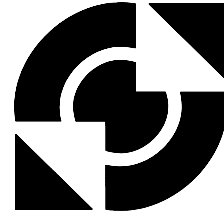


1964



1992

# BEWEGING IN GETALLEN

Prof. Dr P.J. Gellings

# BEWEGING IN GETALLEN

Afscheidscollege  
gegeven bij het neerleggen van het ambt van  
hoogleraar in de Anorganische Chemie en Materiaalkunde  
in de fakulteit der Chemische Technologie  
aan de Universiteit Twente

op 12 juni 1992

door  
Prof. dr P.J. Gellings

Mijnheer de Rector Magnificus,  
Mijnheer de Fakulteitsdekaan en Mijne Heren leden van het Fakulteitsbestuur,  
Dames en Heren hoogleraren van de Universiteit Twente, in het bijzonder van de Faculteit der Chemische Technologie,  
Dames en Heren leden van de wetenschappelijke, technische en administratieve staven van de faculteit der Chemische Technologie en in het bijzonder van de vakgroep Anorganische Chemie, Materiaalkunde en Katalyse,  
Dames en Heren Studenten,  
en voorts gij allen die door uw aanwezigheid blijkt geeft van uw belangstelling,

Zeer gewaardeerde toehoorders.

Ongeveer op deze manier begon ik in februari 1965 met mijn oratie die getiteld was: "Beweging in Structuren" [<sup>1</sup>]. Een centraal thema daarvan was dat naar mijn mening meer aandacht geschonken moest worden aan snelheden van chemische reacties en de chemische dynamica en dat met name snelheden van reacties tussen en van vaste stoffen belangrijk en interessant waren. Dat dit niet alleen mijn idee was blijkt wel uit de sterke groei van het onderzoek juist op dat gebied.

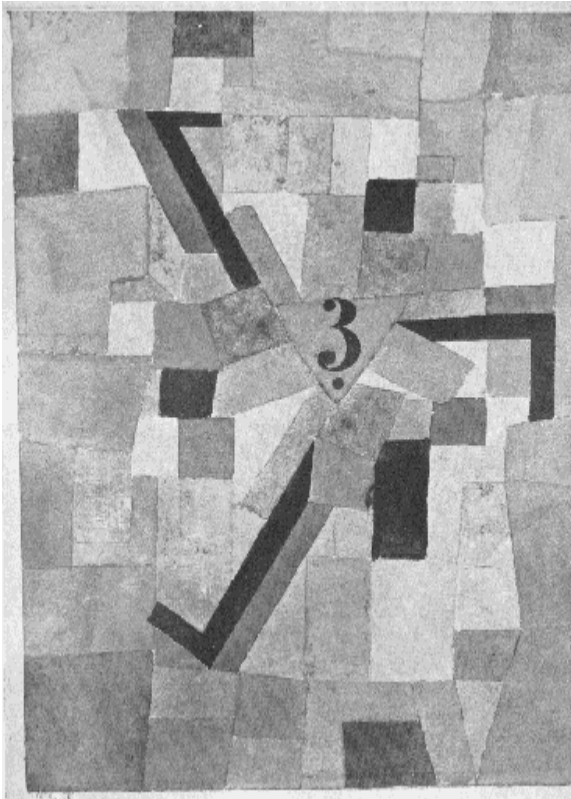
Sinds die tijd is er, behalve in de aanhef, ook overigens van alles veranderd: maar toen heb ik al gezegd dat alles beweegt. Trouwens, ik ben steeds gefascineerd gebleven door veranderingen op allerlei gebied, maar speciaal binnen de chemie. De titel en de inhoud van de oratie, van de in 1975 door mij uitgesproken diesrede: "Snel of Langzaam" [<sup>2</sup>] en ook nu weer de titel en de inhoud van dit afscheidscollege: "Beweging in Getallen" getuigen hier allemaal van. Bovendien sluit de UT-lustrum slogan: "30 jaar in beweging", hier goed bij aan.

Getallen zijn steeds aan het veranderen en vooral de laatste tijd zien we dat op vele gebieden. Het Guinness Book of Records is nog niet verschenen of de daarin gepubliceerde getallen zijn al achterhaald. Steeds zijn er mensen bezig om te proberen records op ieder gebied te verbeteren: en die worden steeds in getallen uitgedrukt, of het nu gaat om het aantal dominostenen dat men in een aansluitende rij kan laten omvallen, het aantal uren dat onafgebroken op een paal kan worden gezeten, de grootste lengte van een in Enschede gemaakte papieren slinger, of wat men nog meer kan verzinnen.

Dit geldt op vele gebieden, ook in de kunst. Blijft de "Dreitakt" van Paul Klee onveranderd, Roman Opalka maakt er zijn levenswerk van om steeds verder te gaan met het schilderen van getallen. Hij is ver over de millioen, maar blijft doorgaan, dag aan dag, jaar in jaar uit en heeft zijn levenswerk de titel "1965 / 1 - ∞" gegeven, waarbij het laatste symbool wellicht wat voorbarig is.

Zelfs de toonhoogte van muzieknoten verandert, zoals o.a. ter sprake kwam in een recent interview met de engelse dirigent Christopher Hogwood [<sup>3</sup>]. Was de trillingsfrequentie van de a' in de tijd van Bach 415 Hz, in 1834 werd deze volgens een internationale afspraak van Stuttgart [<sup>4</sup>] op 440 Hz vastgesteld, maar in de moderne uitvoeringspraktijk wordt deze frequentie soms wel tot 448 Hz verhoogd. Dit is juist één van de strijdpunten tussen de voorstanders van authentieke uitvoeringen en die van de moderne vorm.

Een probleem dat daarbij naar voren komt is dat de menselijke stem niet is veranderd en dat daardoor sommige zangstukken met de moderne, extreem hoge, stemming vrijwel niet meer gezongen kunnen worden. Naar mijn mening geeft dit aan dat soms een verkeerde richting wordt ingeslagen: hoe interessant getallen en hun beweging ook kunnen zijn, het moet toch altijd in de eerste plaats om de mens gaan en in de verschillende, hierboven genoemde, getallenjachten wordt dat helaas maar al te vaak vergeten!



Figuur 1. "Dreitakt" van Paul Klee.



Figuur 2. Fragment van getallenschilderij van Roman Opalka.

De voor dit college gekozen titel is bewust dubbelzinnig: er is, zoals uit de gegeven voorbeelden blijkt, beweging in getallen zelf, maar beweging kan zelf ook in getallen worden uitgedrukt. Dit tweede is iets nadrukkelijker bedoeld en leidt, als hoofdthema van dit afscheidscollege, tot nader ingaan op de toepassing van wiskunde in de chemie, ook iets wat mij steeds is blijven fascineren. Ik ben zeker geen wiskundige want altijd blijft bij mij de vraag leven naar de betekenis van de gebruikte vergelijkingen en van de daarin voorkomende grootheden. Lang niet altijd zijn exacte oplossingen van chemische problemen mogelijk: daardoor worden we gebracht tot het toepassen van modellen en de wiskundige behandeling daarvan. Het zoeken van geschikte modellen is daarbij juist ook een interessante bezigheid, met soms verrassende resultaten. We kunnen hierbij nog twee soorten modellen beschouwen: exacte (beter: analoge) en benaderde, die niet altijd strikt uit elkaar worden gehouden.

De wiskunde is universeel, zo zijn bijvoorbeeld de vergelijkingen voor de stroming door een driehoekige buis, het elektrische veld in een driehoekige ruimte, de uitwijking van

een driehoekig zeepvlies en de torsie van een driehoekige staaf identiek, ook al is de fysische betekenis van de in deze vergelijkingen voorkomende grootheden geheel verschillend. De wiskundige beschrijving is gelijk, maar de erachter liggende werkelijkheid heel verschillend. Dit geeft een belangrijke mogelijkheid voor het opstellen van modellen en is typisch wat collega de Jager in 1965 aanduidde als de "kracht van de abstractie" [<sup>5</sup>], maar het sluit tegelijk aan bij de titel van zijn afscheidscollege: "de macht van de concrete ervaring" [<sup>6</sup>].

Voordat we nu verder gaan is het goed eerst kort de onderwerpen aan te geven waarover we het in dit afscheidscollege gaan hebben:

- veranderende getallen
- chemische binding
- roosterenergie
- defekten
- oppervlakken
- deklagen
- wisselende beweging
- slotwoorden

### VERANDERENDE GETALLEN

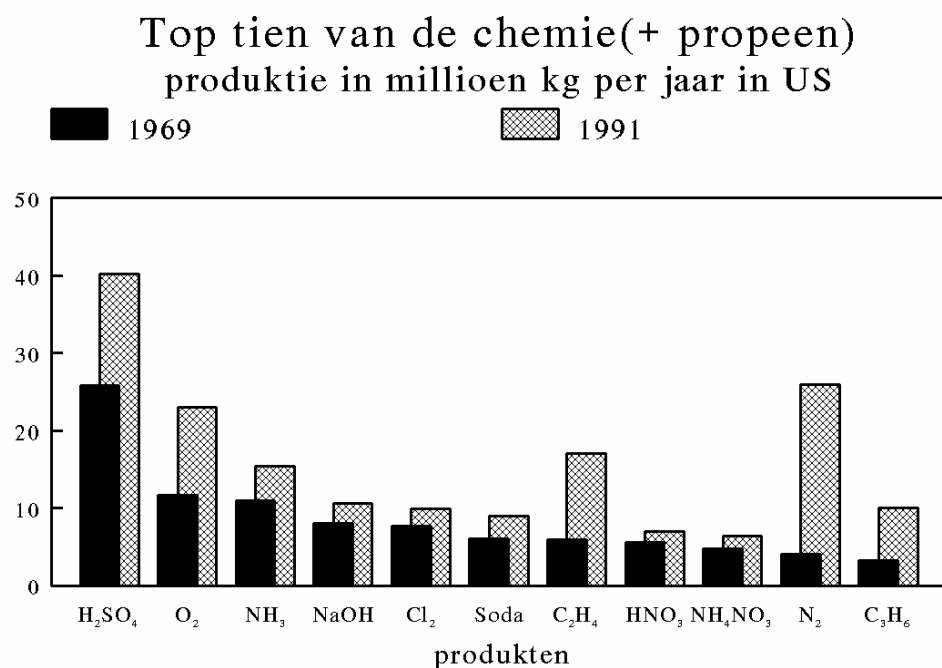
Toen ik in 1965 mijn oratie uitsprak had de THT 225 studenten en in het nu lopende studiejaar, bij mijn afscheid, is het totale aantal studenten circa 6000. Met dit sterk toegenomen aantal studenten zijn tevens de totale aantallen personeelsleden, het totale aantal colleges, werkcolleges, praktikumplaatsen en allerlei andere getallen van de Universiteit Twente ook aanzienlijk groter geworden. Er waren toen drie studierichtingen, inmiddels zijn dat er al meer dan 10 geworden, waarvan sommige in verschillende varianten en is al besloten tot verdere uitbreiding van dit aantal. Kregen we toen één computer voor de hele THT, nu zijn er bijna evenveel computers als personeelsleden en sommige daarvan zijn op bepaalde punten krachtiger dan die éne, eerste computer.

