

Aktuel NATURVIDENSKAB

TEMA I 2015

FORSKNING • ERKENDELSE • TEKNOLOGI

Pris kr. 50,00

Tre tigerspring for materialeforskningen

Tema om materialeforskning med neutron- og røntgenteknikker



Tre tigerspring for materialeforskningen

Materialeforskningens CERN. Sådan kan man beskrive de store nye forskningsfaciliteter, der for tiden er ved at blive bygget i hhv. Lund i Sverige og Hamborg i Tyskland.

Forfattere



Peter Kjær Willendrup
Senior Forskningsingeniør,
Institut for Fysik, DTU
pkwi@fysik.dtu.dk



Mads Ry Vogel Jørgensen
postdoc,
iNANO-Kemi,
Aarhus Universitet
mads@inano.au.dk



Kim Lefmann, lektor,
Niels Bohr Institutet,
Københavns Universitet
lefmann@nbi.ku.dk



Kristoffer Haldrup,
seniorforsker
Institut for Fysik, DTU
hald@fysik.dtu.dk

I denne og næste udgave af *Aktuel Naturvidenskab* er danske forskere inden for materialevidenskab i bred forstand gået sammen for at skrive en serie artikler, som illustrerer de nye muligheder, der åbner sig for dansk materialeforskning i den nære fremtid. Helt nye faciliteter er ved at blive bygget i Lund og Hamborg – i kort afstand fra og dermed let tilgængelige for alle de danske forskningsmiljøer. Nærmere bestemt er der tale om neutronkilden European Spallation Source (ESS), der opføres af et stort europæisk konsortium med svensk-dansk værtskab, den europæiske fri-elektron røntgen-laser, European X-ray Free Electron Laser (E-XFEL), der opføres med tysk værtskab, samt den svenske MAX IV synkrotron-røntgenkilde. De tre faciliteter kommer til sammen til at udgøre en slags “materialeforskningens CERN”, hvor nærmest alle typer af materialer kan undersøges ved hjælp af en række højt specialiserede instrumenter. Ved at studere og udvikle nye materialetyper er det håbet, at forskningen kan hjælpe til med at løse en lang række af samfundets problemer indenfor fx miljø- og klima, energi, transport, medicin og sundhed.

Nærværende artikel beskriver de tre faciliteter, hvordan de tre faciliteter komplementerer hinanden samt hvilke instrumenter ved faciliteterne, der har særlig dansk interesse.

Røntgen og neutroner

Fælles for alle de eksperimentelle teknikker, der beskrives i dette tema, er, at de undersøger vekselvirkningen mellem en røntgen- eller neutronstråle og en materialeprøve.

Som beskrevet i kvantemekanikken kan energi (lys) opføre sig som enten bølger eller partikler. På samme måde kan partikler opføre sig som enten bølger eller partikler. Det viser sig, at neutroner,

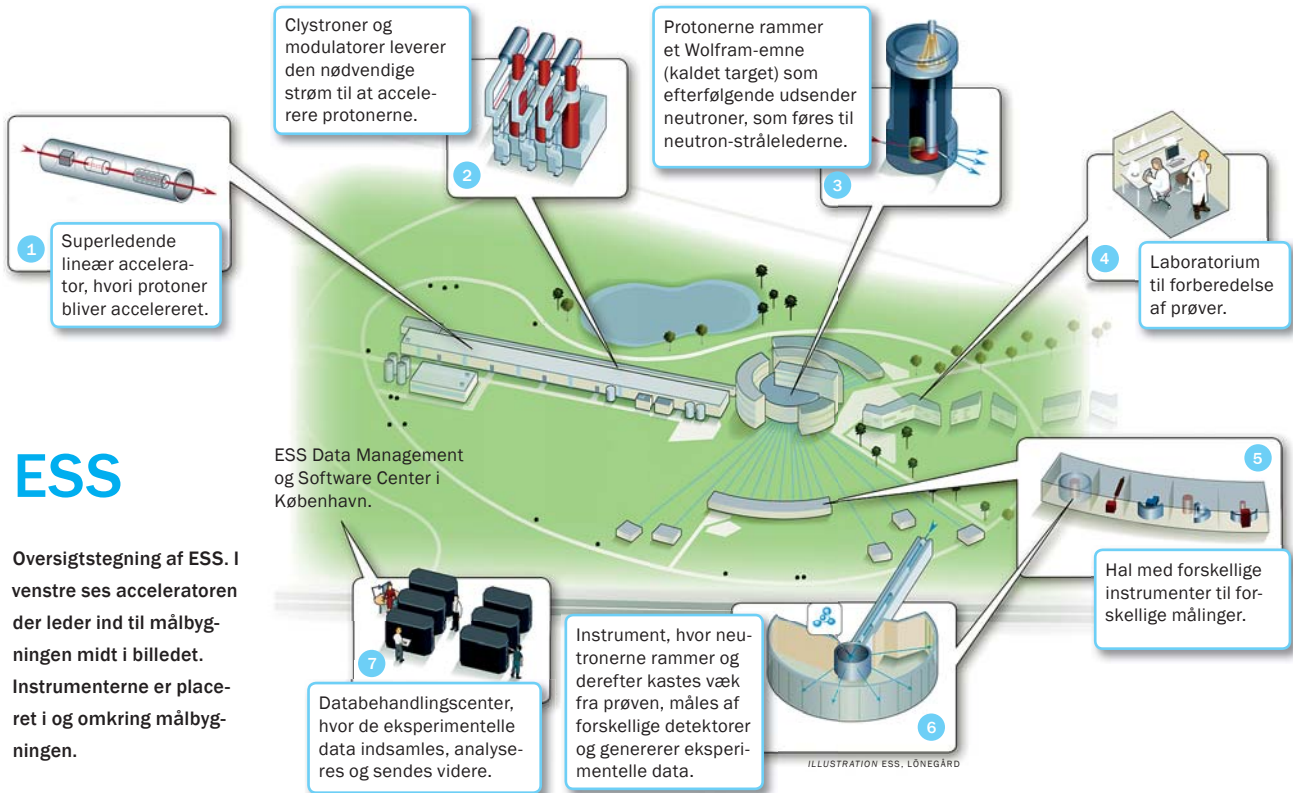
der er kommet i termisk ligevægt med et materiale ved stuetemperatur, har en bølgelængde på 0,1 - 1 nm, altså tæt på afstandene mellem atomerne og lidt længere end bølgelængden af røntgenstråling. Derfor kan man “se” atomer med både røntgen- og neutronstråling. Men neutronerne ser mere end bare atomerne: De vekselvirker også med magnetisme i materialerne og med de vibrationer, som atomerne i materialerne laver.

Det er særligt for neutronen, at den ikke har nogen ladning og derfor kun vekselvirker svagt med de fleste materialer. Det gør, at man kan se ind i meget store prøver eller sende strålingen gennem tykke vægge på fx køleenheder eller magneter, hvis man vil undersøge prøven under specielle fysiske forhold. Der er eksempler på eksperimenter, hvor en hel motorblok fra en lastbil er blevet undersøgt.

En anden særlig egenskab for neutronen er, at den kan optage energi fra eller afgive energi til det materiale, den vekselvirker med. Energien bliver omsat til/fra vibrationer i materialet. Det kan udnyttes til at undersøge, hvordan vibrationerne har indflydelse på et materiales egenskaber.

Når man lyser på en prøve med neutronstråling spredes strålerne ved vekselvirkning med atomkerne, og denne spredning skaber et unikt mønster af stråling på grund af interferens mellem stråler spredt fra de enkelte atomer. Når man studerer sammenhængen mellem den stråling, der sendes ind mod prøven og den stråling, der udsendes fra prøven, kan man med forskellige metoder både måle strukturer i materialet og dynamiske fænomener.

Neutroner fornemmer atomer meget anderledes end røntgenstråling. Hvor neutroner vekselvirker med atomkernen, vekselvirker røntgen med elektronerne,



ESS

Oversigtstegning af ESS. I venstre ses acceleratoren der leder ind til målbygningen midt i billedet. Instrumenterne er placeret i og omkring målbygningen.

og jo flere elektroner i et givent materiale, jo mere spredes røntgenstrålerne. Med røntgen kan man derfor let "se" guld, men det er svært at se fx ilt, hvis det er i nærheden af guld, da den stærke spredning fra de tunge guldatomer overdøver spredningen fra de meget lettere ilt-atomer. Ligeledes er det svært fx at se forskel på mangan og jern, da de står lige ved siden af hinanden i det periodiske system, og derfor spreder næsten ens.

Med neutronernes mere komplicerede vekselvirkning med atomkernerne er det derimod let at se oxygen i nærheden af guld, og det er let at se forskel på mangan og jern. På den anden side er intensiteten af røntgenstråler fra synkrotroner mange gange kraftigere, og visse eksperimenter er derfor lettere at lave med røntgen end med neutroner.

Verdens kraftigste neutronkilde

ESS-faciliteten, der er under opførelse i Lund i Sverige med tilknyttet datacenter i København, bliver verdens langt kraftigste neutronkilde.

ESS er en spallationskilde, hvor intens neutronstråling laves ved at bombardere et tungt grundstof med protoner, der bevæger sig tæt på lysets hastighed. Kilden og instrumenterne er tilsammen så dyre, at de fleste lande ikke kan bygge dem alene. Derfor bygges ESS med Danmark og Sverige som værter og med 15 andre europæiske lande som samarbejdspartnere.

Neutronerne, der produceres, skal benyttes på den bedste måde. Derfor bliver en række forskellige instrumenter placeret rundt om kilden. Tilsammen vil de 22 instrumenter være i stand til at lave

Nye faciliteter – og instrumenter med et dansk islæt

Alle tre nye faciliteter får instrumenter med et dansk islæt: European Spallation Source skal forsynes med i alt 22 instrumenter, hvoraf de 12 foreløbig er besluttet ud fra en række indsendte forslag. Tre af de accepterede forslag blev fremsat af et dansk-schweizisk konsortium. Derudover er stort set alle neutronguides, der skal anvendes på ESS, designet i Danmark ved brug af det danske simuleringssoftware McStas. Denne ekspertise ligger også bag de helt nye design bag de dansk-schweiziske ESS-instrumenter.

På MAX-IV bliver DANMAX-instrumentet den danske adgangs-

vej til garanteret brug af instrumenter ved faciliteten. Instrumentet designes og bygges på DTU og AU. Det er tanken, at det danske simuleringssoftware McXtrace skal benyttes til design af instrumentet.

På E-XFEL bliver instrumentet FXE en dansk in-kind leverance, dvs. at arbejdet med design og konstruktion udføres i Danmark for danske midler og gælder som del af det danske medlemskab af E-XFEL. Det er foreslået, at det danske simuleringssoftware McXtrace kan benyttes som del af dataanalysen på FXE-instrumentet.

Produktion af neutronstråler

Neutronen blev første gang eksperimentelt bekræftet, da englænderen James Chadwick i 1932 lavede forsøg med at sende alfa-partikler ind i beryllium, hvorved der blev dannet kulstof og neutroner.

Til fremstilling af kraftige neutronstråler benyttes i dag to andre metoder: fission og spallation. Fission foregår i en kernereaktor. Her fanges langsomme neutroner af U-235 kerner. Kernen splittes herefter til to nye kerner og udsender samtidig to-tre neutroner. Disse neutroner kan splitte endnu en U-235 kerne og dermed starte en kædereaktion. Den ene neutron benyttes til at opretholde kædereaktionen, mens de andre kan bruges til andet, fx til at foretage spredningseksperimenter.

Spallationsprocessen foregår ved, at protoner accelereres til hastigheder tæt på lysets, hvorefter de rammer en tung atomkerne som fx kviksølv, bly eller wolfram. Det resulterer i en meget ustabil kerne, som hurtigt udsender en sky af både protoner, neutroner og gammastråling. En af fordelene ved spallationskilder er, at der ikke er en kædereaktion, der skal



Neutronen blev teoretisk foreslået i 1920. I 1932 fastlog englænderen James Chadwick med eksperimenter, at neutronen var en partikel med en masse tæt på protonens og uden ladning. Chadwick fik i 1935 Nobelprisen i fysik for opdagelsen af neutronen.

Foto: Los Alamos National Laboratory.

eksperimenter til udforskning af stort set alle typer materialer. I oktober 2014 blev de første 12 instrumenter udvalgt, men der er stadig plads til (mindst) 10 yderligere instrumenter, som forskergrupper og industri senere kan indsende forslag til.

Selve kilden består af en ca. 600 m lang superledende lineær accelerator, der accelererer protoner til en energi på 2,5 GeV (giga-elektronvolt), hvilket svarer til 96 % af lysets hastighed. Protonerne sendes herefter ind i et svinghjul lavet af wolfram med en diameter på 2,5 m og en vægt på næsten 5 ton. Effekten af protonstrålen vil nå op på 5 MW, så hjulet roterer (med 25,5 omdrejninger pr. minut) og er kølet med heliumgas for at forhindre, at det smelter. Når protonerne støder ind i wolframatomerne, sker spallationsprocessen, hvor wolframkerne dele i mindre dele, og der udsendes neutroner. Før neutronerne kan anvendes ved instrumenterne, skal de "køles ned" til lavere energier, hvilket kan gøres med fx vand ved stuetemperatur eller fly-

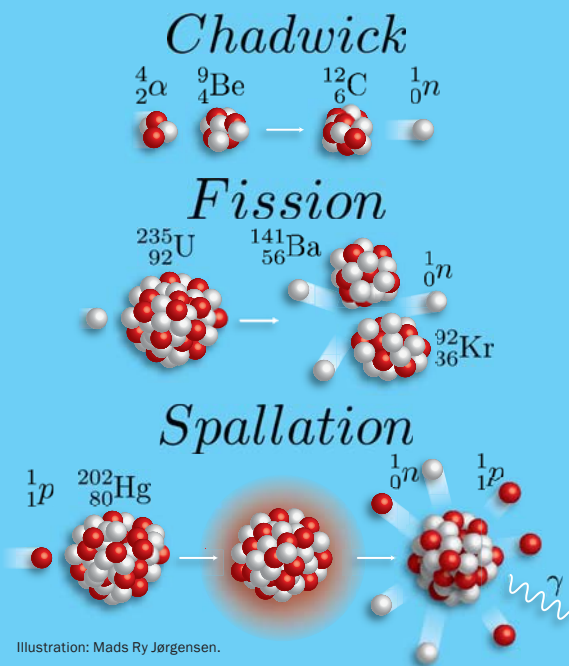


Illustration: Mads Ry Jørgensen.

kontrolleres. Hvis neutronproduktionen skal stoppes, slukkes acceleratoren. Ved både fission og spallation sendes hurtige neutroner ud i alle retninger. Neutronerne skal derefter bremses op, enten i vand eller flydende hydrogen. Derefter er det muligt at guide neutronerne, så de hovedsageligt sendes mod instrumenterne placeret rundt om kilden. Ved ESS i Lund bliver de korteste instrumenter ca. 10 meter lange, mens de længste bliver ca. 160 meter lange.

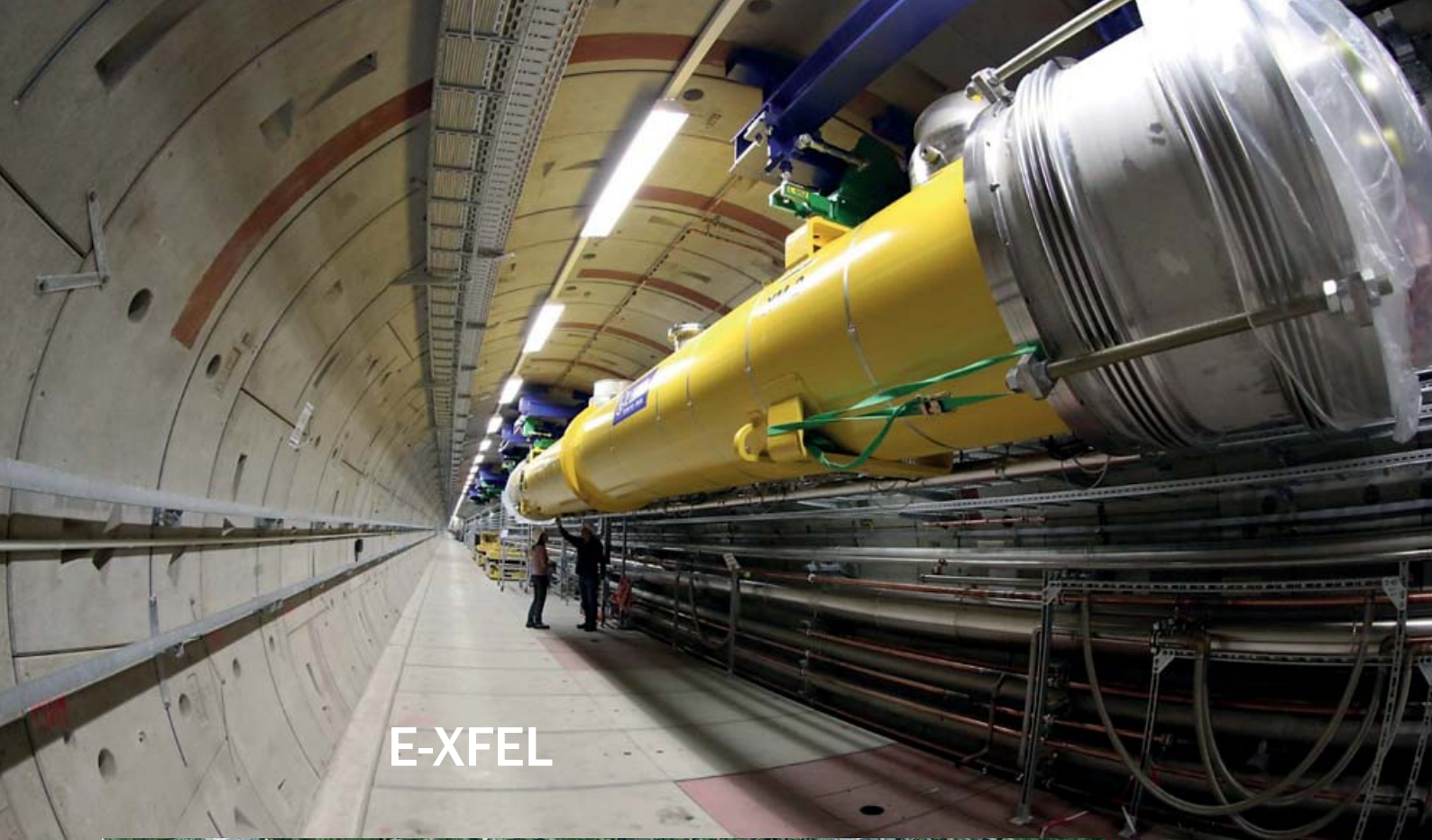
De første materialevidenskabelige eksperimenter med neutroner blev udført under og lige efter 2. verdenskrig i USA og Canada, som havde bygget kernereaktorer i forbindelse med Manhattan-projektet. Her viste det sig, at neutroner kunne bruges til at studere struktur, magnetisme og gittervibrationer i materialer. Dette arbejde gav Clifford Schull og Bertram Brockhouse Nobelprisen i fysik i 1994.

dende brint. Efter "nedkølingen" føres neutronerne vha. neutronguider ud til instrumenterne, som er placeret i forskellige afstande fra kilden – helt op til 160 m væk.

En kraftig laser – der skyder med røntgenstråling

I lighed med ESS faciliteten er E-XFEL, der er under opførelse nær Hamborg i Tyskland, et stort internationalt projekt med deltagelse af 12 lande, heriblandt Danmark.

Ligesom ESS er E-XFEL og andre røntgenlasere baseret på en lang, lineær accelerator, hvor ladede partikler accelereres op til 17,5 GeV, svarende til en hastighed ganske tæt på lysets. I E-XFEL er de ladede partikler elektroner i stedet for protoner, og i stedet for at ramme et metal, bliver bundter af elektroner sendt igennem et flere hundrede meter langt magnetsystem, en såkaldt undulator. Magnetterne sætter elektronbundterne i svingninger, og



E-XFEL



Foto: © DESY 2014

Foto af del af installationen af den 3,4 km lange accelerator på E-XFEL.

Acceleratoren starter ved Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) i Hamburg og løber 3,4 km under jorden til byen Schelefeld.

takket være deres ekstreme hastighed og omhyggeligt skræddersyede egenskaber vekselvirker elektronbunderne kraftigt med det udsendte røntgenlys. Det får elektronerne i et bundt til at danne yderligere mikro-bunder, som alle svinger i takt, hvilket får den udsendte røntgenstråling til at blive tusinder af gange kraftigere. Strålingen fra elektronerne ligner på mange måder laserlys, og derfor kaldes denne type facilitet ofte en fri-elektron-laser.

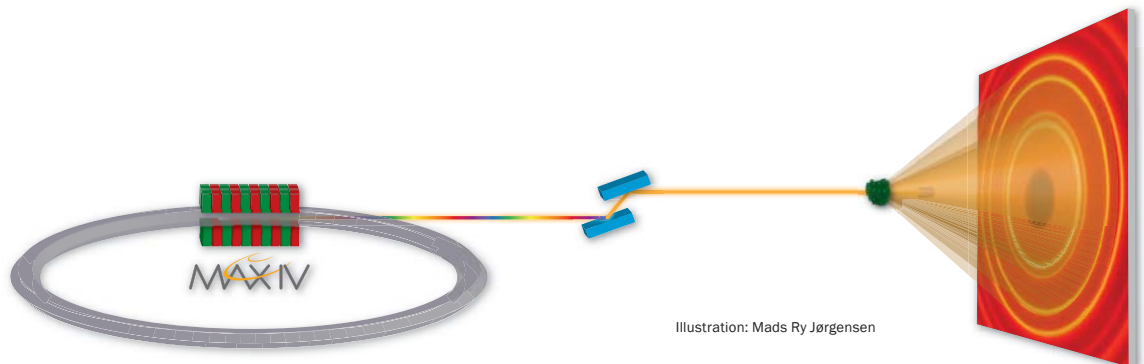
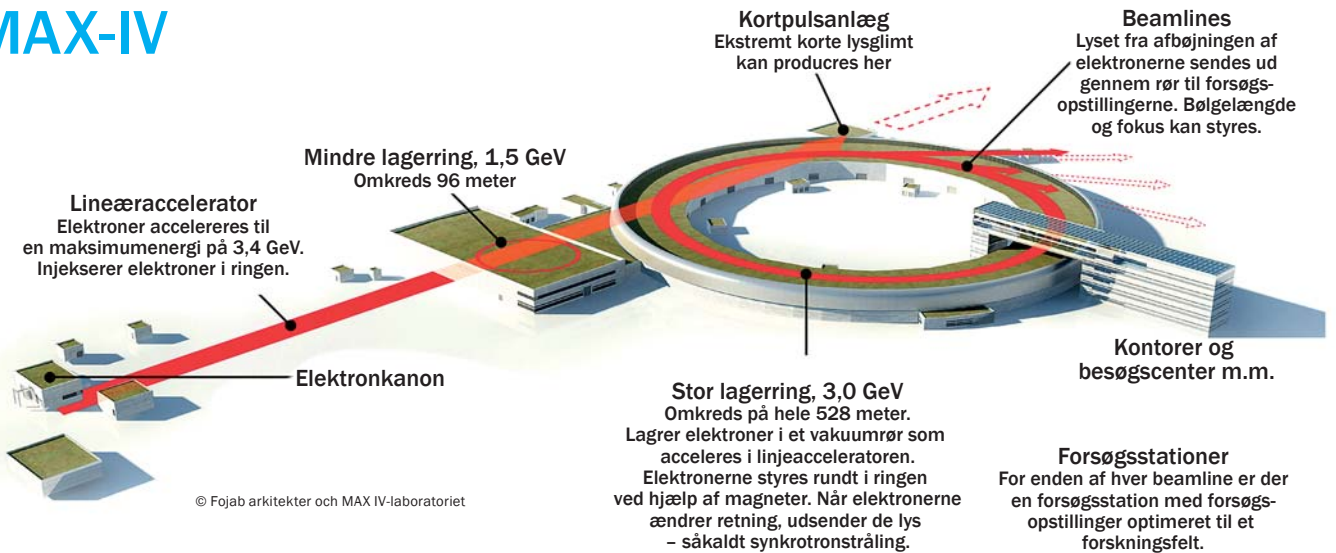
Pulserne af røntgenlys fra en fri-elektron-laser er udover at være utroligt intense også kendetegnet ved at være exceptionelt korte, typisk under 100 femtosekunder (en næsten ufattelig kort tidsenhed, da et femtosekund = 10^{-15} sekunder). Kombinationen af ultra-korte og ultra-intense pulser af røntgen åbner døre til en lang række af eksperimenter, som hidtil har været umulige, og man forventer, at den Europæiske XFEL vil bidrage med banebrydende eksperimenter indenfor mange områder, fra protein-studier til materialefysik og kemi.

