



Maleri af Catherine Williams @cjaw_art

Forfatterne



David Field er professor (emeritus) på Aarhus Universitet i Fysik og Astronomi. Han har det seneste årti forsket i, hvordan de elektriske egenskaber af tynde film af materialer kan bruges til at undersøge, hvad der sker inde i disse film – fra det ydre rum til laboratoriet. dfield@phys.au.dk



Andrew Cassidy er centerleder ved Center for Interstellar Catalysis ved Institut for Fysik og Astronomi ved Aarhus Universitet. Hans forskning fokuserer på rollen af molekylære faste stoffer som materialer og koncentrere sig overvejende om deres rolle i det interstellare medium. amc@phys.au.dk

SPONTANE ELEKTRISKE FELTER

fortæller om faste stoffers indre

I 2009 opdagede forskerene, at der opstår spontane elektriske felter i tynde film af forskellige faste stoffer. En række nye eksperimenter har nu vist, at denne såkaldte spontelektriske effekt kan bidrage til forståelsen af hvordan et fast materiale ændrer sin struktur over tid.

Hvis du går ud til din bil en vintermorgen, vil du ofte opleve, at din forrude er dugget. Vand er kondenseret fra luften og danner en tynd, fast film, der skjuler dit udsyn. Samme aften, hvis det er klart, kan du se op på Orions bælte omkring tusind lysår væk. Deroppe i rummet mellem stjernerne findes der små og ekstremt kolde støvkorn af siliciumdioxid. Overfladerne på disse små korn er også dækket af tynde, faste film af molekyler som vand, ammoniak og kulilte (carbonmonoxid).

Du finder tynde film af molekyler overalt i naturen: i din indkørsel, i

det ydre rum og også – takket være elektronikindustrien – i dit TV og din telefon. Men på trods af den allestedsnærværende tilstedeværelse af disse typer materialer, ved vi stadig ikke, hvad der styrer deres struktur. Dertil vi ved endnu mindre om, hvordan molekylerne inde i dem interagerer med hinanden, hvordan de bevæger sig, og hvordan strukturen ændrer sig spontant med tiden.

Selvom de faste film er ekstremt tynde, indeholder de enormt mange molekyler; milliarder af molekyler. I disse såkaldte “glasagtige”, faste stoffer er molekylerne alle rodet sammen og ikke ordnet på nogen

organiseret måde. Hvert molekyle er omgivet af molekyler, der er lidt anderledes orienteret, roteret i en anden retning eller placeret lidt længere væk. Tænk på den tynde film af vandmolekyler på bilens forrude: Alle vandmolekylerne har nøjagtig den samme H₂O-struktur, men de vil alle være i forskellige omgivelser. Normalt er det vi “ser”, når vi studerer disse glasagtige materialer, et gennemsnitligt billede af det gennemsnitlige molekyle, som er meget uklart med hensyn til detaljerne om det enkelte molekyle. Det er som regel også lige meget, for det er gennemsnittet, der tæller, når vi studerer materialers egenskaber.

← Kunstnerisk indtryk af den strålelinje (engelsk: Beamline) ved ASTRID på Aarhus Universitet, hvor den spontelektriske effekt blev opdaget i 2009. Det er også på denne strålelinje, at de nye målinger af henfaldet af strukturen af methylformiat er blevet foretaget.

Molekylær film

Film af fx kuliite

Støvkorn af siliciumdioxid

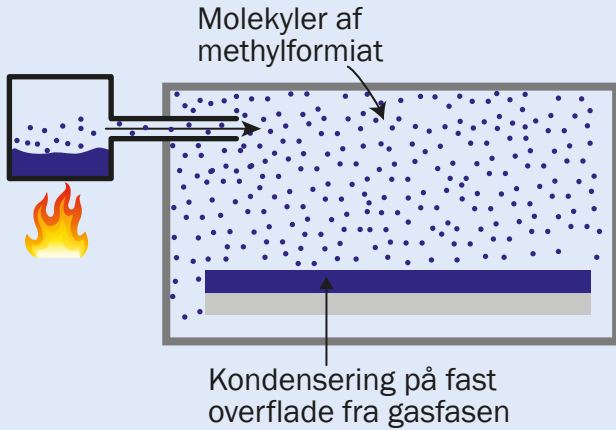


Illustration af, hvordan en molekylær film dannes ved at kondensere en gas på en overflade, hvor molekylerne orienterer sig spontant. Molekylære film finder vi overalt – på støvkorn i det dyre rum, som dug på forruden af din bil og i din mobiltelefon.