In de chemie en de chemische technologie zijn ook veel getallen veranderd, zoals bijvoorbeeld blijkt uit de productiecijfers van de Top Tien van de Chemie in figuur 3. Voor zover ik in Chemical and Engineering News [7] heb kunnen nagaan is zo iets voor het eerst in 1969 gepubliceerd en is het dus niet mogelijk hierbij tot het beginjaar van de UT terug te gaan. Maar sinds die tijd is zo'n overzicht ieder jaar gepubliceerd en de gegevens voor 1991 [8] zijn ook in figuur 3 opgenomen.

We zien hieruit niet alleen dat voor alle genoemde chemicaliën de productiecijfers zijn toegenomen, maar ook dat er sterke verschuivingen in de relatieve posities zijn opgetreden. Zo zien we dat het organische basisproduct etheen opgeschoven is van de zevende naar de vierde plaats. Verder kwam propeen toen nog niet en nu zeer duidelijk wél in de top tien voor en analoge verschuivingen zien we voor de anorganische producten, met uitzondering van zwavelzuur dat op een eenzame eerste plaats blijft staan.

De omvang van de chemische literatuur neemt ook sterk toe, zoals bijvoorbeeld blijkt uit het aantal in de Chemical Abstracts besproken artikelen. In 1964 waren dat er ongeveer 160000, in 1991 iets meer dan 550000. Dat betekent tegelijk dat het voor een scheikundige of een chemisch technoloog, ook veel moeilijker is om "bij" te blijven: alleen het lezen van de literatuur kost nu al meer dan 3 maal zoveel tijd dan toen! Een voordeel is wél de huidige beschikbaarheid van veel betere systemen voor opslaan en opzoeken van gegevens en publicaties. Maar aan de andere kant weegt dat toch niet op tegen de noodzaak al die nieuwe kennis op te moeten nemen om op de hoogte te blijven.

Maar zoals ik in de inleiding al zei: aan deze min of meer encyclopedische getallen willen we niet teveel aandacht besteden want ik zou veel willen vertellen en heb daar maar weinig tijd voor! We gaan daarom nu over tot de andere betekenis: beweging weergegeven door getallen en komen dan ook bij de toepassing van wiskundige methoden in de chemie.



Figuur 3. Top Tien van de Chemie in 1968 en 1991.

Hierbij loop ik het gevaar dat ik voor vakgenoten niet veel nieuws zeg, terwijl niet-vakgenoten het allemaal maar moeilijk vinden. Ik hoop echter dat voor beide groepen toch nog iets interessants te beluisteren valt.

## CHEMISCHE BINDING.

Een typisch voorbeeld van modelvorming in de chemie is de chemische binding, waarvan één van de toepassingen is het inzicht krijgen in het verloop en de snelheid van chemische omzettingen. Wiskundig gezien wordt vaak gezegd dat "alleen maar" het oplossen van de Schrödinger vergelijking, die de elektrische wisselwerking tussen de elektronen en de atoomkernen in quantum-mechanische termen beschrijft, nodig is. Maar dat "alleen maar" lukt niet voor reële systemen.

In de klassieke mechanica is zelfs het zogenaamde driedeeltjes probleem (zon-maan-aarde, of één planeet om een dubbelster) niet exact en in gesloten vorm oplosbaar, hetgeen bijvoorbeeld kan blijken uit hierbij voorkomende zeer onregelmatige en vrijwel onvoorspelbare bewegingen, waar we later nog op terugkomen. In plaats van benaderde oplossingen vanuit wiskundige methoden te gebruiken, wordt in de chemie voor toepassing van "chemische" benaderingen gekozen, die vervolgens in wiskundige termen wordt uitgedrukt: model van een model!

Voor de chemische binding zijn dan de twee meest gebruikte modellen die van de *ionogene* en die van de *covalente* binding. In de eerste is het uitgangspunt van de benadering dat één van de atomen in een verbinding een zo grote aantrekkingskracht heeft voor elektronen dat die volledig bij dat atoom gaan horen terwijl een ander atoom een veel geringere aantrekkingskracht uitoefent en dus juist elektronen afstaat. Daarbij ontstaan dus een positief en een negatief ion en hun onderlinge elektrische aantrekkingskracht is verantwoordelijk voor de stabiliteit van de gevormde verbinding. De mathematische modelgrootte die de sterkte van de ionogene chemische binding uitdrukt is dan de *roosterenergie* waar we in een aparte paragraaf op zullen terugkomen. In het model van de covalente binding, dat in veel gevallen de experimentele resultaten beter beschrijft, wordt uitgegaan van de gedachte dat de elektronen (min of meer) eerlijk worden gedeeld door de verschillende atomen waaruit de stof bestaat.

De methode van de wiskundige benadering kan nog sterk verschillen. Vaak kiezen we voor een voor de chemicus bekend of gemakkelijk aansprekend uitgangspunt. In de theorie van de covalente binding betekent dat bijvoorbeeld kiezen voor "waterstofachtige" golffuncties die worden gecombineerd, door lineaire combinatie, tot molekuul golffuncties (of in beter nederlands: *molecular orbitals*). Dat leidt ook tot daarvan afgeleid woordgebruik waarbij het modelkarakter soms wordt vergeten, men spreekt dan over de toegepaste modelgolffuncties alsof deze werkelijk zo zijn. Maar in gevallen waar (toevallig) wèl een exakte oplossing mogelijk is, zoals bijvoorbeeld voor het waterstofmolekuulion ( $\text{H}_2^+$ ) met vaste kernafstand, is zo'n exacte oplossing mogelijk, namelijk uitgedrukt in elliptische coördinaten. Het eindresultaat, bijvoorbeeld voor de bindingsenergie of de elektronenverdeling, is niet erg verschillend van H-golffunctie berekeningen, maar de mathematische vorm wèl!

Vaak is het verwonderlijk dat de berekeningen kloppen, zelfs (of juist) van eenvoudige modellen. En deze verwondering schept vreugde, zoals betoogd werd door Braam in zijn afscheidscollege [9]. Hij wees daarin ook op het verwonderlijke dat we over

getallen beschikken waarmee we berekeningen kunnen maken. Niet iedereen houdt van een getalmatige benadering, maar als dat wèl het geval is, dan is het leuk wanneer het "klopt". Soms is oppassen wel nodig en moet een berekening ook ècht worden uitgevoerd. Een mooi voorbeeld is de zogenaamde *kristalveldtheorie* voor overgangsmetaalcomplexen. Hierbij wordt er van uitgegaan dat de negatieve ladingen van de omringende ionen (liganden) de energieën van de d-orbitals van het metaal-ion opsplitsen, waardoor bijvoorbeeld de kleur en het bijzondere magnetische gedrag van dit soort verbindingen kwalitatief kan worden verklaard. Worden deze berekeningen echter volledig uitgevoerd dan blijkt dat in een aantal gevallen de berekende opsplitsing juist de omgekeerde is van die welke experimenteel wordt gevonden. Pas met een moleculaire orbital berekening lukt het om ook werkelijk een behoorlijke overeenkomst tussen model en experiment te vinden.

Overigens levert ook dan een eenvoudig model dat deze verbindingen eigenlijk niet gekleurd zouden mogen zijn, in tegenstelling tot het experiment. Dit komt omdat de desbetreffende overgangen zogenaamde "verboden" overgangen zijn als gevolg van het feit dat de golffuncties van de beide toestanden waartussen het elektron overgaat dezelfde pariteit hebben. Pas wanneer we aannemen dat de golffuncties niet "zuiver" zijn, maar dat er (mathematische) mengsels optreden van orbitals met verschillende pariteit, kan verklaard worden dat deze complexen tòch gekleurd zijn. Dat deze kleur echter toch veel zwakker is dan van een toegestane overgang zien we aan een vergelijking met de kleur van bijvoorbeeld een  $\text{KMnO}_4$ -oplossing, die bij een ca.  $100 \times$  zo lage concentratie een ongeveer even intensieve kleur heeft als de hiervoor genoemde verbindingen.

Spektroskopie is een belangrijk middel om meer over binding en structuur van allerlei verbindingen te weten te komen en ook in onze groep is daaraan gewerkt. Nieuwenhuijse [10], Heilbron [11] en Koopmans [12] hebben in hun promotie onderzoeken, met behulp van elektron-spin-resonantie spektroskopie, een bijdrage geleverd aan het oplossen van problemen op dit gebied. Met name in het onderzoek van Heilbron en Koopmans is computersimulatie van spectra een belangrijk onderdeel geweest. De toepassing van kennis van overgangsmetaalcomplexen en de binding daarin op katalytische reacties en op reactiesnelheden was onderwerp van de promotie onderzoeken van Mostert [13], Perdijk [14] en van Ommen [15]. Stabiliteit en structuur van overgangsmetaalcomplexen van titaan werden speciaal door van de Velde [16] bestudeerd, mede in samenhang met de mogelijkheid deze verbindingen te gebruiken voor de bereiding van mengoxiden met nauwkeurig bekende samenstelling.

Er wordt overigens van de theorie van de chemische binding soms nogal wat gevraagd. Neem bijvoorbeeld faseovergangen zoals van grafiet naar diamant of van  $\alpha$ - naar  $\gamma$ -ijzer. In Tabel 1 zijn enkele van de hiervoor relevante enthalpieveranderingen samengevat. In de meeste gevallen wordt zo'n enthalpieverandering berekend als het verschil van de roosterenthalpieën van de twee vaste fasen.