Acceleratoren starter ved Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) i Hamburg og løber 3,4 km under jorden til byen Schenefeld, hvor facilitetens 6 instrumenter deler strålingen fra i alt 3 undulatorer. Instrumentet Femtosecond X-ray Experiments (FXE) bliver en dansk leverance til XFEL i et samarbejde mellem DTU Fysik og det danske firma JJ X-ray. Kombineret med et avanceret lasersystem til at "kickstarte" de kemiske reaktioner og bevæbnet med en lang række forskellige detektorsystemer vil dette instrument populært sagt blive i stand til at se ind i selve reaktionspilen i de kemiske reaktionsligninger.

MAX IV synkrotronen

Lige ved siden af det sted, hvor ESS opføres i Lund, er en anden stor facilitet ved at blive færdiggjort, nemlig MAX IV synkrotronen. I modsætning til de lineære accelerators på ESS og E-XFEL får MAX IV en såkaldt lagring, en ringformet accelerator som både kan accelerere og lagre partikler. I lagringen

MAX-IV



Skematisk tegning af pulverdiffraktions-beamline, fx i forbindelse med DANMAX på MAX-IV facilliteten. Røntgenstrålingen genereres, når elektronerne i lagerringen passerer igennem magnetfelterne i undulatoren. En enkelt bølgelængde

vælges ud vha. en monokromator og sendes ind mod prøven. Røntgenstrålingen vil blive spredt som kegler. Intensiteten og positionen af disse kegler optages på en detektor og kan bruges til at modellere den atomare struktur.

Røntgenstråling og røntgenkilder



Verdens første røntgenbillede: Röntgens kones hånd.

Røntgenstråling er elektromagnetisk stråling ligesom almindeligt synligt lys og radiobølger, men det har en meget kortere bølgelængde: 5 pm til 10 nm. Den korte bølgelængde betyder, at røntgenfotonerne har en høj energi – faktisk så høj, at de kan skade molekyler, herunder vores DNA, og strålingen kaldes derfor ioniserende stråling.

Røntgenstråling kan fremstilles ved hjælp af røntgenrør (som i tyskeren Wilhelm Röntgens oprindelige eksperiment fra 1895), hvor elektroner accelereres mod en anode af metal. Elektronerne bliver bremset brat, dvs. kraftigt accelereret, når de rammer de tunge metalatomer, og denne acceleration af ladede partikler udsender røntgenstråler. Strålingen fra et røntgenrør er ikke særlig intens, men heldigvis findes der andre måder at accelerere elektroner og derved lave røntgenstråling.

I en synkrotron accelereres elektronerne først i en lineær accelerator op til hastigheder tæt på lysets, hvorefter de skydes ind i en ringformet accelerator (selve synkrotronen), hvor yderligere accelerator-moduler vedligeholder elektronernes

energi, imens meterstore magnetiske elementer rundt om ringen på forskellig vis accelererer elektronerne i buede eller slalom-formede baner. Denne acceleration får elektronerne til at udsende stråling, der er mange størrelsesordner kraftigere end fra et røntgenrør. MAX IV i Lund åbner i 2016 og er en topmoderne synkrotron, der på flere parametre vil slå alle de eksisterende røntgenkilder.

Til at danne intens røntgenstråling kan man også benytte en enkelt, men meget kraftigere, lineær accelerator og en meget lang magnetstruktur med flere tusinde magneter med Nord-Syd pegende skiftevis hver vej, sådan at den stråling, der udsendes fra hver enkelt elektron, kommer i fase. Denne type accelerator kaldes en fri-elektron laser, da røntgenstrålingen har nogle af de samme egenskaber som en laserstråle, og intensiteten er mange gange kraftigere end selv en synkrotron. E-XFEL i Hamborg vil fra 2017 producere stråling, der er så kraftig, at den vil ødelægge mange af de prøver, der sættes ind i strålen. Heldigvis er pulserne så korte, at man kan nå at få et billede, inden prøven ødelægges en brøkdel af et sekund senere.

Oversigt over instrumenter med dansk deltagelse

Instrument	Facilitet, status	Forskningsområde	Dansk engagement
CAMEA	ESS, accepteret, ligger i anden fase	Spektrometer, studier af dynamik i komplekse faststofsystemer som fx superledere, magnetiske materialer med mere.	Designet i Dansk- schweizisk samarbejde mellem DTU, KU, EPFL Lausanne og Paul Scherrer Institutet
DANMAX	MAX-IV, aftale om Dansk-Svensk samarbejde netop indgået	Billeddannelse og diffraktion. Anvendelser indenfor en bred vifte af materialevidenskab, fysik, geologi mv.	Dansk-designet instrument, samarbejde mellem DTU og AU
ESTIA	ESS, accepteret, ligger i første fase	Reflektometri, studier af materiale-overflader.	Danske grupper på SDU og KU er oplagte brugere og gav indspil til science case
FXE	E-XFEL, formel konstruktionsfase påbegyndt	Ultrahurtig dynamik af kemiske systemer.	Dansk-designet instrument, samarbejde mellem DTU og det danske firma JJ-Xray.
HEIMDAL	ESS, accepteret, ligger i anden fase	Multi-disciplin instrument til strukturundersøgelser på flere skalaer, kombinerer diffraktion, småvinkelspredning og imaging.	Designet i Dansk- schweizisk samarbejde mellem AU, KU, og Paul Scherrer Institutet
LOKI	ESS, accepteret og formel konstruktionsfase påbegyndt	Småvinkelspredning på bløde materialer, herunder biologiske systemer.	ESS-designet instrument, med Danske interessenter fra bla. KU
MIRACLES	ESS, ansøgning netop indsendt	Spektrometer, studier af komplekse systemers dynamik, fx i glasser, biologiske systemer og brintlagring.	Designet i samarbejde mellem KU og ESS. Oplagte brugere på både RUC, KU og DTU
ODIN	ESS, accepteret og formel konstruktionsfase påbegyndt	Billeddannelse og diffraktion. Anvendelser indenfor en bred vifte af materialevidenskab, fysik, geologi mv.	ESS-designet instrument, med danske interessenter fra bl.a. KU og DTU

producerer MAX IV ekstremt intens røntgenstråling ved hjælp af elektroner med en energi på 3 GeV. MAX IV benytter specielle magneter i lagringen og kan derfor producere endnu mere intens røntgenstråling end andre lignende synkrotroner. Den intense stråling er specielt velegnet til såkaldt in-situ materialeforskning, hvor man undersøger materialer i realtid og under realistiske arbejdsbetingelser. Et eksempel kunne være op- og afladning af et batteri.

Samtidig gør de specielle magneter i MAX IV, at røntgenstrålerne kan fokuseres ned til få nm. Her ved kan man undersøge struktur og egenskaber i meget små områder i en prøve.

Forsøgene med røntgenstrålingen foregår ved en række individuelle instrumenter (instrumenter koblet på synkrotroner kaldes "beamlinjer"), der er placeret hele vejen rundt om lagringen. Hver af disse beamlinjer koster omkring 100 mio. kr., men der er alligevel stærk konkurrence om hvilke forskningsfelter/metoder, der skal have prioritet, da der kun er plads til ca. 20. Nogle af de planlagte beamlinjer ved MAX IV er allerede reserverede til specifikke instrumenter og metoder, mens andre stadig er åbne over for forslag fra forskningsinstitu-

tioner og industrielle udviklingsafdelinger.

En række danske materialeforskere er gået sammen og har stillet forslag om, at Danmark bygger en beamlinje til materialeforskning på MAX IV (kaldet DANMAX), der skal kunne bruges til eksperimenter med imaging og såkaldt pulverdiffraktion. Beamlinjen fokuserer på rigtige materialer under realistiske betingelser målt i realtid. En stor del af arbejdet bliver derfor at udvikle prøvemiljøer og eksperimentelle opstillinger, hvor forskerne kan opnå de ønskede betingelser og samtidig få eksperimentelle data af høj kvalitet.

Valuta for skattekrone

Ved at anvende neutron- og røntgenstråling – og ofte i kombination – er man i stand til at undersøge en mængde materialer og besvare vigtige videnskabelige spørgsmål indenfor mange fagområder, fx. fysik, kemi, biologi, medicin, geologi, arkæologi og ingeniørvidenskaberne. Materialeforskning er en vigtig brik i løsningen af mange store samfundsudfordringer indenfor energi, sundhed, miljø, osv. Så formentlig har bidragsyderne til ESS, MAX-IV og X-FEL, altså Europas skatteborgere, fået valuta for pengene, når regnskabet skal gøres op om 40-50 år. ■

Læs/lær mere:

Mere om ESS:
<http://europenspallation-source.se>

Her kan man finde både film om faciliteten og 360° visualisering

Film om MAX-IV
<http://vimeo.com/57051515>

Mere om XFEI
<http://www.xfel.eu>

Hvis man skal forstå forskellen på en glas og en væske er det ikke nok at vide, hvordan atomerne sidder placeret, man skal også vide hvordan de bevæger sig. Det kræver, at man kan studere glas og væske på den rigtige længdeskala og på den rigtige tidsskala. En teknik kaldet uelastisk neutronspreddning er helt unik til det formål.

Et tidsmikroskop

- oplev verden på et nanosekund

Når man kigger på verden, opdager man noget forskelligt alt efter, hvilken længdeskala man ser på. Valget af længdeskala er derfor helt fundamentalt i ethvert naturvidenskabeligt studie, og det sætter rammerne for, hvad vi kan undersøge. I praksis vælges længdeskalaen for et studie ofte, når man vælger, hvilken måleteknik man vil bruge. Fx kan en lineal måle noget, der er nogle centimeter langt, mens den egner sig dårligt til at måle afstande på mange kilometer eller få mikrometer. En fuldstændig beskrivelse af et system kræver typisk, at systemet studeres på mange længdeskalaer, og derfor må man bruge forskellige metoder. Et elektronmikroskop kan ikke fortælle noget om, hvor stort arealet af Amazonas er, og satellitfotoer kan ikke fortælle noget om, hvordan planternes grønkorn er opbygget.

Tid spiller en tilsvarende rolle: Man ser noget forskelligt alt efter, hvilken tidsskala man studerer et fænomen på. Den simpleste måde at ændre tidsskala er ved at vise film i forskellige hastigheder. Hvis man vil se, om der er offside i fodbold, bruger man slowmotion, men hvis man vil se en plante vokse, må man i stedet lave et time-lapse, hvor en måneds film vises i løbet af et par minutter.

Længder og tid i materialeforskningen

Hvis vi indskrænker os til materialeforskning er der stadig mange længdeskalaer på spil. Der er fx kemiske bindinger på Ångstrømskalaen (0,000000001 m eller 0,1 nanometer (nm)). Der er krystalitter og biologiske celler, som er mikrometer store. Og der er lufthuller, revner eller andre uregelmæssigheder på millimeterskalaen. Hvis hårdheden, holdbarhe-

den og elasticiteten af eksempelvis træ, asfalt eller en kage skal beskrives og forstås fuldstændigt, er man derfor nødt til at dække skalaer fra 0,1 nm til 1 cm, og det kræver mange forskellige måleteknikker.

Når det, der skal måles, ikke er en struktur, men en bevægelse eller en ændring i strukturen, skal der bruges nogle andre redskaber. De fleste metoder til at måle ændringer går essentielt ud på, at man måler den samme størrelse med et bestemt tidsinterval. Man laver altså en slags film af det, der foregår.

I ethvert givent studie skal man altså bruge både den rigtige tidsskala og den rigtige længdeskala. For fx at undersøge, om arealet af Amazonas vokser eller bliver mindre, skal man studere på en længdeskala i omegnen af 100 kilometer og på en tidsskala, der er omkring et par år. Man får ikke svaret ved at filme ét enkelt træ i fem år for at se, om det bliver fældet eller ej – her er tidsskalaen rigtig, men længdeskalaen forkert, for selvom dette ene træ stadig står der, kan resten af skoven jo være forsvundet. Det hjælper heller ikke at lave en satellitfotofilm af en times varighed – så er længdeskalaen rigtig, men tidsskalaen forkert. Det rigtige valg er at lave en satellitfotofilm, hvor der bliver taget et billede hver måned i løbet af nogle år. Det virker måske simpelt nok at vælge længde- og tidsskala i dette eksempel, men hvis man forsker i endnu ukendte fænomener, kan man let komme til at kigge det helt forkerte "sted" på tids- eller længdeskalaen.

Der er ikke en én-til-én-sammenhæng mellem, hvad der er den relevante tidsskala og længdeskala,

Forfatterne

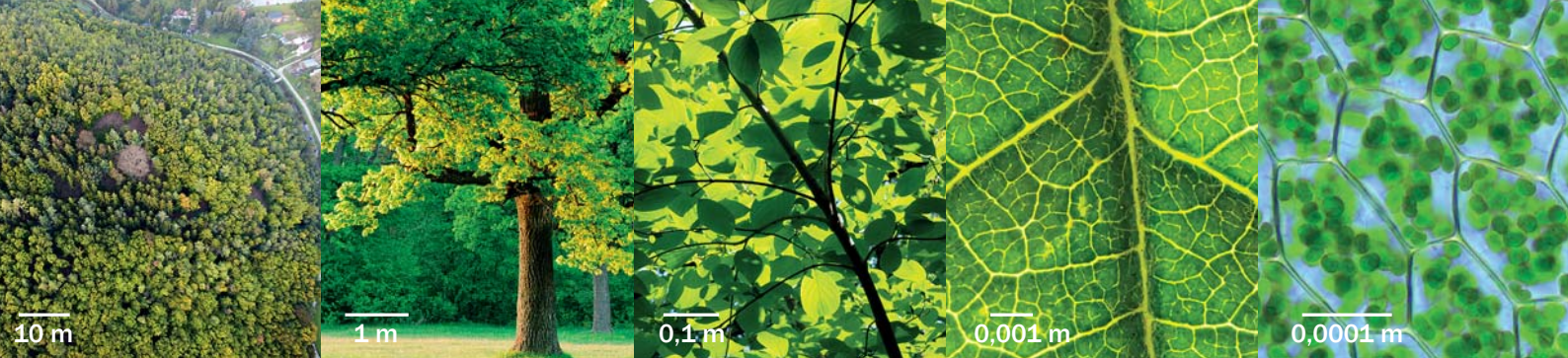


Kristine Niss, lektor
kniss@ruc.dk



Henriette Wase Hansen,
ph.d.-studerende
hwase@ruc.dk

Begge ved forskningscentret Glas og Tid, NSM, RUC



Længde- og tidsskalaer

For at studere et givet fænomen skal man studere verden ved en bestemt længdeskala og en bestemt tidsskala. Det er illustreret i diagrammet med længde på x-aksen og tid på y-aksen (bemærk, at skalaen er logaritmisk).

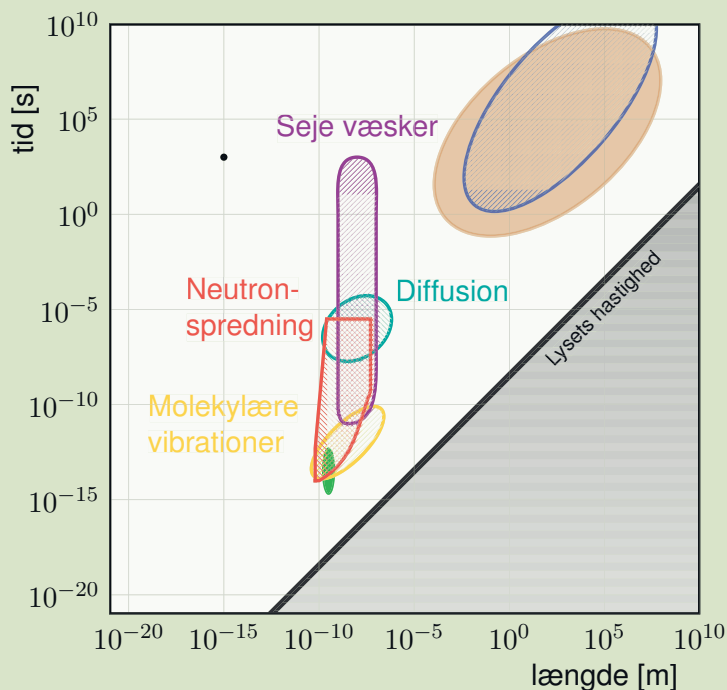
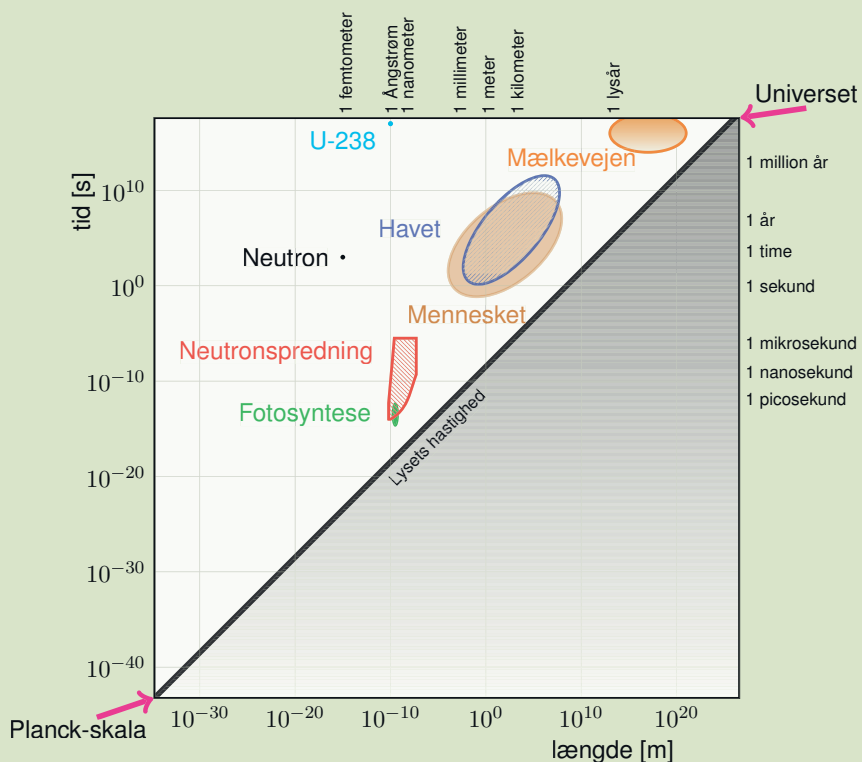
Figurens øverste højre hjørne er den længste tid, man kender, og det største man ved noget om: universets alder og det synlige univers' størrelse. I det nederste venstre hjørne ses det mindste, kvantemekanikken tillader: Planck-længden og Planck-tiden. Man ved ikke meget om, hvad der findes på disse ultramikroskopiske skalaer.

Lysets hastighed, som benævnes c , bliver til en ret linje med hældning én i denne figur. Den nederste højre halvdel af figuren er et "forbudt område", fordi intet kan bevæge sig hurtigere end lysets hastighed.

For de fleste ting er det lidt en smagssag, hvor man præcis vil placere dem på figuren. Vi har fx valgt, at menneskets længste tid er 100 år, mens den korteste er 0,01 sekund, som er den korteste tid, vi kan sanse uden teknisk hjælp. På figuren ses, at mennesket og havet "lever" på ca. samme tids- og længdeskala, mens mælkevejen er meget langsommere og større, og fotosyntesen er meget mindre og hurtigere. Som eksempler på meget små ting, der ændrer sig meget langsomt, har vi indtegnet uran-isotopen 238, et atom, som har en meget lang halveringstid, der er næsten lige så lang som universets alder. Den frie neutron er også indtegnet; den henfalder i løbet af ca. et kvarter.

Neutronspreddning kan "se" ting, der i længde og tid ligger inden for det røde område. I den nederste version af figuren har vi zoomet ind på dette område. Vi har samtidig indtegnet nogle af de forskellige atomare og molekylære processer. Som man kan se, er der et kæmpe overlap, mellem det neutroner "ser", og det område, som er vigtigt for at forstå atomer og molekylers strukturer og bevægelser. Derfor er neutronspreddning en meget vigtig teknik.

Det lilla område illustrerer bevægelser i glasdannende væsker. Bevægelserne strækker sig over et stort område på tidsskalaen, mens det ikke fylder ret meget på længdeaksen. Denne udstrækning over tid kombineret med en snæver længdeskala er en af grundene til, at glasdannende væsker er et udfordrende og spændende grundvidenskabeligt forskningsområde. Vi mangler en fundamental forståelse af, hvorfor molekylerne bliver så langsomme, uden det involverer strukturer over store længder.

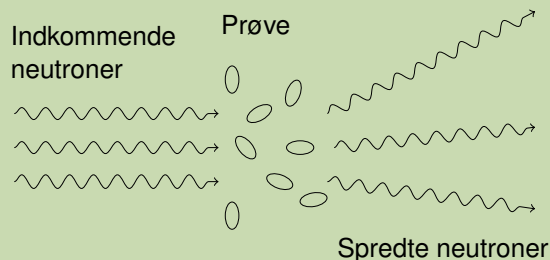


Uelastisk neutronspreddning

I neutronspreddningseksperimenter sender man en stråle af neutroner ind på en prøve, fx en væske. Neutronerne støder sammen med atomkernerne i prøven. Stødet kan enten være elastisk eller uelastisk. Hvis stødet er elastisk, og der ikke bliver overført energi, kan man få information om, hvor atomerne er: strukturel information. Hvis stødet er uelastisk, og der er overførsel af energi, kan man få information om atomernes bevægelser: dynamikken.

Ved uelastisk neutronspreddning kan man sige, at man sætter atomerne i prøven i bevægelse. Man kan sætte gang i forskellige bevægelser ved at vælge forskellige bølgelængder af neutronerne, fordi bølgelængden og energien hænger sammen. Ved at vælge forskellige bølgelængder eller energier kan man både lære noget om små bevægelser, der kun kræver lidt energi at sætte i gang, og større bevægelser, der kræver meget energi at sætte i gang.

En neutrons bølgelængde er typisk i størrelsesordenen 1 Ångstrøm. Det svarer til en energi på ca. 1 kJ/mol. I neutronspreddning bliver energien ved hjælp af Plancks konstant målt i frekvens, altså pr. sekund. Det betyder, at ligesom der



er en særlig længdeskala, vi kan bruge neutronerne til at studere, er der en særlig tidsskala, som vi kan bruge neutronerne til at se. Den tidsskala hænger sammen med energien og bølgelængden på neutronen. En energi på 1 kJ/mol svarer til, at neutronerne kan se atomernes bevæge sig med en frekvens i terahertz (tusind milliarder bevægelser pr. sekund). Eller sagt på en anden måde: Neutronerne kan se atomernes bevægelser, som kun tager tusind milliardtedele af et sekund.

men ofte er det sådan, at ændringerne i store ting er langsomme, mens ændringerne i små ting er hurtige.

Uelastisk neutronspreddning – et tidsmikroskop

Når man ser på ændringer af strukturer i materialer, kan man også i nogen grad bruge teknikken med at filme, men hvis man virkelig vil studere de fundamentale bevægelser af atomer og molekyler er filmemetoden ofte ubrugelig, fordi det ikke er muligt at tage billeder eller måle hurtigt nok. Med neutronspreddning kan vi se tider, der er meget korte. Det er det, vi mener med titlen “Tidsmikroskop”. Neutronerne zoomer så at sige tidsligt ind på verden og viser noget, der foregår så hurtigt, at det aldrig ville kunne registreres med vores sanser. Vores sanser gør, at vi kan registrere ting ned til en hundrededel af et sekund. Med neutroner kan vi imidlertid studere bevægelser, der sker helt ned til en tusindedel af en milliardtedel af et sekund, som også hedder et picosekund (10^{-12}). Det er ufatteligt kort tid.

Neutronspreddning giver både tidslig og stedslig information, men ligesom andre teknikker kan neutronspreddning kun sige noget om ting på en

bestemt skala i både tid og sted. Det fantastiske er, at det område, der kan undersøges med neutronspreddning, har kæmpe overlap med det område, som er væsentligt for at forstå atomer og molekylers strukturer og bevægelse i materialer, flydende stoffer, biologiske systemer osv.