Film af vand på bilruden

Molekylær elektronik



Forunderlig effekt viser sig i tynde film

Vi har sammen med forskningsgrupper i Grækenland, Israel, Skotland og USA lavet tynde film af en hel række enkeltmolekyler som lattergas, kuliite eller methylformiat i et forsøg på at klarlægge deres elektriske egenskaber. Bemærkelsesværdigt nok har vi opdaget, at disse film spontant genererer enorme elektriske felter, som vi kan måle – for eksempel ved at detektere spændinger på deres overflader. Vi kalder dette fænomen for den spontelektriske effekt og film med denne egenskab for spontelektriske film. Faktisk blev den spontane dannelse af store elektriske felter i tynde film af molekyler først opdaget af Kutzner i 1972. Men da denne opdagelse meget sjældent er nævnt i nogen efterfølgende publikationer, og vi ikke kendte til denne halvtreds år gamle publikation, genopdagede vi strengt taget den spontelektriske effekt i 2009.

Filmene dannes ved at kondensere en gas på en kold, fast overflade – ligesom på din bilrude, men meget koldere – ned til $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Filmene dannes langsomt: De vokser med omkring 1 nanometer per sekund,

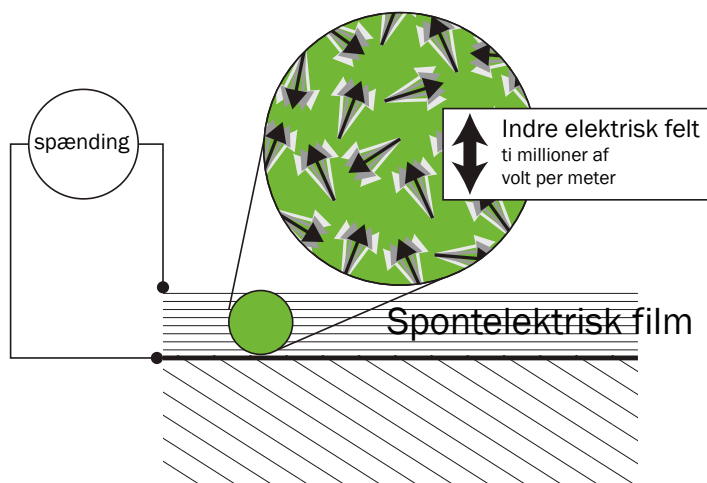
hvilket omtrent er samme hastighed, som dine fingernegle vokser. Den færdige film har en typisk tykkelse fra 50 nm op til 150 nm.

Det elektriske felt opstår, fordi mole-

Studier af tynde film

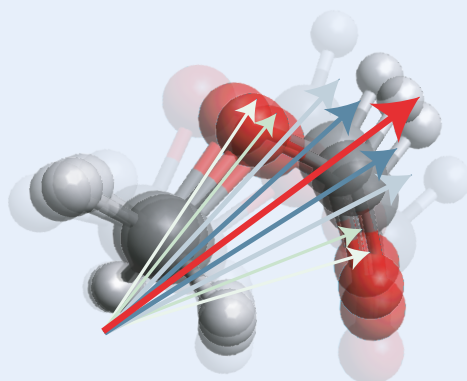
I vore studier har vi undersøgt de ultratynde film ved hjælp af ultraviolet lys fra de verdensledende lyskilder ASTRID og ASTRID2 – såkaldte synkrotroner – ved Center for Storage Ring Facilities på Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet. Vi har også studeret filmene med andre typer lyskilder, nemlig ved brug af infrarødt lys ved Heriot-Watt University i Skotland og også neutronstråler ved Oak Ridge National Laboratory i Tennessee, USA.