Tabel 1. Overgangsenthalpieën voor twee elementen.

Overgang	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Fe( $\alpha$ ) $\rightarrow$ Fe(g)	398.2
Fe( $\alpha$ ) $\rightarrow$ Fe( $\gamma$ )	0.92
C(grafiet) $\rightarrow$ C(gas)	713.2
C(grafiet) $\rightarrow$ C(diamant)	1.895

In beide gevallen is de overgangsenthalpie echter maar ca. een kwart procent van de roosterenthalpie van deze elementen. Willen we deze met een nauwkeurigheid

van 1% berekenen uit de theoretisch berekende roosterenthalpieën van de twee kristallijne vormen, dan moeten deze met een nauwkeurigheid van niet minder dan 0.0025% berekend kunnen worden! Helaas is het nog lang niet zover dat dit mogelijk is, maar dat neemt niet weg dat we nu toch nog wat verder op de roosterenergie in zullen gaan.

## ROOSTERENERGIE

Binnen de anorganische chemie hebben we dikwijls met vaste stoffen te maken en men spreekt vaak over de *vaste stof chemie* als een deel van de anorganische chemie. Eigenlijk is dat niet juist: vaste stof chemie is niet zozeer een deel van de chemie als wel een bepaalde methode van chemie beoefenen. Immers iedere stof is in een bepaald temperatuur en drukgebied vast. Zelfs helium, al is dat niet eenvoudig te bereiken, wordt vast wanneer het beneden  $-272.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  (dat is ongeveer 1 K) wordt afgekoeld bij een druk boven 26 atmosfeer. De daarbij vrijkomende energie is zeer gering:  $0.021\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Zelfs voor waterstof met een stolpunt van  $-259.14\text{ }^{\circ}\text{C}$  is dit al  $0.117\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en voor water, dat zoals bekend bij  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  vast wordt, is dat  $6.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Voor koolstof, dat het hoogst bekende smeltpunt van  $3500\text{ }^{\circ}\text{C}$  heeft, is de stollingswarmte  $104.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . De smeltgrootheden van de hiervoor genoemde en van enkele andere verbindingen zijn samengevat in tabel 2. We zien ruwweg een correlatie tussen smelttemperatuur en smeltenthalpie, maar helemaal precies klopt die niet en de verklaring van de onregelmatigheden is weer een vraagpunt waar de chemicus zich over verwondert en waarvan de oplossing haar of hem bezigt houdt.

Wanneer we de vaste toestand van deze verbindingen vergelijken blijken er ook belangrijke verschillen te zijn. Enerzijds zijn daar de molekuulverbindingen, zoals  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , enz. waarin de afzonderlijke molekulen ook in de vaste stof herkenbaar blijven. Dit zijn de eenvoudigste voorbeelden van de door de Nobelprijswinnaar en Twentse eredoctor Lehn ingevoerde *supramoleculaire chemie*.

Dan zijn er de vaste stoffen met gerichte, covalente bindingen, zoals koolstof, siliciumcarbide (beter bekend als carborundum waarvan slijpstenen en schuurpapier zijn gemaakt), enzovoorts, die één groep van de "oneindige molekulen" vormen: het hele kristal daarvan is als het ware één groot molecuul dat door covalente bindingen bij elkaar wordt gehouden. En ten slotte zijn er de *ionogene verbindingen* die op een andere manier ook oneindige molekulen zijn en waar in de structuur van de vaste stof evenmin afzonderlijke molekulen herkenbaar zijn.

Tabel 2. Smeltpunten en smeltenthalpieën.

Verbinding	Smeltpunt ( $^{\circ}\text{C}$ )	Smeltenthalpie ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
He	-272.2 (26 atm)	0.021
$\text{H}_2$	-259.14	0.117
$\text{SiH}_4$	-185	0.67
$\text{H}_2\text{O}$	0.0	6.0
$\text{SiCl}_4$	-70	7.74
$\text{Br}_2$	-7.3	10.54
NaCl	801	28.0
C	3500	104.6
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	1597	138.1

Voor het model van de ionogene binding is, zoals hierboven al werd opgemerkt, de roosterenergie de modelgrootheid en deze wordt gegeven door de vergelijking:

$$\Delta H_{\text{rooster}} = -1389 \frac{z_+ z_- M}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

De grootheid M is de Madelung-constante die

afhangt van de kristalstructuur van de verbinding waarvan de roosterenergie moet worden berekend. Om de roosterenergie te berekenen moet, behalve het opzoeken van de Madelung-constante en de andere gegevens zoals de stralen van de ionen en de exponent van de Bornse afstoting  $n$ , deze formules worden uitgerekend. De rekenmethode en de daarvoor benodigde tijd zijn sinds mijn studententijd, toen vrijwel alles nog met potlood en papier moest worden uitgerekend, in de loop van de tijd sterk veranderd. In tabel 3 is dit voor een paar mogelijkheden getoond.

Tabel 3. Tijden nodig voor de berekening van de roosterenergie van  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Rekenmethode	Tijd
Potlood en papier	3 min 50 sec
rekenlineaal	40 sec
calculator: ongeprogrammeerd	30 sec
calculator: geprogrammeerd	25 sec
programmeren van calculator	1 min 20 sec

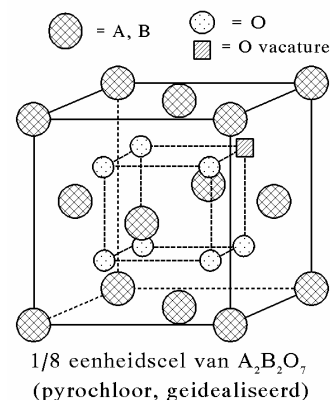
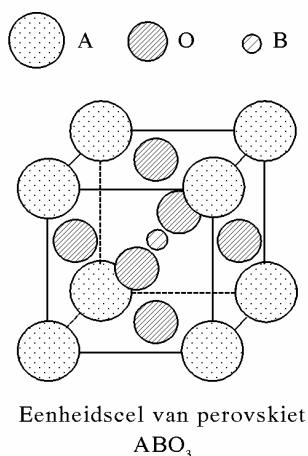
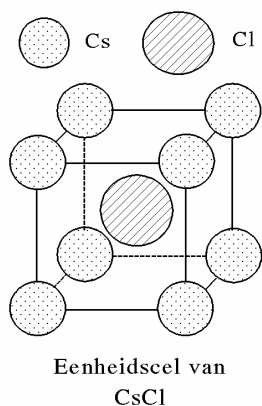
Voor deze berekeningen is geen vergelijking opgenomen met de tijd nodig voor berekening met een computer. Het programmeren daarvan zou, voor een zo eenvoudige formule, veel te veel tijd kosten. Anders wordt dit wanneer, als onder-

derdeel van de berekening ook de Madelung-constante zelf moet worden berekend. Dit kan bijvoorbeeld nodig zijn voor verbindingen waarvan geen getabelleerde waarden beschikbaar zijn.

In principe lijkt de berekening van de Madelung constante eenvoudig: we berekenen eenvoudig de wisselwerkingsenergie van alle ionen met één, centraal geplaatst ion. Omdat deze energie omgekeerd evenredig is met de onderlinge afstand verwachten we steeds kleinere termen. Helaas is het niet zo eenvoudig als het lijkt: het aantal ionen op een bepaalde afstand wordt steeds groter met toenemende afstand en wel ongeveer met het kwadraat van de afstand zodat de afzonderlijke termen steeds groter in plaats van steeds kleiner worden. Dat er voor de Madelungconstante toch een limietwaarde bestaat, komt omdat de termen afwisselend positief en negatief zijn: de reeks is zoals dat heet voorwaardelijk convergent. Maar deze convergentie is wel heel slecht: voor een eenvoudige structuur als die van  $\text{CsCl}$  (met twee ionen per eenheidscel, getekend in figuur 4) zijn meer dan 10000 termen nodig om een nauwkeurigheid van 1% te bereiken!

Om tot een betere berekening te komen zijn wiskundige bewerkingen nodig zoals voor het eerst ingevoerd door Appell [17] en Madelung [18]. Ewald heeft een analoge bewerking toegepast op de startformule waardoor deze convergentie vele malen sneller wordt en ook een grote nauwkeurigheid bij korte rekentijd mogelijk is. Op basis van deze methode is door Piken en van Gool [19] een programma opgesteld en daaruit is door mij dan weer een verbeterde en uitgebreide versie gemaakt. Hiermee kan bijvoorbeeld voor  $\text{CsCl}$  de roosterenergie, inclusief de Madelung-constante worden berekend in ongeveer 5 sec met een nauwkeurigheid van 10 decimalen achter de komma. Voor een ingewikkelder structuur als die van een perovskiet (bijv.  $\text{LaCoO}_3$ , met 5 ionen van drie types per eenheidscel, zie figuur 5) lukt dat in ongeveer 15 seconden. Zelfs voor een structuur als die van pyrochloor, waar de eenheidscel liefst 88 ionen van drie types bevat, zie figuur 6, kost dit nog maar 3 minuten! Vaak komen er voor bepaalde structuren nog variabele parameters bij, zoals posities van sommige ionen, hoeken tussen de kristalassen of de verhoudingen van de lengtes van de assen van de eenheidscel. Met dit programma is het dan bovendien mogelijk om die als onderdeel van de

berekening aan te passen en te variëren en ook de invloed van kleine veranderingen in die parameters te bestuderen.



Figuur 4. CsCl structuur.

Figuur 5. Perovskiet structuur.

Figuur 6. Pyrochloor structuur.