Seje væsker og glas

Vores forskning handler om glas og glassdannende væsker. Med “glas” mener vi noget meget mere generelt, end man gør i daglig tale. På fysikersprog er glas alle mulige faste stoffer, der ikke er krystallinske. Man siger nogle gange, at glas er en slags væske. Det er både lidt rigtigt og helt forkert. Hvis man kigger på atomernes placering i stoffet, så ligner glas præcis en væske. Atomerne ligger huller til bulter i modsætning til i normale krystallinske, faste stoffer, hvor atomerne sidder i et fint gitter. Forskellen på en glas og en væske ligger ene og alene i, hvordan atomerne bevæger sig i forhold til hinanden. I en væske fiser de rundt på må og få, mens de i en glas sidder fast og vibrerer lidt.

Glas dannes ved at køle en væske ned til en bestemt temperatur, som afhænger af det konkrete materiale. Lige over denne temperatur er væsken meget sej.

Det vil sige, den flyder som en væske, men det går virkelig langsomt. Når stoffet er i denne tilstand – altså den seje væske – sker der noget interessant med dynamikken. Den spreder sig ud som en slags vifte, og der foregår bevægelser på rigtig mange tidsskalaer. Det helt særlige er, at de relevante længdeskalaer ikke strækker sig over et ret stort spænd. De mindste længder er ca. 1 nm, altså størrelsen af et lille molekyle. Den længste relevante længdeskala er 100 nm, og hvis man opbevarer væsken i en æske, der er 100 nm x 100 nm x 100 nm, vil den opføre sig præcis, som hvis man havde den i en mælkekarton. På den måde spiller længdeskalaen en mindre rolle. På den tidlige akse strækker dynamikken sig samtidig enormt meget ud. Der sker vibrationer med en svingningstid på blot nogle få picosekunder, mens atomernes placering i forhold til hinanden, den mikroskopiske struktur, ændres i løbet af flere timer. Det er de langsomme strukturelle ændringer, som fører til, at væsken kan flyde, omend sejt og langsomt.

Hurtige bevægelser styrer de langsomme

Vores og andres forskning viser meget overraskende, at de hurtige og langsomme bevægelser hænger sammen. Vi har målt molekylernes hurtige (picotil nanosekund) bevægelser med neutronspreddning ved forskellige temperaturer og tryk. Bagefter

har vi målt de langsomme strukturelle ændringer ved de samme temperaturer og tryk, og det viser sig, at de hurtige bevægelser tilsyneladende har helt afgørende betydning for, hvordan væsken flyder i løbet af den næste time. De langsomme strukturelle ændringer, som fører til, at væsken flyder, er tusind milliarder gange langsommere end de hurtige bevægelser målt med neutronspreddning. Det svarer altså til, at det, der sker i løbet af et minut, er styrende for, hvad der sker de næste par millioner år. Umiddelbart lyder det helt urimeligt, men vi tror, at det skyldes, at de langsomme ændringer ikke er kontinuerte. Der sker altså ikke hele tiden noget meget langsomt, i stedet er det sjældne, små hurtige ændringer, som styrer selv de meget langsomme ændringer.

Der er stadig mange ting, vi ikke forstår omkring de seje væsker og glas, og der ligger meget forskning forude. Forskningen handler både om de dybe grundlæggende spørgsmål, og om hvordan glasformen kan give nye muligheder i alt fra medicinalindustri til vejbelægning. Det meste af det, der skal undersøges, er knyttet til bevægelser og ændringer i væsken, og noget tyder altså på, at særligt de hurtige ændringer er meget vigtige. Derfor er uelastisk neutronspreddning en helt central teknik i vores arbejde. ■

Ydere læsning

Glas – den fjerde tilstandsform. *Aktuel Naturvidenskab* nr. 2/2006. f

Bløgdindlæg v. Kristine Niss om hvorfor glasformen er vigtig for medicinalindustrien: hvidenskab.dk/blog/glas-fysik-og-fremtidens-medicin

Artikel om hvordan glasforskning har betydning for udvikling af bedre asfalt der kan reducere CO₂-udledningen: videnskab.dk/kultursamfund/bedre-asfalt-skal-reducere-co2-udledningen

Link til virkelig fin animation af længdeskalaer af Cary og Michael Huang, "The Scale of the Universe": htwins.net/scale2

Annonce:

Matematikvejlederuddannelsen

”Man får lyst og mod til at prøve nye undervisningsmetoder”

Vi kender dem alle. Flittige og arbejdssomme gymnasieelever der alligevel snubler over de matematiske problemer - både i faget matematik og i de mange matematikafhængige fag.

Kort om uddannelsen

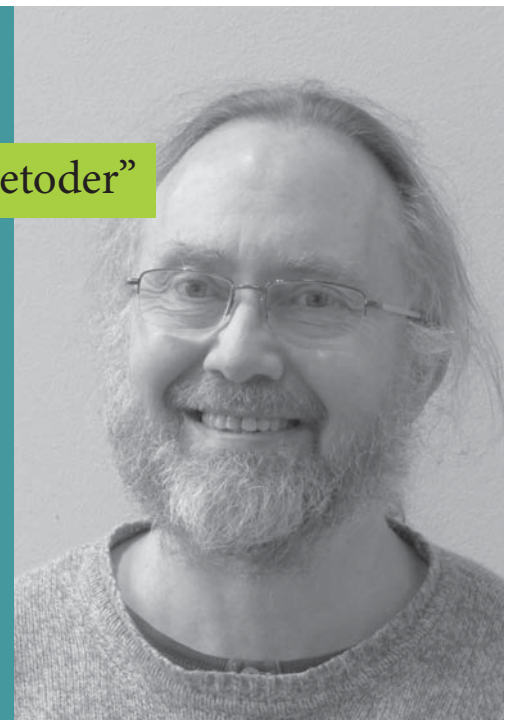
Matematikvejlederuddannelsen giver redskaber til at fjerne snublestenene for elever med læringsvanskeligheder.

Uddannelsen viser via simple tests, hvordan du indentificerer og diagnosticerer de elever, der har problemer. Gennem arbejdet med miniprojekter bliver undervisningen gjort praksisnær, og du kan fra første semester hjælpe dine elever med læringsvanskeligheder til en ny forståelse af matematikfaget.

”Man får et helt andet perspektiv på egen undervisning. Matematikvejlederuddannelsen forsyner os med et begrebsapparat og en praktisk erfaring, der gør os bedre i stand til at forstå eleverne.

Det er tankevækkende hvor usikker, selv de dygtigste elevers matematiske viden er. Uddannelsens teoretiske indhold har hjulpet mig til at forstå problemernes karakter. Det er meget berigende”

*Jørgen C. Ebbesen, cand. scient.
Marie Kruses Skole*



Roskilde Universitet

Læs mere på om uddannelsen på matematikvejleder.ruc.dk



Magnetoelektriske materialer finder vejen til fremtidens IT

I magnetoelektriske materialer er magnetiske og elektriske egenskaber sammenkoblede på en måde, der er interessant i forbindelse med fx udvikling af fremtidens harddiske. At forstå de magnetoelektriske materialer i detalje er dog en grundvidenskabelig og materialekemisk udfordring.

I nutidens computere lagrer man information på to forskellige måder. På en harddisk lagrer man informationen *magnetisk*. Det sker ved brug af mikroskopiske stangmagneter, som kan vendes i to forskellige retninger svarende til de logiske nulle og et-taller alle computere bruger til at arbejde information. Magnetisk lagring er permanent og kræver ingen strøm for at blive opretholdt. Til gengæld tager det relativt lang tid at skrive og læse information på denne måde. Læse- og skrivehastigheden kan øges væsentligt, hvis information lagres *elektrisk*. Det kan man gøre ved at fylde beholdere, såkaldte kondensatorer, op med elektrisk ladning. Fyldte og tomme beholdere repræsenterer da et-taller og nulle. Sådant foregår informationslagring i de RAM-enheder, der sidder i alle computere. At læse og skrive information foregår nu lynhurtigt, men elektrisk ladning er flygtig: Slukker man for kredsløbene, taber man sin information. En hukommelsesteknologi, der kombinerer RAM-enhedens læse- og skrivehastighed med den magnetiske lagrings permanente karakter, ville derfor med ét slag kunne fjerne én af de store flaskehalse i moderne computerteknologi.

Informationslagring er blot en af mange mulige anvendelser af de såkaldte *magnetoelektriske* materialer, hvor de elektriske og magnetiske egenskaber er sammenvævede og vekselvirker med hinanden. En sådan kobling har nogle usædvanlige konsekvenser. Fx kan man påvirke et materiale med et ydre magnetfelt og derved ændre dets elektriske egenskaber, eller man kan påvirke et materiale med et ydre elektrisk felt og ændre dets magnetiske egenska-

ber. Sådanne "håndtag" på elektriske og magnetiske egenskaber giver oplagte muligheder for ny teknologi. Andre eksempler på mulige anvendelser af magnetoelektriske materialer er meget præcise sensorer og hukommelseenheder med 4 logiske tilstande (0, 1, 2 og 3) bestemt af den magnetiske og den elektriske tilstand.

Før det teknologiske potentiale kan forløses er det dog nødvendigt at forstå og katalogisere de mulige mikroskopiske mekanismer bag den magnetoelektriske kobling. Til dette grundvidenskabelige formål er neutronspredning et afgørende værktøj, da det er essentielt at have information om sammenhængen mellem krystalstruktur på den ene side og magnetisk struktur og dynamik på den anden. Netop studiet af magnetisme er iblandt neutroners specifikke styrker.

Elektrisk og magnetisk polarisation

Materialers magnetiske og elektriske egenskaber afhænger i meget høj grad af, hvordan atomerne i materialet sidder i forhold til hinanden. For at et krystallinsk materiale kan udvise en *elektrisk polarisation*, er det nødvendigt, at de positivt ladede ioner i krystalstrukturen forskyder sig i forhold til de negativt ladede ioner. Det giver i så fald materialet en elektrisk plus-pol og en minus-pol ligesom i et batteri.

Magnetisk polarisation er det, de fleste forstår ved magnetisme, og som vi fx anvender, når vi sætter indkøbsbilleden fast på køleskabsdøren. De magneter, der finder anvendelse hér, er såkaldte *ferromagneter*. På atomart plan skyldes ferromagnetisme (og

Forfatterne



Rasmus Toft-Petersen, Instrument-ansvarlig Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Tyskland
rasmus.toft-petersen@helmholtz-berlin.de



Ellen Fogh, ph.d.-studerende Institut for Fysik, DTU
elfogh@fysik.dtu.dk



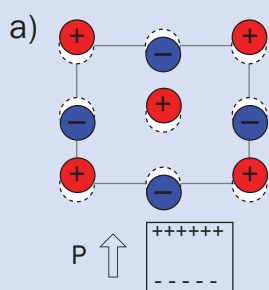
Niels Bech Christensen, seniorforsker, Institut for Fysik, DTU.
nbch@fysik.dtu.dk



Forsigtigt nedsænkes en krystal af det magnetoelektriske materiale LiCoPO_4 i en 15 Tesla magnet på det dansk-byggede RITA-II tre-akse spektrometer, som står på Paul Scherrer Institutet i Schweiz. Neutronerne kommer ud af den grønne cylinder til højre, og detekteres i den gule analysatortank til venstre.

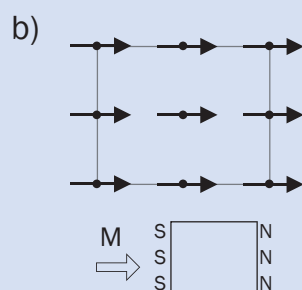
Foto: Katrine Sejling Haaning

Elektrisk polarisation samt magnetisering



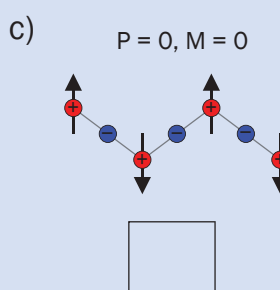
Elektrisk polarisation

a) Når de negativt (blå) og positivt ladede (røde) ioner forskydes i forhold til hinanden, opstår der en elektrisk polarisation, P , vist med den hvide pil. Den lille kasse viser den overordnede ladningsfordeling.



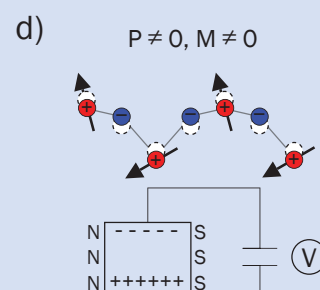
Magnetisering

b) Når ionernes spin peger i samme retning har materialet en magnetisering, M , dvs. det har en magnetisk nordpol og en sydpol.



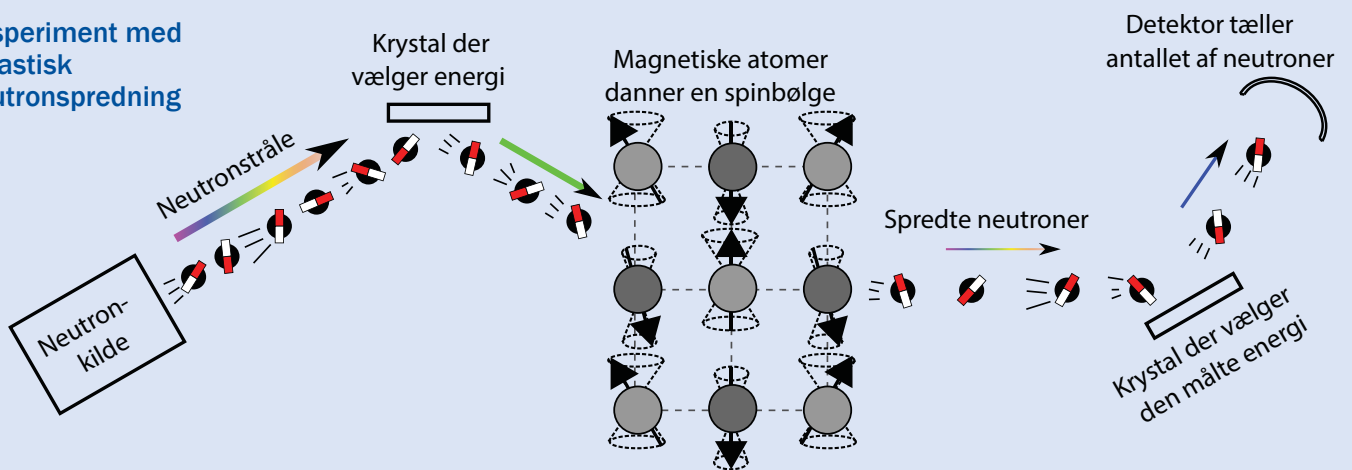
Et magnetoelektrisk materiale under ordningstemperaturen, $T < T_c$

c) Når man ikke påvirker det magnetoelektriske materiale med et ydre magnet- eller elektrisk felt er både den elektriske polarisering og magnetiseringen nul.



d) Hvis man derimod påtrykker fx et elektrisk felt bliver begge disse størrelser forskellige fra nul.

Eksperiment med uelastisk neutronspredding



Figuren viser et eksperiment med såkaldt uelastisk neutronspredding: En neutronkilde producerer en stråle af neutroner med forskellige energier. Med en særlig krystal udvælges neutroner med én bestemt energi og sendes imod prøven. Inde i prøven vekselvirker neutronernes spin (vist som små stangmagneter) med de exchange-koblede

atomare spins (vist med pile hvis retning varierer i en spinbølge-tilstand) hvilket ændrer neutronernes retning og energi. Neutroner med en energi, der udvælges vha en anden krystal, sendes endelig til en detektor. På den måde kan man finde forskellen i energi på de indkommende og spredte neutroner.

de mere komplicerede former for magnetisme, som ofte findes i magnetoelektriske materialer), at visse atomer i det periodiske system danner magnetiske ioner, når de indgår i kemiske forbindelser. Vi kan tænke på magnetiske ioner som små stangmagneter med en nord- og en sydpol i analogi med jordens magnetiske poler. Ofte angives en magnetisk ion med en lille pil (kaldet et *spin*), der peger fra den magnetiske sydpol til den magnetiske nordpol.

Exchange-vekselvirkninger og magnetisk struktur

Når to sådanne ioner sidder i nærheden af hinanden aktiveres en pudsigt kvantemekanisk vekselvirkning kaldet *exchange*, som har den effekt, at de relative orienteringer af ionernes spin bliver gensidigt afhængige. Fokuserer vi fx på to nabo-atomer i et jernkrystal, kan disse vinde energi, hvis spinnene peger i samme retning. Det samme vil gælde for *alle* nabo-par, så netto-effekten af exchange-vekselvirkningen i jern er, at alle spin gerne vil være parallelle. Magnetfelterne fra hver af de atomare stangmagneter adderer derfor op til et makroskopisk magnetfelt, som vi kan bruge til at fæstne en magnet til en køleskabsdør eller til at gemme information på en harddisk.

I andre materialer giver exchange-vekselvirkninger anledning til langt mere komplicerede strukturer, der ikke nødvendigvis resulterer i et makroskopisk magnetfelt, og derfor kræver mere sofistikerede detektionsteknikker. Fx findes der *antiferromagneter*, hvor alle nabo-spins er antiparallelle, eller *spiral-strukturer*, hvor de atomare magneter danner strukturer, der mest af alt minder om den velkendte DNA-helix. Neutroner er følsomme over-

for sådanne strukturer, idet de spredes på en måde, der er en præcis signatur af, hvordan retningen og styrken af magnetfeltet fra de atomare spins varierer på atomar skala. Det forhold sætter os i stand til fuldkommen at bestemme materialers magnetiske struktur med neutronspredding.

Atomernes placering er altafgørende

Alt dette kan dog kun lade sig gøre, når spinnene har fundet sig til rette i en ordnet struktur, men for en given styrke af exchange-vekselvirkningerne sker dette kun under den såkaldte *magnetiske ordningstemperatur*, som vi her kalder T_O . For temperaturer, der er højere end T_O roterer spinnene rundt i alle retninger uafhængigt af hinanden. Størrelsen af T_O er bestemt af styrken af exchange-vekselvirkningerne, og disse afhænger på afgørende vis af den indbygdes placering af atomerne, dvs. af krystalstrukturen. Denne magnetiske orden har afgørende betydning for den magnetoelektriske mekanisme.

Ved at lægge et elektrisk felt på et magnetoelektrisk materiale ændres atomernes indbygdes placering. Dermed ændres vekselvirkningerne imellem magnetiske ioner, og det kan give anledning til ændringer i den magnetiske struktur. Denne ændring i strukturen kan være at alle spinnene drejer i samme retning og producerer en magnetisering af materialet – præcis som i jern. Sådant kan man kontrollere magnetiske egenskaber på elektrisk vis.

Selv når fysikerne har identificeret sammenhængen mellem krystalstruktur og magnetisk struktur, resterer der dog et praktisk problem: Den magnetoelektriske effekt er kun til stede for temperaturer under T_O , som i et givet materiale kan være langt

under stuetemperatur. En afgørende materialekemi udfordring med henblik på teknologisk udnyttelse i fremtidens elektronik er derfor at identificere materialer, hvor exchange-vekselvirkningerne er så stærke, at den magnetoelektriske effekt er til stede ved stuetemperatur. Med andre ord er det ikke nok at kende krystalstruktur og magnetisk struktur. Det er også nødvendigt at kunne måle styrken af exchange-vekselvirkningerne. Men hvordan finder man disse?

Her kommer neutronspredning virkelig til sin ret, da neutronerne har netop den rette energi til at anslå magnetiske bølger i perfekt ordnede spingitre: På grund af exchange-vekselvirkningerne vil en drejning af ét spin bort fra dets foretrukne retning forplante sig til nabo-spinnene, hvorved en såkaldt *spinbølge* udbreder sig i materialet i analogi med en bølge på en guitarstreng. Sammenhængen imellem bølgelængden (tonen) og energien af spinbølger giver information om vekselvirkningerne i selv meget komplekse systemer af magnetiske ioner, og kan som noget helt unikt måles direkte ved hjælp af en teknik kaldet uelastisk neutronspredning. Her findes bølgens energi som forskellen mellem energien af de indkommende og spredte neutroner. Med styrken af exchange-vekselvirkningerne som sidste brik i puslespillet kan man opnå en udtømmende forståelse af de mekanismer, der på atomart niveau ligger bag magnetoelektriske materials egenskaber.

Udsigt til gennembrud

Men præcis hér, hvor neutronspredning giver os information, der ikke er tilgængelig med nogen andre eksperimentelle teknikker, afslører den også sin største svaghed: Der er ikke nok neutroner! Sandsynligheden for at anslå en spinbølge er så lille, at kun én ud af omkring hundrede millioner neutroner får æren. Konsekvensen er, at de observerede signaler er svage, og at der derfor kan være potentielt afgørende detaljer, som drukner i støjen. Den manglende følsomhed overfor detaljer har været en flaskehals i forhold til at forstå de magnetoelektriske materialer til bunds og dermed for at kunne anvende dem til teknologiske formål.

European Spallation Source (ESS) i Lund vil give os adgang til enorme neutronintensiteter, og kombineret med nye forbedrede instrumenter vil det uden tvivl føre til afgørende gennembrud. Danske og schweiziske forskere samarbejder om at konstruere et instrument, CAMEA, der specifikt er designet til studier af spinbølger og vibrationer af krystalgitteret. Flere andre instrumenter vil tillade detaljerede studier af magnetiske strukturer. Der er derfor rige muligheder for, at danske fysikere og syntese-kemikere vil kunne udnytte den geografiske nærhed til ESS og bidrage afgørende til udviklingen af magnetoelektriske materialer, der kan finde vej til fremtidens harddiske. ■

Videre læsning...

Tre tigerspring for materialeforskningen. *Aktuel Naturvidenskab* nr. 1/2015

Mere om uelastisk neutronspredning: *Et tidsmikroskop: Aktuel Naturvidenskab* nr. 1/2015

ANNONCE



Ingeniørstuderende fortæller, hvordan de anvender naturvidenskabelige fag.

Få et fagligt oplæg til din undervisning

Book en ingeniørstuderende og få nye vinkler på matematik, kemi og innovation.

Vi tilbyder forskellige faglige oplæg, hvor vores ingeniørstuderende kommer ud til jer og viser, hvordan de anvender naturvidenskabelige og tekniske fag i praksis. Oplægene inspirerer med konkrete projekteksempler fra de studerendes studier.

Prøv fx

Leg, læring og gamedesign: Vi perspektiverer bl.a. fag som design, innovation, it,

programmering og teknologi med oplæg om udvikling af læringsplatforme, gamedesign og interaktive legeredskaber.

Innovation, forretningsudvikling og idégenerering: I får et indblik i et virksomhedsprojekt, hvor vi fortæller om produktudviklingsprocessen fra idégenerering af ny teknologi til lancering af produktet på det globale marked.

Kemi og bioteknologi: Vi viser, hvordan vi i projekter anvender viden om kemi og bioteknologi til fx at brygge øl, genvinde naturlige farvestoffer til fødevarer eller undersøge kinesisk malurts medicinske potentiale.

Se og book alle vores foredrag og brobygningstilbud på www.sdu.dk/tek/brobygning
Kontakt os for nærmere information:
Mette Andersen på mcm@tek.sdu.dk

Røntgen-snapshots fanger kemi i flugten

De grundlæggende skridt i kemiske reaktioner foregår ufatteligt hurtigt. For at se ind i selve reaktionspilen i en kemisk ligning, må man derfor have et "kamera", der kan tage billeder på en titusindedel af en milliardtedel sekund og med en opløsning på atomar skala. Og det kan man med røntgenstråler.

Et picosekund (10^{-12} sekund) er et nærmest ufatteligt kort tidsrum: På kun godt et sekund bevæger en lysstråle sig fra Jorden til Månen – på et picosekund bevæger den samme lysstråle sig blot 0,3 millimeter. Men for at observere og forstå dynamiske fænomener som fotokemiske reaktioner (dvs. kemiske reaktioner sat i gang af lys) er det nødvendigt med et "kamera", der kan tage billeder med lukkertider i størrelsesordenen picosekunder. Bevæbnet med information fra de nyeste røntgenkilder og i et bredt internationalt samarbejde er det lykkedes for forskere fra DTU at observere de strukturelle forandringer, som molekyler undergår i kemiske reaktioner med en tidsopløsning på picosekunder – dvs. at se ind i selve reaktionspilen på kemiske reaktioner. Det er bl.a. lykkedes at se, hvordan proteiner kan optage store mængder lysenergi uden at gå i stykker, hvordan enkelte molekyler ultrahurtigt kan skifte imellem magnetisk og ikke-magnetisk tilstand og at observere detaljerne i, hvordan CO-molekyler (kulilte) bliver frigivet fra overfladen på et katalysatormateriale.