I vores forsøg med ASTRID har vi skabt elektroner med meget lav energi. Disse elektroner er brugt til at måle overfladespændingen af en tynd film af methylformiat. På denne måde fandt vi ud af, hvordan det spontelektriske felt i filmen ændrer sig som funktion af fremstillingstemperaturen af filmen. I andre undersøgelser med ASTRID2 kan vi måle små skift af absorptionsbølglængde på mindre end en tusindedel, igen som en funktion af fremstillingstemperaturen af filmen. I disse eksperimenter indikerer en ændring i absorptionsbølglængden en ændring i molekylets energiniveauer, og denne ændring kan være direkte relateret til styrken af det spontelektriske felt i en film.



Illustrationen viser skematisk molekyllernes orientering i en spontelektrisk film. Molekyler peger med deres plus-ender og minus-ender i alle retninger, men ikke helt lige meget. Typisk er der et par procent eller mindre ekstra chance for, at du vil støde på et molekyle, der peger, lad os sige, mere op end ned. Det betyder, at molekyllernes positivt ladede ender er en smule mere tilbøjelige til at være tæt på plus-enderne af andre molekyler, og det samme gælder de negativt ladede ender. Det samlede resultat er, at hele filmen bliver polariseret.

Molekylerne i en tynd film roterer og vibrerer



Molekylerne af methylformiat i en tynd film roterer og vibrerer helt vildt, typisk 10^{14} til 10^{15} gange i sekundet, men de enkelte molekyler forbliver dog bundet til samme position og med gennemsnitligt samme orientering af molekylet. Samtidig har molekylerne i filmen som helhed en tendens til være orienteret i den samme retning, hvilket skaber en polarisering i filmen og dermed et elektrisk felt. I meget sjældne tilfælde kan der ske det, at et enkelt molekyle foretager et stort udsving på i størrelsesordenen 0,2 nm. Det får molekylet til at indtage en ny orientering med en anderledes lokal konfiguration end før. Denne nye konfiguration forplanter sig derefter til andre steder i filmen, for eksempel via det spontelektriske felt, som er allestedsnærværende i filmen.

Over tid vil mange sådanne begivenheder forekomme, og nettoresultatet er, at strukturen som helhed "slappes", hvilket fører til et fald i molekyllernes tendens til at være orienteret i samme retning. Dette kan observeres gennem en reduktion af potentialet på overfladen af filmen, og nettoresultatet er, at det spontelektriske felt over en periode på flere timer falder fra $2 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$ til $8 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$ i film dannet ved $-233 \text{ }^\circ\text{C}$.

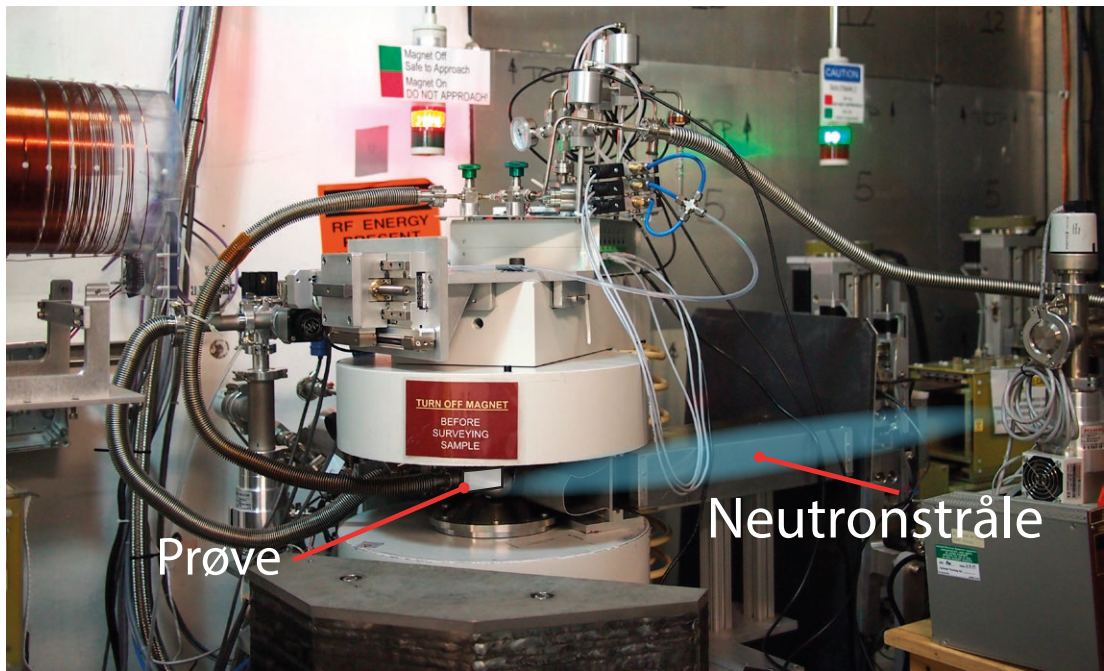
kylterne i filmen er dipoler. Faktisk er de fleste molekyler dipoler, idet de har en tendens til at være mere positive i den ene ende og mere negativ i den anden ende. Vi har opdaget, at disse dipoler orienterer sig spontant, så den tynde film bliver let positiv eller negativ på den ene side i forhold til den anden side. Det skaber en elektrisk spænding på filmens overflade og et stort elektrisk felt inde i filmen. Da det elektriske felt er spænding divideret med tykkelse, og filmen er meget tynd, betyder det, at få volt på filmoverfladen giver enorme felter inde i filmen – op til mere end 100 millioner volt per meter!