Een grappige ervaring had ik toen ik in de bibliotheek van de faculteit Toegepaste Wiskunde op zoek was naar literatuur over de wiskundige achtergrond van deze roosterenergie berekeningen en daar het boek met de titel: "Pi and the AGM" [<sup>20</sup>] tegenkwam. De afkorting AGM was mij goed bekend als die van "Advies Groep Materialen" waarin collega Burggraaf een grote rol heeft gespeeld en die een belangrijk rapport over het materiaalkundig onderzoek heeft laten verschijnen [<sup>21</sup>]. Bij nader inzicht bleek AGM in dit geval echter te betekenen: "Arithmetic - Geometric - Mean" of wel "Rekenkundig - Meetkundig - Gemiddelde". Dit is de naam van een rekenmethode ingevoerd door Gauss waarbij door achtereenvolgens berekenen van het rekenkundig en het meetkundig gemiddelde van twee getallen, en dit steeds te herhalen met de uitkomsten, zeer snelle convergentie bereikt kan worden. Zo is het hiermee mogelijk in slechts 6 eenvoudige rekenstappen het getal  $\pi$  in 300 decimalen te berekenen. Is dat voor de praktijk misschien niet zo interessant, een kleine variant, gebruikmakend van rekenkundig en harmonisch gemiddelde maakt het berekenen van vierkantswortels mogelijk op een veel snellere en eenvoudiger manier dan vroeger op school werd geleerd: in 6 à 8, eenvoudige rekenstappen kunnen vierkantswortels berekend worden met een nauwkeurigheid van zo'n 20 decimalen, dat is beter dan met een calculator (waarin overigens vaak de toegepaste rekenmethode hierop is gebaseerd). Verder blijkt dat deze rekenwijze in feite de wiskundige basis vormt van de hierboven genoemde methode van Ewald voor de berekening van roosterenergieën [<sup>22</sup>], zodat de koppeling met materialen (al is het dan misschien niet direkt met de advies groep) tóch aanwezig is. Uit dit boek en uit de publikatie van Glasser en Zucker [<sup>23</sup>] blijkt overigens dat zo'n schijnbaar eenvoudig onderwerp als het berekenen van de Madelungconstante nog steeds aanleiding is tot zeer geavanceerd wetenschappelijk onderzoek en tot vreugdevolle verwondering!

De berekeningen worden in de hierboven besproken vorm toegepast op de ideale kristalstructuur waarin ieder ion op zijn plaats zit en er ook geen vreemde ionen aanwezig zijn. Maar veel interessante eigenschappen van allerlei stoffen (die pas door die eigenschappen tot "materialen" worden) zijn juist afhankelijk van de aanwezigheid van

afwijkingen van de ideale structuur, dat wil zeggen van de aanwezigheid van defekten, waar we nu verder op in zullen gaan.

## DEFEKTEN

Voordat we over de defekten zelf gaan praten moeten we eerst nog even ingaan op de aantallen atomen en molekulen waar we normaal mee te maken hebben. Het aantal watermolekulen dat we in een druppel water aantreffen van 1 mm diameter (een motregendruppeltje!) is al onvoorstelbaar groot:  $2.5 \times 10^{19}$ . Wanneer we ervan uitgaan dat er ongeveer 5 milliard mensen op aarde leven dan is dat aantal watermolekulen ongeveer even groot als er mensen zouden wonen op evenveel aardes als er nu mensen zijn op aarde (aannemende dat de grootte van de bevolking op al die aardes gelijk is aan die van de onze!). Overigens leiden deze extreem grote aantallen ook tot de mogelijkheid statistiek toe te passen met een enorme precisie. Bij allerlei verschijnselen is de onzekerheid (of onnauwkeurigheid) in getallen van de orde van de vierkantswortel daaruit. Gaat het dus om iets van de grootte orde 100 dan is de onzekerheid van de orde van 10% en bij 10000 van de orde van 1%. Maar als het gaat om aantallen molekulen van de orde  $6 \times 10^{24}$  dan is de onzekerheid van de orde van een miljoenste van een miljoenste %, dat wil zeggen volledig verwaarloosbaar.

Gebruik van gehele getallen, hetgeen een koppeling geeft aan de getallentheorie (bijv. [24]), komt steeds weer naar voren. In de strijd, tussen Dalton en Berthollet aan het begin van de negentiende eeuw, of chemische verbindingen formules hebben die met gehele getallen kunnen worden geschreven zoals  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  of juist niet, zoals  $\text{Fe}_{0.97}\text{O}$ ,  $\text{Zr}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{1.935}$ , enz. won de eerste, hoewel er een met de tijd toenemend aantal voorbeelden kwam van verbindingen waarvan de formule met gebroken getallen moest worden geschreven. In het scheikundeonderwijs op de vroegere middelbare school (nu het VWO), zoals dat lange tijd werd en soms nog wordt, gegeven, werd trouwens alleen aandacht geschonken aan de ideeën van Dalton, hetgeen bij het onderwijs aan de Universiteit soms tot begripsverwarring bij de studenten leidde. Gehele getallen worden vaak als eenvoudiger, natuurlijker of "elegantier" beschouwd. En zoals Braam [9] betoogde moeten eenvoud en elegantie steeds door de wetenschap worden nagestreefd. Elegantie wordt dan dikwijls gelijk gesteld aan het hebben van een eenvoudig model dat (schijnbaar?) inzicht geeft en daaraan geven we dan de voorkeur boven meer ingewikkelde modellen. Het basisidee blijft dat atomen te tellen zijn: dus moeten er in de formules wel gehele getallen voorkomen.

De afwijkingen van de geheeltallige verhoudingen worden tegenwoordig toegeschreven aan de aanwezigheid van defekten: vacatures, interstitiëlen, elektronen en elektrongaten, die zorgen voor veel interessante eigenschappen van allerlei stoffen. Vacatures zijn plaatsen waar een atoom of ion zou moeten zitten maar er niet is, interstitiëlen zijn atomen of ionen die op een plaats zitten waar er juist niet één wordt verwacht. Analoog zijn elektrongaten plaatsen waar een elektron ontbreekt dat daar normaal gesproken wèl zou moeten zijn en (defekt)elektronen elektronen die er niet zouden moeten zijn.

Dit soort defekten worden ook wel *puntfouten* genoemd omdat ze gekarakteriseerd worden door de aan- of afwezigheid, of de afwijkende lading, van één atoom of ion in het kristal. Bij de beschrijving daarvan is een geweldige vondst geweest de notatie die door Kröger en Vink [25] is bedacht en die erop neer komt dat alleen de afwijkingen van de ideale situatie worden geteld en weergegeven, waardoor een zeer elegante en overzichtelijke

schrijfwijze is ontstaan. Bovendien worden hiermee berekeningen aan defekteenwichten, reaktiesnelheden van reacties waarbij defekten betrokken zijn (en dat is het geval bij alle vaste stof reacties) en van met defektconcentraties samenhangende stofeigenschappen zeer eenvoudig en overzichtelijk, ook al zou het te ver voeren om daar hier verder op in te gaan.

Dat er puntfouten aanwezig zijn komt door een balans van twee verschijnselen. Enerzijds is er het streven naar minimale energie en dat kent iedereen omdat alles altijd naar beneden valt. Anderzijds is er het streven naar maximale wanorde en ook dat kent iedereen uit het dagelijks leven, omdat rommel wèl vanzelf ontstaat, maar niet vanzelf wordt opgeruimd. Het maken van puntfouten kost energie, maar door de aanwezigheid van puntfouten is ook de wanorde toegenomen. Om inzicht te krijgen in welke puntfouten onder bepaalde omstandigheden in een stof worden gevormd, en hoeveel, moet men de energieverandering en de toename van de wanorde, die wordt uitgedrukt in de toename van de entropie, kennen. Uit die kennis kan men dan belangrijke conclusies trekken over eigenschappen van zo'n stof zoals elektrisch geleidingsvermogen, lichtopbrengst van een fluorescerende stof zoals die op de binnenzijde van TL-buizen is aangebracht, enz. Een belangrijke bijdrage hieraan is geleverd door Koel [26], die in zijn promotieonderzoek de corrosiewerende werking van metaaloxiden in samenhang met hun defektstructuur heeft bestudeerd. Omdat directe meting van de defektstructuur niet altijd een eenduidig antwoord geeft probeert men door berekening hier meer van te weten te komen en dit vormt het onderwerp van het vakgebied van de *computational modelling of computational chemistry* dat weliswaar als nieuw wordt beschouwd, maar in de dissertatie van Koel meer dan 20 jaar geleden al werd toegepast. Ook Polman [27] besteedde hieraan aandacht in zijn promotieonderzoek, waarbij hij in samenwerking met o.a. Parker van de Universiteit van Bath in Engeland, berekeningen aan chroomoxide deed. De toenemende aandacht voor dit type onderzoek blijkt o.a. uit het verschijnen van twee nieuwe tijdschriften op dit gebied in 1992 [28, 29].

Een andere belangrijke toepassing van de theorie van de defektstructuur is de doorlaatbaarheid van oxiden, zoals bijvoorbeeld perovskieten, voor zuurstof. Bouwmeester heeft hier vanmiddag ook al over gesproken en dit is één van de nu lopende en in de toekomst voort te zetten onderzoekingen binnen onze vakgroep. Hierbij wordt, mede in samenwerking met professor Bisschop van de faculteit Toegepaste Wiskunde, gebruik gemaakt van een andere methode van computational modelling namelijk het algebraïsch modelleren van de processen van zuurstofpermeatie en -uitwisseling.

Bij de berekening van defektenergieën is een belangrijk punt dat door het maken van een defekt de omgeving zich daaraan aanpast. We kunnen dit vergelijken met de situatie van een aantal personen op een bank (bijvoorbeeld in een park of in de kerk). Als er één persoon bij komt of weggaat merken alle personen op de bank dat en niet alleen de directe burens van de bezette of vrijkomende plaats. Hierdoor is de energieverandering niet eenvoudig gelijk aan de lading van het weggehaalde of toegevoegde deeltje maal de potentiaal op die plaats. De aanpassing van het gehele rooster leidt tot een aanzienlijke verlaging van de benodigde energie. In tabel 4 zijn een paar voorbeelden daarvan gegeven voor defekten in kristallen met een eenvoudige structuur, zowel zonder als met de invloed van de roosterrelaxatie.

Tabel 4. Vormingsenthalpieën van defekten.