Forskere
Kristoffer Haldrup,
seniorforsker
hald@fysik.dtu.dk



Martin Meedom Nielsen,
professor
mmee@fysik.dtu.dk

Begge ved DTU Fysik
NEXMAP-sektionen

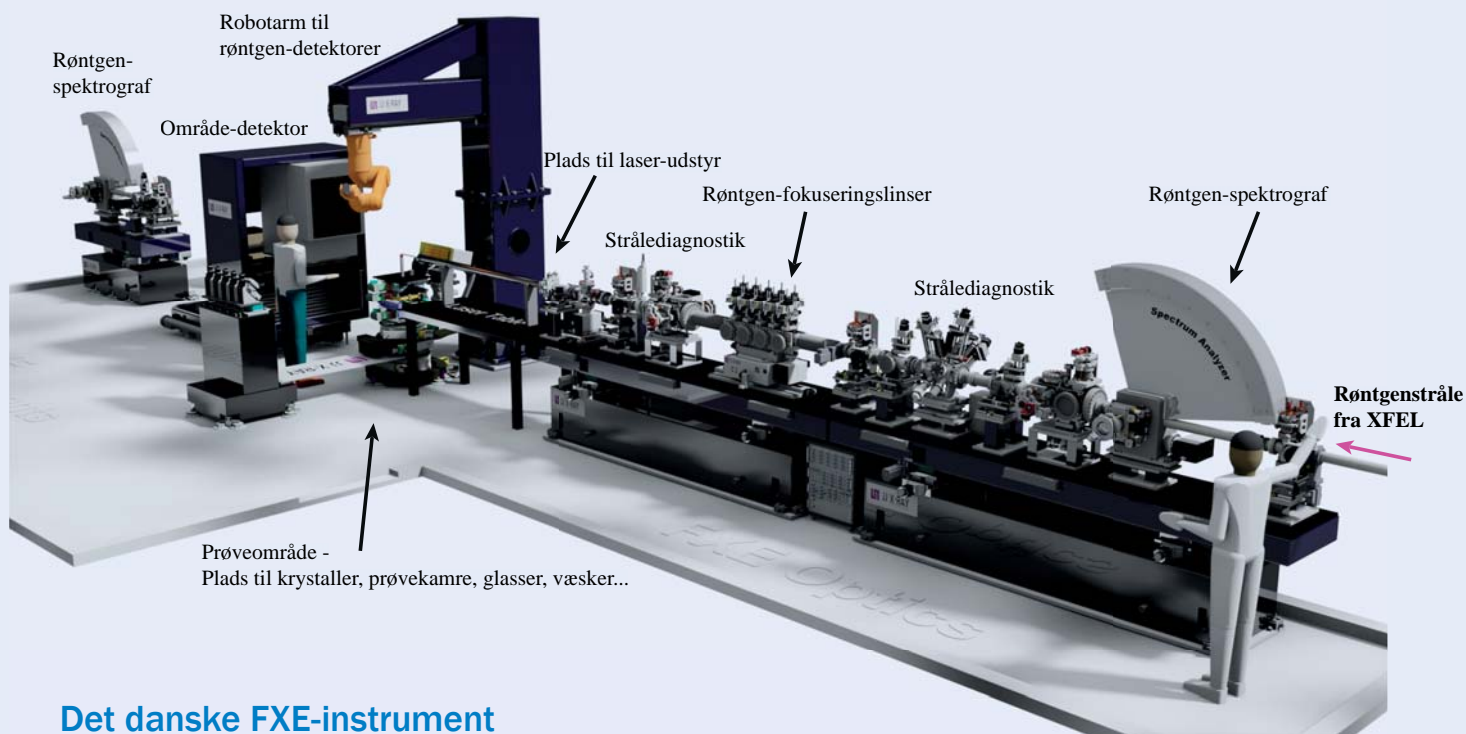
At se ind i reaktionspilen

Fra kemi-undervisningen er de fleste fortrolige med kemiske reaktioner skrevet op med reaktionsligninger som $A+B \rightarrow C$. I dag er vores fundamentale forståelse af, hvordan kemi "virker" nået fantastisk langt ved at undersøge de kvantitative sammenhænge mellem A, B og C før og efter selve den kemiske reaktion. I mange tilfælde er det imidler-

tid også interessant at undersøge mellemtrinnene i reaktionen. Er det fx et kortlivet AB-molekyle, som til slut bliver til C, og kunne man forestille sig at designe reaktionen i retning af et andet mellemtrin, BA, således at et mere favorabelt slutprodukt C^* blev dannet i stedet? Den slags spørgsmål – hvad sker der *inden* i reaktionspilen – er længe blevet undersøgt af kemikere og fysikere. Et absolut centralt værktøj i forskningen på det område har i de seneste årtier været laser-spektroskopi, hvor en rivende udvikling i laserteknologi frem mod slutningen af 1980'erne ledte til lasersystemer, der kunne producere enkelte laserskud med en varighed på under 0,1 picosekunder. Disse ultrahurtige pulser blev brugt af blandt andre kemikeren Ahmed Zewail til først at kickstarte kemiske processer og derefter, brøkdeler af picosekunder senere, at måle, hvordan systemet opførte sig som funktion af tid. Zewail fik i 1999 Nobelprisen i Kemi for dette grundlæggende arbejde med studierne af ultrahurtig dynamik i kemiske systemer.

Røntgen-snapshots og molekulære film

Uanset hvor banebrydende arbejdet med laserspektroskopi var og er, så mangler der dog stadig en vigtig brik for at få det fulde billede af kemiske reaktioner. Optisk spektroskopi "snakker" så at sige kun med elektronerne (eller rettere, med elektronernes energiniveauer) i de involverede molekyler. Teknikkerne kan i de fleste tilfælde ikke sige noget direkte om, hvor atomerne faktisk befinder sig henne i



Det danske FXE-instrument

Vigtige komponenter af FXE-instrumentet på den kommende fælleseuropæiske røntgen-fri-elektron-laser (E-XFEL) er betalt af Danmark som en del af vores bidrag til det fælles projekt. Instrumentet bliver designet, fremstillet og leveret af den danske virksomhed JJ X-ray i tæt samarbejde med forskere fra DTU-Fysik og fra E-XFEL. Med dette instrument vil de intense og ultrakorte røntgen-glimt fra XFEL blive brugt til at studere ultrahurtige dynamiske fænomener med hidtil uset præcision og følsomhed.

Fra højre mod venstre ses, hvordan røntgenstrålen fra XFEL ankommer til FXE-instrumentet, hvor hvert enkelt røntgen-glimt (flere tusinde i sekundet) bliver individuelt karakteriseret. Ved hjælp af en række linser lavet af beryllium bliver strålen fokuseret på prøvepositionen, som er omgivet af en lang række detektorer. Disse kan både måle, hvordan rønt-

genstrålingen bliver spredt af prøven, og præcis hvordan prøvematerialet absorberer og udsender røntgenstråling. Med denne information kan man beregne hvilke elektroniske og strukturelle egenskaber prøven har, og hvordan for eksempel fotokemiske reaktioner forløber igennem ændringer af molekylers elektroniske og geometriske struktur.

Om XFEL

XFEL står for X-ray Free Electron Laser og er en røntgenkilde baseret på en lineær accelerator, hvor elektroner bliver accelereret til en fart blot en brøkdel under lysets hastighed. Herefter bliver de sendt igennem en over 100 meter lang magnetisk "chikane-bane", hvor elektronernes bevægelse i magnetfeltet og en nøje beregnet feedback-proces leder til udsendelse af kraftig røntgenstråling i ekstremt korte glimt.

molekylets struktur. For at få den information, kan man i stedet anvende teknikker med unik følsomhed i forhold til, hvor atomer befinder sig i forhold til hinanden. I den sammenhæng er røntgenstråling et exceptionelt stærkt værktøj. Nu er udfordringen så bare, hvordan man konstruerer et "røntgen-kamera" med en lukkerhastighed, som er tilstrækkeligt hurtig til så at sige at fange molekyler i flugten.

De kraftige røntgenkilder som synkrotroner og røntgenlasere er – ligesom de ultrahurtige laserkilder – såkaldt pulsede kilder. Dvs. strålingen kommer ikke som en jævn stråle, men i mindre, men ekstremt intense, pulser af stråling. Den typiske varighed af en røntgenpuls fra en synkrotron er omkring 100 picosekunder, mens pulsene fra en

røntgen-fri-elektron-laser (XFEL) kan være helt ned til 0,01 picosekunder. Ved at kickstarte en kemisk reaktion med en laserpuls og herefter tage "billeder" af den med røntgenpulserne kan man udnytte røntgenstrålingens evne til at se atomernes positioner. Dermed kan man lave en "molekylær film", hvor man kan se, hvordan de enkelte atomer flytter sig under den kemiske reaktion.

Solenergi, proteiner og katalyse

Danske forskere fra NEXMAP-sektionen på DTU Fysik deltager særdeles aktivt i forskning baseret på XFEL-faciliteterne med henblik på at forstå ultrahurtig dynamik i kemiske reaktioner. I samarbejde med blandt andre tyske og amerikanske forskningsgrupper har vi udført eksperimenter ved både den amerikanske og den japanske XFEL (LCLS og

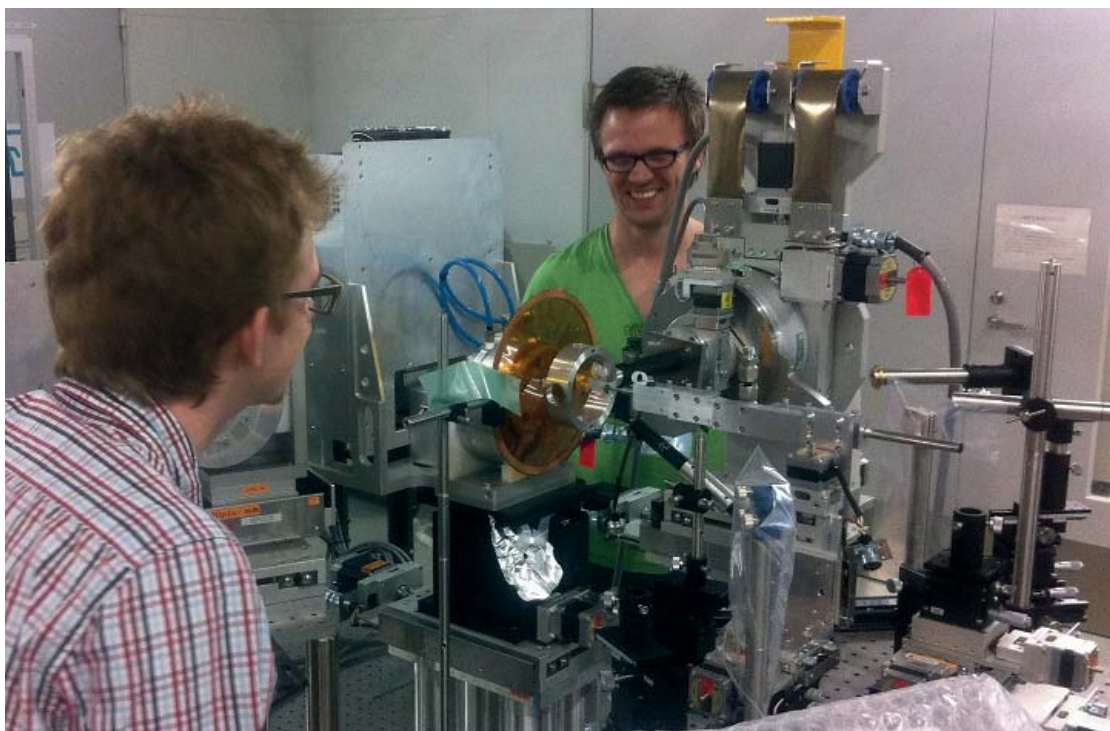


Foto: Kristoffer Haldrup

Kasper Kjær og Tim van Driel, begge postdocs ved DTU Fysik, i gang med opbygningen af et røntgeneksperiment ved den Japanske XFEL "SACLA". Eksperimenterne drejede sig om karakterisering af et ruthenium-cobolt molekyle med fotokemiske egenskaber af relevans for foto-katalyse, og resultaterne er for ganske nylig blevet godkendt til publicering i *Nature Communications*.

SACLA), og ved at analysere mange tusinde gigabytes af data fra disse forsøg er det lykkedes at gennemskue præcis, hvordan og hvor hurtigt de molekulære strukturer forandres i en række fotokemiske reaktioner. Senest medvirkede to postdocs, Kasper Kjær og Tim Brandt van Driel, til eksperimenter, hvor en svensk-ledet forskergruppe var i stand til at tage snapshots af de allerførste øjeblikke efter at et fotosyntese-protein optager lysenergi. Igennem målinger kunne det internationale forskerteam kaste nyt lys over, hvordan den type af proteiner bærer sig ad med at optage store energimængder uden at gå i stykker under processen. Andre XFEL-studier med deltagelse af forskere på DTU Fysik har fokuseret på at forstå de ultra-kortlivede mellemtrin i katalytiske reaktioner, fx hvordan CO-molekyler bliver frigivet fra en ruthenium-overflade.

De seneste par år har vores arbejde især været fokuseret på at undersøge og forstå samspillet mellem elektronisk og molekylær struktur i materialer, som på sigt kan bruges til opsamle og lagre energi fra sollys på kemisk vis. I et tæt samarbejde med kollegaer fra Lunds Universitets Kemiteknisk centrum undersøger vi desuden i øjeblikket, om det er muligt at designe sidegrupperne i en række jern-forbindelser, så de foto-exciterede tilstande lever længe nok, hundredevis af picosekunder, til at energi fra fx sollys kan overføres til et elektrisk kredsløb. Til det formål vil vi til sommer udføre eksperimenter ved den amerikanske XFEL i Californien. På sigt håber vi, at den nye viden vil gøre

det muligt at udskifte de ekstremt dyre ruthenium-forbindelser i de mest effektive solceller med langt billigere jern-forbindelser.

Kombinerede røntgenteknikker

Et særligt kendetegn for de eksperimenter, vi har deltaget i, har været, hvordan flere forskellige røntgenteknikker kan kombineres i ét eksperiment. Ved fx at måle på både den spredte røntgenstråling fra en prøve såvel som på den stråling, der bliver absorberet, er det muligt at danne sig et langt mere komplet billede end med blot en af teknikkerne alene. På den måde kan man måle, hvordan absorption af lys på blot 0,1 picosekund kan ændre magnetiseringen af et molekyle, dets "spin", og samtidig hvorledes denne ændring i elektronstruktur hænger sammen med en lynhurtig forandring i molekylets struktur. Den form for kombinerede målinger har vist sig så slagkraftige, at metoden for tiden er ved at blive integreret i designet og konstruktionen af det dansk-leverede FXE-instrument på den Europæiske XFEL, der bygges ved Hamborg. Kombineret med den ekstremt høje røntgen-intensitet på denne nye facilitet forventer vi, at en lang række eksperimenter, som i dag er umulige, vil komme indenfor rækkevidde.

Ved DTU Fysik ser vi i den grad frem til at deltage i eksperimenter, som vil kaste nyt lys på fundamentale aspekter af kemiske reaktioner, som både er vigtige set fra et grundvidenskabeligt synspunkt og for praktisk anvendelse. ■

Videre læsning

Generelt om XFEL og de nye fælleseuropæiske forskningsfaciliteter: Tre tigerspring for materialeforskningen. *Aktuel Naturvidenskab* nr. 1/2015

Link til video, der viser hvordan en XFEL virker: <http://lcls.slac.stanford.edu/AnimationViewLCLS.aspx>

Video med præsentation af den europæiske XFEL: <https://media.xfel.eu/XFELmediabank/ConvertAssets/light-of-the-future-2011.mp4>

Forskningens Døgn på DTU

- for skoler og gymnasier

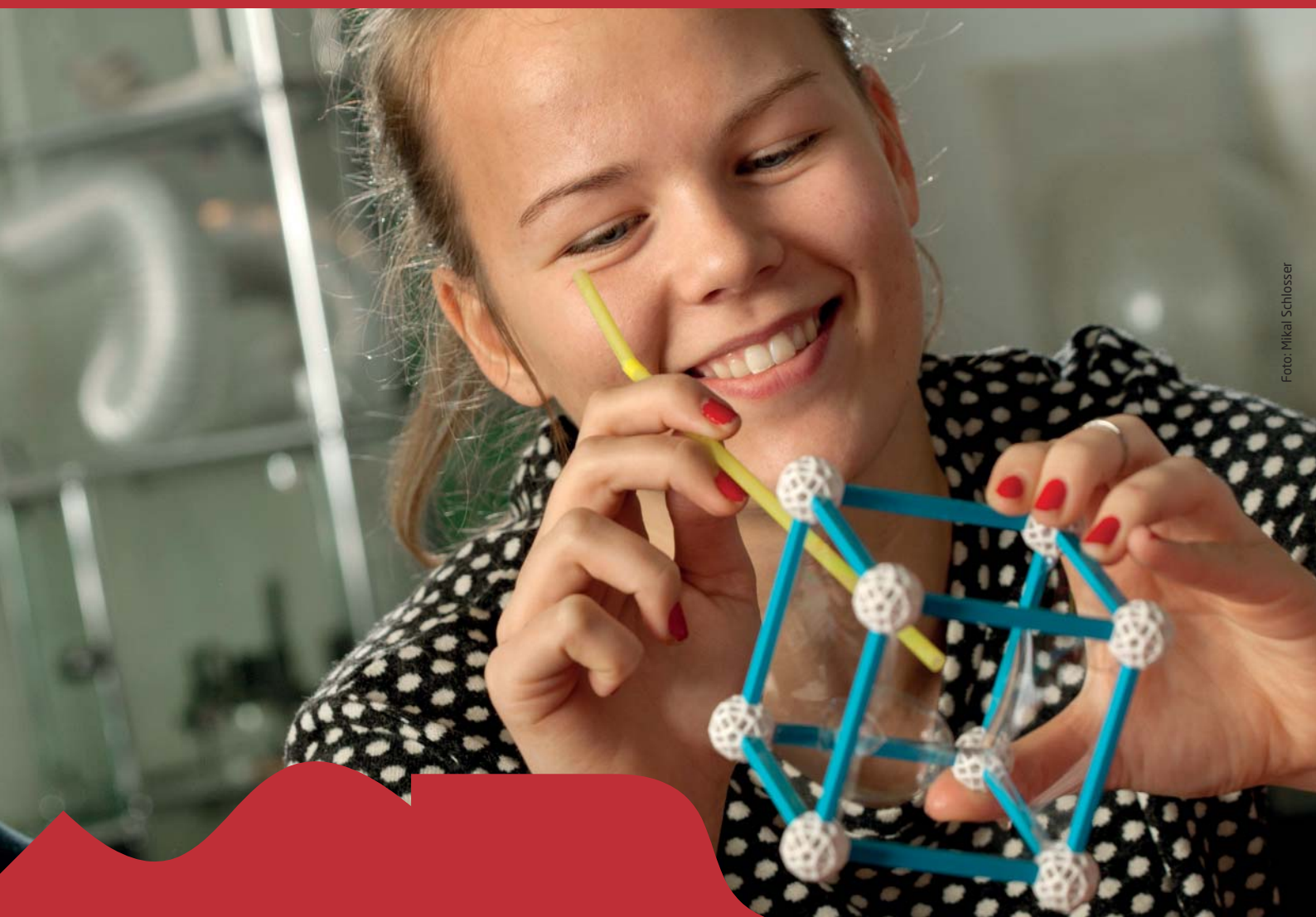


Foto: Mikal Schlosser

Tag dine elever med til DTU Lyngby Campus, når vi **torsdag den 23. april kl. 9-13** sætter teknisk forskning på skemaet. I kan komme tæt på alt fra 3D-printere, robotter og elektronmikroskoper til obduktioner af ræve og råvildt. Der vil også være mulighed for at opleve spændende laboratorier og forsøgshaller, som normalt er lukket for offentligheden. Her står forskere og studerende fra DTU klar til at dele deres begejstring og den nyeste viden.

Arrangementet er for gymnasie- og skoleklasser fra 6. klasse og op.

**FORSK
NINGENS
DØGN**

Læs mere om arrangementet og om tilmelding på www.dtu.dk/ForskningensDoegn



LYNGBY-TAARBÆK
KOMMUNE

LYNGBY-TAARBÆK
VIDENSBY

Danmarks
Tekniske
Universitet



Se nanomaterialer blive til - in situ krystallografi

Med en vifte af teknikker, der anvender røntgen- og neutronstråling, er det muligt reelt at observere, hvordan nanopartikler "fødes" og vokser på tværs af deres kemiske syntese. Forståelsen af, hvordan nanopartikler dannes, giver os vigtig viden, som kan bruges til at optimere materialer til batterier, solceller m.m.

Forfatterne



Jacob Becker er center manager for CMC, jbecker@chem.au.dk



Espen D. Bøjesen, ph.d.-studerende espen@chem.au.dk



Steinar Birgisson, ph.d.-studerende steinar@chem.au.dk



Peter Nørby, ph.d.-studerende noerby@chem.au.dk



Bo Brummerstedt Iversen er professor og leder af CMC, bo@chem.au.dk

Alle ved CMC Aarhus Universitet

Nanopartikler er pr. definition partikler, der er mindre end 100 nanometer (0,0001 mm) i alle tre dimensioner. Vi har været omgivet af nanopartikler i tusindvis af år – fx sodpartikler fra bål og brændeovne eller saltpartikler, der dannes i luften fra skumsprøjt ved havet. Nanopartikler har desuden været syntetiseret kemisk til en række anvendelser i flere årtier, men det er først siden årtusindskiftet, at udviklingen virkelig har taget fart. Dybest set erkendte man, at materialer, der var velkendte på mikrometer og millimeterskala, kunne ændre egenskaber fuldstændigt, hvis de blot blev fremstillet som tilstrækkeligt små partikler.

Et stort delsegment indenfor dette "univers" er *uorganiske* nanopartikler, dvs. partikler bestående af bl.a. metaller, halvledere, keramer eller mineraler. De finder i dag anvendelse mange steder. Det er uorganiske nanopartikler, der nedbryder sod og skadelige røggasser fra bilers udstødning. Tilsvarende er det ofte uorganiske nanopartikler, der bruges som katalysatorer, der via kemisk industri skænk os alt fra plastik, gummi og tøjfibre (nylon, akryl, polyester, osv.) til maling og alverdens lægemidler. Udfordringen for materiale-kemikerne er at udvikle nanopartikler, som fungerer optimalt i alle disse mange anvendelser.

Syntese på højtryk

Der findes mange måder at fremstille uorganiske nanopartikler på og en af de enkleste er *solvothermal syntese*, der dybest set er en trykkognings-proces af ionforbindelser opløst i fx vand eller simple alkoholer. Typisk anvendes temperaturer på 150-450°C samt tryk på 100-350 atm. For at kunne opnå så høje tryk, udføres synteserne i lukkede reaktorer.

