

Nobelpriset i kemi 2007

Årets kemipristagare **Gerhard Ertl** har lyckats att i detalj beskriva hur flera viktiga kemiska reaktioner på ytor går till och därigenom lagt grunden för den moderna ytkemin. Han tilldelas priset för att han visat hur man får tillförlitliga resultat inom detta forskningsfält.

Från konstgödsel till avgasrening

Den mest stereotypa bilden av kemisten är kanske den där han eller hon står i sitt laboratorium med ett provrör i handen. Provröret innehåller ett antal kemikalier som rörts samman och resultatet är en lösning med, låt oss säga, en helt ny färg. Och visst är detta kemi. Men för att förstå kemiska reaktioner krävs ofta så mycket mer, många av de viktigaste reaktionerna sker inte ens i en lösning utan i helt andra tillstånd. En särskild gren av kemin är den som handlar om reaktioner på fasta ytor, och där står sig provröret verkligen slätt. Istället behövs tillgång till avancerad teknisk utrustning som vakuumkanmare, elektronmikroskop och renrum kombinerat med en väl utvecklad och noggrann metodologi.

Det är alltså varken enkelt eller billigt att på ett meningsfullt sätt undersöka hur molekyler och atomer beter sig på fasta ytor. Så varför ska man alls lägga krut på något sådant? Därför att ytreaktioner är en så viktig del av såväl den kemiska industrin som många naturliga system. Kunskaper om ytkemi kan hjälpa oss förklara så skilda processer som varför järn rostar, hur konstgödsel framställs, hur bilens katalysator fungerar och varför ozonlagret bryts ned (genom reaktioner på ytan av små iskristaller i stratosfären). Kunskapen om kemiska reaktioner på fasta ytor kan också hjälpa oss att effektivare framställa förnybara bränslen och att skapa nya halvledarmaterial till elektronikindustrin.



Ytkemiska reaktioner är viktiga för många processer som har stor betydelse för dagens samhälle:

- i katalysatorrening oxideras kolmonoxid på platina,
- freoner från till exempel klimatanläggningar bryter ned ozonlagret genom reaktioner på ytan av små iskristaller,
- rost uppstår då en järnyta angrips av syre,
- elektronikindustrin använder ytkemi för att tillverka halvledarmaterial till sina komponenter,
- i konstgödsel ingår ammoniak som skapas då kväve och väte reagerar med varandra på en järnyta,
- förnybara drivmedel kan framställas med hjälp av en katalysatoryta.

En modern ytkemi växer fram

Kunskapen om denna typ av ytkemi började växa fram på 1960-talet som en följd av de nya vakuumtekniker som utvecklades just inom halvledarindustrin. Årets Nobelpristagare i kemi, Gerhard Ertl, var en av de första att förstå potentialen i de nya teknikerna. Han tilldelas Nobelpriset för att ha lagt de metodologiska grunderna för ett helt forskningsfält. Den stora tillförlitligheten i Erlts arbete bottnar i en enastående förmåga att renodla problem kombinerad med stor noggrannhet. Uthålligt och systematiskt har han letat efter den bästa experimentella tekniken för att få svar på varje enskild fråga.

Just för att ytor är så kemiskt aktiva är det svårt att få dem tillräckligt rena för att man ska kunna studera en viss bestämd reaktion, och det är bland annat detta som ställer krav på noggrannhet i kombination med avancerade system för högvakuum. Normalt täcks en yta i luft genast av molekyler från de gaser som finns i luften, en mängd olika reaktioner äger rum och det blir svårt att iaktta just den reaktion man är intresserad av. Det unika med Erlts arbete är att han hela tiden förstått att utnyttja de olika experimentella tekniker som stått till buds, och så fort han fått möjlighet inlemmat nya tekniker i sin palett – allt för att få en så komplett bild som möjligt av den reaktion han valt att studera. Därigenom har han, utöver att ta fram kunskap om de specifika reaktioner han undersökt, framförallt byggt upp en metodologi som också andra forskare kunnat utnyttja för att undersöka helt andra ytreaktioner.