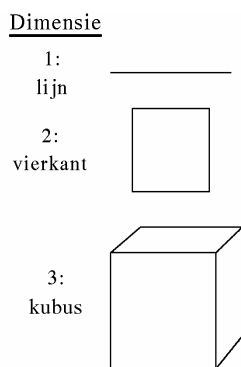
Oxide	Defekt	defekt enthalpie (kJ.mol <sup>-1</sup> )		Totale vormingsenthalpie (kJ.mol <sup>-1</sup> )
		zonder roosterrelaxatie	met roosterrelaxatie	
NiO	zuurstof vacature	3973.1	2388.7	1511.3
NiO	elektron (= Ni <sup>+</sup> )	2334.6	1790.5	
NiO	nikkel vacature	3929.7	2277.1	87.8
NiO	elektron gat (=Ni <sup>3+</sup> )	-2334.6	-2984.6	
CoO	cobalt vacature	3833.3	2208.1	-75.6
CoO	elektron gat (=Co <sup>3+</sup> )	-2279.8	-2920.9	
FeO	ijzer vacature	3787.4	2166.9	-556.8
FeO	elektron gat (=Fe <sup>3+</sup> )	-2248.1	-2889.6	

We zien hieruit dat de combinatie van elektron gaten + metaal vacatures veel gunstiger is dan van vrije elektronen + zuurstof vacatures omdat voor de eerste veel minder energie nodig is. Omdat de eerste combinatie daardoor een veel grotere concentratie zal hebben wordt dit het *meerderheidsdefekt* genoemd. Verder zien we dat het steeds gemakkelijker wordt om de defekten te maken gaande van nikkeloxyde via cobaltoxyde naar ijzeroxyde, hetgeen volledig in overeenstemming is met de experimenten. Toch is niet alles in orde: de negatieve waarden voor cobaltoxyde en ijzeroxyde zijn eigenlijk niet mogelijk, zodat nog niet met alle mogelijke effecten rekening is gehouden, onder andere zijn in deze berekeningen de effecten van de zogenaamde kristalveldstabilisatie niet in rekening gebracht en is er in het geheel geen rekening gehouden met bijdragen van covalente binding.

Om werkelijk iets over defekten en defektconcentraties te kunnen zeggen moeten naast de defektenthalpieën ook de defektentropieën bekend zijn. Hoewel ook hieraan druk wordt gewerkt (zie bijv. referentie <sup>30</sup> en <sup>31</sup>) is dit minder ver voortgeschreden dan de energieberekeningen. Vooral wanneer men zich bezig gaat houden met computational modelling van defektclusters, waarbij de energie weer afneemt, maar ook de entropie kleiner wordt kan dit tot nog onopgeloste problemen leiden.

Na ons hier op afzonderlijke punten, wiskundig gezien voorwerpen met een dimensie 0, te hebben gericht, richten we onze aandacht nu op wat hogere dimensies. Iedere vaste stof wordt begrensd door vlakken en aan deze oppervlakken zullen we nu aandacht besteden.

## OPPERVLAKKEN.



Figuur 7. Figuren met 1, 2 en 3 dimensies

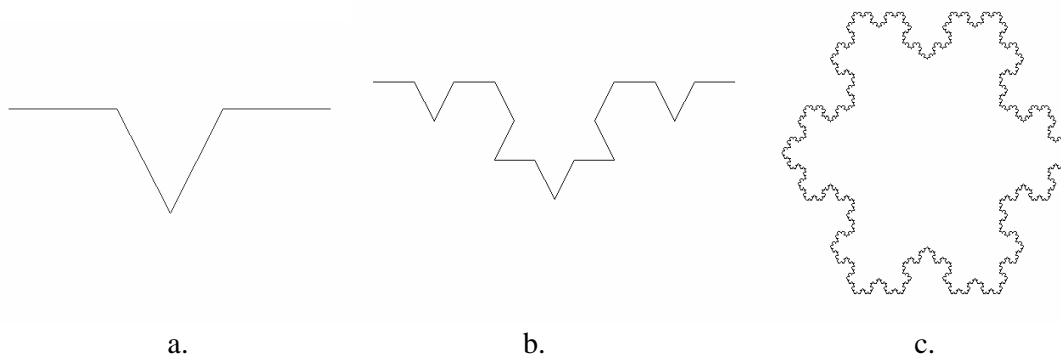
We zijn gewend aan één- twee- en driedimensionale voorwerpen, respectievelijk bijvoorbeeld een lijn, een vierkant en een kubus, zoals getoond in figuur 7.

Maar zoals onder andere door Mandelbrot [<sup>32</sup>] is gezegd: "wolken zijn geen bollen, bergen geen kegels, kusten geen cirkels, bast is niet glad en de bliksem volgt geen rechte lijn". Dit leidt dan tot andere definities van het begrip dimensie, waarbij ook gebroken getallen kunnen voorkomen. Paul Klee had hier kennelijk al een gevoel van toen hij zei: "De lijn is het gemakkelijkst te beschrijven, omdat ze slechts een kwestie van maat is. Het gaat bij haar verschijning om lange of korte stukken, om straallengtes, om brandpuntsafstanden. Altijd weer om meetbare zaken!

Maat is het kenmerk van dit element en waar de meetbaarheid problematisch wordt, is men niet op absoluut zuivere wijze met de lijn omgegaan" [<sup>33</sup>]. De gebroken dimensie geeft een mogelijkheid om dus ook dan nog over meetbaarheid te spreken.

Dit kunnen we dan heel goed gebruiken bij de beschrijving van oppervlakken van bijvoorbeeld katalysatoren, zeer fijne poeders en dergelijke. Het is niet ongebruikelijk om een katalysator te hebben met een oppervlak van 200 m<sup>2</sup>/gram: dat is het oppervlak van een voetbalveld in 1 g poeder! Hier is het klassieke beeld van een oppervlak eigenlijk niet meer van toepassing. In zekere zin kunnen we ons dit ook nauwelijks voorstellen en het doet me vaak denken aan een opgave in een kinderboek, waarvan ik de titel allang vergeten ben, die luidde: hoe kun je zo een gat in een briefkaart knippen dat je er doorheen kunt kruipen!

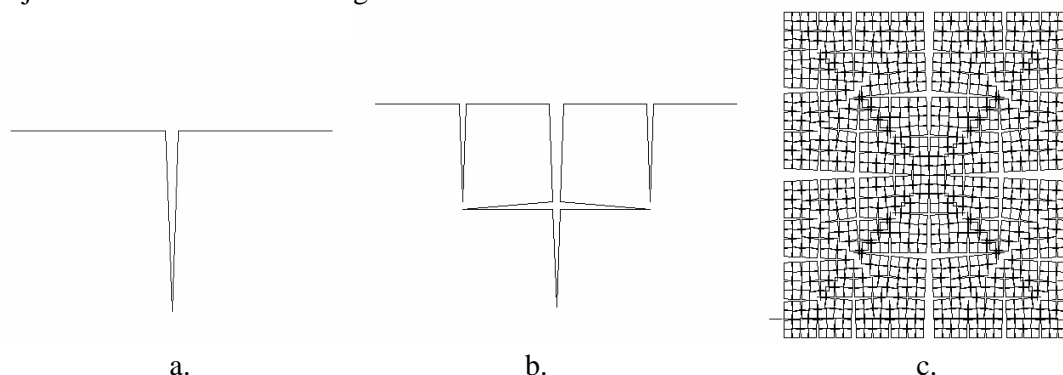
Om enigszins te illustreren hoe we toch zo'n groot, inwendig oppervlak kunnen beschrijven geven we een voorbeeld met een wat kleinere dimensie: de Koch kromme [<sup>34</sup>, <sup>35</sup>, <sup>36</sup>]. Hierbij wordt eerst van een lijnstuk een variant gemaakt door het middelste derde deel weg te nemen en er twee even lange lijnstukken tussen te zetten onder vorming van een gelijkzijdige driehoek, zoals weergegeven in figuur 8a.



Figuur 8. Koch kromme: a: stap 1; b: stap 2; c: stap n.

Dit wordt dan met ieder van de lijnstukken van deze figuur herhaald, zie figuur 8b. Wanneer we dit voortzetten en als basis niet één enkele rechte lijn nemen maar een zeshoek krijgen we een "kromme" die eigenlijk een voorafschaduwing is van de figuur die na oneindig veel herhalingen ontstaat en die getoond wordt in figuur 8c.

Analoog kunnen we te werk gaan met de zogenaamde Cesaro driehoekskromme die nog iets beter de "porositeit" zoals die in een katalysator wordt aangetroffen, uitbeeldt, zoals blijkt uit de serie beelden in figuur 9.



Figuur 9. Cesaro kromme: a: stap 1; b: stap 2; c: stap n.

Wanneer we voor deze figuren de zogenaamde Hausdorff-Besicovitch dimensie (ook wel de fractal dimensie genoemd) berekenen blijkt deze voor de Koch kromme 1.3652 en voor de Cesaro kromme 1.954 te zijn: we hebben iets gekregen wat als het ware tussen een lijn en een vlak in ligt. Analoog kunnen we dit op een stof met een groot inwendig oppervlak toepassen en vinden daarvoor dan een dimensie tussen 2 en 3, bijvoorbeeld 2.3652 voor een staaf waarvan de doorsnede de vorm heeft van de Koch kromme van figuur 8c. Dit zegt meer over dat inwendige oppervlak en de eigenschappen daarvan dan alleen het aantal vierkante meters van dat oppervlak. Diverse bijdragen aan het boek van Avnir [<sup>37</sup>, <sup>38</sup>] zijn speciaal aan deze problematiek gewijd.

De belangrijkste functie van katalysatoren is om chemische reacties te versnellen. Hiervoor is een groot oppervlak nodig omdat molekulen alleen tot snellere reactie worden aangezet als ze op het oppervlak van die katalysator aanwezig zijn. Maar het oppervlak bevat veel minder plaatsen dan er molekulen in het gas zijn:  $10^{16}$  per  $m^2$ , dat is ongeveer het millioenste van het aantal molekulen in 1 liter gas bij normale temperatuur en druk. Wanneer we met de auto 80 km per uur rijden dan ontstaan er per seconde ongeveer 20 liter uitlaatgassen die de katalysator moet reinigen. Willen we dus de zuiveringsreacties van de uitlaatgassen voldoende versnellen dan moeten we voor veel vierkante meter katalysator oppervlak zorgen en dat liefst in een klein volume: u zou toch niet graag uw hele auto met katalysator vullen!

