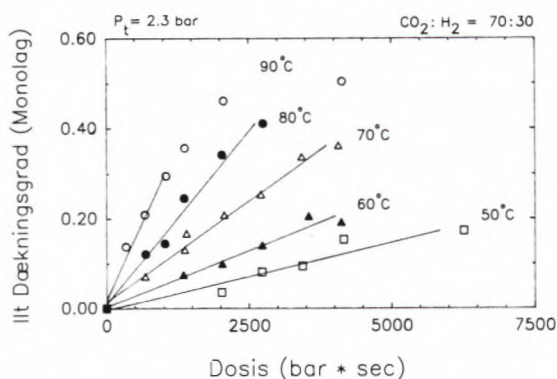
## Kinetikstudier

Kinetiske studier udføres ved at udsætte krystallen for de gasser, der er involveret i processen, herunder de produkter, der eventuelt kan tænkes at dannes, og følge hvordan disse gasser adsorberes på overfladen, hvorledes de reagerer med hinanden og hvilke produkter der desorberes. Målingerne foretages oftest over et temperaturinterval, således at også aktiveringsenergien for de enkelte delreaktioner kan bestemmes.

Der findes en lang række elektronspektroskopier, som kan måle forskellige egenskaber ved de adsorberede molekyler og atomer. Fælles for disse målinger er, at de skal foregå under Ultra-høj-vakuumbetingelser (UHV). Ofte er resultaterne ikke entydige og eksperimenterne må udføres i en stadig vekselvirkning med beregninger, før man kan opstille en detaljeret model, der ud fra målinger på enkrystaller forudsiger, hvorledes den rigtige katalysator fungerer under realistiske tryk og temperaturer.

Der kan være en del vanskeligheder med at studere reaktioner på denne måde. Der kan dannes et eller flere produkter med meget kort levetid, nogle af reaktanterne kan være meget svagt bundet til overfladen, eller en delreaktion kan være meget langsom. Problemerne med svag binding til overfladen kan ofte løses ved at sænke temperaturen. En lille adsorptionshastighed kunne man kompensere for ved at sætte trykket op. Høje tryk kan imidlertid ikke håndteres i selve UHV-kammeret, og man forsyner derfor opstillingen med en højtrykscelle, hvor man kan udsætte krystallen for rimeligt høje tryk (1-20 atm) og realistiske temperaturer. Når eksponeringen er afsluttet kan gassen pumpes ud og krystallen tages ind i UHV-kammeret hvor den kan undersøges. Sådanne faciliteter til studier af katalytiske reaktioner på enkrystaller findes i dag hos Haldor Topsøe A/S og på Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole. Måling af reaktionshastigheder på enkrystaller kræver ekstremt rene gasser for at undgå forurening af krystallen. Krystallens areal er jo forsvindende i forhold til det aktive areal man ville have, hvis man havde den samme mængde katalysator. Videre er det ikke uden tekniske problemer at variere trykket omkring krystallen 12-14 størrelsesordner inden for nogle få minutter! Problemerne kan dog heldigvis løses. Baseret på isotopmærkningsforsøg for syntesen af methanol over den industrielle katalysator mener man, at dannelsen af format (HCOO) er et vigtigt trin i syntesen af methanol. Vi har ved hjælp af højtrykscellen og enkrystaller været i stand til at identificere format som en forbindelse, der dannes, når Cu-krystallen udsættes for en blanding af H<sub>2</sub> og CO<sub>2</sub> ved cirka 2.3 atm. Ved at måle hastigheden, hvormed denne syntese foregår ved forskellige temperaturer, kan man bestemme aktiveringsenergien for denne delreaktion i methanolsyntesen.

## Format Opvækst på Cu(100)



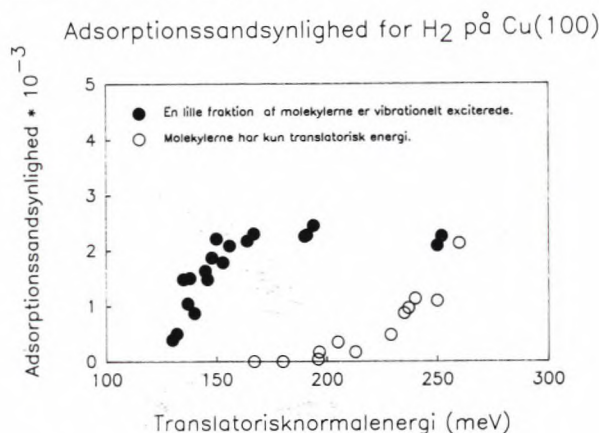
**Figur 1.** Mængden af ilt på overfladen som funktion af den dosis  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2$ , som krystallen har været udsat for ved forskellige temperaturer. (P. B. Rasmussen, P. A. Taylor og I. Chorkendorff, Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole)

Figur 1 viser mængden af ilt, der sidder på overfladen som funktion af den tid Cu-krystallen har været eksponeret til gasblandingen. Måling af vibrationsspektre viser, at den ilt vi ser, er iltatomerne i format. Mængden af ilt er derfor et direkte udtryk for mængden af format adsorberet på overfladen. Man ser i dette temperaturinterval en mætning, idet format er stabilt ved disse temperaturer; først ved højere temperaturer vil det reagere videre. Vi har altså her været i stand til at isolere et interessant mellemtrin.

## Dynamikstudier

Ovenstående kinetiske studier giver os ingen mulighed for at forstå i detalje, hvilke parametre, der er af betydning for eksempel adsorptionsprocessen af  $\text{H}_2$  og  $\text{CO}_2$ . En reaktion, der har vist sig at være uventet kompliceret, og som derfor er blevet studeret i enkeltheder i de senere år, er adsorptionen af  $\text{H}_2$  på Cu. Ved denne reaktion brydes bindingen mellem de 2 H atomer samtidig med at de bindes til overfladen. Dette er en forudsætning for, at de kan reagere videre med  $\text{CO}_2$  på overfladen, til for eksempel format,  $\text{HCOO}$ . For Cu optræder det usædvanlige forhold at dissociationen af  $\text{H}_2$  har en stor aktiveringsenergi. Dissociationen kan studeres ved, at man i stedet for at bruge en stor mængde gas af  $\text{H}_2$ , der indeholder brint i mange forskellige, termisk anslåede tilstande, anvender en stråle af brintmolekyler, hvor alle molekyler er i én udvalgt (kvante)-tilstand. Herved kan man bedre undersøge vekselvirkningen mellem molekylerne og overfladen og opnå en forståelse af hvilke parametre, der er vigtige for adsorptionen. Udstyrs-mæssigt er situationen meget lig den foregående, hvor man har et UHV-kammer med de nødvendige analysemetoder, blot er nu højtrykscellen erstattet af en molekylestrålekilde. Dette er muligt fordi gasmængden i molekylestrålen er ganske ringe. Til gengæld kan det enkelte molekyle påføres relativt store energier på en termisk skala. Selve frembringelsen af en sådan molekylestråle sker ved en adiabatisk ekspansion gennem et lille hul fra adskillige atmosfæres tryk

ind i vakuum. Molekylernes translatoriske energi kan styres ved at ændre sammensætningen og temperaturen af gassen før ekspansionen. På samme måde kan også molekylets vibrations-energi kontrolleres. Således kan brintmolekyler i en veldefineret kvantetilstand skydes mod overfladen, og man kan så for eksempel måle adsorptionssandsynligheden som funktion af molekylets energi. Videre kan man undersøge de mekanismer, der får molekylerne til at tabe energi, når de rammer overfladen, således at de bliver hængende og ikke blot hopper af igen. Et molekylestråleapparat er netop ved at blive bygget på Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole.

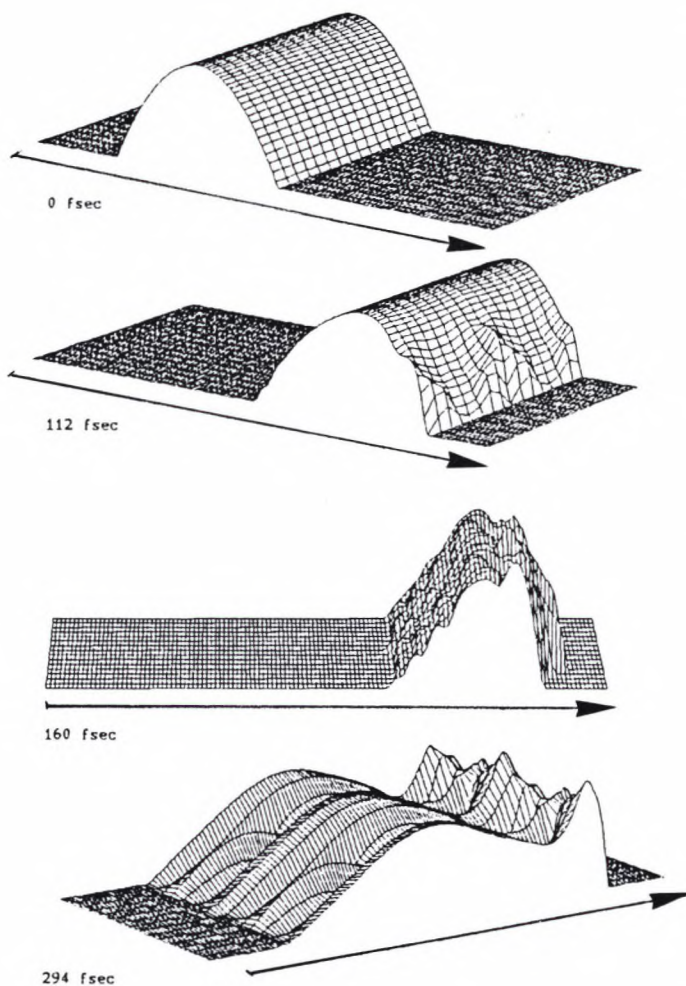


**Figur 2.** Adsorptionssandsynligheden af  $\text{H}_2$  på Cu som funktion af molekylets translations-energi. Man ser, hvorledes vibrations-energi er vigtig for adsorptionsprocessen. (B. E. Hayden og C. L. A. Lamont, Phys. Rev. Lett. **63** 1823 (1989).)

Figur 2 viser et eksempel på, hvorledes et sådant udstyr kan anvendes til at undersøge de dynamiske forhold omkring en adsorptionsproces. Man har her først målt brints sandsynlighed for dissociativ adsorption som funktion af de indkomne molekylers translationsenergi alene, hvor de interne molekyltilstande ikke er befolkede. Man ser tydeligt at der skal en vis aktiveringsenergi til, før molekylerne kan komme over barrieren og altså adsorberes. Hvis man nu fremstiller en stråle af molekyler, der indeholder blot en lille brøkdel molekyler, som også er i vibration, finder man betydeligt større adsorptionssandsynlighed. Altså er det ikke blot et spørgsmål om en tilstrækkelig energi for at få molekylerne til at blive hængende, men også et spørgsmål om at have den rette energifordeling mellem vibrations- og translationsenergi. At forstå hvorfor dette er tilfældet, kræver en simulering af molekylets vekselvirkning med overfladen.