Nye muligheder for at studere faste materialer

Bevægelser af molekyler i faste stoffer er notorisk vanskelige at studere. I en serie nye eksperimenter med tynde film af methylformiat (HCOOCH_3) har vi vist, at den spontelektriske effekt åbner for helt nye metoder til at studere molekyllers bevægelser i faste materialer. Det skyldes, at eventuelle ændringer i styrken af det elektriske felt betyder, at molekylerne i filmen i gennemsnit har roteret og nu peger i en lidt anden retning. Selvom det kan lyde ubetydeligt, er det et første skridt til at afdække store spørgsmål om, hvorfor og hvordan faste stoffer ændrer deres struktur over tid – lige fra chokolade til medicinpiller, ja det lader os endda få indsigt i, hvordan stjerner dannes.

Men hvad sker der egentlig i vores tynde film af methylformiat, som ændrer materialets struktur over tid? Svaret på det spørgsmål afhænger af, hvilket temperaturinterval, vi snakker om. Ved lave temperaturer forbliver de faste stoffer glasagtige og uorganiserede, men strukturen ændres uden at der er diffusion involveret – for methylformiat ligger dette lavtemperaturregime omkring $-233 \text{ }^\circ\text{C}$ til $-218 \text{ }^\circ\text{C}$. Så er der et højere temperaturregime fra $-193 \text{ }^\circ\text{C}$ til $-183 \text{ }^\circ\text{C}$, hvor dynamikken er anderledes og er domineret af diffusion. Ved $-183 \text{ }^\circ\text{C}$, den såkaldte "glasovergangstemperatur", reorganiserer molekylerne sig og danner et krystallinsk gitter.

Fotoet viser et neutroneksperimentet i Oakridge National Laboratory, Tennessee, USA. Isotop-mærket methylformiat bruges her til at måle diffusion af methylformiat-molekyler. Neutronstrålen sonderer grænsefladerne mellem lagene i prøven. Når lagene diffunderer ind i hinanden, ændres neutronspredningssignalet, og derved kan vi måle diffusion.
Foto: Andrew Cassidy



Videre læsning

David Field, Oksana Plekan, Andrew Cassidy, Richard Balog and Nykola Jones. A new class of spontaneously polarized material. Europhysics News. DOI: 10.1051/epn/2011160

D. Field, O. Plekan, A. Cassidy, R. Balog, N.C. Jones & J. Dunger (2013) Spontaneous electric fields in solid films: spontelectrics. International Reviews in Physical Chemistry, 32, 345-392, DOI: 010.1080/0144235X.2013.767109

Andrew Cassidy, Mads R. V. Jørgensen, Artur Glavic, Valeria Lauter, Oksana Plekan and David Field, (2021). A mechanism for ageing in a deeply supercooled glass. Chem. Comm. 57, 6368. DOI: 10.1039/d1cc01639c