Ook op dit gebied is in onze groep onderzoek verricht en wel met name op het gebied van de katalyse van oxidatiereacties door Roozeboom [<sup>39</sup>] en van Hengstum [<sup>40</sup>], waarbij in het bijzonder de zogenaamde monolaag katalysatoren onderwerp van hun promotieonderzoek waren. Hierin is de actieve component als een één molekuul dik (of beter dun) laagje aanwezig is. Daardoor wordt het oppervlak van de actieve stof zo goed mogelijk gebruikt en bereikt men een grote effectiviteit daarvan.

Maar niet alleen de grootte, ook de aard van het oppervlak is hierbij van belang. Op een volkomen glad oppervlak blijken molekulen niet goed te hechten, maar bij oneffenheden juist wel. Uit het bovenstaande blijkt nu dat de Hausdorff-Besicovitch dimensie tegelijk ook iets over deze oneffenheid van het oppervlak zegt en dus een zeer zinvolle maat is voor de karakterisering van katalysatoren (en andere fijn verdeelde stoffen).

Andere aspecten van reacties van oppervlakken werden voor zijn promotie bestudeerd door Langevoort [<sup>41</sup>], waarbij het speciaal ging over hoe de toestand van het materiaal onder het oppervlak de reacties van het oppervlak zelf beïnvloedt. Hierbij richtte de aandacht zich vooral op de beschermende laag die, op het metaaloppervlak, ontstaat door reactie van legeringselementen, zoals chroom, met zuurstof uit de atmosfeer, wat bijvoorbeeld de reden is voor het corrosiebestendig zijn van roestvast staal. Op de vorming en bereiding van andere deklagen voor corrosiebestrijding zullen we nu wat verder ingaan.

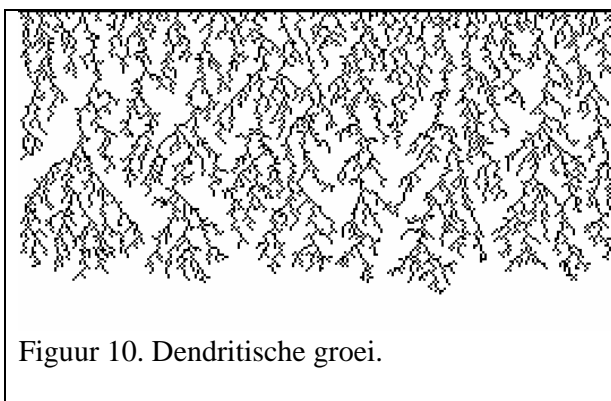
## DEKLAGEN.

Corrosiebescherming door deklagen is een thema dat vanmiddag al door Fransen is besproken. Het is een belangrijk thema voor vele toepassingen, zoals hij heeft laten zien. Op dit gebied hebben Polman [27] en Morssinkhof [<sup>42</sup>] in hun promotieonderzoek belangrijke bijdragen geleverd. Hierbij paste Polman, zoals hierboven al werd opgemerkt, computerberekeningen vooral toe op de beweging van defekten in de deklagen en Morssinkhof vooral op het proces van de vorming van de deklagen. De nu nog lopende promotieonderzoeken van Hofman en Haanappel bouwen op dit werk voort.

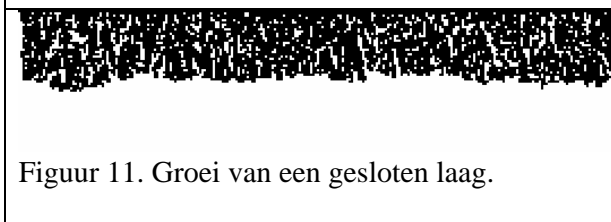
De vorming van dergelijke deklagen is een ingewikkeld proces. In tegenstelling tot de hiervoor beschreven toepassingen, zoals de berekening van roosterenergieën, is hier het gebruik van zogenaamde "gesloten wiskundige vergelijkingen" niet altijd meer mogelijk. Er zijn dan andere modellen nodig en in één van dit soort modellen beschouwen we een bepaald punt, bijvoorbeeld op een oppervlak en besluiten op grond van de toestand van de burens daarvan wat er met dat punt verder gaat gebeuren. Een eenvoudig voorbeeld hiervan is een leeg schaakbord waar op de onderste rij één pion wordt geplaatst. Deze gaat volgens een willekeurige weg over het schaakbord bewegen : een stapje voorwaarts, naar links, naar rechts, en zo voorts (dit wordt wel eens de dronkemans wandeling genoemd) tot de bovenste rij is bereikt waarbij de pion ineens een dame wordt welke op haar plaats blijft staan. Dan start een nieuwe pion op de onderste rij en als deze bovenaan is gekomen, of op een veld naast de al aanwezige dame, wordt dit ook een verder niet bewegende dame. En zo wordt dit proces steeds voortgezet. Zo'n proces wordt dikwijls een *cellulaire automaat* genoemd. Een typisch voorbeeld hiervan is toepassing op de groei van een deklaag met het model van de "diffusion limited aggregation" (DLA) zoals o.a. beschreven door Meakin [<sup>43</sup>].

In termen van een groeiende laag kunnen we dit dan als volgt voorstellen: zolang een deeltje géén burens heeft blijft het met kleine stapjes bewegen. Zodra het minstens één buur heeft, bijvoorbeeld omdat het bij een oppervlak is aangekomen blijft het daarop zitten. Ook wanneer het bij een reeds vastzittend deeltje aankomt blijft het daaraan vastkleven. Als we dit proces, met een computer nabootsen voor een heleboel deeltjes krijgen we het in figuur 10 geschetste beeld van een soort draadvormige, ijle aangroei op het oppervlak.

Wanneer we nu aannemen dat een deeltje niet altijd vast blijft zitten, maar dat alleen doet als het bijvoorbeeld minstens 3 burens heeft en/of dat de kans van vast blijven zitten niet 100% is, maar bijvoorbeeld maar 1% dan wordt het beeld anders: er ontstaat een veel dichtere, gesloten laag, zoals de computersimulatie van figuur 11 laat zien.



Figuur 10. Dendritische groei.



Figuur 11. Groei van een gesloten laag.

Dit is natuurlijk veel gunstiger dan de in figuur 10 getoonde vorm, als we op een materiaal een beschermende laag willen aanbrengen. Door de procesomstandigheden zo te kiezen dat inderdaad niet bij iedere ontmoeting aanhechting plaats vindt en dat de plakkans van de deeltjes minder dan 100% is, kan dit doel worden bereikt. Wanneer, omgekeerd, een laag met een groot inwendig oppervlak gewenst is, bijvoorbeeld in verband met katalytische toepassingen, dan zal juist de vorm van figuur 10 worden nagestreefd.

Verder kan, door dit model verder uit te breiden, meer inzicht verkregen worden in de omstandigheden die de verschillende mogelijkheden van laag-

groei veroorzaken of bevorderen, maar het zou te ver voeren om daarop bij deze gelegenheid dieper in te gaan. Het groeien van een deklaag moet natuurlijk wèl zo gelijkmatig mogelijk verlopen, zowel als functie van de plaats als van de tijd. Maar bij veel reacties treden variaties in reactiesnelheid op waaraan we nu ook enige aandacht willen schenken.

## WISSELENDE BEWEGING.

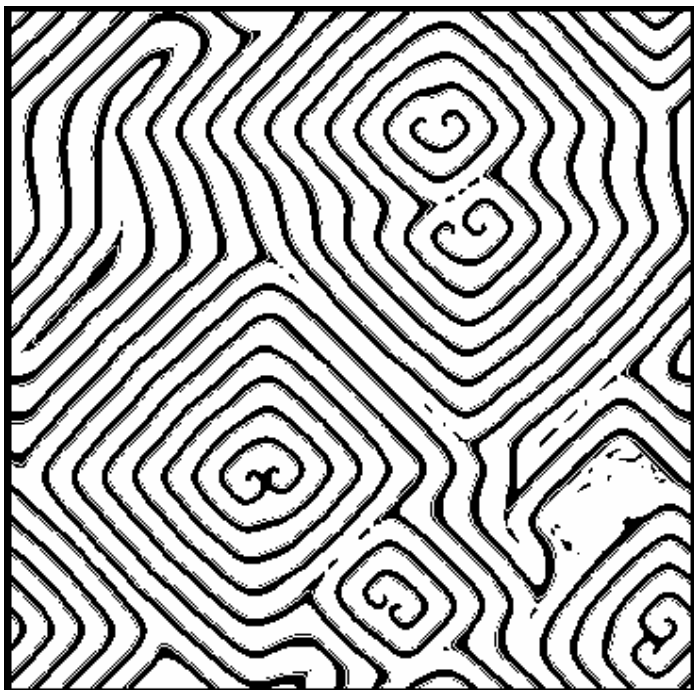
Beweging is niet altijd rustig of rechtlijnig, hij kan ook periodiek of zelfs onregelmatig worden [44]. Dat gebeurt niet alleen in het verkeer, maar ook bij chemische reacties. Een bekend voorbeeld daarvan is de Belousov-Zhabotinsky-reactie. Deze oplossing verandert van kleur ten gevolge van het verlopen van een reactie, hetgeen op zich niet vreemd is, maar na enige tijd komt de oorspronkelijke kleur weer terug en zo blijft dat een tijdlang doorgaan: we hebben een periodieke reactie gekregen.

Maar niet alleen in de tijd leidt dit tot variaties, zelfs in een homogeen systeem kunnen spontaan wisselingen van kleur ten gevolge van variaties van de samenstelling als functie van de plaats ontstaan: er worden gekleurde patronen gevormd die door de vloeistof heen gaan bewegen.

Dit is een gebied waaraan in toenemende mate aandacht wordt besteed zoals bijvoorbeeld blijkt uit de zich snel uitbreidende literatuur hierover, zie bijvoorbeeld referentie 45. De gedachte is hierbij dat chemische reacties die ver van evenwicht verlopen, en dus door sterk niet-lineaire vergelijkingen moeten worden beschreven, onder bepaalde omstandigheden instabiel worden en, al dan niet onregelmatige, oscillaties gaan vertonen.