## Simulering og modellering

En simulering af adsorptionsprocessen kræver en detaljeret kvantemekanisk behandling baseret på den tidsafhængige Schrödinger ligning. Man kan for eksempel behandle molekylet som en bølgepakke og følge, hvordan denne bølgepakke udvikler sig i det potential, som eksisterer uden for metaloverfladen. Figur 3 viser i fire trin hvordan en indkommende  $\text{H}_2$  bølgepakke spredes på overfladepotentia-



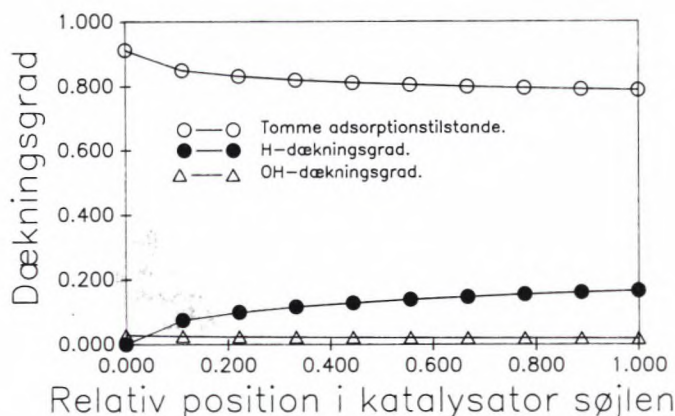
**Figur 3.** Et  $H_2$  molekyle repræsenteret ved en bølgepakke er på vej mod overfladen i en kvantemekanisk simulering af adsorptionsprocessen. (Ulrik Nielsen, Det Fysiske Institut, Aarhus Universitet og Jens Nørskov, Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole.)

let. Ved systematiske ændringer i potentialet kan man bestemme årsagen til, at man netop for denne proces måler en usædvanligt høj aktiveringsenergi.

Vi har set, at man kan lave studier af delreaktioner af katalytiske reaktioner på enkrystaller, man kan studere dynamikken af de enkelte trin i stor detalje ved brug af molekylstråler, og man kan udføre detaljerede simuleringer for at tolke adsorptionsprocessens dynamik.

Men er alle disse anstrengelser på modelsystemer relevante for forståelsen af hvordan for eksempel katalysatorer fungerer? En måde at besvare dette på er, at bruge studier af katalysators struktur til at bestemme den aktive komponent i katalysatoren, at bruge de eksperimentelle studier af reaktioner over enkrystaller af den aktive komponent til at bestemme reaktionsmekanismen og til at skaffe data for de enkelte delreaktioner. Disse data kan så kombineres i en numerisk model for reaktionen. Modellen anvendes dernæst til blandt andet at forudsige, hvad vi forventer der skal komme ud af en industriel reaktor. Ved de industrielle betingelser kan der sidde mange forbindelser

på overfladen og disse forbindelser kan deltage i talrige reaktioner, men hvis vi har forstået hvad der foregår, vil dette være korrekt beskrevet i den endelige numeriske model. Da vi ikke har brugt målinger på den industrielle katalysator som input til modellen, får vi en god test af dens forudsigelser.



**Figur 4.** Beregnet dækningsgrad for CO, H og OH ned gennem en reaktor, der kører i en  $H_2$ ,  $HO_2$ , CO og  $CO_2$  blanding ved  $250^\circ C$ , 1 atm. (Charlotte Ovesen og Per Stoltze, Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole)

“Shiftreaktionen”  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$  udføres i stor skala mange steder i den kemiske industri i forbindelse med fremstillingen af  $H_2$ , og reaktionen indgår som en delreaktion i methanolsyntesen. På basis af enkrystaldata for en række reaktioner på Cu er det lykkedes at formulere en numerisk model for shiftreaktionen. En sådan model kan man blandt andet anvende til at få et billede af forholdene på den arbejdende katalysators overflade. Figur 4 viser dækningsgraden af forskellige reaktanter som funktion af afstanden ned gennem en katalysatorsøjle.

Udover at afprøve vor forståelse af mekanismen, kan den numeriske model vise, hvordan forholdene på atomart niveau afspejles i den makroskopiske kinetik. Dette viser, at studiet af delreaktioner over enkrystaller er direkte relevant for forståelsen af katalytiske reaktioner, og at den forenkling, som vi oprindeligt indførte ved at studere delreaktioner og modelsystemer, medfører at vi kan opbygge modeller systematisk og dermed angribe komplicerede reaktioner.

### Perspektiver

Perspektivet i studier af overfladereaktivitet er først og fremmest at forstå hvilke mekanismer der er væsentlige for reaktioner på overflader, og at forstå den fysik, der ligger til grund for dem. Området spænder derfor fra fundamentale studier, såvel eksperimentelle som teoretiske, af hvorledes molekyler udveksler energi med overfladen, til måling og forudsigelser af overfladers reaktivitet og kinetik under varierende omstændigheder. Det endelige mål er naturligvis at opnå en tilstrækkelig basal forståelse af disse fysiske fænomener, således at man kan forudsige, med en rimelig

sandsynlighed, hvordan nye materialer vil fungere, og hvorledes man kan forbedre dem.

En stor del af det her omtalte arbejde udføres gennem deltagelse i det Materialeteknologiske forskningsprogram under Centeret for Overfladereaktivitet, som også finansierer opbygningen af det omtalte molekylestråleapparat.



*Per Stoltze* Civilingeniør (kemi) 1982. Lic.scient (fysik) 1986. Ansat hos Haldor Topsøe A/S 1982-87. Fondsansat ved laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole, som deltager i Center for Overfladereaktioner.



*Ib Chorkendorff* Lic. scient. fra Fysisk Institut, Odense Universitet (1985). Efter et ophold ved Surface Science Center, Pittsburgh University, USA, blev han i 1987 ansat som lektor i overfladefysik ved Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole.

## HØJVAKUUMPUMPER

**Turbomolekularpumper  
med  
fedtsmurte keramiske kuglelejer**



**Pumpebenævnelse:** TURBOVAC 50 - 151 - 361 - 1000

**Pumpehastighed:** 55 - 145 - 400 - 1150 ltr/sec N<sub>2</sub>

**Indbygningsmuligheder:**

TURBOVAC 50/151/361: efter eget valg (360° rundt)  
TURBOVAC 1000: vertikalt

**Fordele ved fedtsmurte keramiske kuglelejer:**

Lang levetid • Lavt vibrationsniveau • Stor driftsikkerhed • Flexible indbygningsmuligheder

LEYBOLD ApS

Roskildevej 342 A • 2630 Tåstrup

Tlf. 42 99 64 44 • Fax 42 99 65 44



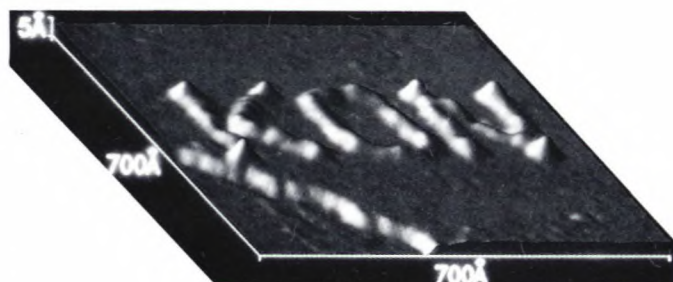
## Atomar skrift

*Flemming Besenbacher, Erik Lægsgaard og Ivan Stensgaard, Det fysiske Institut, Århus Universitet.*

Med et STM kan man ikke blot se atomerne i overfladen, det er også muligt at modificere overfladen på atomar skala. Billedet viser at vi har skrevet KON på en Si(111)7×7 overflade. Skrivningen er foretaget ved i udvalgte punkter at åbne tilbagekoblingkredsløbet, øge  $V_t$  fra 0.9V til 2.0V, bevæge nålen 15Å mod overfladen i 10 msek, bringe  $I_t$  og  $V_t$  tilbage til de normale værdier, og derefter genoptage scanningen. De enkelte strukturer er ca. 30Å brede, 2Å høje, og dækker en flade på 160×220Å<sup>2</sup>.

For at forstå hvor ufatteligt små de enkelte bogstaver er kan det nævnes at hele Bibelen kan skrives på et areal på 60×60 μm<sup>2</sup>, svarende til tværsnitsarealet af et hår. Bogstav størrelsen svarer til en bittæthed på 10 Tbit/cm<sup>2</sup>, (1 Tbit = 10<sup>12</sup> bit). En konventionel CD har ≈10 Mbit/cm<sup>2</sup>, og en diameter på 120 mm; den kan altså reduceres til 120 μm.

Silicium-krystallen med KON indgraveret blev givet som afskedsgave til Karl Ove Nielsen, da han gik af som professor ved Det fysiske Institut, Aarhus Universitet i 1990.



# Overfladesmeltning

Per Stoltze, Laboratoriet for Teknisk Fysik, DTH

Tænker vi os, at vi opvarmer et stykke rent metal ved at tilføre en konstant effekt, fortæller termodynamikken os, hvad der vil ske. Metallens temperatur vil stige jævnt, indtil smeltepunktet nås, derefter forbliver temperaturen konstant mens smeltevarmen tilføres og metallet smelter. Når alt er smeltet, vil temperaturen fortsætte med at stige jævnt. Metallet har altså et smeltepunkt. Under smeltepunktet har vi en krystal og over smeltepunktet en væske. Men er det nu også så simpelt?

## Baggrund

Gibbs faseregul,  $N = K - F + 2$ , sammenkæder antallet af frihedsgrader  $N$  i systemet, antallet af faser  $F$  og antallet af komponenter  $K$ . Gibbs faseregul giver nogle begrænsninger for hvad vi kan forvente at se. Vi kan for eksempel ikke forvente at se et stadigt tykkere væskelag flyde på krystallen og vi vil ikke kunne forvente at se et lag af en tredje fase dannes i kontaktzonen mellem væske og fast stof. Derimod siger Gibbs faseregul intet om egenskaberne i den faste fase eller i smelten. Egenskaberne kan tænkes at variere kontinuert, så det faste stof og smelten i kontaktzonen har noget andre egenskaber, end man finder langt fra kontaktzonen.