Gerhard Ertl själv började först intressera sig för hur väte beter sig på olika metaller. Vätgas kan produceras vid en av elektroderna i en elektrokemisk solcell och sedan i en omvänd reaktion användas för att generera elektricitet i en bränslecell, bara för att nämna ett par fall där vätes beteende på fasta ytor har praktisk betydelse. Mängder av ytterligare exempel finns. Katalys är, som vi snart ska se, ett annat område där denna kunskap spelar stor roll.

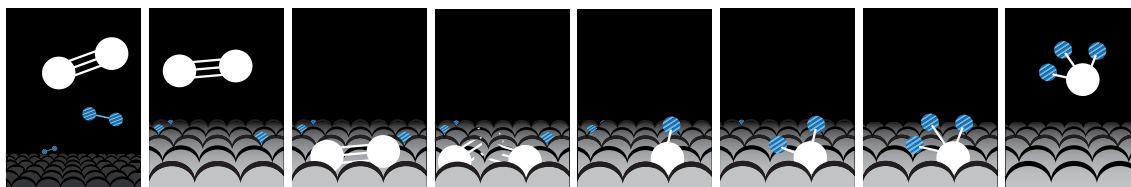
Kväve blir konstgödsel

Nästa reaktion Ertl valde att studera i detalj var Haber-Bosch-processen, som används för att producera konstgödsel genom att fånga upp luftens kväve. Denna reaktion har en enorm ekonomisk betydelse eftersom just kvävetillgången ofta är begränsande för växtligheten – blixtnedslag och vissa speciella jordbakteriers aktivitet i rotknölnarna till ärtväxter hör till de få naturliga mekanismer som finns att tillgå för att binda kväve. För uppfinningen av den syntetiska processen fick Fritz Haber Nobelpriset i kemi 1918. Vad Ertl i det här fallet har bidragit med är detaljkunskap om hur processen går till. Men framförallt ska hans arbete med Haber-Bosch-processen här ses som ett exempel på den systematiska experimentella metodologi som inneburit att Ertl bildat skola inom ytkemin.

I Haber-Bosch-processen reagerar kväve, som ingår i vanlig luft, med grundämnet väte för att bilda ammoniak. Detta är det första och svåraste steget för att framställa konstgödsel. För att reaktionen ska ske krävs en katalysator som sätter igång förloppet, utan att själv ta direkt del i reaktionen. Det är här ytkemin kommer in i bilden. Den katalysator som normalt används i Haber-Bosch-processen är nämligen finfördelat järn, och den avgörande reaktionen sker med järnkornens ytor som ”stöd”. Såväl väte som kväve fäster på järnytan och reagerar därmed lättare med varandra. Detta kände man till långt innan Ertl tog sig an problemet. Ingen visste dock hur reaktionen såg ut i detalj. En viktig fråga för att kunna förbättra processen är till exempel vilket steg i reaktionen som är långsammast. Ska reaktionen som helhet flyta på

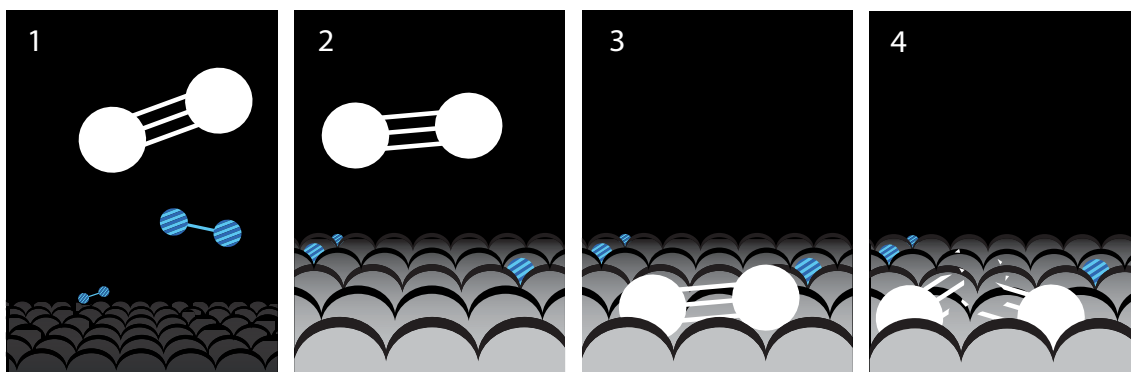
bättre så är det nämligen det långsammaste steget man måste rikta in sig på att snabba upp – ungefär som med biltrafiken i en stad, där ett långsamt rödljus kan vara förklaringen till trafikstockning i en hel stadsdel.