Met een model van een cellulaire automaat, analoog aan die welke zijn genoemd voor de beschrijving van de groei van deklagen, is dit gedrag voor bepaalde systemen ook te modelleren, zoals o.a. is aangetoond door Gerhardt et al. [46, 47] en in figuur 12 is een afbeelding van zo'n computer simulatie gegeven die gebaseerd is op het door hen beschreven model. In dit geval gebruiken we niet een leeg schaakbord waarop losse deeltjes bewegen maar zijn alle velden bezet. Het gedrag van een deeltje op een bepaald punt wordt weer bepaald door de toestand van de naaste burens daarvan. Een snel reagerend deeltje kan bijvoor-

beeld langzamer gaan reageren of zelfs geheel ophouden, een niet of langzaam reagerend deeltje juist tot (snellere) reactie worden aangezet.

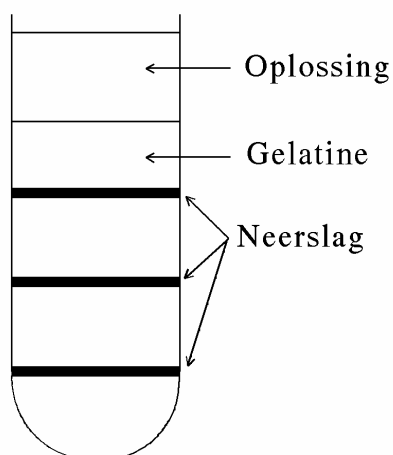


Figuur 12. Patronen berekend met cellulaire automaat als analogon van de Belousov-Zhabotinsky reactie.

gegeven in figuur 13 en die aanleiding geven tot de naam *periodieke precipitatie*. Hieraan waren in het door Schrama en mij begeleide fysisch chemische praktikum in Leiden in de jaren 1948 - 1952 enkele proeven gewijd. Nog steeds kunnen deze verschijnselen niet volledig worden verklaard of berekend en dat men hiernog steeds mee bezig is blijkt bijvoorbeeld uit een zeer recente publicatie van Chernavskii et al. [48] die een nieuw en meer algemeen model voorstellen dat diverse (maar nog steeds niet alle) experimentele feiten op een bevredigende manier kan verklaren, waarbij ook weer cellulaire automaten worden gebruikt.

Ook in andere gevallen kunnen door chemische reacties patronen ontstaan. Een bekend voorbeeld hiervan zijn de zogenaamde Liesegangse ringen die al circa 100 jaar geleden werden ontdekt. Deze treden op wanneer bijvoorbeeld op een soort gelatinepudding waarin een zout is opgelost, een oplossing van een andere verbinding, die met het in de gelatine aanwezige zout een neerslag kan vormen, wordt gebracht.

Het blijkt dan dat dat neerslag niet homogeen door de hele oplossing ontstaat, maar als ringvormige gebieden zoals schematisch weer-

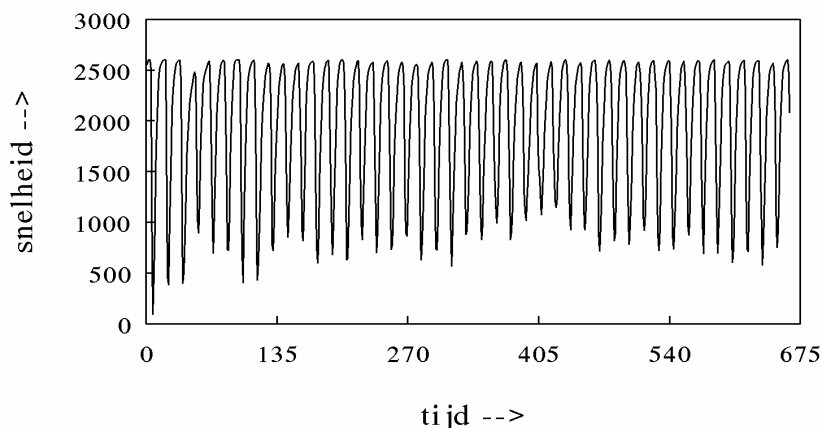


Figuur 13. Schematisch beeld van Liesegangse ringen in gelatineoplossing in reageerbuis.

Ook bij reacties op katalysatoren kunnen plaatselijk verschillen in reactiesnelheid optreden, waarbij sommige deeltjes actief zijn, terwijl andere veel minder of niet actief zijn. In veel gevallen leidt dit tóch tot een constante reactiesnelheid omdat het totale aantal actieve deeltjes in de tijd constant kan blijven terwijl de afzonderlijke deeltjes òf actief òf inactief zijn. Verandering van de omstandigheden kan dan echter gemakkelijk leiden tot een zogenaamde oscillerende reactiesnelheid: het aantal actieve deeltjes varieert dan wèl met de tijd, terwijl bovendien de afzonderlijke deeltjes ook een verschillende reactiesnelheid hebben. In bepaalde situaties kan dit tot zogenaamd *chaotisch* gedrag leiden, zoals in de grafiek van figuur 14 wordt getoond. Ruwweg lijkt dit een "gewone" periodieke reactie, maar nauwkeuriger beschouwing toont variaties in amplitude en frequentie, zodat er werkelijk sprake is van chaotisch gedrag. Er is

dan een toestand opgetreden met een extreem grote gevoeligheid voor de parameters, zoals temperatuur, oppervlaktetoestand, concentraties en dergelijke. Dit treedt bij allerlei processen op, zoals kort geleden ook voor het PSA proces werd genoemd door Reith in zijn oratie [<sup>49</sup>], waarbij dit het *amplification effect* werd genoemd. Vooral wanneer een reactie zèlf een verandering van deze parameters veroorzaakt, wat meestal het geval omdat bij vrijwel alle reacties warmte vrijkomt of wordt opgenomen en per definitie de concentraties van de reaktanten veranderen, treedt dit gemakkelijk op.

## Oscillaties van reactie model



Figuur 14. Chaotische oscillaties van chemische reactie berekend met een cellulaire automaat.

Ook op veel andere gebieden komt men chaotisch gedrag tegen, zoals bij de weersvoorspelling, bij aangedreven oscillatoren, zowel klassiek als quantummechanisch, bij stroming van vloeistoffen en gassen (denk aan het kringelen van de rook van een cigaret!), enzovoorts. Een belangrijke reden dat hier de laatste jaren veel meer aandacht aan wordt besteed hangt samen met het feit dat met name processen die beschreven worden door niet-lineaire differentiaalvergelijkingen hiertoe aanleiding geven. Met de moderne computers is het mogelijk geworden deze numeriek te onderzoeken en stelt men zich niet meer tevreden met lineaire benaderingen. Wellicht is dan nu het antwoord in zicht op de noodkreet van Paul Klee [<sup>50</sup>] in één van zijn dagboeken: "Het is heilloos om zo te voelen dat er overal tegelijk dezelfde storm is, en nergens een MEESTER die over deze chaos gebiedt".

Een extreem voorbeeld van het chaotisch verlopen van chemische reacties wordt gegeven door explosies. Dit lijkt weliswaar erg gevaarlijk en iets wat we onder alle omstandigheden zouden willen vermijden, maar komt in de praktijk op grote schaal voor en is voor die praktijk zeer belangrijk. Een voorbeeld uit het dagelijks leven komen we tegen wanneer we met de auto rijden. Bij een normale snelheid vinden in de motor dan zo'n 100 tot 200 explosies per seconde plaats! En als de motor gaat pingelen, bijvoorbeeld omdat u het verkeerde type benzine heeft getankt, dan treedt er een extra chaos op: de explosies verlopen niet meer regelmatig.

Maar nu heb ik genoeg bewogen en heeft u lang genoeg stil gezeten zodat het hoog tijd is geworden om een slot te maken aan dit afscheidscollege, voordat u zo onrustig wordt dat er een chaos ontstaat.

### SLOTWOORDEN

In de aan het begin van de afscheidscollege genoemde oratie is ook gewezen op het verschil tussen kwalitatieve en kwantitatieve toepassing van de wiskunde in de chemie: daarbij doelde ik speciaal op het gebruik van de groepentheorie, die inderdaad toegepast op symmetrie-eigenschappen van kristallen en molekulen, niet zonder meer in getallen uitgedrukt

kan worden. Dit geeft ook aan dat we ervoor moeten oppassen getalmatige beschouwingen te overdrijven en dat we aan getallen geen absolute betekenis toe mogen kennen. De propaganda voor de Floriade suggereert dat 6500 rozen mooier zijn dan één roos en iets dergelijks horen we in veel reclameleuzen. Het is zeker zo dat allerlei dingen (gelukkig) niet in getallen te vangen zijn. Wim Sonneveld drukte dat bijzonder fraai uit in een conférence door te suggereren dat als de muziek van één viool zo gevoelig is, die van twee violen natuurlijk nõg gevoeliger is en dat die van een heel strijkorkest wel het toppunt van gevoeligheid moet zijn.

Maar anderzijds blijven getallen vaak fascinerend en is het zeker zo dat de meeste toepassingen van de wiskunde met kwantitatieve verschijnselen in de chemie en in de chemische technologie, en dus met getallen, te maken hebben en dat die getallen vaak in beweging zijn of beweging uitdrukken.

Dames en heren Studenten en Oud-studenten:

In mijn oratie heb ik gezegd dat ik het als mijn taak zag uw enthousiasme voor de gekozen studie levendig te houden en zo mogelijk te vergroten. Ik hoop dat uw aanwezigheid bij dit college een aanwijzing ervoor is dat mij dit is gelukt. De ontwikkeling van velen van u, die ik heb mogen meemaken en waaraan ik hopelijk in positieve zin heb bijgedragen, heeft mij altijd een grote voldoening geschonken. Graag wil ik u allen toewensen dat u een succesvolle loopbaan, maar vooral een veel voldoening schenkende toekomst tegemoet mag gaan. Daar zullen getallen zeker een rol in spelen, maar hoe interessant, verwonderlijk, of bevredigend die ook mogen zijn, wil ik u óók toewensen dat uw toekomst uit meer dan alleen getallen mag bestaan.