For metaller er der altid en volumenændring ved smeltningen. En volumenforøgelse betyder, at der ved smelteprocessen må ske en vandring af atomer fra det indre af materialet mod overfladen. For at vende tilbage til spørgsmålet, om smeltning er et simpelt fænomen, så betyder volumenændringen, at overfladen kan have en vigtig rolle i smeltningen, og at vi må forvente, at forholdene i de yderste atomlag kan være ganske komplicerede.

I fast tilstand er metallerne krystallinske og atomerne sidder ordnet i et gitter. Tænker vi os en overflade dannet

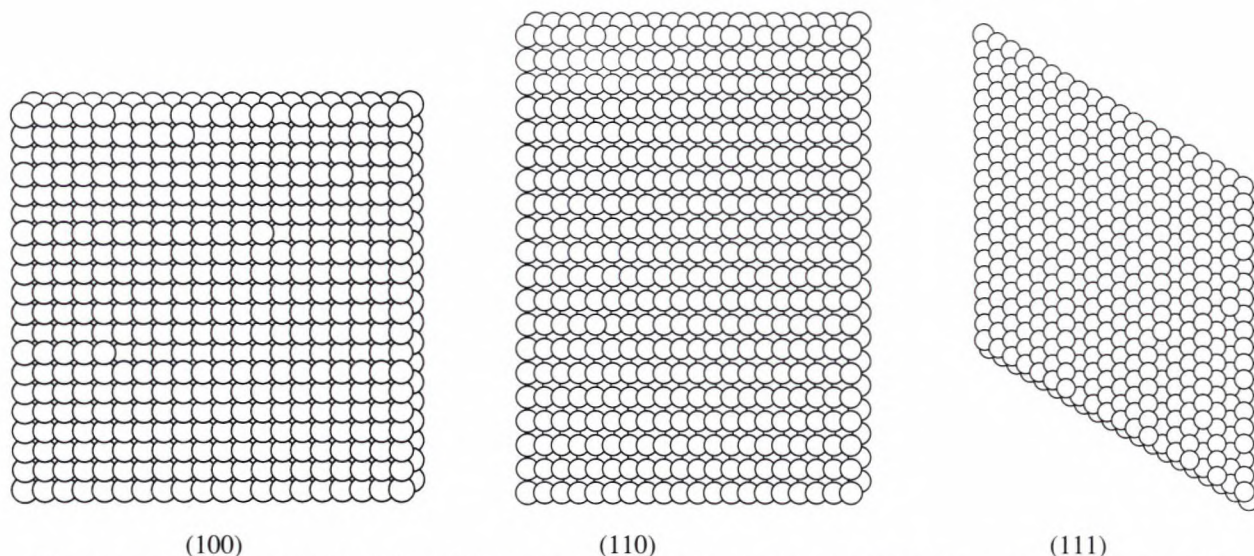
ved at skære krystallen igennem, kan vi få forskellige strukturer frem ved at ændre snittets retning. Figur 1 viser tre overflader, der kan fremkomme når en krystal af aluminium skæres igennem. Blandt disse overflader er (111) tæt pakket, mens (110) er åben. Som regel er de tæt pakke overflader langt mere stabile end de åbne overflader.

I væsker er atomerne ikke ordnet og overfladen af en væske vil vise en betydelig uorden.

## Eksperimentelle studier af overfladesmeltning

I de seneste år er det blevet muligt at studere de yderste atomlag på en metaloverflade ved høje temperaturer blandt andet ved ionspredning. Princippet i denne teknik er at en stråle af protoner skydes ind mod krystallen i en retning, hvor krystallen har høj symmetri. Protonerne vil så se atomkernerne som lange rækker. Hvis temperaturen er lav vil protonerne enten ramme det første atom i rækken eller fortsætte dybt ind i krystallen. Hvis krystallen er uordnet, slingrer rækkerne lidt, og protonen kan dybt inde i krystallen komme så tæt på en kerne, at den bøjes tilbage mod overfladen. Man kan derfor ikke bare se det yderste atom i hver række, men også skimte atomer dybt inde i krystallen. I ionspredningsforsøg måler man derfor ofte uorden i enheder af *atomer pr række*, se figur 2.

Detaillerede undersøgelser af overfladens egenskaber ved høj temperatur med ionspredning er blandt andet gennemført for Pb og Al. Disse forsøg viser, at de mere åbne overflader uordner allerede under smeltepunktet. Da uordningen forekommer lige under smeltepunktet kaldes denne form for uorden "overfladesmeltning". Undersøgelser af egenskaberne af den uordnede overflade har blandt andet vist at mobiliteten af atomerne er meget stor og at overfladesmeltningen kan forhindres af urenheder.



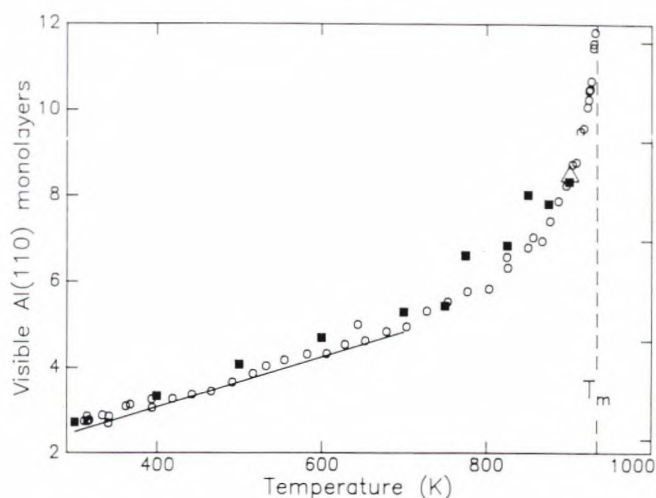
**Figur 1.** Ved at skære en krystal i forskellige vinkler kan man få overflader, der har forskellig struktur. Tegningerne viser overflader af et fcc-metal for eksempel Cu eller Al. (110) overfladen er åben, mens (111) overfladen er tæt pakket.

## Beregning af atomare vekselvirkninger

Vekselvirkningen mellem atomer i en metaloverflade kan i princippet beregnes fra den kvantemekaniske Schrödingerligning. Ved regninger, hvor man laver få og gode approximationer, kan vekselvirkningerne beregnes meget præcist, men regningerne er meget store og kræver lang tid selv for en supercomputer. Sådanne regninger har imidlertid medført, at man har fået en meget detaljeret forståelse af, hvordan vekselvirkningerne opfører sig, og man har derfor kunnet formulere approximative beregningsmetoder, som giver gode resultater med et meget mindre regnearbejde. *Effektiv medium teori* er et eksempel på en sådan beregningsmetode. *Effektiv medium teori* udmærker sig - ud over at fungere godt for metaller - ved at være baseret på et antal veldefinerede approximationer. Dette tillader at alle nødvendige parametre kan beregnes. Ved sammenligning med eksperimenter er vi altså i den meget behagelige situation, at vi sammenligner rent eksperimentelle resultater med rent beregnede resultater.

## Computer simuleringer

Udviklingen af gode approximative metoder har medført, at man kan forsøge at besvare spørgsmål om metallers smeltning på en anden måde end ved at studere krystaller eksperimentelt. Hvis vi sætter atomerne i et gitter, kan vi beregne kraften, der virker på det enkelte atom og dermed beregne, hvordan systemet vil udvikle sig i tiden. Da vi ikke bare skal beregne energien en enkelt gang, men regner kræfterne ud igen og igen, efterhånden som atomerne flytter sig, bliver regnearbejdet igen temmeligt stort. Det umiddelbare resultat af en sådan simulering er en tabel, som indeholder atomernes positioner som funktion af tiden. Vi kan bruge disse data på flere måder.



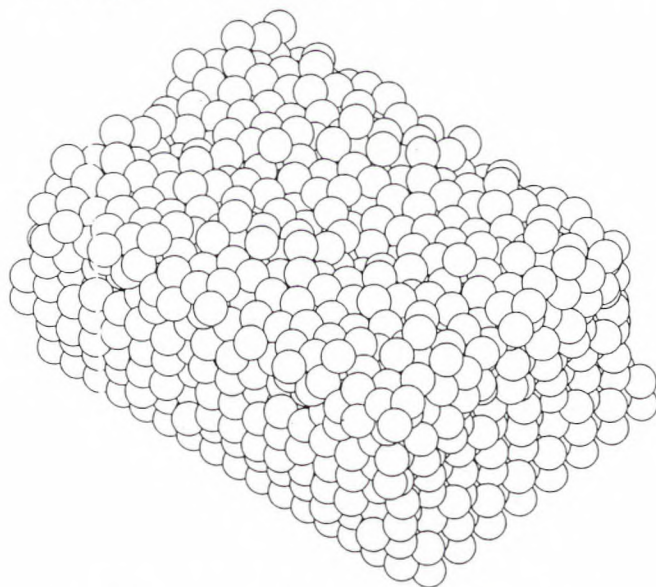
**Figur 2.** Antallet af synlige atomer pr række i et ionspredningseksperiment for Al(110). Kvadraterne viser resultater fundet ved simulering, cirklerne er målte værdier (A. W. Denier van der Gon, FOM, Amsterdam).

En mulighed er at simulere ionspredningseksperimentet. Det vil sige at vi nu i stedet for at skyde protoner mod en virkelig krystal, beregner resultatet som vi ville få, hvis vi brugte de atomare positioner, som vi har fundet ved simu-

leringen. Sammenligningen mellem et eksperimentelt ionspredningsforsøg på Al og en detaljeret simulering er vist på figur 2. Sammenligningen viser, at vi i det mindste for simple metaller, kan starte med en beskrivelse af atomernes vekselvirkning, bruge denne beskrivelse i en simulering af overfladens egenskaber ved høj temperatur og forvente en god overensstemmelse med eksperimenter. Dette bestyrker vores tro på, at vi har nået en god forståelse af hvad der foregår, og det giver os mod til at beregne andre data, hvor vi ikke på forhånd har et eksperiment til at fortælle os om vi får det rigtige resultat.