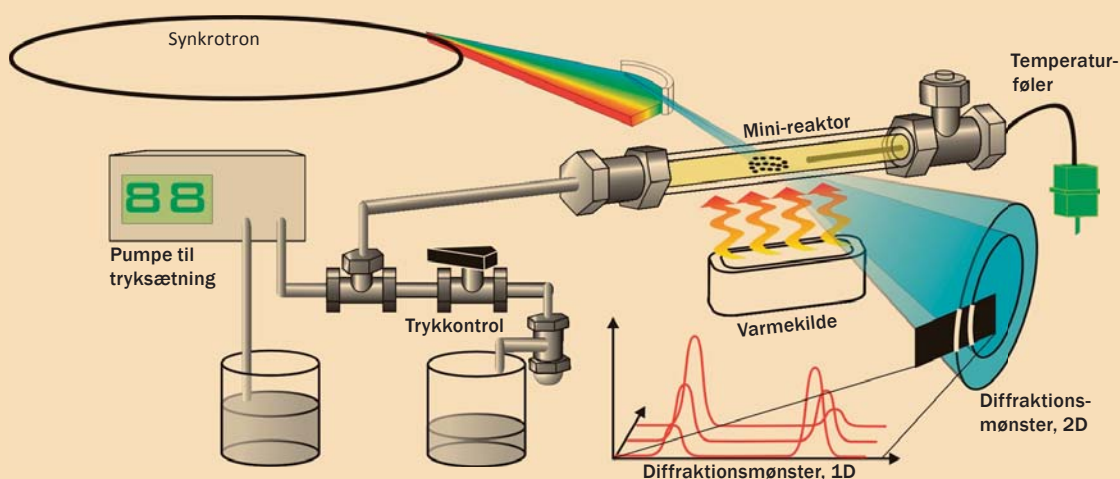
De kan være beholdere (tilsvarende en almindelig trykkoger) eller mere avancerede flow-systemer, opbygget af rør, varmezoner og ventiler, hvor reaktant-opløsningen tilsættes kontinuerligt vha. højtrykspumper. Det er en meget produktionsvenlig fremgangsmåde og derfor interessant, idet syntese kapaciteten nemt kan sættes i vejret (større rør, større pumper, osv.).

Fælles for alle reaktorerne er, at de er hermetisk forseglede; de kemiske reaktioner, der forløber indeni er skjult for omverdenen. For en materialekemiker, der prøver at udvikle en syntese for et konkret nanomateriale, er dette stærkt generende. Det eneste, man ved, er, hvad man startede med af reaktanter, samt hvilket synteseprodukt man fik ud af reaktoren i sidste ende. Selve forløbet ind imellem er en "black box".

At se de usynlige

Et problem ved studier af nanopartikler er, at de er langt mindre end bølglængden af almindeligt, synligt lys. Selv i syntese produkterne, man fremstiller, er individuelle nanopartikler derfor usynlige for det blotte øje. En løsning findes i at bruge røntgenstråling, der også er lys, blot med langt kortere bølglængde. Et alternativ er neutronstråling, der har tilsvarende egenskaber.

Røntgen- eller neutronstråler afslører tilstedeværelsen af nanopartikler, idet strålingen spredes på en ordnet facon af den atomare struktur i partiklerne. Uorganiske nanopartikler har næsten altid *krystalstruktur*. Det vil sige: Et velordnet, grundlæggende mønster af atomer, som gentages igen og igen på tværs af hver eneste partikel i alle tre dimensioner. Udsat for en røntgen- eller neutronstråle spre-



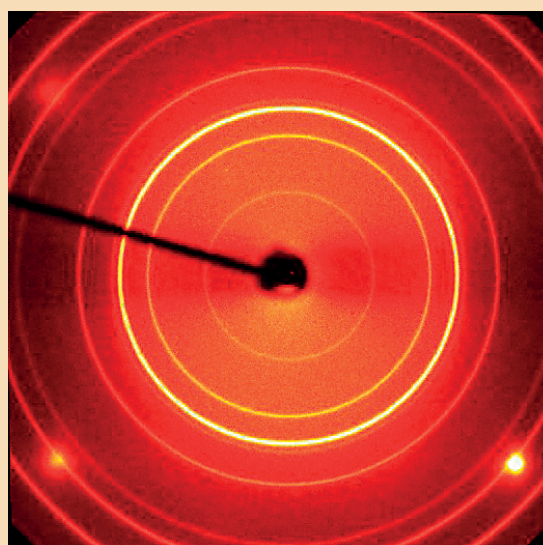
Den eksperimentelle opstilling bag "live"-optagelserne af nanokrystalers fødsel og opvækst. Cirklen øverst repræsenterer synkrotronen, hvorfra røntgenstråling kommer ud og rammer den opvarmede, tryksatte mini-reaktor, hvori nanokrystallerne dannes. Deres "fingeraftryk" fanges på detektoren.

Pulverdiffraktion

Pulverdiffraktion opstår ved samtidig spredning af enten røntgen- eller neutronstråling fra et stort antal små krystaller. Normalt anvendes stråling med én bestemt, udvalgt energi. Under dette forhold spredes strålingen ud i kegler, der ligger indeni hinanden – de kommer til at fremstå som cirkler, når man fanger deres tværsnit på et røntgenkamera. Det fælles centrum er den direkte, ikke-spredte stråle, dvs. den store andel af den rå intensitet, som blot passerer lige igennem materialeprøven, der måles på.

Analysen af et pulverdiffraktionsmønster starter med at reducere 2D-billedet til et 1D-datasæt. Her udmåler man den vinkel, der udspændes imellem den direkte stråle og den spredte stråling, efterhånden som man bevæger sig udad gennem ringene. Et 1D-diffraktionsmønster bliver dermed en række klare, veldefinerede toppe. Hver eneste af dem er skabt af én bestemt type af gentagelses-sekvens, der forekommer blandt atomerne, mens man bevæger sig gennem materialet. Sådanne sekvenser kan der være rigtig mange af indenfor et 3D-krystalgitter, og hvert materiale har sit eget, helt unikke sæt.

Det afgørende skridt i analysen af pulverdiffraktionsmønstre kaldes for Rietveld-forfining. Her holder man det målte 3D-gitter op imod en verificeret model af materialets struktur, sådan som den *ville se ud* uden nogen som helst forstyrrende



Kredit: Henrik L. Andersen

Råt pulver-diffraktogram af γ - Fe_2O_3 nanopartikler, et magnetisk materiale. De enkeltstående diffraktionspletter kommer fra prøveholderen, som er en safir-krystal (α - Al_2O_3).

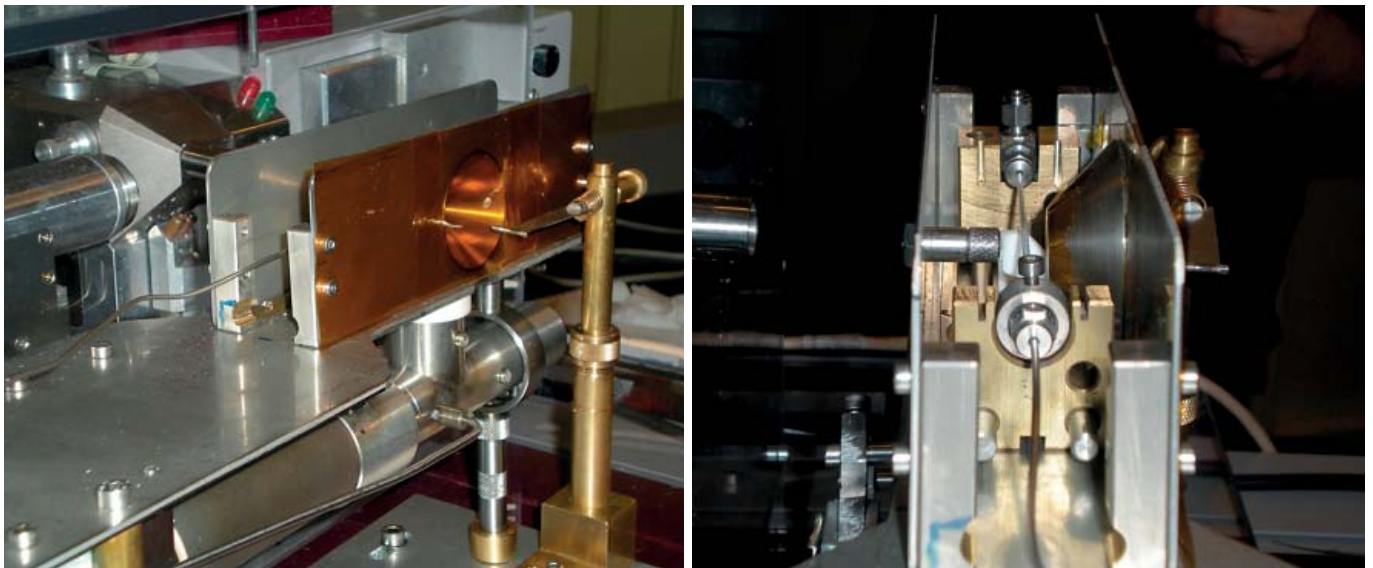
elementer. Herefter justerer man på en række parametre, der alle har direkte link til visse fysiske egenskaber – fx partikelstørrelse, spændinger i krystalgitteret, "huller" i strukturen, osv. Hver af disse medfører små ændringer i et diffraktionsmønster. Når man har et match, ved man derfor præcis, hvilke fysiske karakteristika der præger netop det foreliggende materiale – konkret de nanopartikler, man har fremstillet.

der partiklerne kollektivt strålingen ud i et mønster af ringe, der ligger indeni hinanden med et fælles centrum. Dette kaldes også et diffraktionsmønster, eller mere specifikt et *pulver*-diffraktionsmønster, idet partiklerne reelt er individuelle korn i et meget fint krystalpulver. Mønsteret er et unikt fingeraftryk af det materiale, nanopartiklerne består af. Med pulverdiffraktion kan forskellige materialer lynhurtigt skelnes fra hinanden, og derudover kan der også ud fra diffraktionsmønstret udtrækkes et væld af information om bl.a. størrelse og facon af nanopartiklerne, urenheder, spændinger i krystalgitterne og meget mere.

Kunsten i at udvikle bedre nanomaterialer er at henhøre alle disse strukturelle aspekter til hvert materiales overordnede egenskaber – herunder deres anvendelighed. Atomar struktur og egenskaber hænger uløseligt sammen. Med viden om begge har en materialekemiker grundlag for at udvikle nanopartikel-syntesen derhen, at krystalstrukturen ændres i bestemte retninger, dvs. egenskaberne tilpasses bestemte anvendelser.

Nanomaterialer "live"

At bruge røntgen- eller neutronstråling til karakterisering af nanopartikler er imidlertid også en ele-



In situ studier af solvotermale synteser bruger ofte en miniature-reaktor. På grund af det lille rumfang behøver sådanne reaktorer ikke tykke vægge. Tynde vægge gør det nemmere for røntgen- eller neutronstrålerne at trænge igennem reaktoren. Der er også mindre stof, der skal opvarmes, idet syntesen starter. En praktisk løsning er at bruge et tyndt rør som reaktorbeholder.

gant måde at få indsigt i deres kemiske dannelse indeni en solvotermal syntesereaktor. Muligheden ligger i, at disse typer stråling begge kan gennemtrænge stof. Røntgen/neutron-strålen har altså mulighed for at gennemtrænge væggene i de kemiske syntesereaktorer. Dette vil virke, hvis strålingens energi er høj nok, væggene er tilpas tynde eller de er lavet af velvalgte materialer. Med de rette tekniske greb bliver slutresultatet altså pulverdiffraktionsmønstre af nanopartikler, som stråler ud *gennem* væggen af en lukket reaktor.

Det næste praktiske problem er, at dannelse af nanopartikler i et solvotermalt miljø ofte er meget hurtigt – i størrelsesorden nogle få sekunder. Denne hastighed skal pulverdiffraktions-målingerne kunne matche. Hvert datasæt skal meget gerne optages *hurtigere* end reaktionens eget tempo, da måleresultatet ellers bliver et udtværet gennemsnit af hele det kemiske forløb. I praksis betyder det, at man skal kunne optage hvert diffraktionsmønster på ca. 1 sekund. Det er et ekstremt højt tempo, især fordi hvert datasæt også skal være af høj kvalitet. Man kæmper her med det problem, at kun en lille del af intensiteten i den stråling, der rammer prøven, kommer ud som diffraktion, hvorimod størstedelen passerer lige igennem og er tabt. Det stiller store krav til den rå intensitet af røntgen- eller neutronkilden, der leverer den indkommende stråling. Alt dette indfries imidlertid af de kommende forskningsfaciliteter MAX-IV synkrotronen og European Spallation Source (ESS) ved Lund, der begge har kapacitet til at levere en enorm intensitet af hhv. røntgenstråling og neutroner.

Overordnet er hele denne metode et eksempel på *in situ* karakterisering (latin: på stedet), afspejlende at

man måler “live” på en proces, imens den forløber. Resultatet er en “film”, der viser hele dannelsesforløbet af nanomaterialerne – men en film, der ikke er udtrykt i billeder, men derimod i termer af alle de forskellige egenskaber, pulverdiffraktionen giver indsigt i.

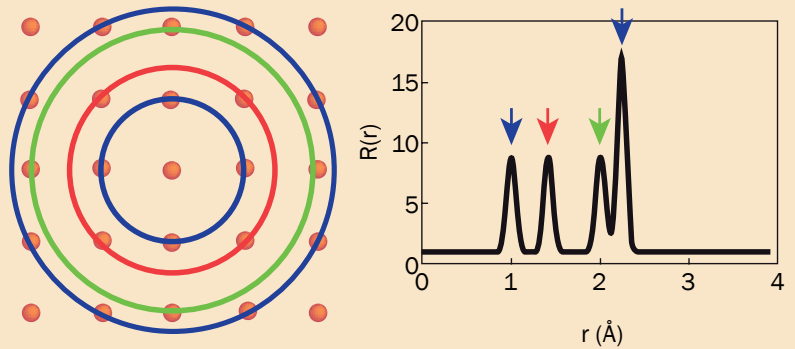
Danske forskere har udviklet, benyttet og forfinet *in situ* diffraktion i årevis og ved Institut for Kemi ved Aarhus Universitet har vi studeret dannelsesforløbet for en enorm vifte af nanomaterialer, heriblandt magnetiske materialer, batterimaterialer, termokrome stoffer, metal-katalysatorer, ion-ledende materialer, foto-katalytiske materialer og termoelektriske materialer. Forskerne i Aarhus har samtidig udvidet deres *in situ* teknik til at omfatte et helt nyt og værdifuldt repertoire.

Kombi-teknikker

Pulverdiffraktion er kun ét eksempel på ordnet spredning af røntgen- eller neutronstråling. Der findes andre teknikker, som også kan eksekveres *in situ* som beskrevet ovenfor. For nanomaterialer er en af de mest interessante “småvinkel-spredning”, som kan optræde både som røntgen- og neutronspredning. Her måler man det spredningsfænomen, som opstår *helt inde omkring* den direkte røntgen- eller neutronstråle. Dette signal rummer information om nanostrukturer på en 1-100 nm skala, altså noget mere overordnet end den atomare struktur, som diffraktionen giver indsigt i. Småvinkel-spredning har herudover den store fordel, at signalet opstår, uanset om materialet, man måler på, har en krystalstruktur eller ej. En del materialer er ikke 100 % krystallinske, idet der er enklaver af “uordnet” struktur ind imellem. Et typisk eksempel er overfladen af nanopartikler, hvor atomerne ikke let

Princippet i PDF-analyse

Princippet i PDF-analyse er grundlæggende ret enkelt. Det illustreres nemmest med et "2D-materiale", som det der er vist i figuren. Udgangspunktet er et vilkårligt atom i strukturen – her valgt som det i midten. Hver af ringene omkring repræsenterer en konkret afstand, hvori man finder et bestemt antal naboatomer. Hver giver anledning til en "top" i det færdige PDF-plot, der er vist til højre. Størrelsen af toppen afhænger af, hvor mange gange netop dén afstand forekommer mellem atomer.



Længde-enheden i PDF-plottet er Ångstrøm (forkortet "Å"), svarende til 0,1 nanometer. Det er den mest passende skala, når man bevæger sig i atomernes verden.

Figur efter Dipankar Saha

I rigtige materialer er der naturligvis naboer i 3D og mange forskellige atomer i spil. Hver PDF-top er imidlertid stadig udtryk for en bestemt orden i strukturen. Krystallinske materialer har således adskillige tydelige toppe, tilsvarende en høj atomar orden, som også rækker langt – fx på tværs af en hel nanopartikel. Uordnede materialer, væsker og gasser har kun én eller ganske få PDF-toppe, der tilsvarende deres umiddelbare kemiske bindinger – i almindeligt vand (H_2O) ville det fx være afstanden hydrogen-ilt.

Hvor stopper et PDF-plot så? For nanopartikler er svaret simpelt: Når man er nået til den længst mulige interatomare

afstand, man kan tænke sig. Det vil her sige to atomer, som sidder på hver deres (stik modsatte) side af en partikel. I data ser man da også, at PDF'en "klinger af" omkring denne afstand, såfremt partiklerne blot er nogenlunde ensartede i størrelse.

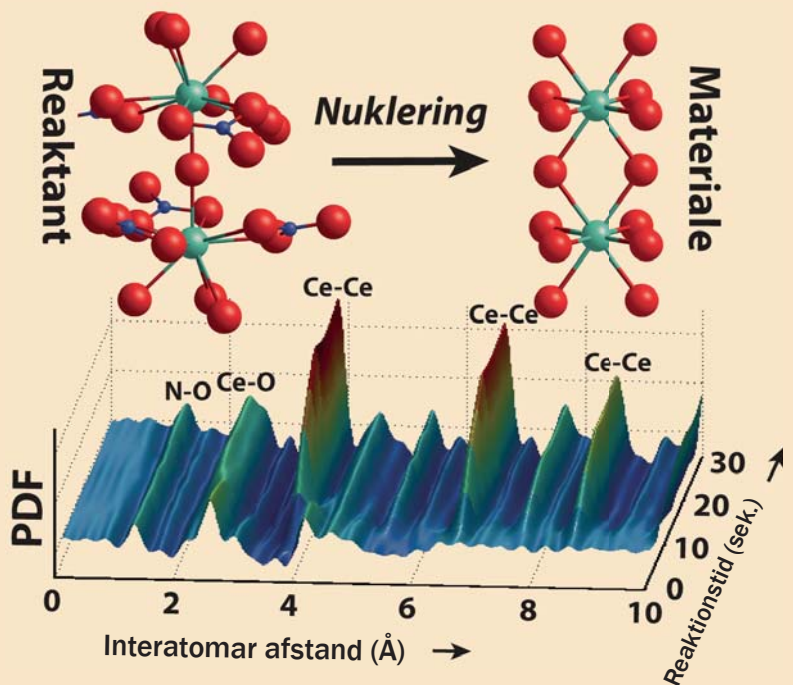
In situ PDF

Styrken i PDF-analyse er, at man ser overgangen fra de kemiske reaktanter i opløsningen, der er udgangspunkt for solvothermal syntese, over til de færdige nanopartikler.

Her ses fx resultatet af et *in situ* studium af dannelsesforløbet for materialet CeO_2 syntetiseret i vand ved 200 °C og 250 bar. CeO_2 -nanopartikler er bl.a. et af de aktive materialer i bilkatalysatorer og derfor genstand for stor interesse.

Udgangsstoffet er ammonium-cerium-nitrat, $[NH_4]_2Ce(NO_3)_6$, opløst i vand. Her viser PDF-analysen, at cerium-atomerne danner et bestemt kemisk kompleks med omgivende nitrationer, som vist øverst til venstre. Turkise atomer er cerium, røde er ilt og lilla er nitrogen. Komplekset er bl.a. kendetegnet ved afstanden Ce-O, der ses i PDF-plottet nederst.

Syntesen startes simpelthen ved at tilføre varme. Det sker med ét slag til tiden 0, og herefter viser PDF-plottet, hvordan der opstår en række nye interatomare afstande som tiden går. Disse afstande kan entydigt relateres til afstande mellem cerium-atomer, som er karakteristiske for det færdige nanomateriale, hvis struktur er vist øverst til højre. Samtidigt ændres Ce-O afstanden sig en anelse i takt med, at reaktant-komplekset udtømmes, og CeO_2 -krystalstrukturen etableres.



Videre læsning:

Mere om krystallografi og spredningsteknikker:
Krystallografi – kemikere-
rens genfundne redskab.
Aktuel Naturvidenskab nr.
5/2013.

Mere om produktion af
nanokrystaller og solvo-
termal syntese:
Nanopartikler på samle-
bånd. Aktuel Naturviden-
skab nr. 2/2014.

finder sig til rette i krystalstrukturen. Det forekommer også, at dannelsesprocessen for nanopartikler forløber i to stadier: En indledende dannelse af atomart uordnede partikler som herefter, over tid, krystalliserer. Derfor er det værdifuldt at kombinere småvinkel-spredning med pulverdiffraktion.

Et eksempel på et materiale, der har været studeret på denne måde af forskerne i Aarhus, er aluminium-mineralet böhmit (kemisk formel AlOOH). Det er et udgangsstof for det keramiske materiale aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), som anvendes som bæremateriale i utallige katalysatorløsninger over hele verden. Via kombinerede småvinkel- og pulverdiffraktions-undersøgelser opdager man, at der sker en dannelse af uordnede partikler forud for en mere gradvis krystalliserings-proces.

Total-spredning

Den nyeste *in situ* måleteknik, som forskerne ved Aarhus Universitet har udnyttet sammen med Columbia University (New York), kaldes for *total-spredning*. Ved matematisk behandling af totalspredningsdata kan man udregne en unik funktion kaldet Pair Distribution Function (analysen kaldes ofte for PDF-analyse), hvor *pair-distribution* henviser til "par" af atomer. Faktisk hvilket som helst par af atomer, man kunne ønske at pege på i materialets struktur, hvor som helst i en given nanopartikel, og i enhver kombination. PDF-analyse udmåler afstandene imellem ethvert sådant sæt af atomer. For mikrokrySTALLINSKE materialer vil afstandene mellem alle atompar være veldefinerede, både

i atomernes nærmiljø og længere borte i strukturen. For nanopartikler, der ofte er delvist uordnede, er "nære naboer" imidlertid overrepræsenteret i forhold til atomer, der ligger længere fra hverandre; og der måles selvfølgelig ingen atompar, som har længere indbyrdes afstand end størrelsen af partiklen.

Slutresultatet af en PDF-analyse er derfor en strukturel kortlægning af et nanomateriale *både* hvad angår nærmiljøerne omkring alle atomerne *og* de længere afstande, der går på tværs af hver partikel. Den nære orden er imidlertid essentiel for forståelse af kemiske bindingsforhold, og her hæver PDF-analyse sig unikt over pulverdiffraktion, som kun "ser" de gennemsnitlige strukturelle aspekter for materialet. PDF kan også skelne ordnet struktur fra uordnet og virker lige godt på begge.

PDF-analyse fungerer også for de rå reaktanter, der findes opløst i reaktionsblandingen, forud for at syntesen overhovedet er begyndt. Man kan bl.a. se, hvilke konstellationer de danner med opløsningsmidlet, og hvilke af disse der deltager aktivt i nanopartikel-dannelsen, hvornår det sker og i hvilke trin. Med *in situ* PDF-analyse har forskerne fra Aarhus Universitet med andre ord udviklet en teknik som for første gang gør det muligt at måle *alle* strukturkemiske forhold i en solvothermal nanopartikelsyntese, både før, under og efter.

I øjeblikket benytter man mest røntgenstråling til PDF-analyse, men ESS vil i høj grad bane vejen for udviklingen af *in situ* PDF-analyse med neutroner. ■

Hvis du havde én dag.....

...som studerende
på en naturvidenskabelig
uddannelse

Så kunne du

- Opleve studiemiljøet
- Snakke med en studerende
- Være med til undervisningen
- Prøve en helt almindelig dag på studiet



Bliv studerende for en dag

WWW.SDU.DK/BROBYGNING

EFTERUDDANNELSE

2015
EFTERUDDANNELSE
29-30 oktober

MÅLING AF ENERGISTOFKIFTET

Alle ved hvad det skal have med indtage mere energi end man forbruger. Eller som, når man ikke kan få lov til at dække energiforbruget. På kurset får du viden om hvad energien egentlig går til og hvilke faktorer der påvirker energistofskiftet. Overordnet kan du lære om, hvordan du kan måle og bruge energistofskiftet.

2015
EFTERUDDANNELSE
13-14 april

EFFEKTER AF UNDERVANDSSTØJ I HAVMILJØET

Vi kommer mere og mere på havet. Den menneskelige underverden er kommet fokus indenfor de sidste 10 år. I forbindelse med menneskets vandringsmuligheder i havmiljøet, kommer der flere og flere problemer og andre typer af aktiviteter i havet. Hvordan kan vi håndtere disse aktiviteter i forbindelse med menneskets aktiviteter? NCO'erne og lignende, som arbejder med beskyttelse af miljøet, er afhængige af viden om støj i havmiljøet.

2015
EFTERUDDANNELSE
1-2 oktober

GENETIK I NATURFORVALTNINGEN

Genetik er en vigtig del af naturforvaltningen. Hvordan kan vi bruge genetik til at forstå og håndtere naturforvaltningen? Hvad er de vigtigste faktorer, der påvirker genetik i naturforvaltningen? Hvordan kan vi bruge genetik til at forstå og håndtere naturforvaltningen?