Andrew Cassidy, Mads R. V. Jørgensen, Artur Glavic, Valeria Lauter, Oksana Plekan and David Field, (2021) Low temperature ageing in a molecular glass: the case of cis-methyl formate. Phys.Chem. Chem.Phys. 23 15719. DOI: 10.1039/d1cc01639c

Roterende, vibrerende molekyler

Vi har målt den spontelektiske effekt på overfladen af film af methylformiat ved hjælp af lyskilden ASTRID på Aarhus Universitet. Kigger vi på lavtemperaturregimet først, har vi målt overfladepotentialet på film aflejret ved, for eksempel, $-233\text{ }^{\circ}\text{C}$, og vi observerede, at det henfalder fra -4 volt til $-3,5\text{ volt}$ på 4000 sekunder . Når vi analyserer den spontelektiske effekt, fortæller det os, at dette henfald betyder, at molekylerne har mistet noget af deres tendens til at være orienteret i samme retning, men kun gennemsnitlig med mindre end én grad. Dette tab opstår ved, at molekylerne roterer og vibrerer, men de forbliver på samme punkt i det faste stof. I filmen sidder molekylerne i et energiminimum, og deres rotation er begrænset af væggene i dette minimum. Det kan sammenlignes med en skateboarder, der er begrænset af formen på den overflade, han eller hun bevæger sig på. Formen af energiminimum kan bestemmes ved hjælp af en matematisk model for spontelektiske film.

Vi har beregnet, at molekyler skal rotere omkring 50 grader for at forårsage en varig strukturel ændring i materialet. Modellen viser, at kun så store udsving kan overvinde

barrieren for henfald, som barrieren måles gennem det tidsmæssige henfald af den spontelektiske overfladespænding. Så årsagen til strukturelle ændringer i materialet ved lav temperatur kan udelukkende tilskrives rotationsudsving på omkring 50 grader . Sådanne udsving sker ikke ofte: Barriererne for rotation er sådan, at kun omkring én ud af 10^{14} til 10^{15} rotationer kan opnå så stort et vinkeludsving.

Vi vil nu vende blikket mod, hvad der sker i den tynde film af methylformiat ved højere temperaturer, det vil sige temperaturer over $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Her afslører neutronspretningsdata, at der i modsætning til ved lavtemperaturregimet, finder diffusion sted i materialet. Molekyler begynder nu at bevæge sig i forhold til hinanden, men i sneglefart på omkring en tyvendedel af en nanometer i timen. Men når molekylerne diffunderer, kan de også rotere, og efter et par timer ender vi med en film uden noget som helst spontelektiske felt. Molekylerne har mistet al orientering.

Hvad betyder det for os?

Vores studier viser, hvordan strukturen af et glasagtigt fast stof langsomt men mærkbart ændrer sig over tid – ved lav temperatur som følge af rotationsbevægelser og ved

højere temperaturer nær glasovergangstemperaturen ved både diffusion og rotation. Vi kender alle det fænomen, at chokolade kan blive hvidt på overfladen. Molekylerne ændrer sig ikke, men deres organisation, dvs. chokoladens struktur, ændrer sig og chokoladen mister sin smag og konsistens.

Faste stoffer kan se uforanderlige ud, men indeni foregår en masse, som påvirker de massive spontelektiske felter. Spontelektiske film giver forskerne nye muligheder for at udforske langsomme ændringer i faste stoffer. Det er relevant i mange sammenhænge – lige fra chokoladen i hjemmet til, hvor hurtigt molekylerne skyer i rummet kan kollapse for at danne nye stjerner; en halv million år med spontelektiske støvkorn i rummet frem for tre millioner år uden spontelektiske støvkorn. Den spontelektiske effekt forklarer også, hvorfor og hvordan lægemidler starter som glasagtige, men ældes og med tiden bliver krystallinske, hvilket gør dem mindre effektive til behandling. En krystallinsk struktur er nemlig mindre opløselig i kroppen og derfor sværere at absorbere. Der er derfor en god grund til, at dine piller har en "sidste anvendelsesdato", og du derfor bør smide bedstemors gamle medicin ud. ■