## Kan overfladesmeltning forstås ...

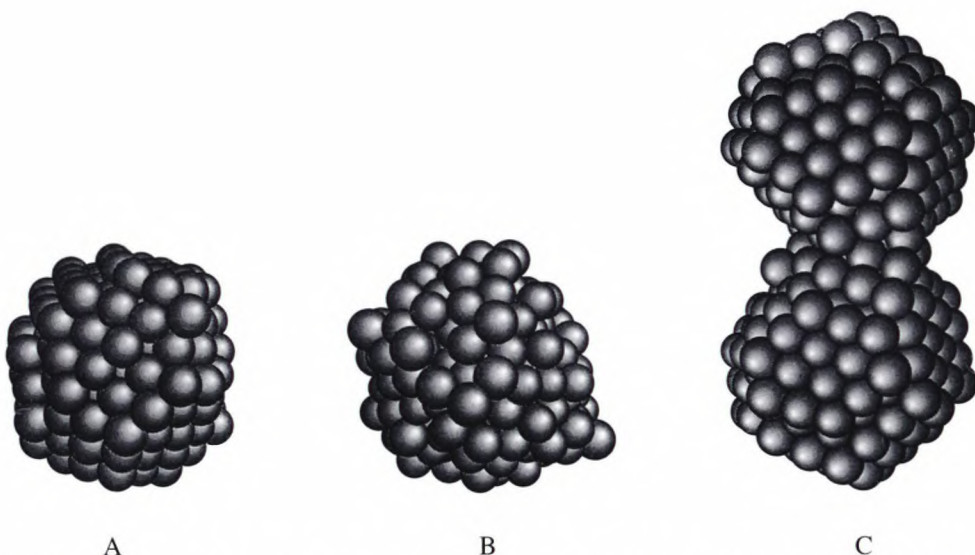
Et spørgsmål, som vi selvfølgelig har stor lyst til at stille, er *Hvordan ser overfladesmeltning egentligt ud?* Her kan vi bruge resultaterne fra simuleringerne til at give et svar ved at lave tegnefilm af resultaterne.



**Figur 3.** Et øjebliksbillede af en Al(110) overflade ved en temperatur, hvor den er overfladesmeltet. De ydre atomlag er uordnede. Uordningen skyldes at atomer har forladt det oprindelige overfladelag og er begyndt at danne et nyt lag.

Figur 3 viser et billede af en metaloverflade, der er overfladesmeltet. Det er tydeligt at overfladesmeltning hænger sammen med at metalatomer har forladt det oprindelige overfladelag og er begyndt at danne et nyt lag. Dette forklarer umiddelbart, hvorfor man kun ser overfladesmeltning på de mere åbne overflader. På de åbne overflader kræver det væsentligt mindre energi at flytte atomer på denne måde end på tætpakkede overflader. Simuleringerne viser altså, at overflader kan uordne, når temperaturen nærmer sig smeltepunktet. Simuleringerne viser også hvad mekanismen i uordningen er, og forklarer dermed, hvorfor man kun ser overfladesmeltning på de mere åbne overflader.

På samme måde som man har en vidt forskellig tendens til uordning på forskellige overflader af det samme metal, har man varierende tendens til uorden i nærheden af steps



**Figur 4.** Billeder af en krystal med 256 atomer ved lav temperatur (A) og høj temperatur (B). Opvarmningen medfører uorden, der især forekommer langs kanterne, dette giver krystallen en mere afrundet form. Hvis to varme krystaller rører hinanden, vil det medføre at de mere stabile flader vokser og at krystallerne sinterer sammen (C) (Lars B. Hansen, LTF, DTH).

afhængigt af steppets retning, som omtalt i Flemming Besenbachers artikel side 4 i dette nummer af KVANT.

Den uordnede overflade i figur 3 ligner en væskeoverflade; men Gibbs faseregulering siger blandt andet, at smeltning ikke kan foregå ved, at der under opvarmningen dannes et stadigt tykkere lag smelte oven på krystallen. Altså er den uordnede overflade ikke en væske og der kan ikke eksistere en grænse mellem det indre af krystallen og dens uordnede overflade. For at vende tilbage til spørgsmålet, om smeltning af metaller er så simpel at vi har et smeltepunkt med en krystallinsk tilstand under smeltepunktet og en væske over, så har vi fra studier af overfladesmeltning fundet at denne beskrivelse er korrekt. Men opførslen af krystallens overflade er som forventet ret kompliceret.

#### ... og kan forståelsen anvendes

Ud over at bidrage til vores forståelse af, hvordan metaller smelter og overfladens betydning for smeltningens mekanisme, kan simuleringerne også anvendes i mere praktiske sammenhænge. Da åbne overflader er mindre stabile end tætpakkede overflader, vil små krystaller bestående af for eksempel 1000 atomer arrangere sig så deres overflade for det meste består af tætpakkede facetter, typisk (111) med nogle få (100)-facetter. Kanterne mellem facetterne er ikke særligt stabile og vil derfor let uordne ved forhøjet temperatur. Derfor vil krystallen antage mere og mere afrundede former efterhånden som temperaturen øges. Hvis flere små krystaller rører hinanden vil forskellen i stabilitet mellem forskellige overflader medføre en vandring af atomer fra åbne til tætpakkede overflader. Vi kan dermed få et indtryk af, hvorfor man kan sintre metalpulvere til kompakte emner uden at smelte materialet.

Resultaterne af studiet af overfladesmeltning er et eksempel på, at udviklingen af stadigt kraftigere computere og udviklingen af gode, approximative beregningsmetoder for vekselvirkningen mellem metalatomer har medført, at vi idag kan begynde at angribe enklere materialefysiske problemer, som for eksempel overfladesmeltning. Da udviklingen af såvel computere som beregningsmetoder fortsætter med rivende hast, er der ingen tvivl om at vi i løbet af få år vil se de første eksempler på, at mere komplicerede, praktiske materialefysiske problemer angribes med store beregninger.



*Per Stoltze* Civilingenjör (kemi) 1982. Lic.scient (fysik) 1986. Ansat hos Haldor Topsøe A/S 1982-87. Fondsansat ved laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole, som deltager i Center for Overfladereaktioner.

 Spectra-Physics

**Spectra  
Diode Labs**

 **LASOTRONIC**

 **uniphase**

 **ANDO**

 **PHOTON  
inc.**

 **JOBIN  
YVON**

**OPHIR**

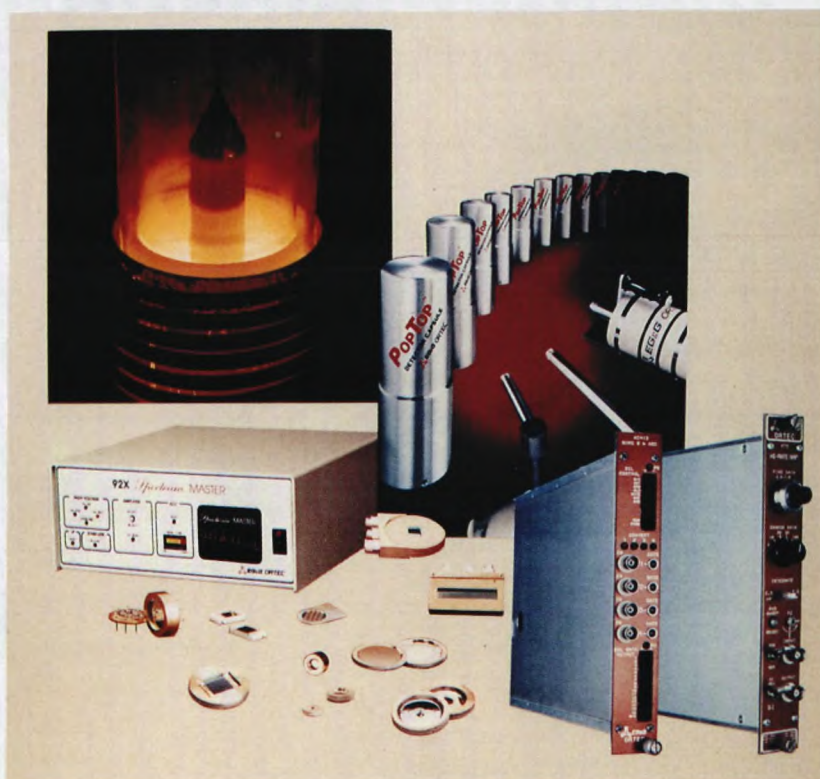
*Exciton*

**burleigh**

 **LASER  
PHOTONICS**

 **UNITED  
DETECTOR  
TECHNOLOGY**

**bbt.**  
*instrumenter*



**TOOLS  
of the  
TRADE**

- Radiation
- Detection
- Measurement
- Analysis

**EG&G  
ORTEC**

**Den danske leverandør  
af radioaktivitetsmåle-  
udstyr samt laser -  
og opto - elektronik  
fra de førende  
fabrikanter**

 **laser science, inc.**

**QUESTEK**

 **Quanta-Ray**

 **micro-  
control**

 **EG&G  
GAMMA SCIENTIFIC**

 **EG&G PRINCETON  
APPLIED RESEARCH**

 **EG&G ORTEC**

 **EG&G  
FIBER OPTICS**

 **PHOTON  
CONTROL**

**BBT Instrumenter ApS  
Dr. Olgasvej 6  
DK-2000 Frederiksberg**

**Telefon 31 19 82 08  
Telefax 31 19 87 47  
Telex 35 326 bbt dk**

**ELEKTRONIK  
ELEKTROMEDICIN  
ELEKTROKEMI  
FORSKNING  
UNDERVISNING**

# Anvendelse af overfladefysikken indenfor industriel katalyse

Bjerne Steffen Clausen, Haldor Topsøe A/S

En lang række af de stoffer, vi anvender i vores dagligdag, har "set" en katalysator før eller siden i deres tilblivelses-historie. Tag blot eksempler som benzin, lim, maling, plastic og gødning. Løsningen af fremtidens miljø- og energiproblemer vil i stor grad afhænge af udviklingen af nye katalysatorer. Teknologiske fremskridt indenfor katalysen har således stor betydning for forbedring af eksisterende processer og udvikling af nye til forbedret udnyttelse af naturgas og oliereserver, fremstilling af elektricitet (for eksempel brændselsceller), fjernelse af miljøgifte i røggasser fra fabrikker, automobiler, kraftværker og så videre. I lyset af denne enorme vigtighed af katalysatorer i vort moderne samfund kan det ikke undre, at intensive forsknings- og udviklingsprogrammer er i gang over hele verden for at opnå en bedre forståelse af de fundamentale egenskaber i katalysen. I denne sidste sammenhæng spiller overfladefysikken en stor rolle. Når man taler om heterogen katalyse, betyder det, at den katalytiske proces foregår på overfladen af et fast stof gennem adsorption og desorption af molekyler fra en gas- eller væskefase. En grundlæggende forståelse af en katalysators virkemåde kræver derfor ikke blot et indgående kendskab til egenskaberne af det faste stof og dets overflade, men også hvorledes disse vekselvirker med gas- eller væskefasen. Indenfor det seneste årti er der sket store fremskridt indenfor den eksperimentelle og teoretiske beskrivelse af overfladeprocesser (se øvrige artikler i dette temanummer). I de tilfælde, hvor man har oplysninger om den strukturelle og kemiske form, hvori stofferne forefindes i en given katalysator, har denne nye indsigt kunnet bidrage væsentligt til forståelsen af katalysators virkemåde, og således også til at udvikle nye, forbedrede katalysatorer. Eksempler på sådanne anvendelser af overfladefysikken hos Haldor Topsøe A/S vil blive givet nedenfor.