2015
EFTERUDDANNELSE
29-30 oktober

RISIKOVURDERING AF MILJØFREMMEDE STOFFER

Risikovurdering er genstand for intense videnskabelige, faglige og politiske diskussioner, når man vurderer risikoen for forurening og sundhed. Dette kursus starter fokus på videt af risikovurdering og giver indsigt i den praktiske risikovurdering. Du vil blive introduceret til den daglige arbejde med risikovurdering af miljøfarlige stoffer med perspektiver til natur- og miljøarbejde.

2015
EFTERUDDANNELSE
21-23 oktober

MARIN FAUNA - INDSAMLING OG ARTSBESTEMMELSE

Havfauna er en vigtig del af havmiljøet. Hvordan kan vi bruge havfauna til at forstå og håndtere havmiljøet? Hvordan kan vi bruge havfauna til at forstå og håndtere havmiljøet?

2015
EFTERUDDANNELSE
10-11 september

ADAPTIV NATURFORVALTNING

Et af de største udfordringer i naturforvaltningen er at finde en balance mellem at bevare naturen og at bruge den til andre formål. Hvordan kan vi bruge adaptiv naturforvaltning til at finde denne balance?

2015
EFTERUDDANNELSE
29-30 april eller 12-13 maj

HAVETS PLANTER - ØKOLOGI OG BIOTEKNOLOGI

Vi bruger havets planter som mad til hvaler, mennesker og kommer også til at bruge dem til andre formål. Hvordan kan vi bruge havets planter til at forstå og håndtere havmiljøet? Hvordan kan vi bruge havets planter til at forstå og håndtere havmiljøet?

Få del i den nyeste forskning

Kom i felten og laboratoriet, lær de nyeste metoder at kende og få inspiration til dit daglige arbejde.

Deltag i efteruddannelseskurser på Institut for Bioscience, Aarhus Universitet. Kurserne varer 2-3 dage og afholdes i foråret og efteråret 2015.

Bemærk:
Tilmeldingsfrister i marts for forårets kurser!

2015
EFTERUDDANNELSE
3-4 september

BIOLOGISKE EFFEKTER AF MILJØFARLIGE STOFFER I HAVMILJØET

Havmiljøet er et vigtigt miljø for mennesker og andre dyr. Hvordan kan vi bruge biologiske effekter af miljøfarlige stoffer til at forstå og håndtere havmiljøet? Hvordan kan vi bruge biologiske effekter af miljøfarlige stoffer til at forstå og håndtere havmiljøet?

2015
EFTERUDDANNELSE
9-10 april

BANANFLUERS GENETIK I PRAKSIS

Bananfluere er en vigtig del af havmiljøet. Hvordan kan vi bruge bananfluers genetik til at forstå og håndtere havmiljøet? Hvordan kan vi bruge bananfluers genetik til at forstå og håndtere havmiljøet?



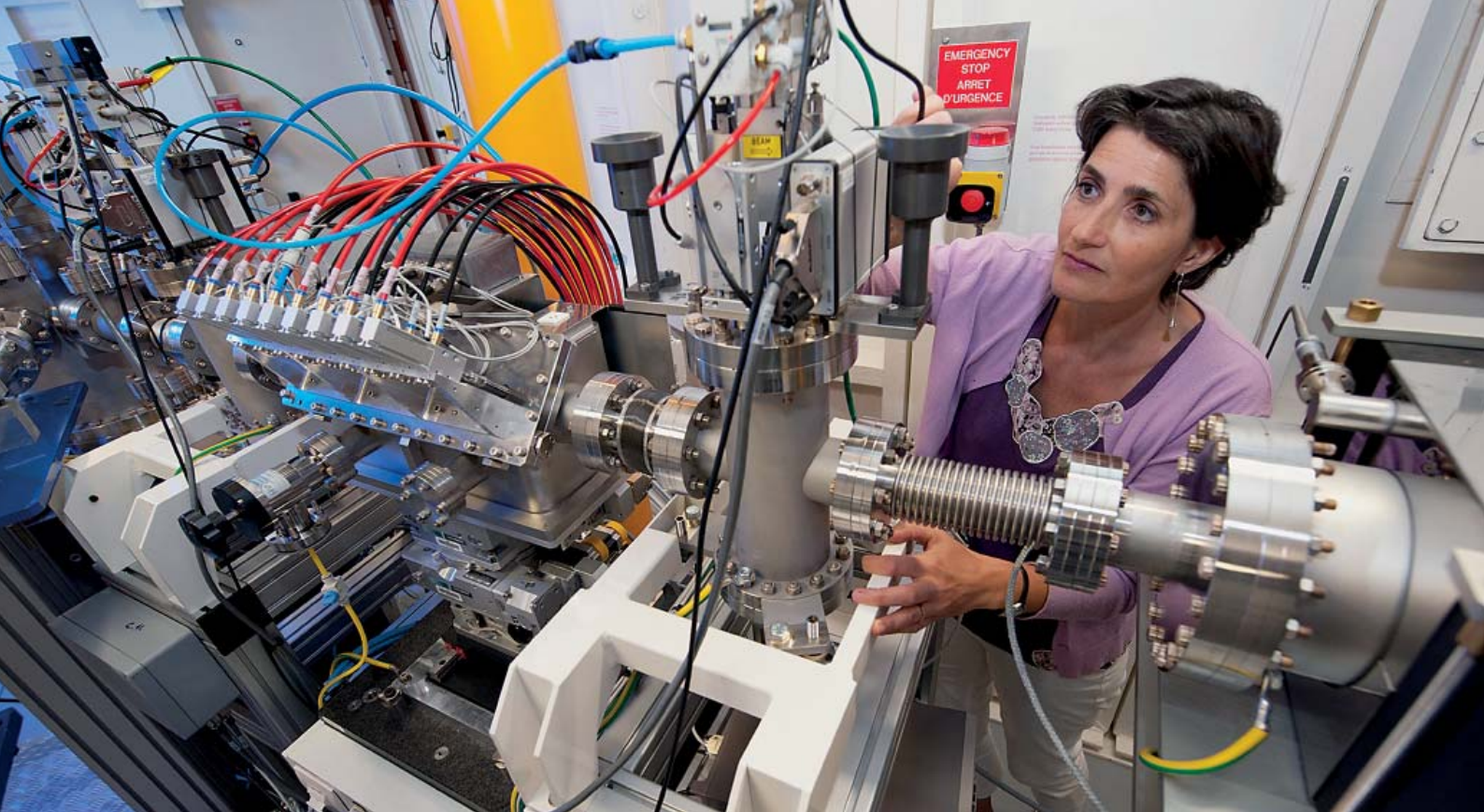


Foto: M. Alexander/2014

Forfatterne



Henning Friis Poulsen,
professor
Institut for Fysik, DTU
hfpo@fysik.dtu.dk



Jens Wenzel Andreasen,
seniorforsker
Institut for Energikonver-
tering og -lagring, DTU
jewa@dtu.dk;



Søren Schmidt,
seniorforsker,
Institut for Fysik, DTU
ssch@fysik.dtu.dk



Robert Feidenhans'l,
professor
Niels Bohr Institutet,
Københavns Universitet
robert@nbi.ku.dk

På opdagelse i materialernes indre

Grænserne for, hvad det er muligt at visualisere af materialers indre, har flyttet sig langt siden de første røntgenbilleder. Med de nyeste røntgen- og neutronteknikker har forskerne fået kraftfulde redskaber til at lave 3D-billeder og 3D film af de fineste strukturer i alt fra fødevarer til metaller.

Det er velkendt fra tandlægen og lufthavnen, at røntgenstråler kan bruges til at gennemlyse et objekt. Med medicinske skannere er det videre muligt at danne tredimensionale (3D) billeder af patienten. I vores arbejde beskæftiger vi os med tilsvarende 3D-visualiseringer i materialeforskningen. Med disse kan vi studere, hvordan materialer og komponenter er bygget op. Da man ikke skal skære prøven op for at gøre det, kan man endvidere følge, hvordan strukturen ændrer sig med tiden under fremstilling eller brug.

Ved at bruge en synkrotron som røntgenkilde i stedet for dem, der fx bruges på hospitaler og i lufthavne, kan man have op til en milliard gange flere røntgenstråler til rådighed i hvert punkt, der skal afbil-

des. For de fleste ikke-biologiske prøver er strålings-skade ikke noget problem, og man kan derfor fuldt udnytte den kraftigere stråling. Det betyder fx, at opløsningen i billederne konstant forbedres, og i dag kan være bedre end 10 nanometer (nm). Disse "live"-film i 3D er en meget kraftfuld måde at forstå materialer på og bliver derfor i dag brugt indenfor alle tekniske og naturvidenskabelige discipliner. Fx til studier af, hvordan olie og vand flyder gennem prøver af undergrunden, og af hvordan en ydre belastning leder til start af en revne i en jernbaneskinne.

Røntgentomografi

Ved den klassiske metode til at lave røntgenbilleder i 3D (røntgentomografi) tages der en række 2D-skyggebilleder af en prøve, mens den roteres om

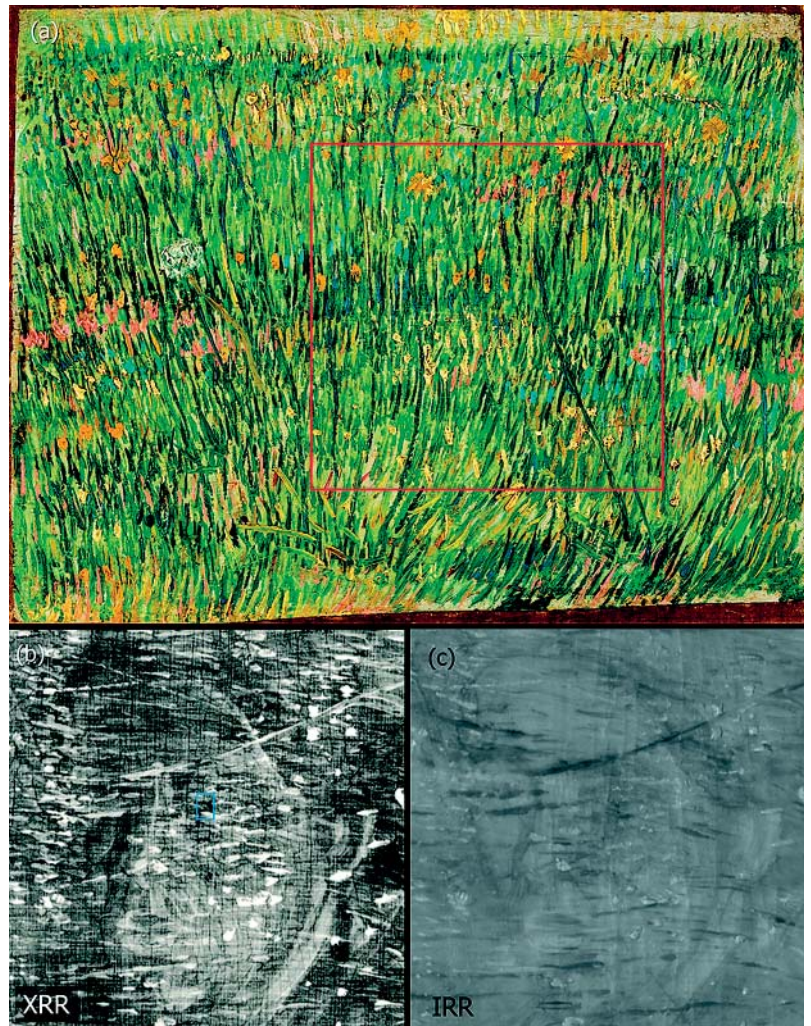
en akse vinkelret på belysningsretningen. På vejen igennem objektet absorberes strålerne mere eller mindre, afhængigt af den atomare sammensætning af materialet. Absorptionsgraden vokser med atomnummeret og med densiteten af materialet. Hullet i tanden kan således ses, fordi luften har en mindre densitet end tanden og derfor giver anledning til mindre skygge. Med kraftfulde matematiske algoritmer kan man herudfra danne et 3D-billede af prøven, som i dag kan have $2.000 \times 2.000 \times 2.000$ punkter. I et sådant 3D-kort kan man se hundre-tusindevis af mindre objekter på én gang og lave en nøjagtig statistik på deres geometri, og hvordan de er placeret i forhold til hinanden.

Adgangen til synkrotronstråling har betydet et kvantespring for røntgentomografien. Tomografi med sædvanligt røntgenudstyr tager typisk en time. Med en synkrotron går det langt hurtigere, og de fleste processer kan følges live. Med en total eksponeringstid på under 1/1.000 sekund har man fx visualiseret, hvordan en dieselstråle injiceres indeni en motor, og hvordan kemiske processer udbreder sig under en eksplosion.

Røntgenstrålingen fra en synkrotron kommer desuden fra et kildepunkt, der er meget lille og praktisk taget kun udsendes i én retning. Det betyder, at synkrotronstråling egner sig fremragende til alle former for mikroskopi. Grænsen for, hvad man kan måle i 3D, ændrer sig drastisk i disse år. En opløsning på 5 nm er rapporteret. Til sammenligning er den maksimale opløsning i et optisk mikroskop ca. 300 nm.

Nye former for kontrast

Som nævnt giver standard-tomografi kun information om forskelle i densitet. Evnen til at adskille materialer med næsten samme densitet er imidlertid ikke særlig god, hvorfor man i den medicinske verden ofte indsprøjter tunge kontraststoffer som

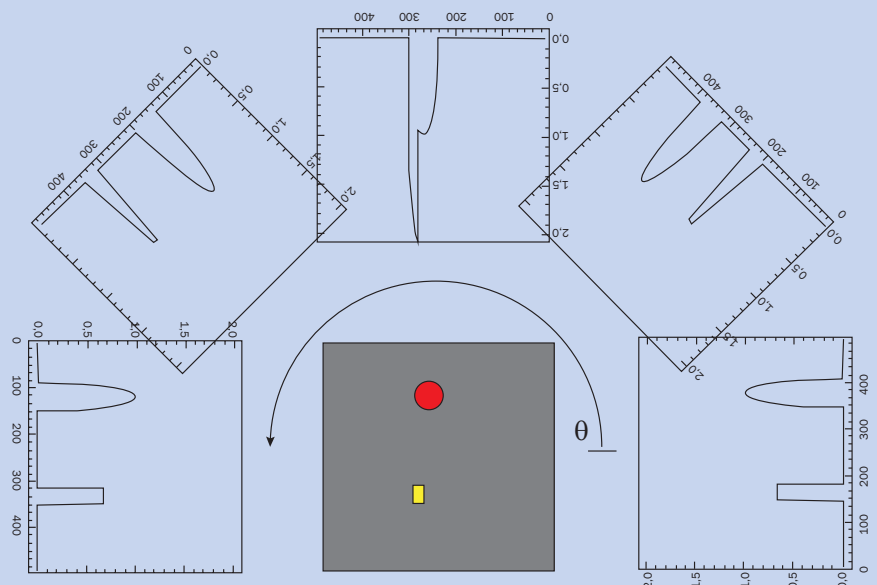


Maleren Vincent van Gogh genbrugte ofte sine lærreder og overmalede dermed tidligere malerier. Således dukkede der et portræt af en kvinde op under dette maleri af en blomstereng, da forskere undersøgte det med røntgenstråling. Den røde ramme på billedet viser placeringen af portrættet.

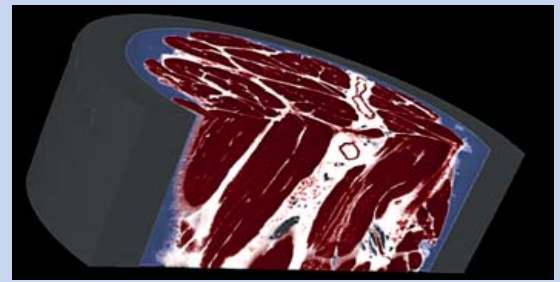
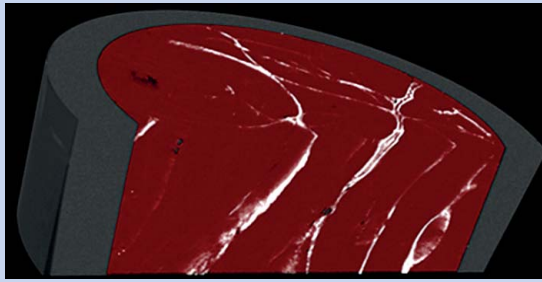
Gengivet med tilladelse. Joris dik et al: Anal. Chem., 80 (16), pp 6436–6442. Copyright 2008, American Chemical Society.

Tomografisk rekonstruktion

Matematikeren Johan Radon opdagede i 1917 at man i teorien kan rekonstruere (beregne) et 3D kort af et objekt ud fra en række 2D-skygge-billeder, der er taget fra mange vinkler. Opdagelsen gik upåagtet hen, indtil Sir Godfrey Hounsfield og Allan Cormack lavede det første computerprogram, som i praksis kunne udføre beregningen. For dette fik de Nobelprisen i medicin i 1979. Vist er et 2D-objekt bestående af en firkant og en skive. Når vi sender Røntgenstråler igennem objektet, dannes en 1D-projektion af absorptionen. Projektionen ændres som funktion af vinklen theta (θ).



→ Et stykke oksekød målt med Røntgenfasekontrast. Billederne viser et snit gennem en 3D-rekonstruktion af oksekødet henholdsvis før (tv) og efter kogning (th). Farvelægningen er foretaget ved hjælp af en segmentering af rekonstruktionen. Bindevævet ses tydeligt i begge billeder, og kan ikke detekteres så tydeligt med sædvanlige Røntgenabsorptionsmålinger.



Et fasekontrastbillede af en $2 \times 2 \mu\text{m}$ solcelle og et snit ned gennem 3D-rekonstruktionen. Til venstre ses en fasekontrast-projektion af en tandem-polymersolcelle, dvs. en "gen-nemlysning". Ud fra sådanne gennemlysninger fra mange forskellige vinkler kan man rekonstruere fordelingen af elek-

trontæthed i 3D. Til højre ses et snit gennem 3D-rekonstruktionen, som viser fordelingen af materiale og porøsitet i de forskellige lag i solcellen med en opløsning helt ned til 20 nm. Denne viden kan bruges til at finde fejl i solcellens opbygning og til at bestemme, hvordan den kan forbedres.

rod. Indsprøjtning er ikke så meningsfyldt for de fleste materialestudier, da der ikke er nogen blodårer. Men der er i de senere år udviklet nye former for røntgentomografi, hvor man langt bedre kan skelne mellem forskellige materialer indeni prøven og også kortlægge helt nye egenskaber.

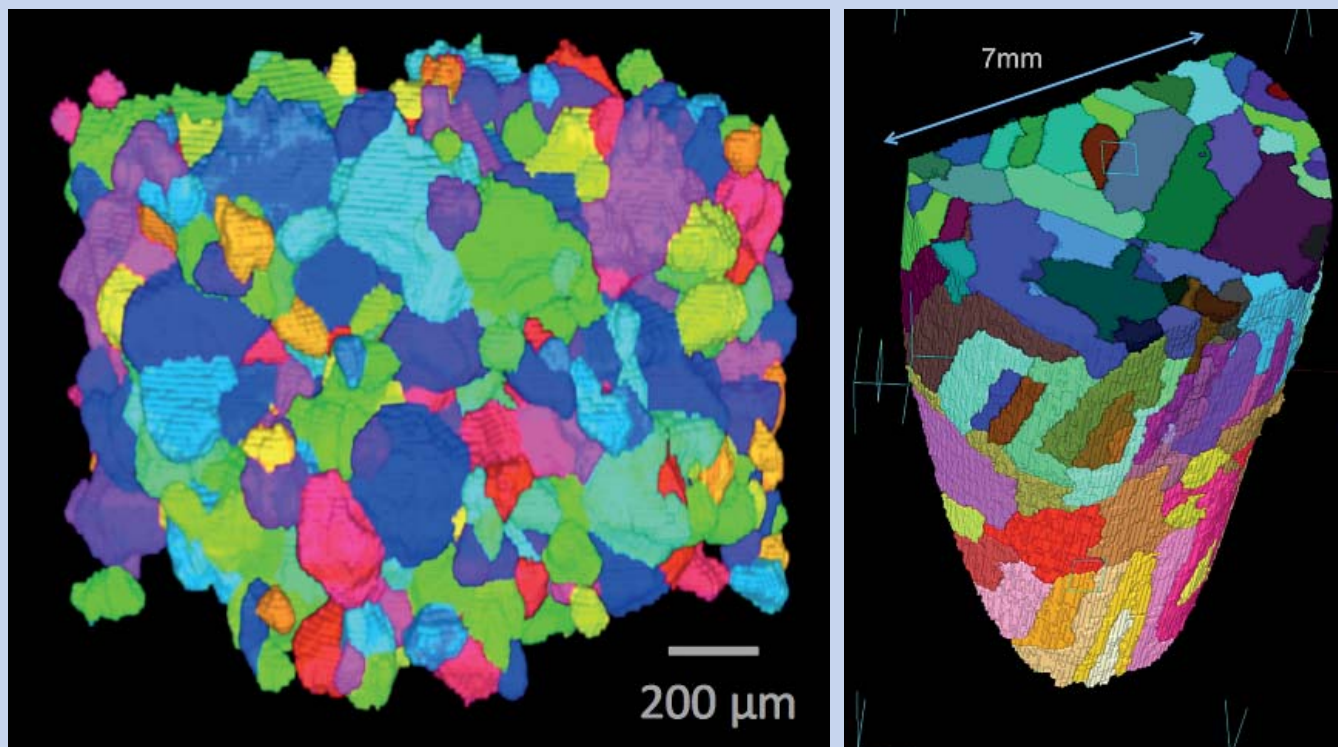
Et eksempel er *fasekontrast*, hvor man udnytter, at røntgenstråling er elektromagnetiske bølger ligesom synligt lys og derfor brydes ligesom lys i et prisme. Måler man denne afbøjning, som for røntgenstråling er ganske lille, får man en direkte måling af elektrontætheden i et materiale. Densiteten kan dermed bestemmes med langt større nøjagtighed end med den sædvanlige måling baseret på absorption.

Et andet eksempel er *diffraktions- eller spredningskontrast*. I stedet for at se på absorptionen af røntgenstråler, optager man med denne teknik billeder af det diffrakterede eller spredte signal fra en prøve – dette indeholder en mængde krystallografisk og strukturel information. Ved hjælp af nye rekonstruktionsalgoritmer er det muligt at kombinere disse billeder til en 3D-kortlægning af mange andre egenskaber end densitet. Det kan være korn, domæner, fibre i fiberforstærkede materialer eller de lokale spændinger i materialet.

Brug af fasekontrast

Fasekontrast er særdeles velegnet til biologiske prøver og har et stort potentiale til undersøgelser af fødevarer. I fødevarer er det ofte vanskeligt at adskille de enkelte dele ved almindelig røntgenabsorption, da forskellene i absorption er ganske små. Forskningen kan fx dreje sig om sammensætningen af fedtindholdet, om udviklingen af nye typer emulsioner til pølser, om detektering af fremmedlegemer eller om at undersøge, hvordan en fødevarer udvikler sig under frysning, fremstilling eller tilberedning. Sådanne målinger i 3D er vigtige, da man dermed ikke behøver at skære fødevarerne op for at følge med i, hvad der sker i det indre.

Et andet område, hvor vi bruger fasekontrast er til at studere solceller. Solceller, som trykkes på plastik i lange baner, er et af buddene på hvordan vi skal høste energi i en fremtid uden fossile brændsler. De er billige at fremstille, og med de rette blække til fremstilling af solcellerne er trykkeprocessen meget enkel. Men plastsolcellerne har også en række udfordringer, både i effektivitet og i holdbarhed, sammenlignet med konventionelle solceller. De problemer kan vi måske løse ved at undersøge og styre strukturen af solcellerne på nanometer-skala. Her viser især fasekontrast-røntgentomografi sin styrke, da vi med denne metode kan afbilde strukturer mindre end 20 nm, også i bløde materialer som plastik.



Til venstre et 3D-kort over korn indeni en aluminiumsprøve (med 1 vægt% magnesium), til højre et 3D-kort over magnetiske domæner i jern-silicium. Farverne viser, hvordan krystalgitteret i korn og domæner er orienteret i rummet. De er lavet ved brug af hhv. en synkrotron og en neutronkilde.