Haber-Bosch-processen steg för steg



I Haber-Bosch-processen reagerar kväve (vitt) med väte (randigt) på en järnyta för att senare bilda ammoniakmolekyler som släpper från järnytan. Att på detta sätt fånga upp luftens kväve är ett viktigt steg i tillverkningen av konstgödsel.

För att undersöka Haber-Bosch-processen använde sig Ertl av ett idealiserat system; en ren och jämn järnyta placerad i en vakuumkanare där han kunde pumpa in små, välkontrollerade mängder av de gaser som ingår i reaktionen. När kväve landar på järnytan fastnar det i form av en molekyl (bild 1–3) bestående av två kväveatomer. Bindningen mellan de två kväveatomerna hör till de starkaste inom kemin. När molekylan väl fäst på själva ytan kan dock de två kväveatomerna lossna från varandra och istället binda till järn, även om det tar viss tid (4). En av de första frågor Gerhard Ertl ställde sig var därför om det är kväve i molekylär form eller i atomär form som reagerar med väte för att så småningom bilda ammoniak. Att vätemolekylen delar upp sig omgående och fastnar i atomär form på ytan (1–2) visste Ertl från sina tidigare arbeten.



Ertl mätte koncentrationer av kväveatomer på järnytan samtidigt som han pumpade in väte i systemet och såg då att ju mer väte som tillfördes, desto mer sjönk koncentrationen av kväveatomer på järnytan. Ertls slutsats var att kväveatomerna försvinner från ytan då de reagerar med väte, alltså sker Haber-Bosch-reaktionens första steg mellan väte och atomärt kväve. Om reaktionen istället hade skett mellan väte och molekylärt kväve så borde det atomära kväve som ändå bildats ostört få sitta kvar på ytan, oberoende av hur mycket väte som tillförts.

Svårt mäta rätt på ytan

Att på detta sätt mäta koncentrationen av kväve på järnytan är dock inte något som låter sig göras i en handvändning. För att skilja på atomärt kväve och molekylärt kväve använde sig Ertl av olika så kallade spektroskopiska metoder. Gemensamt för alla dessa metoder är att

man bombarderar den yta som ska undersökas med någon form av partiklar (antingen ljuspartiklar, det vill säga fotoner, eller fria elektroner). Elektroner som ingår i atomerna på ytan tvingas "flytta på sig" när de träffas av detta partikelflöde – ungefär som när ett biljardklot sätts i rullning då det träffas av ett annat. Antingen slås elektroner på detta sätt helt enkelt bort från atomerna och man kan mäta deras energi direkt. Eller så kan man indirekt mäta energin genom att registrera det ljus som skickas ut när en elektron efter "knuffen" ganska snart faller tillbaka i sitt ursprungliga läge. I båda fallen avslöjar mätningen vilket slags atom man träffat och något om hur den kemiska omgivningen för atomen ser ut – till exempel om den sitter ihop med en annan likadan atom i en molekyl eller om den sitter för sig själv på ytan. Elektronernas energi varierar nämligen beroende på allt detta.

Ett annat sätt att undersöka hur mycket kväve som sitter fäst på järnytan är genom att studera själva ytstrukturen. Järnets struktur förändras en aning om det binder kemiskt till kväve. Här använde Ertl en metod där ytan bombarderas av elektroner som studsar mot järnet och sprids i ett särskilt mönster. Detta mönster avslöjar järnets ytstruktur, som alltså förändras om ytan är besatt med kväveatomer.