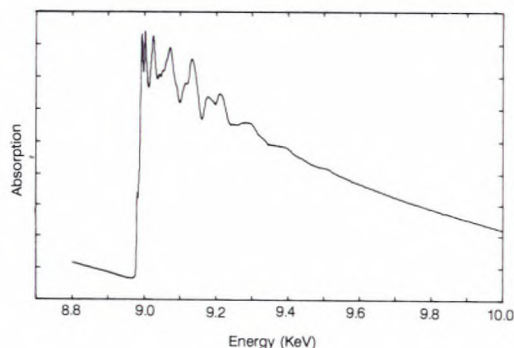
For mange katalysators vedkommende har man imidlertid kun ringe kendskab til deres strukturelle og kemiske form. Dette hænger sammen med, at de fleste teknikker, i særdeleshed traditionelle overfladeteknikker, er vanskelige at anvende. Katalysatorer er nemlig for det meste meget porøse materialer (typisk overflade  $10\text{-}1000\text{ m}^2/\text{g}$ ) med et poresystem, hvori de aktive strukturer ofte findes som ultrasmå partikler eller som røntgenamorfes faser, hvis egenskaber endda som en yderligere komplikation afhænger indgående af reaktionsbetingelserne. Indtil en forståelse af strukturen af disse katalysatorer er tilvejebragt, kan modeller for den aktive del af overfladen ikke opstilles, og man kan ikke drage nytte af resultaterne af overfladeforskningen. Man har derfor i mange tilfælde måttet ty til diverse metoder, hvis fællestræk er, at de dels tillader målinger på katalysatoren under driftsbetingelser, dels direkte tillader at

studere de enkelte faser trods katalysatorenes store kompleksitet.

## Afsvovlingskatalysatorens struktur og virkemåde

Afsvovlingskatalysatoren er et eksempel på et system, hvor sådanne "bulk"-teknikker har kunnet give overfladeinformationer. Dette skyldes det simple faktum, at stort set alle atomerne i de aktive faser er overfladeatomer.

### EXAFS

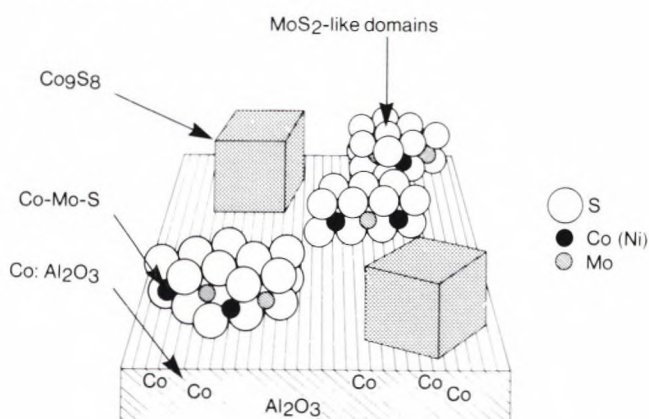


EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) målinger foretages normalt ved synkrotronstråleanlæg. Ved at bestråle et stof med en passende bølgelængde af røntgenstrålingen slås en af de inderste, stærkt bundne elektroner ud af sin skal i det grundstof, man vil undersøge. Fotoelektronen udbredes nu som en bølge, der minder om de ringe, der ses, når man smider en sten i vandet. Bølgen støder mod naboatomerne og tilbagespredes, ligesom ringene i vandet kan brydes af andre genstande. Dette vil give anledning til interferensfænomener, der viser sig som karakteristiske oscillationer i absorptionsspektret. Ved at analysere disse oscillationer fås oplysninger om afstanden til naboatomerne, deres art og antal, vibrationer i det atomare gitter samt om kemien af det atom, der absorberer strålingen. I modsætning til røntgendiffraction er metoden velegnet til at undersøge materialer, hvis atomare opbygning er amorf.

Afsvovlingskatalysatorer består normalt af nogle få procent molybdæn anbragt på en porøs aluminabærer,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . For at forøge aktiviteten er der endvidere tilsat kobolt eller nikkel, de såkaldte promotorer. Katalysatorerne bruges til at fjerne svovl, kvælstof, ilt samt metaller fra fossilt brændsel. Fremmedatomerne, som indgår i de forskellige kulbrintemolekyler, bindes til katalysatoroverfladen, reagerer med brint, som tilføres processen, danner svovlbrinte, ammoniak eller vand, som så udskilles. Hvis fremmedatomerne ikke fjernes, inden olien afbrændes på kraftværker og i villafyr, vil store mængder af for eksempel

$\text{NO}_x$  og  $\text{SO}_x$  blive dannet. Det stigende behov for at reducere forureningen fra disse miljøgifte, som menes at være hovedårsagen til syre regnen, har kraftigt forøget betydningen af afsvovlingskatalysatorerne. Derfor er der et stigende behov for bedre katalysatorer.

Strukturen af afsvovlingskatalysatorerne har længe været et yderst omdiskuteret emne, da de teknikker, der hidtil er blevet anvendt, havde vanskeligt ved at give oplysninger om katalysatorerne under reaktionsbetingelser, og de gav derfor ikke éntydige resultater. Dette ændrede sig radikalt ved anvendelsen af spektroskopier baseret på relativ højenergetisk røntgen- og gammastråling, nemlig røntgenabsorptions-spektroskopi (EXAFS) og Mössbauer spektroskopi (1). Disse teknikker har den store fordel, at man ved anvendelse af passende reaktionsceller er i stand til at studere katalysatoren under drift.



**Figur 1.** Skematisk fremstilling af de aktive strukturer på overfladen af aluminabæreren i en typisk afsvovlingskatalysator.

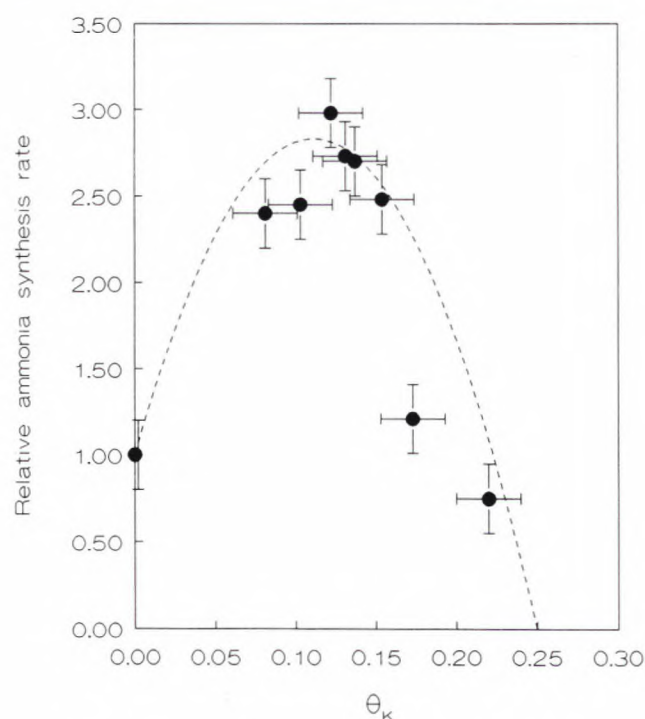
Med hensyn til strukturen af molybdænfasen i den aktive katalysator gav EXAFS målingerne det første direkte bevis for, at molybdæn findes som små øer af  $\text{MoS}_2$  med en udstrækning på blot 10-15 atomafstande. Ved at kombinere brugen af EXAFS, Mössbauerspektroskopi, infrarød spektroskopi, elektron spin resonans, magnetisk susceptibilitet og så videre med katalytiske aktivitetsmålinger blev det hurtigt klart, at den katalytiske reaktion foregår på promotor atomerne og at disse må sidde i kanterne af de små molybdændisulfid øer (figur 1). Der er dog stadig åbne spørgsmål vedrørende den detaljerede atomare struktur af de aktive pladser. EXAFS-målingerne har for nyligt givet et væsentligt bidrag til forståelsen af dette, idet det har været muligt at følge ændringer i den lokale struktur med procesbetingelserne, og dette har måske givet en nøgle til forståelsen af mekanismen i processen.

Den opnåede viden gav et klart fingerpeg om, hvorledes man kunne optimere den aktive fase, både med hensyn til dispersionsgrad og stabilitet, og på denne baggrund har det hos Haldor Topsøe A/S været muligt at designe nye generationer af afsvovlingskatalysatorer.

### Kaliums rolle i ammoniak-katalysatoren

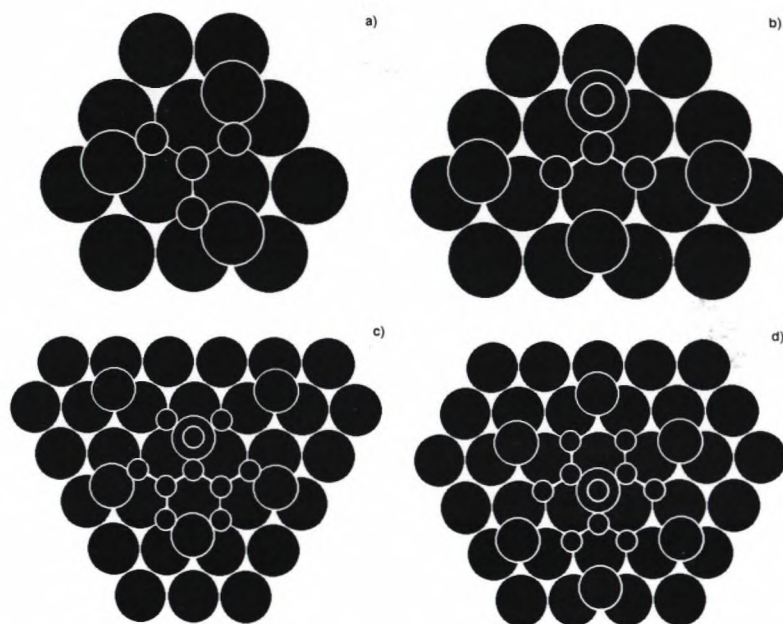
I ammoniakprocessen ledes brint og kvælstof over en katalysator, som hovedsageligt består af jern tilsat nogle få procent aluminium og kalium. Når brint- og kvælstofmolekylerne rammer jernoverfladen, spaltes de og bindes til overfladen som atomer. De således kemisorberede atomer kan dernæst reagere med brint i flere trin og danne et ammoniakmolekyle, som så desorberer ud i gasfasen. Kalium vides at forøge hastigheden af ammoniaksyntesen gennem en forøgelse af adsorptions-hastigheden for kvælstof, som er det langsomste trin i ammoniakmekanismen. I 1985-86 lykkedes det forskere hos Haldor Topsøe A/S at opstille en "atomistisk" model (2), der kunne forklare ammoniaksyntesen ud fra en række overfladefysiske målinger (3).