Venstre: Ikke publiceret (Krill, Gundlach og Schmidt).

Højre: Gengivet med tilladelse fra HZB/Manke, Grothausmann. Reference: Nature Communications (DOI: 10.1038/ncomms1125)

Med en nyudviklet metode til højopløst fasekontrast-røntgentomografi (såkaldt ptychografisk tomografi) kan vi nu afbilde hele solcellestrukturen i 3D, og vi håber snart at kunne undersøge strukturen i det fotoaktive lag med en opløsning, der er bedre end 5 nm.

Studier af metaller

Metaller består ligesom mange andre materialer (herunder keramik, ben, sten, jord og is) af mange små krystaller kaldet korn. De fleste egenskaber af et metal, såsom dets styrke og evnen til at blive formet, afhænger kritisk af størrelsen og formen på disse korn samt af, hvilke korn der er naboer til hinanden. Med diffraktionskontrast kan vi for første gang direkte visualisere denne 3D-morfologi, og vi kan studere, hvordan nogle korn "spiser" andre, når man varmer på metallet, og hvordan helt nye korn opstår indeni gamle, når man deformerer det. Det er hermed blevet klart, at mange gængse teorier om metaller, som ikke inkluderer beskrivelsen af den lokale mikrostruktur, ikke er fyldestgørende, og nye målinger er essentielle for formuleringen af nye forbedrede modeller.

Visualisering med neutroner

Der er stor forskel på, hvordan materialer vekselvirker med neutron- og røntgenstråling. Neutron-tomografi kan derfor med fordel benyttes til

at visualisere en lang række materialestrukturer i 3D indenfor fx biologi, geologi, arkæologi, industri- og energimaterialer. Alene neutronens kraftige spredning på brint gør den velegnet til at følge fx vandoptag i planter eller følge vandfordelingen i en brændselscelle. Da neutroner ifølge kvantemekanikken også er bølger, kan de brydes og spredes. Derfor er der i lighed med røntgenstråling også muligheder for at lave fase-, diffraktions- og spredningskontrast-målinger med neutroner. Disse nye teknikker forventes at få et stort gennembrud med European Spallation Source (ESS) i Lund. Neutroner er også følsomme overfor magnetfelter, så det er muligt at studere magnetiske domæner, fx i metallegeringer.

Nye muligheder i Lund

Den danske beamlinje på MAX IV-synkrotronen, DANMAX, vil blive udstyret med et tomografi-instrument, der gør det muligt at bruge alle de nævnte kontrastmekanismer. Danske forskere er også stærkt involveret i udviklingen af dataanalysemetoder til 3D-instrumentet ODIN på ESS. Med de to instrumenter på de to førende kilder vil vi og mange andre danske forskere få helt nye muligheder for at gå på opdagelse i det indre af materialer på mange forskellige længdeskalaer og under realistiske prøveomgivelser. ■

Videre læsning

Kak & Skaney. (2001) Principles of Computerized Tomographic Imaging. <http://www.slaney.org/pct/pct-toc.html>

Banhardt (2008). Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering. Oxford University Press

Grünzweig (et al.), Progress in Industrial Applications using Modern Neutron Imaging Techniques, Physics Procedia 43 (2013), 231 (Open access).

En spids vinkel på sygdomme og medicin

Næsten al medicin virker ved, at et medicinsk molekyle vekselvirker med et molekyle i kroppen, der direkte eller indirekte er relateret til sygdommen. Med teknikken småvinkelspredning er det muligt at undersøge de vekselvirkende molekyler under naturlige betingelser, hvilket er vigtigt for at kunne udvikle ny medicin.

Forfatterne



Grethe Vestergaard Jensen, postdoc
Niels Bohr Institutet,
Københavns Universitet
gvjensen@nbi.ku.dk



Bente Vestergaard, lektor
Institut for Lægemiddel-
design og Farmakologi,
Københavns Universitet
bente.vestergaard
@sund.ku.dk



Jan Skov Pedersen,
professor
Institut for Kemi,
Aarhus Universitet
jsp@chem.au.dk



Lise Arleth, professor
Niels Bohr Institutet,
Københavns Universitet
arleth@nbi.ku.dk

Når man behandler sygdomme med medicin, er formålet at angribe sygdommen helt ned på molekylært niveau. Det kan fx ske ved at rette op på et underskud af et bestemt molekyle eller protein, som når insulin gives til diabetikere. Men også ved at skrue op eller ned for et velfungerende molekyles aktivitet. Andre sygdomme er relateret til, at bestemte molekyler i kroppen ikke opfører sig som tilsigtet. Det gælder fx for en lang række neurodegenerative sygdomme som Parkinsons og Alzheimers sygdom, som er associeret med ophobning af proteiner i hjernen.

Det aktive stof i medicinen kan både være et protein eller et lille molekyle som acetylsalicylsyre, der sammen med kodein er det aktive stof i kodimagnyler. Udover selve effekten af lægemidlet er distributionen i kroppen også en vigtig faktor for, hvor virksomt det er.

For at forstå både sygdommene og deres behandling er det vigtigt at kunne undersøge strukturen af de implicerede molekyler og proteiner ned på den mindste skala.

Teknikken krystallografi har været essentiel for den forståelse, man i dag har af proteiners struktur og funktion. Her kan den atomare struktur af et protein bestemmes ud fra diffraktionsmønstre af røntgen- eller neutronstråling. Det kræver dog, at proteinerne er krystalliserede – dvs. at de er place-

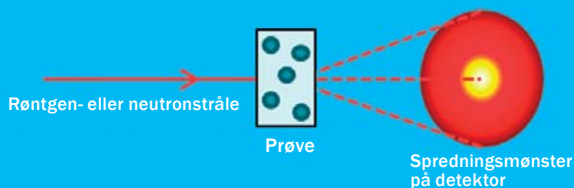
ret i et velordnet gitter, tæt omgivet af nabo-proteiner. Det er temmelig langt fra de fysiologiske betingelser, som proteinet befinder sig under i kroppen, hvor det udfører sin funktion. Det er derfor vigtigt også at få information om, hvordan proteinet og de andre relevante komponenter i en lægemiddelformulering opfører sig i opløsning ved den relevante temperatur og pH. Det kan man få med den teknik, der hedder småvinkelspredning. Småvinkelspredning giver strukturel information på længdeskalaen fra 1 til ca. 500 nanometer på alle typer af prøver. Teknikken har en lavere strukturel opløsning end krystallografi, dvs. man kan fx ikke zoome ind på positionen af de enkelte atomer. Den helt store fordel er dog, at man kan se, hvordan biologiske og medicinske molekyler vekselvirker og danner komplekser under de mere frie og realistiske rammer udenfor krystallerne. Det giver et mere repræsentativt billede af, hvordan disse processer foregår i kroppen og er en unik mulighed for at følge processer under udvikling.

Neurodegenerative sygdomme på nano-skala

Såkaldt neurodegenerative sygdomme som Parkinsons og Alzheimers er alvorlige sygdomme, der resulterer i mistet hjernefunktion. De er forbundet med dannelsen af meget lange fibre af protein (proteinfibriller), som består af tusindvis af proteinmolekyler i en ændret, inaktiv form. I den farmaceutiske industri er man meget interesseret i at undersøge tilsvarende fibriller for at kunne forebygge, at

Småvinkelspredning: SAXS og SANS

I teknikken småvinkelspredning placeres en prøve i en Røntgenstråle (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) eller neutronstråle (Small-Angle Neutron Scattering, SANS). Typisk er prøverne opløsninger eller suspensioner af partikler som proteiner, emulsions-dråber eller polymerer. Hvert punkt i partiklerne spreder strålingen og bidrager dermed til det totale, observerede spredningsmønster. Spredningsmønsteret vil derfor afhænge af partiklernes størrelse og form, hvilket vil sige, at data indeholder information om nanostrukturen i prøven.



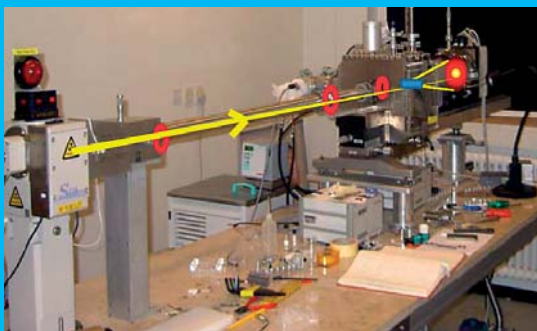
Principskitse for et småvinkelspredningsinstrument. Intensiteten af den stråling, der spredes fra prøven, detekteres ved små vinkler, typisk op til 5 grader. Afhængigt af instrumentet dækker SAXS og SANS størrelser fra ca 1 nanometer og op til 100 eller 500 nanometer.

Røntgenstråling spredes fra elektronerne i prøven, hvorimod neutronerne spredes fra atomkernerne. Det betyder, at SAXS og SANS er følsomme overfor forskellige komponenter i partiklerne, hvilket giver forskellige "kontrastforhold" og dermed komplementær information.



Det synkrotronbaserede SAXS-instrument på storskala-faciliteten ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) i Grenoble.

Data opsamles på storskala-faciliteter i stil med MAX IV og ESS, der er under opbygning i Lund. På nuværende tidspunkt kan data måles fx i Grenoble, hvor der både findes en røntgen- og en neutronkilde. Røntgenstråling kan også genereres på en lille laboratoriebaseret røntgenkilde, fx et røntgenrør. Derfor findes der også rigtigt gode laboratoriebaserede SAXS-instrumenter.



Det laboratoriebaserede SAXS instrument på Aarhus Universitet. Røntgenstrålen er indtegnet med gult og den prøve, der skal studeres, med blåt.

de dannes i protein- og peptidbaserede lægemidler under fremstillingen.

Det er vanskeligt at studere den strukturelle udvikling af fibrillerne, fordi der på ethvert tidspunkt i processen findes et væld af forskellige, sameksisterende former, og fordi den relative fordeling mellem disse former udvikler sig over tid. Småvinkelspredning har dog vist sig at være et meget velegnet værktøj til at få central information. SAXS-data er nemlig additive, hvilket betyder, at man ved grundig analyse af dataserier, der er samlet, mens udviklingen forløber, kan adskille spredningsmønstre for de enkelte former, der dannes i løbet af processen og dermed få detaljeret information om deres struktur. Med denne metode har vi bl.a. undersøgt fibrildannelsen af proteinet alpha-synuclein, som er relateret til Parkinsons sygdom. Metoden er stadig særdeles arbejdskrævende, men vi arbejder på et computerprogram, der kan automatisere analysen.

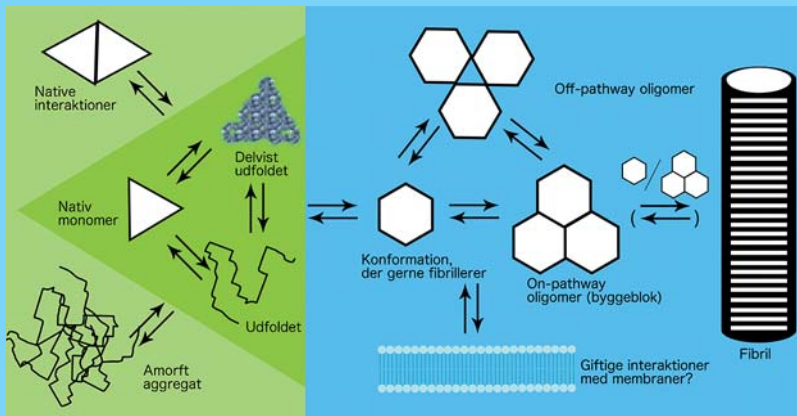
I vore studier har vi også vist, at lipid-modelsystemer, der imiterer cellevægge, destabiliseres og destrueres af de protein-former, der dannes tidligt

i forløbet. Vi har påvist, at der undervejs dannes et aggregat, der består af både protein og lipid. Det er måske en central del af forklaringen på den celledbrydning, der observeres i forbindelse med de neurodegenerative sygdomme. Med denne viden er vi ét skridt nærmere mod at forstå sygdommen på molekylær skala, hvilket er forudsætningen for at kunne behandle den målrettet.

Insulin

For lidt over 100 år siden blev det opdaget, at sukkersyge hænger sammen med mangel på signalstoffet insulin, som er et lille protein. Hurtigt efter fandt man ud af, at patienter med sukkersyge meget effektivt kunne symptombehandles ved at injicere insulin oprenset fra fx hunde. Siden har bioteknologerne fundet ud af at fremstille insulin langt mere effektivt, præcist og dyrevenligt i genmodificerede gærorganismer. En stor ulempe ved behandling af sukkersyge med insulin er dog, at stoffet skal injiceres direkte under huden, for at dosen kan styres tilstrækkeligt præcist. Dette er til gene for de fleste patienter og medfører, at medicineringen ikke altid bliver tilstrækkeligt god. Derfor har forskere

Den molekylære basis for neurodegenerative sygdomme



dette korrelerer med forkert foldning af de sygdomsspecifikke proteiner. Vi ved også, at tilstedeværelsen af disse misfoldede proteiner kan være giftigt for cellerne. Systemerne udvikler sig imidlertid på en meget kompleks måde, som det fremgår af figuren.

Proteiners native fold (hvid trekant øverst til venstre) er den 3D-struktur, der udgør den primære funktionelle tilstand. Men proteiner er dynamiske molekyler, som i brøkdelen af deres tid er delvist eller helt udfoldede, og den nativt funktionelle tilstand er en ligevægt mellem disse tilstande (illustreret i den mørkegrønne trekant). Proteinerne kan danne oligomerer med funktionel relevans, eller aggregere amorft (nede venstre hjørne). Imidlertid kan proteinet også antage en form, der har potentiale for at interagere systematisk og dermed danne de højt ordnede proteinfibriller (blå boks). Der findes flere forskellige intermediære oligomere former, hvoraf nogle kan være byggeblokke i fibrillen (on-pathway), og andre kan være midlertidige, stabiliserede former, som ikke fører direkte til fibrillens opbygning (off-pathway). Nogle af formerne er giftige og kan slå celler ihjel. Man regner med, at dette sker via kontakt til cellens membran, men man ved ikke hvilken intermediær form, der er præcist ansvarlig for dette, eller hvad der gør den giftig for celler.

Ved neurodegenerative sygdomme dannes proteinfibriller af et sygdomsspecifikt protein. I Parkinsons syge dannes fx såkaldte Lewy bodies, som indeholder store mængder fibrilleret alpha-synuclein. Der er dog ikke en simpel sammenhæng mellem tilstedeværelsen af fibriller og tabet af kognitive funktioner. Man ved, at nervecellerne langsomt dør, men man forstår endnu ikke den bagvedliggende molekylære mekanisme. Det er tydeligt, at forskellige faktorer som regulering af cellernes oxidative tilstand og deres normale signalering henover cellemembranen er stærkt forandret, og at

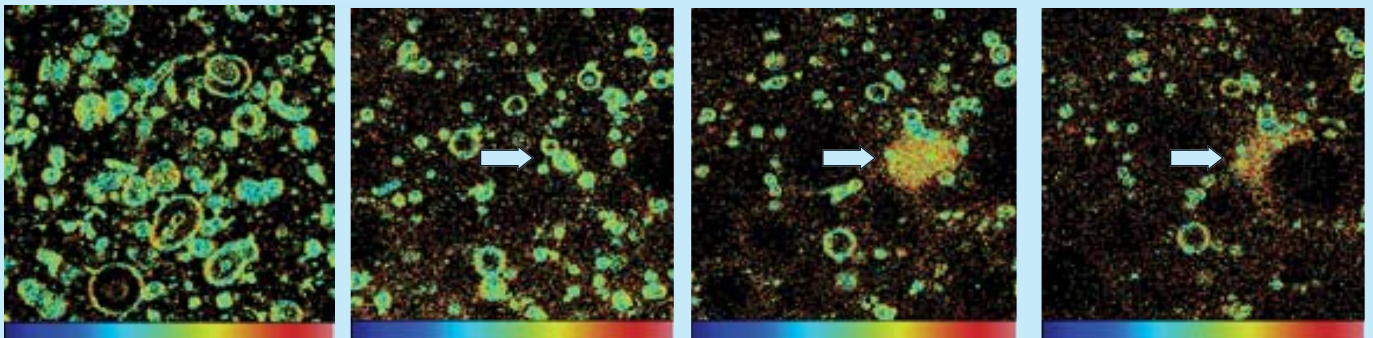
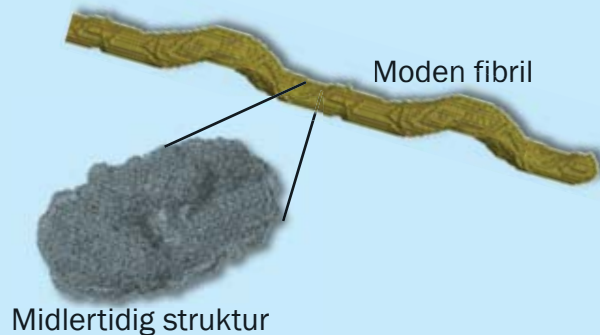
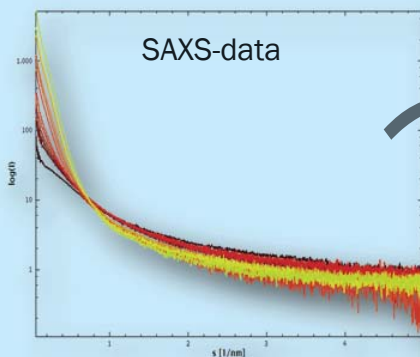


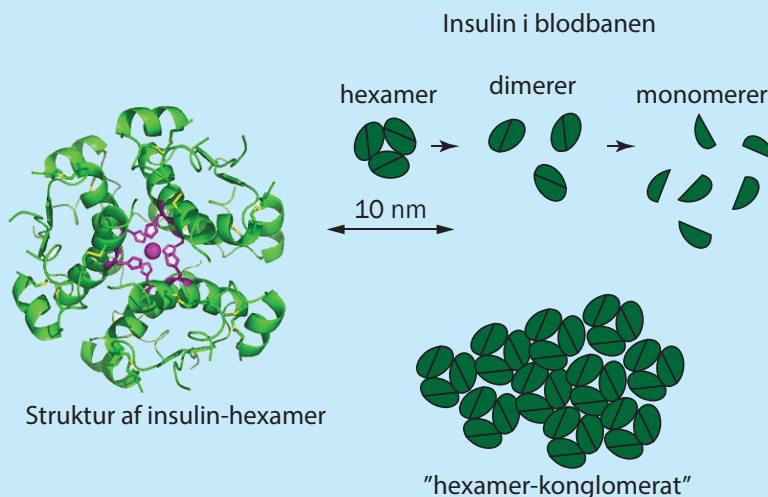
Illustration af sammenhængen mellem cellededbrydning og de tidlige aggregatformer i processen, hvor proteiner omdannes til fibriller i neurodegenerative sygdomme som Alzheimers. Baseret på GISAXS-data har vi kunnet beskrive både de strukturer, der dannes midlertidigt i løbet af processen og de modne fibriller. Fibrillerne består af mange tusinde proteiner. De grå strukturer (som dannes midlertidigt) har en diameter, der svarer til

fibrillens diameter og er sandsynligvis byggesten i fibrillen. Når lipid-baserede vesikler (modelsystemer for cellerne) tilsættes enten de oprindelige, native proteiner eller de midlertidige former (grå partikler) kan man observere, at vesiklerne nedbrydes. Det fremgår af billederne nederst (optaget med 2-foton mikroskop). Pilen angiver et område, hvor vesikler først går i stykker og der derefter dannes aggregater af protein og lipid i baggrunden.

Principper for proteinbaseret lægemiddelformulering

Insulin er godt eksempel på et proteinbaseret lægemiddel, og den formuleringsstrategi, man benytter til insulin, er i grove træk den samme, som benyttes til en lang række af andre proteinbaserede lægemidler. Proteiner, der indtages oralt, dvs. spises, vil hurtigt blive nedbrudt af fordøjelsessystemet til enkelte aminosyrer og miste deres relevans som medicin. Derfor skal de fleste proteinbaserede lægemidler injiceres direkte, enten i blodbanerne eller lige under huden. Grundlæggende gælder, at proteiner, der injiceres på monomer-form, dvs. som enkelte protein-molekyler, virker hurtigt, fordi monomeren næsten altid er den aktive form. Proteiner, der injiceres på oligomerform, dvs. små ansamlinger af monomerer, virker derimod langsomt, fordi de skal falde fra hinanden til monomerer, før de kan udføre deres funktion.

Figur: Når insulinen produceres i den raske krop lagres den midlertidigt i form af hexamerer koordineret omkring zinkatomer (pink kugle). Når insulinhexamererne kommer ud i blodbanerne, falder de fra hinanden, først til dimerer og siden til insulinmonomerer, som derefter kan binde til en insulinreceptor, der igen giver signal til cellerne om, at de skal optage glucose fra blodbanen. Moderne insulintyper udnytter dette samspil mellem lagring af inaktivt insulin på hexamerform og aktivt monomerisk insulin. Når man skal lave hurtigtvirkende insulin, overfladmodificerer man de enkelte insulinmolekyler, sådan



at de i højere grad er på monomer- eller dimer-form. Dermed virker de umiddelbart efter injektion. Omvendt fås langsomt-virkende insulin ved at stabilisere hexamererne og overfladmodificere disse, sådan at de samler sig i større konglomerater. Disse konglomerater af hexamerer skal så først falde fra hinanden til hexamerer, dernæst skal hexamererne falde fra hinanden til dimerer, som så til sidst falder fra hinanden til de aktive monomerer. Alt i alt giver dette en forsinket frigivelse af insulin.

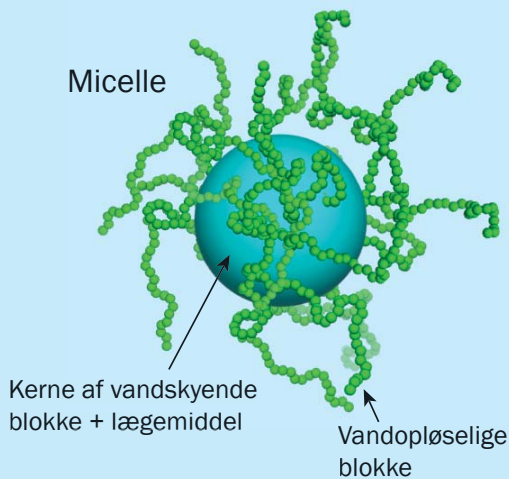
både på universiteterne og i medicinalvirksomhederne i mange år arbejdet på at gøre den injicerede insulin så langtidsvirkende som muligt ved at skabe bedre kontrol over insulinfrigivelsen. En af de vigtigste strategier er at etablere mikroskopiske depoter af insulin lige under huden på patienten. Herfra vil insulinen så frigives langsomt over lang tid. Dermed vil patienten ikke skulle injicere insulin alt for ofte, og insuliniveauet i patienten vil kunne holdes mere konstant.

Småvinkelspredning er i de seneste par år blevet en mere og mere hyppigt benyttet teknik til at få yderligere indsigt i disse mikroskopiske insulinstrukturer. Den helt store fordel ved småvinkelspredning er, at man let kan studere insulinmolekylerne under fysiologisk relevante betingelser. Bl.a. kan man undersøge, hvordan forskellige modifikationer af insulinens overflade påvirker mikrostrukturen af insulindepoterne og den måde hvorpå, insulinmolekylerne sidder sammen med hinanden. Vi ved nu, at en af de nyeste kommercielle insulintyper organiserer sig i lange tynde stave, som igen er dannet af enheder af hver seks insulinmonomerer. Med denne struktur er det mest oplagt, at den aktive insulin bliver frigivet fra enderne af stavene. Det er formentlig en vigtig del af forklaringen på, at insulin frigives så langsomt fra denne formulering. Denne nyttige viden kan bruges som et springbræt

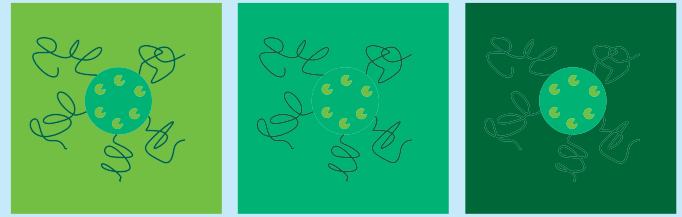
til at finde ud af, hvordan man yderligere kan kontrollere frigivelsen af insulin og dermed nedsætte generne samt øge livslængden og livskvaliteten for patienterne.