Alles is steeds in beweging, en dat is één van de redenen dat nu dit afscheid plaats vindt. Dat betekent niet dat het nu helemaal afgelopen is: er zijn nog een aantal promovendi te begeleiden waarvan de promotieonderzoeken blijven doorgaan. En ook bij andere promoties zal ik als commissielid betrokken blijven: volgende week zal er zo weer één plaatsvinden. Iedere keer spelen daarbij chemische processen en hun snelheden een rol en wordt weer geprobeerd die in getallen uit te drukken, waarbij meten en rekenen steeds hand in hand gaan. De promotie van Palys <sup>[51]</sup> die volgende week plaats vindt is hier wel een heel bijzonder voorbeeld van. Het onderwerp daarvan is namelijk de geautomatiseerde bepaling van mechanismen van elektrochemische reacties, waarbij niet alleen gerekend, maar ook geredeneerd, gekozen en gemeten moet worden en dat allemaal met behulp van een computer!

Heel velen wil ik bij deze gelegenheid danken voor alles wat ze voor mij gedaan of betekend hebben in de jaren van mijn studie, mijn werk in Amsterdam en de vele zeer prettige jaren (al waren die niet altijd gemakkelijk) bij de UT. Het aantal daarvan is te groot om ze hier allemaal te noemen en mijn dankbaarheid is niet in getallen uit te drukken. Voor het kleinst mogelijke aantal, en dat betreft dan iemand die zelf eigenlijk niet genoemd wil worden, maak ik een uitzondering en ook zonder haar naam te noemen weet iedereen wie ik hiermee bedoel.

Zoals gezegd: er zijn nog genoeg ideeën om aan de gang te blijven. Het zal niet moeilijk zijn: er zijn nog zoveel interessante en fascinerende dingen te doen, te lezen en te beleven. Er is nog zoveel waarover we ons kunnen verwonderen en waarover we ons kunnen

verheugen. En die dingen liggen zeker niet alleen op het gebied van de wetenschap, maar evenmin alleen daarbuiten. Essentiëel is een goede balans en ik hoop dat we die samen zullen vinden.

Ik dank al degenen die ik hiervoor aanduidde nogmaals voor alles wat ze voor mij deden, u allen voor uw aandacht, maar vooral voor uw uithoudingsvermogen!

## REFERENTIES.

Hoewel een afscheidscollege geen gewone wetenschappelijke publicatie is wil ik toch een referentielijst opnemen, al is het alleen maar om aan te geven hoeveel ik aan anderen te danken heb en om niet de indruk te wekken dat ik alles wat ik in het afscheidscollege heb gezegd zèlf heb bedacht! Om het met Ziman [<sup>52</sup>] te zeggen: "wetenschap is openbare kennis".

- <sup>1</sup>. P.J. Gellings, *Beweging in structuren*, Oratie Technische Hogeschool Twente, Amsterdam, Scheltema en Holkema, 1965.
- <sup>2</sup>. P.J. Gellings, *Snel of Langzaam*, Diesrede Technische Hogeschool Twente, Enschede, 1975.
- <sup>3</sup>. Christopher Hogwood, in: *Luister* **38** (jan. 1990) 50-51.
- <sup>4</sup>. J.W. Strutt (Baron Rayleigh), *The Theory of Sound*, New York, Dover Publications, 1945 (facsimile herdruk van de tweede druk van 1894).
- <sup>5</sup>. E.M. de Jager, *De kracht van de abstractie*, Oratie Technische Hogeschool Twente, 1965.
- <sup>6</sup>. E.M. de Jager, *De macht van de concrete ervaring*, Afscheidscollege, Universiteit van Amsterdam, 1992.
- <sup>7</sup>. Facts and Figures, *Chemical and Engineering News*, 18 august 1969.
- <sup>8</sup>. Facts and Figures, *Chemical and Engineering News*, 2 juni 1991.
- <sup>9</sup>. G.P.A. Braam, *Terug naar de verwondering*, Afscheidscollege, Universiteit Twente, 5.11.1991.
- <sup>10</sup>. B. Nieuwenhuijse, *Electron spin resonance studies of powdered complexes containing Mn(II), Ni(II) and Cu(II) ions*, Proefschrift THT, 1974.
- <sup>11</sup>. M.A. Heilbron, *Spectroscopic investigations of lanthanide ions in ceramic powders*, Proefschrift THT, 1977.
- <sup>12</sup>. H.J.A. Koopmans, *Simulation and interpretation of ESR powder spectra of some Gd<sup>3+</sup> doped perovskites*, Proefschrift THT, 1983.
- <sup>13</sup>. S. Mostert, *An investigation into the reaction mechanism of the reduction of titanium tetrachloride with aluminium alkyls*, Proefschrift THT, 1968.
- <sup>14</sup>. J. Perdijk, *Koperhydride complexen en hun hydrogenerende eigenschappen*, Proefschrift THT, 1970.
- <sup>15</sup>. J.G. van Ommen, *Structure and properties of some organometallic catalysts for the propadiene polymerization*, Proefschrift THT, 1979.
- <sup>16</sup>. G.M.H. van de Velde, *Structure and stability studies of some titanyl oxalate complexes*, Proefschrift THT, 1976.
- <sup>17</sup>. P. Appell, *Acta Math.* **4** (1884) 313, **8** (1886) 265.
- <sup>18</sup>. E. Madelung, *Phys. Z.* **19** (1918) 524 - 533.
- <sup>19</sup>. A. Piken and W. Van Gool, *J. Materials Sci.* **4** (1969) 95, 105.
- <sup>20</sup>. J.M. Borwein and P.B. Borwein, *Pi and the AGM*, New York, John Wiley and Sons, 1987.
- <sup>21</sup>. Adviesgroep Materialen, *Eindrapport: Materiaal om mee te werken*, Zoetermeer, 1991.
- <sup>22</sup>. D. Borwein, J.M. Borwein, and K.F. Taylor, *J. Math. Phys.* **11** (1985) 2999.
- <sup>23</sup>. M.L. Glasser and I.J. Zucker, *Lattice sums*, in: "Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives", eds. H. Eyring and D. Henderson, New York, Academic Press, Vol. 5 (1980) 67 - 139.
- <sup>24</sup>. M.R. Schroeder, *Number Theory in Science and Communication*, 2nd enlarged ed., Berlin, Springer Verlag, 1990.
- <sup>25</sup>. F.A. Kröger and H.J. Vink, *Solid State Phys.* **3** (1956) 307.

- <sup>26</sup>. G.J. Koel, De oxidatie bij hoge temperaturen van Co en Ni in relatie tot de defektstructuur van de gevormde oxides, Proefschrift THT, 1971.
- <sup>27</sup>. E.A. Polman, Protective scales against high temperature corrosion, Proefschrift UT, 1989.
- <sup>28</sup>. Computational Materials Science, Elsevier.
- <sup>29</sup>. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, Institute of Physics Publishing.
- <sup>30</sup>. J.H. Harding, in Proc. Mat. Res. Soc. Symp. vol. 60 (1986) 163 - 172.
- <sup>31</sup>. M.J. Gillan, J.H. Harding, and M. Leslie, J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988) 5465 - 5472.
- <sup>32</sup>. B. Mandelbrot, Fractals - a geometry of nature, in: "The New Scientist Guide to Chaos", ed. N. Hall, London, Penguin Books, 1991, p. 120 - 135.
- <sup>33</sup>. Paul Klee, Over de moderne kunst, voordracht 1924, in: "Een meester over de chaos", samengesteld door M. Vogel, Drempeelreeks, Zeist, 1989, p. 13 - 14.
- <sup>34</sup>. R.T. Stevens, Fractal Programming in Pascal, Redwood City, M&T Books, 1990.
- <sup>35</sup>. F. Hondeman, Recursie in Pascal, Blaise **3** (1990) 15 - 20.
- <sup>36</sup>. L.K. Pleijsier, Fractals in Pascal, Blaise **3** (1990) 76 - 84.
- <sup>37</sup>. B.H. Kaye, Image Analysing Techniques for Characterizing Fractal Structures, in: "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Surfaces, Colloids, Polymers", ed. D. Avnir, New York, John Wiley, 1989, p. 53 - 66.
- <sup>38</sup>. P.W. Schmidt, Use of Scattering to Determine the Fractal Dimension, in: "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Surfaces, Colloids, Polymers", ed. D. Avnir, New York, John Wiley, 1989, p. 67 - 80.
- <sup>39</sup>. F. Roozeboom, Vanadium oxide monolayer catalysts, structure and activity, Proefschrift THT, 1980.
- <sup>40</sup>. A.J. van Hengstum, Selective oxidation of toluene and o-xylene over oxidic monolayer catalysts, Proefschrift THT, 1984.
- <sup>41</sup>. J. Langevoort, The influence of cold work on the oxidation behaviour of stainless steel, Proefschrift THT, 1985.
- <sup>42</sup>. R.W.J. Morssinkhof, The deposition of thin alumina films on steels by MOCVD. Synthesis, characterization and protective properties against high temperature corrosion, Proefschrift UT, 1991.
- <sup>43</sup>. P. Meakin, Simulations of Aggregation Processes, in: "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry, Surfaces, Colloids, Polymers", ed. D. Avnir, New York, John Wiley, 1989, p. 131 - 160.
- <sup>44</sup>. S. Scott, Clocks and Chaos in Chemistry, in: "The New Scientist Guide to Chaos", ed. N. Hall, London, Penguin Books, 1991, p. 108 - 121.
- <sup>45</sup>. P. Gray and S.K. Scott, Chemical Oscillations and Instabilities, Oxford, Clarendon Press, 1990.
- <sup>46</sup>. M. Gerhardt and H. Schuster, Physica D **36** (1989) 209 - 221.
- <sup>47</sup>. M. Gerhardt, H. Schuster, and J.J. Tyson, Science **247** (1990) 1563, Physica D **46** (1989) 392 - 415, 416 - 426.
- <sup>48</sup>. D.S. Chernaskii, A.A. Polezhaev, and S.C. Müller, Physica D **54** (1991) 160 - 170.
- <sup>49</sup>. T. Reith, Onderwijs en Onderzoek in de Fysische Scheidingen, Oratie Universiteit Twente, 1992.
- <sup>50</sup>. Paul Klee, Dagboekfragment 121 uit 1900-1901, in: "Een meester over de chaos", samengesteld door M. Vogel, Drempeelreeks, Zeist, 1989, p. 50.
- <sup>51</sup>. M. Palys, Elucidation of electrode reaction mechanisms by means of a knowledge-based system, Proefschrift UT, 1992.
- <sup>52</sup>. J.M Ziman, Public knowledge. An essay concerning the social dimension of science, Cambridge University Press, 1968.