En detaljeret beskrivelse af kaliums rolle har dog manglet, men en ny type overfladeeksperimenter (4) har løftet lidt af sløret. Ved at indbygge et højtryksskammer, hvori den katalytiske reaktion kan foregå, i et traditionelt ultrahøjvakuum overfladeudstyr, har det været muligt på unik vis i det samme udstyr og på den samme prøve at kunne karakterisere jernoverfladen under ultrahøj vakuum samt måle katalytiske aktivitetsdata ved højtryksbetingelser.



**Figur 2.** Hastigheden af ammoniaksyntesen som funktion af kaliumdækningsgraden på en jernoverflade.

Ved systematisk at undersøge hastigheden for ammoniaksyntesen som funktion af kaliummængden på en jernoverflade (figur 2), blev det klart, at der ikke er en ligefrem proportionalitet mellem kvælstofs dissociationshastighed for den rene overflade og hastigheden af ammoniaksyntesen. Forsøgene viste, at overfladens tilstand ændres væsentligt, når den udsættes for syntesebetingelser og resultaterne tyder på, at ilt- eller kvælstofatomer er bundet stærkt til kaliuma-



**Figur 3.** Illustration af en svovldækket nikkeloverflade med de forskellige østørrelser der kræves, for at reformeringsprocessen (a,b) og kuldannelsesprocessen (c,d) kan forløbe.

tomerne under syntesen, hvorved adsorptionspladser blokeres og en sænkning af syntese-hastigheden ved høje dækningsgrader af kalium på jernoverfladen bliver resultatet. Dette forhold er vigtigt at tage hensyn til, når for eksempel optimalt kaliumindhold for en ammoniak-katalysator skal bestemmes.

### SPARG-processen

Fundamentelle overfladestudier har ikke blot givet anledning til udvikling af nye katalysatorer men også nye processer. Den såkaldte SPARG (svovl passiveret regenerering) proces er et godt eksempel herpå.

Dampregenererings-processen anvendes til at omdanne naturgas til forskellige syntesegasblandinger, som så benyttes i en lang række processer i den petrokemiske industri. Hertil bruges overophedet damp eller kulsyre ved cirka 900°C. Under visse betingelser kan der imidlertid dannes store mængder kul i katalysatoren, hvis aktive fase består af nikkel. Denne kuldannelse er naturligvis uønsket og kan give anledning til, at katalysatoren ødelægges og at reaktoren tilstoppes. Undersøgelser hos Haldor Topsøe A/S (5) har vist, at denne kuldannelse kan undertrykkes ved delvis at dække nikkeloverfladen med svovlatomer. Svovl er godt nok en "gift" for reformerings-reaktionen, men svovlet forgifter kuldannelsen meget mere end reformerings-reaktionen. Svovlatomerne sætter sig imidlertid ikke tilfældigt på overfladen men i et åbent mønster, der efterlader åbninger med aktive nikkelatomer. Hvis svovldækningsgraden ikke er for stor, er disse åbninger store nok til, at reformeringsprocessen kan forløbe, men kuldannelsen kræver større sammenhængende øer af aktive nikkelatomer, end svovlmønsteret efterlader. Ved at måle reaktionshastigheden af reformeringsprocessen og af kuldannelsesprocessen som funktion af svovldækningsgraden har man kunnet regne ud, at for at reformeringsprocessen kan forløbe, er det nødvendigt med cirka 4 nabo-nikkelatomer, der ikke er påvirket af

svovl, mens det tilsvarende tal for kuldannelsesprocessen er cirka 10 nikkelatomer (figur 3).

Da man i stigende grad er interesseret i at bruge reformeringsprocessen under betingelser, der ville give katastrofal kuldannelse med en nikkelkatalysator uden svovl, er det af stor betydning, at man ud fra studier af adsorption af svovlbrinte på nikkel nu er blevet i stand til at styre svovldækningsgraden på katalysatoren ved at tilføje den rette mængde svovlbrinte til processens indgangsgas.

### Udvalgte referencer

- 1) H. Topsøe og B.S. Clausen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26**, 395 (1984).
- 2) P. Stoltze og J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2502 (1985).
- 3) G. Ertl i "Critical Reviews in Solid State and Materials Science" (CRC Press, Boca Raton, 1982) p. 349.
- 4) E. Törnqvist og A. Chen, *Catal. Lett.* (i trykken).
- 5) J.R. Rostrup-Nielsen og I. Alstrup i "Catalysis 1987", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **38**, 725 (1988).



Bjerne S. Clausen lic. tech. (1980) ansat hos Haldor Topsøe A/S siden 1979 i forsknings- og udviklingsafdelingen som projektleder for blandt andet firmaets aktiviteter ved synkrotronstrålingsanlægget i Hamborg.

*APD er  
så sikre  
på sine  
kryo-pumper...*

*der ydes  
3 års  
garanti.*



APD tilbyder nu den længste garantitid inden for kryo-pumpe-industrien... tre år... dobbelt så lang tid som nogen andre. De teknologiske fordele ved APD's kompressorer, som er specielt designet til helium, kombineret med APD's service- og garantipakke, gør APD's kryo-pumper til de bedste, der findes.

Det simple design giver problemfri drift og let markedservice. APD's driftssikkerhed har stået sin prøve... igen og igen. Mere end 2000 apparater har været på markedet i en periode på 4 til 5 år, og **kun eet eneste** har vist defekter.

Derfor, hvis De foretrækker sikkerhed fremfor driftsproblemer, så ring til:



**AAGE CHRISTENSEN A/S**  
INGENIØR- OG HANDELSVIRKSOMHED

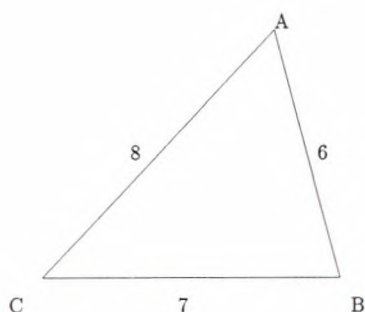
SKELMOSEVEJ 10  
DK-2500 VALBY

TELEFON 45 36 44 24 44  
TELEFAX 45 36 44 20 24

# Pæne trekanter

Mogens Esrom Larsen, Matematisk Institut, Københavns Universitet

Indholdet af et foredrag, forfatteren har holdt den 16. januar 1991 i San Francisco for Mathematical Association of America i rækken af "Lesser known geometrical gems", der kan oversættes til "Mindre kendte geometriske perler".



Figur 1. Trekanten 6,7,8

Det har altid været fascinerende at undersøge trekanter med simple forhold mellem vinkler og sider. Er alle tre vinkler lige store, så er siderne det også, og er to vinkler lige store, så er de modstående sider det også.

Det bedst kendte eksempel er tilfældet  $\angle A = \angle B + \angle C$ . (Denne ligning kan jo også skrives  $\angle A = \pi/2$ .) Som bekendt må siderne tilfredsstille ligningen  $a^2 = b^2 + c^2$ , opkaldt efter Pythagoras. Den mindste heltalsløsning er  $a = 5$ ,  $b = 3$  og  $c = 4$ .

Et par andre simple eksempler er  $\angle A = 2 \times \angle B$ , der giver ligningen  $a^2 = b^2 + bc$  med mindsteløsning  $a = 6$ ,  $b = 4$  og  $c = 5$ , og  $\angle A = 2 \times \angle B + \angle C$ , der giver ligningen  $a^2 = b^2 + ac$  med mindsteløsning  $a = 4$ ,  $b = 2$  og  $c = 3$ .

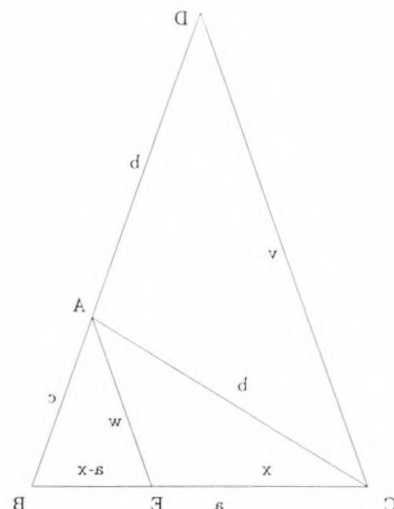
Jeg kan ikke fortsætte på denne måde. Jeg kender ikke vinkelrelationerne for trekanten med siderne 5, 6 og 7. Men trekanten med siderne 5, 7 og 8 har vinkelrelationen  $2 \times \angle A = \angle B + \angle C$ . Denne vinkelrelation er - svarende til Pythagoras ovenfor - ensbetydende med den enklere  $\angle A = \pi/3$ . Og ligningen er blot cosinusrelationen  $a^2 = b^2 + c^2 - bc$  med mindste løsning  $a = b = c = 1$  og mindste "ikke trivielle" løsning  $a = 7$ ,  $b = 3$  og  $c = 8$ .

Men den næste simple relation mellem vinklerne,  $\angle A = 2 \times (\angle B - \angle C)$ , giver en overraskelse. Siderne kan ikke "nøjes med" at tilfredsstille en andengradslikning, men må op på en ligning af tredje grad, nemlig

$$ba^2 = (b - c)(b + c)^2 \quad (1)$$

Den mindste heltalsløsning er ikke desto mindre igen successiv,  $a = 7$ ,  $b = 8$  og  $c = 6$ .

Vi betragter en vilkårlig trekant,  $\triangle ABC$  med vinkelhalveringslinje  $AE$  fra  $A$  til  $a$ .



Figur 2. Vinkelhalveringslinjen deler den modstående side forholdsvis.

Vi forlænger  $BA$  ud over  $A$  med liniestykket  $b$  til  $D$ . Derved bliver  $\triangle CAD$  ligebenet, så  $2 \times \angle D = \angle BAC = \angle A$ . Altså er  $\angle D = \angle BAE$ , hvorfor  $\triangle BAE \sim \triangle BDC$ . Men så gælder

$$\frac{x}{b} = \frac{a - x}{c} = \frac{a}{b + c} \quad (2)$$

Vi fortsætter nu tegneøvelsen med at forlænge  $AE$  ud over  $E$  til  $F$ , sådan at  $\angle ECF = \frac{1}{2}\angle A = \angle BAE$ . De to nye stykker kaldes henholdsvis  $y = CF$  og  $z = EF$ .