Poängen med att använda så många olika metoder samtidigt är att det inom ytkemi av det här slaget är svårt att vara riktigt säker på vad man egentligen ser. En liten förorening i systemet fastnar genast på ytan, och spelar därför en större roll än i en lösning där föroreningarna späds ut. Alltså måste man undersöka ytan på många olika sätt för att vara säker på att inte någon förorening påverkar vad man ser. Signalen från varje experimentell teknik blir dessutom ofta väldigt svag eftersom man faktiskt studerar ett enda atomlager på ytan. När man i mer traditionell kemi studerar reaktioner i lösning blir signalerna mycket större – reaktionen sker ju då i hela lösningen samtidigt och innefattar väldigt många "lager" av atomer och molekyler.

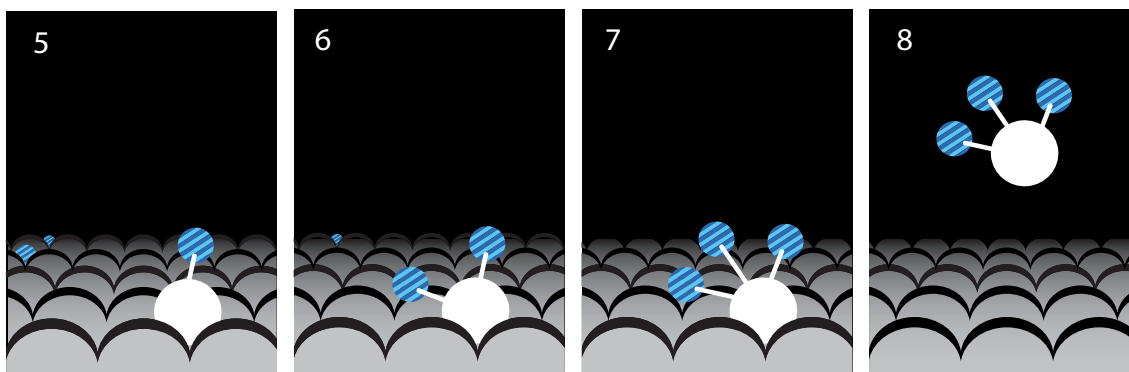
Klyvningen av kväve långsammaste steget

Genom att på olika sätt undersöka hur koncentrationen av molekyler på järnytan varierade under reaktionens gång upptäckte Ertl också att det hastighetsbegränsande steget för hela Haber-Bosch-processen är just kvävemolekylernas klyvning till atomer. När kväveatomerna väl är fria från varandra samlar de i rask takt på sig väteatomer för att bilda ammoniak. Detta sker bra mycket snabbare än nya kvävemolekyler hinner dela på sig. Vill man förbättra processen är det alltså här man måste sätta in stöten. Sedan tidigare visste man att katalysatorn fungerar bättre om man tillsätter kalium. Genom att belägga järnytan med kalium visade Ertl att det mycket riktigt är just klyvningen av kvävemolekyler som då går snabbare.

Hur man än gör så går dock klyvning av kvävemolekylen så mycket långsammare än övriga steg i reaktionen att det blir svårt att över huvud taget studera de senare stegen. När väl kväve har delat på sig går allt annat så fort att man inte hinner "se" något av det som händer förrän ammoniak är färdigbildat och lämnar järnytan.

Men Ertl gav sig inte. Han ville kartlägga hela Haber-Bosch-processen och visade återigen prov på både uthållighet och kreativitet för att uppnå sitt mål; han insåg att det i stället skulle gå att studera reaktionen baklänges. Haber-Bosch-processen är nämligen helt och hållet omvändbar (reversibel). Varje steg ser likadant ut oavsett åt vilket håll reaktionen går.

Reaktionens riktning styrs endast av vilka gaser som tillförs; antingen ammoniak eller väte plus kväve. Ertl började därför studera hur ammoniak fäster vid järnytan, och hur det därefter steg för steg faller sönder i sina beståndsdelar kväve och väte. Med bland annat spektroskopiska metoder lyckades han denna väg undersöka även de två fallerande mellanstegen (5 och 6). Genom att använda tungt väte (som med vissa mätmetoder ger en annan signal än vanligt väte) kunde han se hur fort det gick för ammoniakmolekylerna att släppa ifrån sig en (vanlig) väteatom och sedan plocka upp en ny, som alltså går att särskilja från den "gamla" genom att den består av tungt väte. På så sätt fick han ett mått på hastigheten i det sista steget i reaktionen (7).