Vi har nu følgende fire ensvinklede trekanter

$$\triangle BDC \sim \triangle FAC \sim \triangle BAE \sim \triangle FCE \quad (3)$$

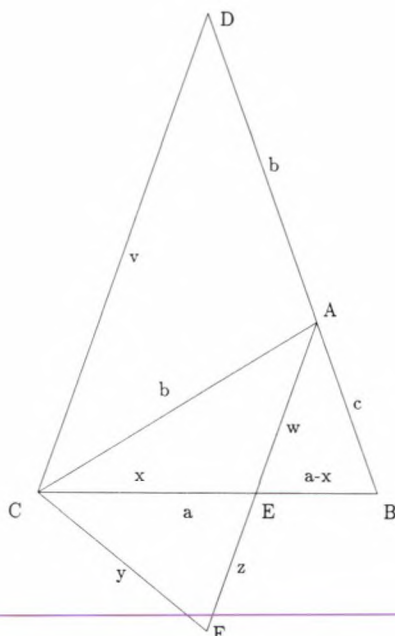
Så langt kan vi altid komme. Lad os nu antage, at vinkelrelationen er opfyldt. Vi skriver den som  $\angle B = \angle C + \frac{1}{2}\angle A$ . Så får vi

$$\angle BCD = \angle BCA + \angle ACD = \angle C + \frac{1}{2}\angle A = \angle B = \angle DBC \quad (4)$$

og trekanten  $\triangle BDC$  er ligebenet, og dermed er de alle fire i (4) ligebenede. Altså er  $v = b + c$ ,  $w = c$ ,  $y = x$  og  $b = c + z$ . Men så er

$$\frac{z}{x} = \frac{b - c}{x} = \frac{x}{b} = \frac{a}{b + c}, \quad (5)$$

som ved multiplikation giver ligningen



Figur 3. De fire ensvinklede trekanter.

$$\frac{b-c}{b} = \left( \frac{a}{b+c} \right)^2 \quad (6)$$

hvoraf formelen (1) følger.

Det vanskeligste står tilbage, nemlig at vise, at enhver trekant, der opfylder relationen (1), også opfylder vinkelrelationen. Vi kan altid tegne de fire ensvinklede trekanter til vinkelhalveringslinien, så hvis vi kan vise, at én af dem er ligebejlet, så er vi hjemme. Vi vil sigte på at vise, at  $x = y$ .

De ensvinklede trekanter giver os

$$z = \frac{ay}{b+c} \quad (7)$$

samt

$$\frac{w}{a-x} = \frac{b}{y} \text{ og } \frac{a-x}{c} = \frac{a}{b+c}, \quad (8)$$

hvoraf

$$w = \frac{abc}{(b+c)y}. \quad (9)$$

Disse størrelser indsættes i forholdet

$$\frac{w+z}{y} = \frac{b+c}{a}, \quad (10)$$

hvoraf vi får ligningen

$$\frac{abc}{(b+c)y^2} + \frac{a}{b+c} = \frac{b+c}{a}, \quad (11)$$

som skrives om til

$$\frac{bc}{y^2} = \left( \frac{b+c}{a} \right)^2 - 1. \quad (12)$$

Da (1) er ensbetydende med (6), kan vi skrive det om til

$$\frac{bc}{y^2} = \frac{c}{b-c} \quad (13)$$

eller bedre

$$y^2 = b(b-c) \quad (14)$$

Vi bruger nu (6) igen, men den anden vej, og (2):

$$y^2 = b^2 \frac{b-c}{b} = b^2 \left( \frac{a}{b+c} \right)^2 = x^2. \quad (15)$$

Hermed er påstanden bevist.

Når man vil finde de heltallige løsninger til ligningen (1), så kan man gøre følgende overvejelser. Da vi altid kan gange en løsning med en faktor, kan vi nøjes med at lede efter løsninger uden en fælles faktor. Hvis nu  $b$  og  $c$  har en fælles faktor, vil denne også gå op i  $a$ . Så vi kan antage, at  $b$  og  $c$  er primiske, det vil sige uden fælles faktor. Lad nu  $p^n$  være den højeste potens af et primtal,  $p$ , som går op i  $b$ , og lad  $p^m$  være den højeste potens af det samme primtal, der går op i  $c$ . Så er  $b = p^n \hat{b}$  og  $c = p^m \hat{c}$ . Indsættes i (1), fås ligningen

$$p^n \hat{b} a^2 = p^{3m} (p^{n-m} \hat{b} - \hat{c}) (p^{n-m} \hat{b} + \hat{c})^2 \quad (16)$$

hvoraf følger  $n = 3m$ . Altså må  $b$  være en trediepotens; der findes et  $x$ , så  $b = x^3$ . Endvidere må  $c$  være delelig med  $x$ , altså  $c = x\hat{c}$ . Lad nu  $z = x^2 - \hat{c}$  så får vi

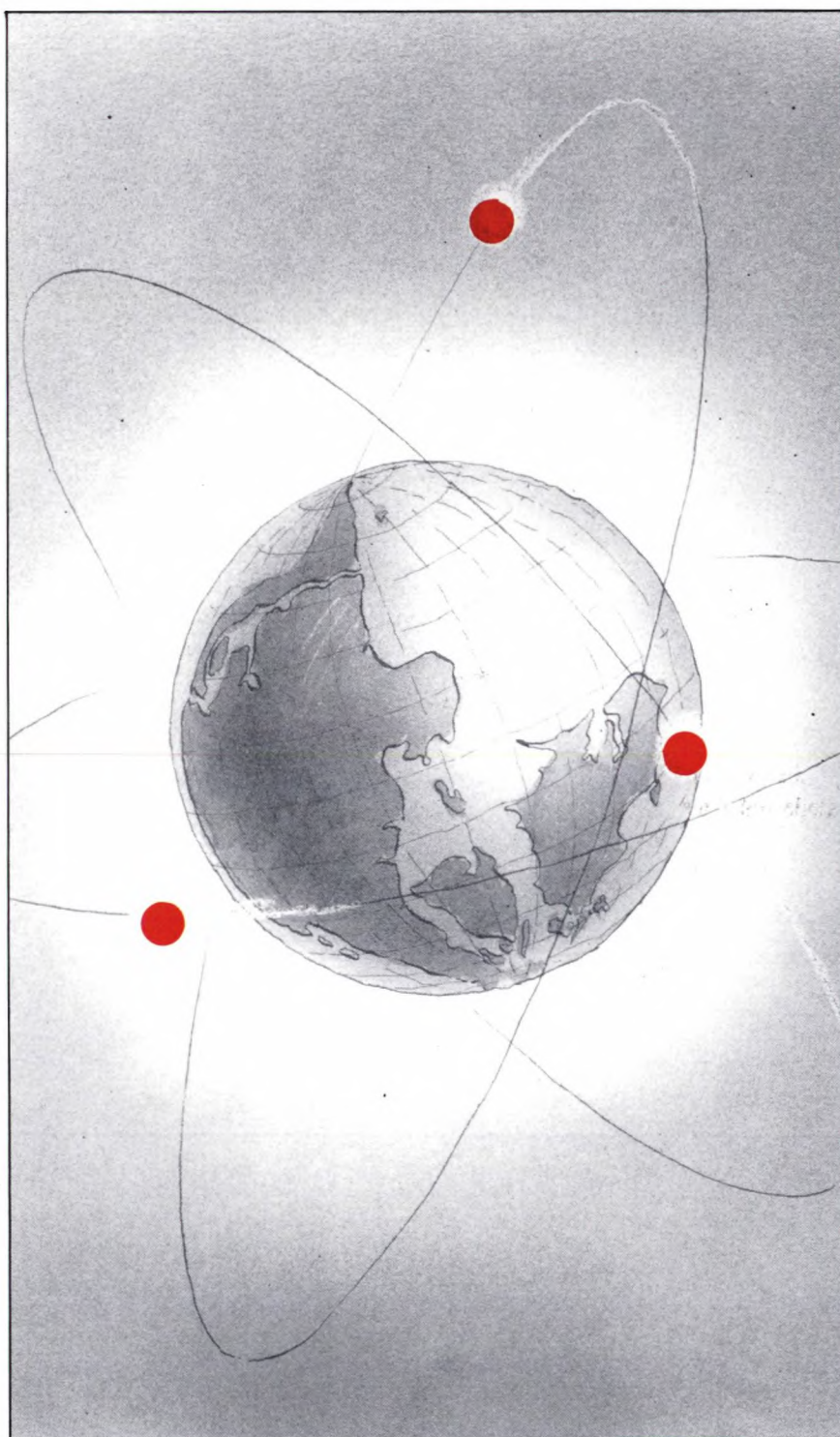
$$x^3 a^2 = x^3 z (2x^2 - z)^2. \quad (17)$$

Det er nu klart, at  $z$  må være et kvadrattal; der findes  $y$ , så  $z = y^2$ . Og så er  $c = x^3 - xy^2$  og  $a = y(2x^2 - y^2)$ .

Med andre ord, en parameterfremstilling af løsninger er

$$(a, b, c) = (r(2x^2y - y^3), x^3, x^3 - xy^2) \quad (18)$$

For  $x = 2$  og  $y = 1$  fås den nævnte løsning.



## UNI•C er dansk knudepunkt i internationale forskningsnet

UNI•Cs hovedopgave er at yde edb-service af international standard og rådgive om edb i forbindelse med forskning, udvikling og uddannelse, både i den offentlige og i den private sektor.

Opgaven løses bl.a. ved at sikre kunderne adgang til unikke faciliteter som en supercomputer og centrets eget landsdækkende ethernet. Som dansk knudepunkt i det nordiske NORDUnet og i de internationale EARN/BIT-net gør DENet det muligt at udveksle elektronisk post og data med forskere i 30 lande.

Hertil kommer forbindelser til INTERNET, der knytter de fleste amerikanske net sammen, og til de internationale UNIX-net.

Det benytter en lang række danske forsknings- og undervisningsinstitutioner sig af. Alle universiteterne, DTH og en lang række institutter er tilsluttet netværket. I løbet af 1990 fik også fx Forskningscenter Risø, Slagteriernes Forskningsinstitut og Danmarks Meteorologiske Institut egne forbindelser til nettet.

Ring 35 82 83 55 og få mere at vide om UNI•Cs landsdækkende netværk af Jan P. Sørensen.

**KØBENHAVN**  
Vermundsgade 5  
2100 København Ø  
35 82 83 55

**LYNGBY**  
DTH bygn.305  
2800 Lyngby  
45 93 83 55

**AARHUS**  
Olof Palmes Allé 38  
8200 Århus N  
86 78 44 44

**UNI•C**  
DANMARKS EDB-CENTER FOR  
FORSKNING OG UDDANNELSE



## Spring Meeting at Nyborg Strand, May 21-22, 1991

The Spring Meeting 1991 of the Solid State Section of the Danish Physical Society takes place at Hotel Nyborg Strand, Nyborg, Denmark. A number of foreign and Danish speakers have been invited, representing a wide spectrum of solid state physics. In this way we hope to serve the main purpose of the meeting: To convene as many Danish solid state physicists as possible around interesting physics for discussion and social gathering.

You are invited to participate and contribute with talks and posters. In particular, we would like to encourage young scientists to take the opportunity of presenting their results for a broader audience.

### Invited speakers

- A. Tonomura (Hitachi, Japan)  
*on Electron Holography*
- H. Grimmeiss (Lund, Sweden)  
*on Physics of Si/Ge compounds*
- J. Schneider (Hamburg, Germany)  
*on High-energy gamma spectroscopy*
- A.R. Mackintosh (HCØ, Denmark)  
*on Physics research evaluation in Denmark*  
(Evening talk)
- O. Albrechtsen (TFL, Denmark)  
*on Scanning-tunneling microscopy*
- O. Bøssing-Christensen (DTH, Denmark)  
*on Effective medium theory*
- H. Hansen (Odense, Denmark)  
*on X-ray photoelectron spectroscopy*
- H. Riis Jensen (Aalborg, Denmark)  
*on Non-linear optics in solids*
- T. Mason (Risø, Denmark)  
*on Magnetic frustration*
- D. Posselt (RUC, Denmark)  
*on Fractal structures*
- J. Staun-Olsen (HCØ, Denmark)  
*on High pressure experiments*
- C. Træholt (DTH, Denmark)  
*on Transmission electron microscopy*
- P. Vase (NKT, Denmark)  
*on High  $T_c$  superconductivity*
- N. Østergård (DTH, Denmark)  
*on Electronic structure of polymers*

Among the forwarded contributions a number will be selected for oral presentation and a larger number will be selected for a poster session. Special time is devoted to the poster presentations; the posters will be displayed during the whole meeting in a separate poster room.

### Practical details

The meeting will

Start: **Tuesday, May 21, at 11:15**

End: **Wednesday, May 22, at 16:30.**

Participants will be accommodated at Hotel Nyborg Strand.

### Registration

The registration fee is DKK 1200, including accommodation, food, beverages, and Book of Abstracts. For participants, who do not wish to stay at the hotel, the registration fee is DKK 800. In order to register, you must use the registration form overleaf.

### Abstract

Abstracts on contributed papers should be written in the format  $12 \times 13 \text{ cm}^2$ . Please, indicate (realistically) the preferred form of presentation, either oral or poster.

### Deadline

Latest submission of the registration form and abstract is  
**April 2, 1991.**

### Financial support

There will be a limited amount of money to support younger participants. This means in particular students, who cannot obtain support from their home institution. If you wish to apply for financial support covering registration fee, please indicate so on the registration form. Only members of the Danish Physical Society can obtain support, and applicants, who present a contributed paper, will have highest priority.

### Language

The language of the meeting will be English. People, who present a talk or a poster, should bear in mind that many of the participants do not have a specialized knowledge within the subject which is presented. We all enjoy to understand what is presented.

### The Solid State Section

#### Information:

Axel Svane  
Institute of Physics  
Aarhus University  
DK-8000 Århus C, Denmark

☎ (45) 86 12 88 99  
E-mail: SVANE@dfi.aau.dk

# Vejledning for forfattere

Redaktionen af KVANT modtager meget gerne artikler fra læserne. Indholdet af artiklerne bør være forståelig for personer med interesse for fysik - således at en god gymnasieelev vil få noget ud af at læse artiklen. Det gør ikke noget at der optræder enkelte (og enkle) formler i teksten. Illustrationer til artiklerne er meget velkomne.

Det er håbet at der vil komme en række rubrikker - der er allerede en debatside, som er åben for indlæg om alt hvad der rører sig om fysik. Bladet vil også bringe meddelelser fra Dansk Fysisk Selskab og Selskabet for Naturlærens Udbredelse, ligesom omtale af arrangementer, der kan have interesse for fysikinteresserede vil blive bragt. Da der kun kommer fire numre om året (se planlagte udgivelsestidspunkter nederst på denne side) skal der gives meddelelse om et givet arrangement i god tid, hvis det skal kunne komme med i bladet.

## Vejledning i udformning af artikler til KVANT

For at lette produktionen modtages artikler helst på elektronisk facon. Det kan enten være som elektronisk post til e-mail adressen

kvant@dfi.aau.dk

eller på en DOS-formatet diskette, der sendes til

KVANT

Det fysiske Institut

Ny Munkegade

8000 Århus C

eller afleveres til et redaktionsmedlem sammen med eventuelle figurer, og - *meget vigtigt* - et billede og en præsentation af forfatteren, i stil med de præsentationer, der findes i slutningen af hver artikel i dette nummer.

Teksten kan enten være skrevet i WordPerfect eller med T<sub>E</sub>X eller som en ren ASCII-fil. Hvis det ikke er muligt at aflevere teksten i et af disse formater, kan en papirudgave af artiklen naturligvis anvendes.

Formler og specielle symboler kan indsættes i teksten med WordPerfect eller T<sub>E</sub>X. De modtages dog også gerne på papir.

Illustrationer og billeder til artiklerne afleveres separat - det er (endnu) en kvalitetsmæssig fordel at indsætte disse i artiklen på sædvanlig facon. Undlad venligst at afsætte plads til dem i teksten, men placer figurforklaringen til sidst eller for sig selv.

Tabeller og opstillinger ønskes enten i WordPerfect format eller som opstillinger med tabulatorer. Brug ikke for megen energi på at lave "snedige" opstillinger med linier og lignende.

- Overskriften skrives med store bogstaver.
- Forfatternavne skrives med kursiv.
- Afsnitoverskrifter skrives med fed skrift.
- Der er ingen tomme linier mellem afsnit, men de indledes med en indrykning (tabulering).
- Referencer anføres i teksten med et løftet ciffer, og anføres til sidst i artiklen med nummer, forfatter, artikel (eventuelt bind-nummer med fed skrift), sidetal og årstal i parentes.
- Husk et billede og en kort præsentation af forfatteren.

## Debat

Debatsiderne er åbne for indlæg om emner der har med fysik at gøre. Korte bemærkninger til en forhåbentlig interessant debat er også velkomne. Debatindlæg sendes til redaktionen.

## Tidsfrister

Korte notitser og meddelelser til nummer 2, 1991, der vil udkomme 5. maj, skal være indsendt senest den 15. april.

Der vil udkomme et nummer i månederne februar, maj, august og november. Artikler til disse numre skal være afleveret senest den 1. januar, 1. april, 1. juli og 1. oktober.

## Abonnement på KVANT

koster 135 kr for en årgang og vil blive opkrævet pr. giro. Nye abonnenter vil modtage eventuelle tidligere numre af den løbende årgang. Medlemmer af Dansk Fysisk Selskab og Selskabet for Naturlærens Udbredelse vil modtage bladet som et medlemsblad. Unge under uddannelse kan blive ungdomsmedlem af et af selskaberne for et årskontingent på 75 kr.

*Abonnement tegnes ved at skrive til*

*KVANT, c/o Det fysiske Institut, Ny Munkegade, 8000 Århus C*

*Giro 5 84 31 46*

Jeg ønsker at abonnere på KVANT.

Navn: \_\_\_\_\_

Adresse: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Et årsabonnement på KVANT koster 135 kr.

Unge under uddannelse kan blive ungdomsmedlem af Dansk Fysisk Selskab eller Selskabet for Naturlærens Udbredelse, og vil da modtage bladet som medlemsblad, dækket af årskontingentet på 75 kr. Indmelding sker ved at udfylde skemaet nedenfor.

Brevporto

KVANT

c/o Det fysiske Institut

Ny Munkegade

8000 Århus C



## Dansk Fysisk Selskab Indmeldelsesblanket

Jeg ønsker at blive medlem af Dansk Fysisk Selskab:

Navn: \_\_\_\_\_

Stilling: \_\_\_\_\_

Privat-  
adresse: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Telefon: \_\_\_\_\_

Ansættel-  
sessted: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Jeg ønsker at blive tilknyttet sektionerne for

- ☐ Atomfysik
- ☐ Faststoffysik
- ☐ Kerne-, partikel- og astrofysik
- ☐ Uddannelse og undervisning

Post (undtagen KVANT) sendes til ansættelsesstedet, dersom der er flere medlemmer på samme adresse, da det giver store portobesparelser. Skulle man ønske at få posten til privataadressen kan det markeres her: ☐

Kontingent i 1991: 325 kr.

☐ Jeg er under uddannelse, og ønsker at blive ungdomsmedlem, kontingent i 1991: 75 kr.

Dato: \_\_\_\_\_ Underskrift: \_\_\_\_\_

Indmeldelsesblanketten sendes til:

Dansk Fysisk Selskab, Det fysiske Institut, Aarhus Universitet, Ny Munkegade, 8000 Århus C



## Selskabet for Naturlærens Udbredelse Indmeldelsesblanket

Navn: \_\_\_\_\_

Adresse: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Kontingent i 1991/92: 150 kr.

☐ Jeg er under uddannelse, og ønsker at blive ungdomsmedlem, kontingent i 1991/92: 75 kr.

Brevporto

Selskabet for Naturlærens Udbredelse  
Sekretariatet  
Matematisk Institut, HCØ  
Universitetsparken 5  
2100 København Ø

# SPRING MEETING AT HOTEL NYBORG STRAND, MAY 21-22, 1991

Name: \_\_\_\_\_

Address: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Telephone: \_\_\_\_\_ E-mail: \_\_\_\_\_

Title of contributed paper: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Form of presentation:      Poster ☐                      Talk ☐

Registration fee:

\_\_\_\_\_ Including accommodation, meals and Book of Abstracts                      DKK 1200

\_\_\_\_\_ Only meals and Book of Abstracts                      DKK 800

\_\_\_\_\_ Partial attendance, indicate which meals:                      \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

I am interested in a group ticket (train) from:

\_\_\_\_\_ Copenhagen (with possible connection in Roskilde)                      about      DKK 120

\_\_\_\_\_ Århus                      about      DKK 160

\_\_\_\_\_ I would like to apply for financial support (student, Ph.D. student, fellow)

Indicate year of graduation:                      \_\_\_\_\_

or year of Ph.D. degree:                      \_\_\_\_\_

**Only members of the Danish Physical Society will get support.**

Return the registration form and possible abstract

**before April 2, 1991,**

to

Axel Svane

Institute of Physics - Aarhus University

DK - 8000 Århus C

Phone: 86 12 88 99 ext. 5263