Ertls arbete med Haber-Bosch-processen ger en tydlig bild av hans experimentella tillvägagångssätt. Med ett väl kontrollerat modellsystem har han lyckats mäta upp hastigheter och aktiveringsenerier för reaktionens olika steg. Dessa värden kan sedan användas som grund för att räkna ut hur reaktionen fortlöper i mer praktiska tillämpningar, vid mycket högre tryck. Därför har Ertls metodologi inte bara stor betydelse för grundforskning inom ytkemin utan kan också användas istället för fullskaliga försök för att förbättra industriella processer.

Rening av avgaser

En annan ytreaktion med stor praktisk betydelse är oxidation av kolmonoxid på platina. En viktig funktion för bilens katalysator är just att få denna process så effektiv som möjligt. Kolmonoxid är giftigt, och för att luften i våra städer inte ska bli allt för dålig måste denna gas omvandlas till koldioxid innan den släpps ut genom avgasröret. Också denna reaktion har Ertl studerat i detalj. Han har bland annat visat att hastigheten i de olika stegen varierar vid olika tidpunkter. Vissa av stegen svänger mellan två olika reaktionshastigheter och processen sker på olika sätt beroende på hur väl täckt platinaytan är av de molekyler som ingår i reaktionen. Ibland leder dessa variationer till kaotiska förlopp. Reaktionen är till skillnad från Haber-Bosch-processen inte reversibel och därför också mycket svårare att studera. En till synes enkel reaktion där kolmonoxid plockar upp en extra syreatom för att omvandlas till koldioxid har genom Ertls arbete visat sig vara mycket komplex. Detta illustrerar hur hans metodologi fungerar för att belysa också komplicerade ytreaktioner.

På senare tid har Ertl återigen valt att studera väte på metallytor för att på sitt typiska sätt kunna utnyttja de nya experimentella tekniker som hela tiden växer fram. Så läggs nya bitar till en allt mer heltäckande ytkemisk metodologi.

LÄNKAR OCH LÄSTIPS

Mer information om årets priser, bland annat en vetenskaplig bakgrundsartikel på engelska, finns på Kungl. Vetenskapsakademiens webbplats, www.kva.se, och på <http://nobelprize.org>. Där kan man också se presskonferensen som webb-TV. Mer information om utställningar och aktiviteter kring Nobelprisen finns på www.nobelmuseet.se.

Vetenskapliga översiktsartiklar på engelska

Imbihl, R., Ertl, G. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Review* **1995**(95) 697–733
 Ertl, G. Primary Steps in Catalytic Synthesis of Ammonia. *Journal of Vacuum Science and Technology* **A 1**(2) 1247–1253 (1983)

Vetenskapliga översiktsartiklar på tyska

Ertl, G. Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse. *Angewandte Chemie* **102**(11) 1258–1266 (1990)
 Ertl, G. Elementarprozesse an Gas-Metall-Grenzslächen. *Angewandte Chemie* **88**(13) 423–433 (1976)

Länk

Animation: Oxidering av kolmonoxid på platina
 Fritz-Haber-Institut, Max-Planck-Gesellschaft
www.fhi-berlin.mpg.de/surfimag/arts.htm

PRISTAGAREN

GERHARD ERTL

Fritz-Haber-Institut der
 Max-Planck-Gesellschaft
 Abteilung Physikalische Chemie
 Faradayweg 4-6 D-14195 Berlin
 Tyskland

<http://w3.rz-berlin.mpg.de/pc/PCarchive2.html>

Tysk medborgare. Född 1936 (70 år) i Bad Cannstadt, Tyskland. F.D. i fysikalisk kemi, 1965, vid Technische Universität München, Tyskland. Professor emeritus vid Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Tyskland.