Lægemiddelformuleringer

For at lægemidler kan virke, er det essentielt, at de kan optages i blodbanen. Det er en udfordring for de mange lægemidler, der ikke er opløselige i vand. Derfor er tabletter og kapsler bl.a. tilsat specielle polymerer, olier og overfladeaktive stoffer, der skal øge opløseligheden af lægemidlerne i vand. Når man blander lægemidlerne med disse stoffer, taler man om *lægemiddelformuleringer*. Polymererne vil typisk være sammensat af to blokke af forskellige polymerer, hvoraf den ene er vandopløselig, og den anden er vandskyende. Når polymeren er opløst i vand, samles den spontant i nanometer-store aggregater, der kaldes miceller. Heri danner den vandskyende blok en kerne, hvori lægemidlet kan opløses, og den vandopløselige blok omgiver kernen, og gør hele micellen vandopløselig. Indkapslingen af lægemidlet i kernen giver yderligere den fordel, at lægemidlet kan frigives gradvist og langsommere, så der opnås en konstant koncentration i blodet over længere tid. Polymer-micellerne er ofte så små, at de kan krydse blod-hjerne-barrieren, hvis vitale funktion er at forhindre skadelige stoffer og især bakterier og virus i at komme ind i hjernen. Micellerne



Figuren illustrerer en micelle fra en computersimulering, baseret på målinger med SAXS og SANS. Micellen består af lange polymer-molekyler, der igen består af to forskel-



lige blokke: En vandopløselig og en vandskyende blok. Ved at indkapsle et vandskyende lægemiddel på denne måde, kan det gøres opløseligt i blodstrømmen. Til højre ses kontrasterne for de forskellige komponenter i tre forskellige solventblandinger. Det svarer til et SANS-eksperiment, hvor de forskellige komponenter er "mærket" med deuterium (D_2O) og undersøgt i forskellige blandinger af H_2O og D_2O . Denne "kontrastvariation" får de forskellige komponenter til hhv. at fremtræde tydeligt eller blive usynlige.

kan således bruges til at levere lægemidler til hjernen. For at dette kan gøres, skal man kende og kunne kontrollere micellernes størrelse og struktur. Til det formål er småvinkelspredning baseret på både røntgen- og neutronstråling en optimal teknik.

For nogle polymerer er dannelsen af kerne-skalstrukturen i micellerne ikke så tydelig, hvis prøverne studeres med småvinkel-røntgenspredning (SAXS). I dette tilfælde er småvinkel-neutronspredning (SANS) et fantastisk værktøj til at undersøge micellerne. Når vi bruger SANS, hvor neutronerne spredes fra atomkernerne i opløsningen, kan vi ved at "mærke" kun den ene af blokkene bestemme fordelingen af de to blokke i strukturen. Dette gøres ved at bruge en polymerblok, hvor hydrogen (H) er udskiftet med tungt hydrogen, deuterium (D), der foruden den sædvanlige proton også har en neutron i sin atomkerne. Når micellerne så opløses i almindeligt vand (H_2O), kan neutronerne se den deutererede blok, mens vi ved at opløse den i tungt vand (D_2O), vil se den blok, der ikke er deutereret ved hjælp af neutronerne. Man kan derefter gå skridtet videre og studere fordelingen af et lægemiddel ved delvist at mærke det med deuterium og så undersøge flere blandinger af H_2O og D_2O . Dermed får man "flere ligninger" til de "flere ubekendte", som man kan bruge til at bestemme, hvor de enkelte bestanddele er placeret i forhold til hinanden. Denne metode kaldes også for kontrastvariation, da synligheden af de enkelte komponenter varieres ved at variere H_2O/D_2O -indholdet i den opløsning, der udgør baggrunden.

Resultaterne for kernestørrelse, skaltykkelse og placering af lægemidlet forklarer, hvorfor nogle læge-

midler frigives langsomt (tyk skal og lægemidlet er fortrinsvist til stede dybt i kernen), mens andre lægemidler frigives hurtigt (tynd skal og lægemidlet sidder på overfladen af kernen). Denne indsigt kan bruges til at optimere lægemiddelformuleringen ved fx at ændre molekylemasse af de to polymerblokke eller typerne af polymerer, der anvendes for blokkene, så der kan opnås en given frigivelsesprofil, fx med konstant frigivelse over tid af lægemidlet, så koncentrationen i blodbanen holdes konstant.

En efterspurgt teknik

Småvinkelspredningsmetoden er i løbet af de seneste ti år gået fra at være en halvveksotisk metode, der kun blev benyttet af specialister, til i højere og højere grad at være en metode, der benyttes af en bredere skare af forskere og udviklere til at få essentiel information om medicinske molekyler og sygdomsrelaterede molekylære strukturer. Metoden er en af de mest efterspurgte teknikker på de internationale neutronspretningsfaciliteter, og på røntgen-synkrotronerne har den været en stærkt voksende teknik de seneste ti år og er en central del af instrumentporteføljen på de fleste internationale faciliteter. Småvinkelspredning er dog stadig en relativt svært tilgængelig metode, fordi det kræver et stort analysearbejde at fortolke data, og den vil næppe lige med det første blive en fuldt automatiseret og bredt tilgængelig screeningmetode. Dog er der en lang række af situationer, hvor småvinkelspredning giver essentiel information, der vanskeligt kan fås på andre måder. Der arrangeres derfor store internationale kurser flere steder i verden med henblik på at uddanne flere unge forskere indenfor feltet. ■

Videre læsning
Mere om småvinkelspredning:
Læs også i dette nummer artiklen "Form og funktion på nanoskalaen" af Dorthe Posselt.

Fysiklærerdag

om plasmafysik og fusionsenergi



Foto: Thorild Christensen

Kom til fysiklærerdag og hør foredrag, der gør dig klogere på plasmafysik og fusionsenergi - og ikke mindst den forskning inden for emnet, der foregår på DTU Fysik. Du får også mulighed for at komme i laboratoriet og teste nye øvelser udviklet til dig og dine elever.

Tidspunkt: Torsdag den 8. oktober 2015.

Læs mere, og tilmeld dig på

www.nanoteket.fysik.dtu.dk

Fysiklærerdagen giver dig input til undervisningen. Det er gratis at deltage, men der er begrænset deltagerantal. Fysiklærerdagen foregår på DTU i Lyngby.

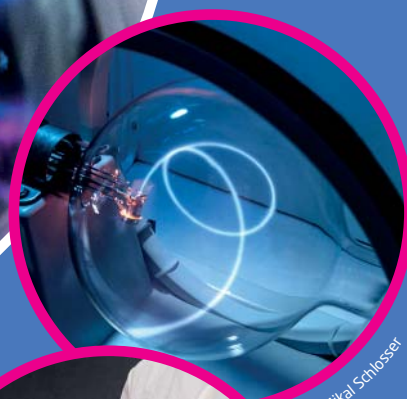


Foto: Mikal Schlosser
DTU/obas



Form og funktion på nanoskala

Naturen er mester i at skræddersy systemer af selvorganiserende molekyler med de rette egenskaber til en given opgave. Med røntgen- og neutronspreddning kan vi studere både naturens komplekse strukturer og mere simple syntetiske systemer. Vi kan dermed lære, hvordan form og funktion hænger sammen, og hvordan sammenhængen kan fintunes.

Hvordan opstår struktur og mønstre i naturen? Hvordan er funktion og "performance" knyttet til den underliggende struktur? Er det muligt at efterligne nogle af naturens byggeprojekter på en kontrolleret måde? Hvordan kan fysiske metoder være med til at belyse sådanne spørgsmål? Disse store spørgsmål inspirerer de forskningsprojekter, jeg arbejder med i det daglige, der handler om bløde materialers struktur og dynamik. Bløde materialer er alt det i vores omgivende verden, der er nemt at deformere og som ofte fremtræder som en mellemting mellem væske og fast stof – tandpasta, cremer, salatdressing, blod, cellemembraner mv. Jeg vil i denne artikel give to eksempler: et "syntetisk", hvor to lange molekyllæder er koblet sammen og et biologisk, der handler om det fotosyntetiske membran-system i grønne planter. Syntetiske molekyler kan skræddersys af en dygtig kemiker, og det er således til en vis grad muligt at designe systematiske undersøgelser af en samling veldefinerede molekyler, som beskrevet nedenfor. Biologiske systemer er mere komplekse og ukontrollable og udviser en høj grad af variation, der i særlig grad er med til at udfordre fysikkens værktøjskasse.

Når strukturer laver sig selv

Selvorganisering betyder, at en samling af molekyler lokalt og spontant organiserer sig i en ordnet struktur – altså uden ydre styring af processen – systemet "syr" så at sige sig selv. I naturen er der tale om den ypperste form for skrædderkunst, Haute Couture: I mitokondrier og i grønkorn findes fx membransystemer med et fascinerende design, hvor form og funktion går op i en højere enhed. Drivkraften bag selvorganisering er som oftest frustrerede molekyllære byggesten, som fx phospholipider, der danner grundstrukturen i en biologisk membran. Phospholipider er "frustrerede", fordi de er delt i to – en hovedgruppe, der er vandopløselig og en halegruppe, der

er fedtopløselig (man siger, de er amfifile). I vandig opløsning organiserer phospholipidmolekyler sig derfor i strukturer, hvor de vandskyende haler beskyttes mod vandfasen af de vandelskende hovedgrupper. Et eksempel er et phospholipid-dobbeltlag, der fungerer som grundstruktur i en cellemembran.

I nanoteknologi udnytter man frustrerede molekylers evne til at organisere sig selv i en struktur med en karakteristisk længdeskala på 10 – 100 nm. Kemikere skræddersyr molekyler med bestemte egenskaber og nøje udvalgte frustrationer, således at en samling af molekylerne selvorganiserer sig i strukturer, der kan bruges som udgangspunkt for fremstilling af fx nanoporøse membraner, støbning af nanoledninger eller til nanolitografi.

Studier af selvorganiserende polymerfilm

Jeg arbejder med såkaldte diblok copolymerer, der er et eksempel på en selvorganiserende struktur. En polymer er sat sammen af mange ens grundenheder, monomerer, der er koblet i en lang kæde. Og en diblok copolymer består af to kemisk forskellige polymerkæder, der er sat sammen med en kemisk binding. De to halvdele frastøder hinanden, og hvis ikke de to kæder var koblet sammen, ville de danne helt adskilte faser. Ved at variere temperaturen, den samlede længde af polymerkæden og den indbyrdes længde af de to polymerkæder, kan diblok copolymerer danne mange forskellige strukturer.

I samarbejde med en gruppe fra Det Tekniske Universitet i München studerer jeg strukturen i tynde film af diblok copolymerer. Sådanne film laves ved at opløse diblok copolymerer i et organisk opløsningsmiddel og placere en dråbe på en tynd skive af fx silicium, der roteres med høj hastighed. Efterhånden som opløsningsmidlet slynges væk, belægges siliciumskiven med en tynd film af diblok copolymer. Med det rette

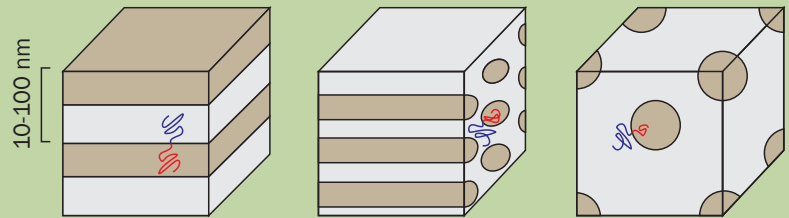
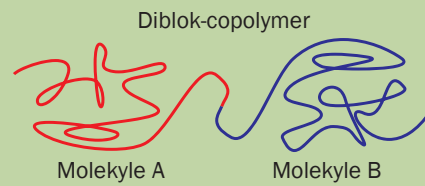
Forfatteren



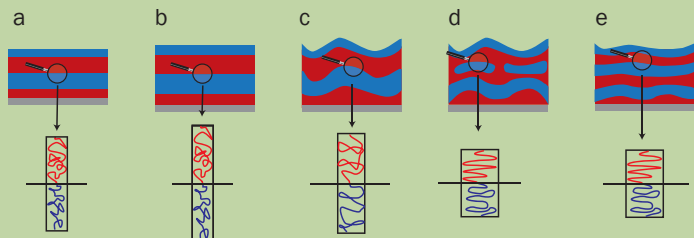
Dorthe Posselt, lektor i fysik, IMFUFA, Institut for Natur, Systemer og Modeller
Roskilde Universitet
Dorthe@RUC.dk

Selvorganiserende polymerfilm

Som vist øverst på figuren består diblok copolymerer af to kemisk forskellige polymerkæder holdt sammen af en kemisk binding. Hvis ikke A og B var bundet sammen, ville de to slags molekyler danne helt adskilte faser. Ved at variere temperatur og længden af A- og B-kæderne kan sådanne diblok copolymerer danne mange forskellige strukturer. Hvis A er lige så lang som B, kan der dannes en lagdelt struktur med lameller (til venstre) og hvis A er mindre end B, kan der dannes stænger af A stablet på en velordnet måde og omgivet af B (midten). Endelig kan A danne kugler, der er placeret på et velordnet gitter og omgivet af B (yderst til højre). Den karakteristiske tykkelse af lameller, stænger og kugleradius er ~ 10-100 nm.



Et vigtigt resultat af vores eksperimenter er mekanismen illustreret nederst på figuren: Et organisk opløsningsmiddel på dampform (fx toluen) trænger ind i en diblok copolymer film af polystyren-polybutadien med en lagdelt struktur som vist på den midterste figur yderst til venstre. Ved hjælp af GISAXS kan der optages en "film" af processen, og på den måde har vi fundet ud af, at diblok copolymererne først bliver mere udstrakte, når de blandes med opløsningsmidlet, hvilket koster i entropi – systemet bliver mere ordnet. Dernæst ruller polymerkæderne sig sammen igen, hvorved de får et større tværnsnitsareal, og lamellerne begynder således at "bule" op for at få plads til det øgede areal. En stak af lameller bryder derfor op og danner en stak med flere, men tyndere lag.

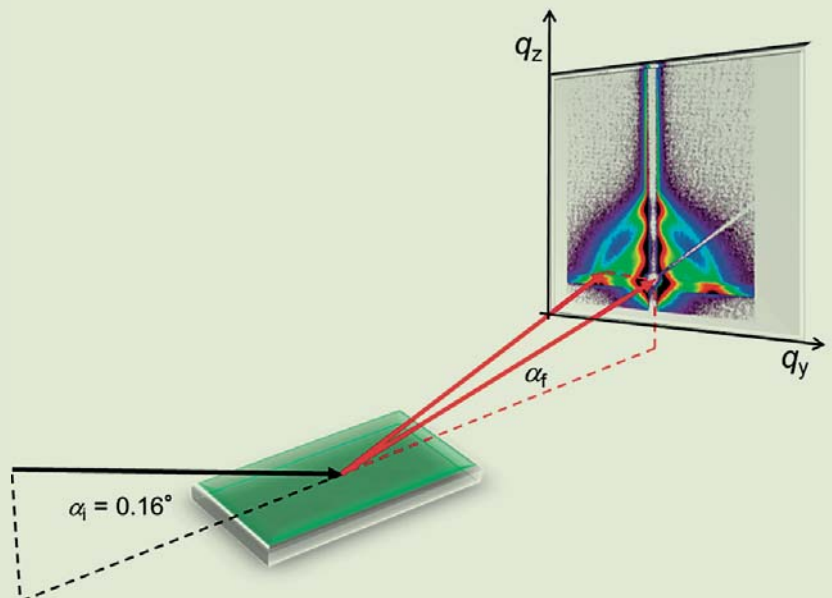


Efter Papadakis et al, 2008, Langmuir, vol.24, side 13815

GISAXS

I teknikken "røntgen-småvinkelspredning i refleksionsgeometri" (GISAXS) sendes røntgenstråler ind mod prøveoverfladen i en vinkel på omkring $1/10^\circ$. Ved at vælge den rigtige vinkel kan vi opnå, at røntgenstrålen trænger ned i vores diblok copolymer-film og bliver reflekteret fra den underliggende siliciumskives overflade, således at et stort prøvevolumen belyses, uden at røntgenstrålen dæmpes ved passage af siliciumskiven. På den måde kan vi få information både om en eventuel lagdeling i filmen og om strukturer parallelt med prøveoverfladen. Figuren viser et eksempel på et GISAXS-"map" fra en film med en lagdelt struktur, hvor lagene har alle mulige "skæve" orienteringer, hvilket ses som en halvcirkel af høj intensitet. Intensiteten er højest i røde områder og aftager med gul-grøn-blå. Hvis filmen er lagdelt, giver lag (lameller) parallelt med filmoverfladen anledning til intensitetsvariation langs q_z , mens lameller, der står vinkelret på overfladen, giver anledning til intensitetsvariation langs q_y . Mønstrene i et GISAXS-map er interferensmønstre, der opstår ved overlap af forskellige dele af den spredte røntgenbølge.

GISAXS er en videreudvikling af teknikken SAXS (røntgen småvinkelspredning), hvor røntgenstråler sendes vinkelret ind på prøven og den spredte stråling måles bag prøven



efter at have passeret gennem prøven. I stedet for røntgenstråling kan samme type måling udføres med neutroner – i så fald hedder teknikken SANS. I vores studier af thylakoidmembraner benyttes både SAXS og SANS, og prøven, der er en grøn "ærtesuppe", er under målingerne hældt i en beholder af glas.



Øverst ses ærteplanter, der er dyrket under kontrollerede forhold. Nederst ses en opkoncentreret prøve af thylakoid-membraner isoleret fra grønkorn i ærtebladene – når vi måler på "ærtesuppen", fortynder vi den først med vand.

Videre læsning

Peter Willendrup m.fl.: Tre tigerspring for materialeforskningen. *Aktuel Naturvidenskab* nr. 1/2015

Vigild, M. E. og Mortensen, K.: Neutroner og polymerer – Nanoteknologi. *Kvant*, maj 2007.

Jensen, G.V.; Vestergaard, B.; Pedersen, J.S. og Arleth, L.: En spids vinkel på sygdomme og medicin *Aktuel Naturvidenskab*, 2/2015.

Mere om fotosyntese Bibi Ziensen m.fl.: Drevet af lyset – fotosyntesen på arbejde. *Aktuel Naturvidenskab* 1/2013

design af diblok copolymeren og den rette efterbehandling kan man få en film med en struktur, hvor en samling af den ene slags molekyle i copolymeren danner lodret stående "stænger" omgivet af en samling af den anden slags molekyler. Ved at ætse stængerne væk kan filmen eksempelvis bruges som støbeform for tætliggende nano-ledninger, som laves ved at fylde de tomme huller op med et ledende materiale.

Perfektionering af film-strukturen

I vores studier er vi især interesserede i, hvorledes man kan kontrollere og perfektionere strukturen i filmen, og i, hvilke omorganiserings-processer der finder sted, når filmen vekselvirker med organisk opløsningsmiddel på dampform. Til det formål benytter vi os af en røntgenspredningsteknik kaldet GISAXS (der står for Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering), der giver information om nanoskala-struktur både langs med filmoverfladen og ned gennem filmen.

Vi studerer film med forskellige nanostrukturer, fx en film bestående af vandrette lag (lameller) af de to polymerhalvdele i diblok copolymeren på skift. Vi fylder prøvekammeret, hvori polymer-filmene er monteret, med organisk opløsningsmiddel på dampform. Opløsningsmidlet trænger ind i polymerfilmen, hvor det virker som "smøremiddel", der gør det muligt for molekylerne at flytte rundt og dermed omorganisere filmstrukturen. Vi kan med GISAXS optage en "film", der følger strukturomdannelsen i polymerfilmen, mens den sker. Billederne i filmen er ikke direkte billeder af molekylerne, men komplicerede mønstre, hvis fortolkning kræver en del modellering og regning.

Den viden, vi opnår, er interessant i sig selv: Hvordan kan en samling indfiltrede spaghetti-lignende molekyler vikle sig ud af hinanden og finde sammen i nye strukturer? Men det har også mere praktisk betydning for fremstillingen af diblok copolymerfilm uden defekter i strukturen og med en på forhånd veldefineret struktur. Vi kan således på forhånd bestemme, om fx stænger står op eller ligger ned i den færdige, tørre polymerfilm ved at behandle med damp på den rigtige måde.

Selvorganisering i naturen

Sammenlignet med de syntetiske film, vi arbejder med, er en biologisk cellemembran et eksempel på en meget mere kompliceret selvorganiserende struktur. Som nævnt består cellemembranen grundlæggende af et dobbeltlag af fosfolipider, og i denne struktur er der indlejret store proteinsystemer, som fx sørger for transport af ioner ind og ud af cellen. Konkret studerer vi thylakoid-membranen, som findes i grønkorn (kloroplast-organellerne) hos grønne planter. Thylakoid-membranen er hjemsted for alle de protein-komplekser, der er aktive i fotosyntesen, hvor absorption af sollys driver omdannelsen af kuldioxid og vand til sukkerstoffer. Sukkerstofferne binder kemisk energi, der kan bruges af planten til at drive andre biokemiske

processer. Ilt frigives til atmosfæren undervejs i fotosyntesen, og fotosyntese er således en af de mest fundamentale biokemiske processer overhovedet.

Selve thylakoid-membranen er foldet i en kompliceret tredimensionel struktur. Som i tilfældet med de lamel-dannende diblok copolymerer, er det centrale element en stak af "lameller", der dog er betydeligt mere kompliceret i dette tilfælde. Stakken består af fladtrykte "sække" (thylakoider) af membran, den såkaldte grana-stak, der er omvundet af stroma-lameller, der forbinder de enkelte sække i stakken og desuden forbinder nabo-stakke. Strukturen er derfor hierarkisk opbygget med flere karakteristiske længdeskalaer, der rækker fra størrelsen af et enkelt lipidmolekyle over størrelsen af et proteinkompleks og tykkelsen af en enkelt fladtrykt "sæk" i stakken til størrelsen af en hel stak, bestemt af antallet af lag i stakken. Denne organisering har en funktionel betydning i den komplicerede biokemi bag fotosyntesen. Bl.a. findes nogle proteiner kun i grana-stakken, mens andre fylder for meget til, at de kan sidde i de tætte lag og er i stedet lokaliseret i stroma-lamellerne.

Kobling af struktur og funktion

I samarbejde med en ungarsk forskningsgruppe undersøger jeg thylakoid-membranen med røntgen- og neutron-småvinkelspredning. Vi bestemmer den karakteristiske afstand i en grana-stak og imellem stroma-lamellerne, der for grana-stakken typisk er omkring 17 nm og for stroma-lamellerne omkring 30 nm. Da prøven er i vandig opløsning under betingelser svarende til de fysiologiske, kan vi med denne teknik studere dynamikken i thylakoid-membranstrukturen. Fx kan vi påvirke systemet ved at belyse det og følge, hvordan strukturen ændrer sig og tilpasses de nye betingelser. Det viser sig, at membransystemet skrumper, når vi belyser det med hvidt lys, og at systemet vender tilbage til sin oprindelige struktur, når lyset igen slukkes. Tidskonstanten for de observerede ændringer afhænger af intensiteten af det anvendte lys – for belysning skrumper systemet med en typisk tidskonstant på omkring 35 s, mens en hurtig (~ 2s) og en langsom proces (~100 s) er involveret, når lyset slukkes, og systemet vender tilbage til sin oprindelige struktur. Ved at gribe ind i den fotosyntetiske proces kan vi manipulere systemet og dermed koble struktur til funktion. Fx kan vi stimulere forskellige dele af elektron-transportprocessen i fotosyntesen ved at tilsætte forskellige elektron-acceptorer eller -donorer og iagttagende, hvordan dynamikken i systemet påvirkes ved belysning.

Fotosyntesen er en meget kompliceret proces med mange deltrin, og det er et område, hvor der forskes meget og med bidrag fra mange forskellige naturvidenskabelige discipliner. Den information, vi opnår med vores eksperimenter, giver en brik til det store puslespil, det er at forstå fotosyntesen – og eventuelt blive i stand til at lave kunstig fotosyntese, dvs.

Thylakoidmembranens opbygning

I vores eksperiment bruger vi typisk friske ærte- eller spinatblade som udgangspunkt. De enkelte bladceller indeholder grønkorn (kloroplast), hvis grønne farve skyldes klorofyl. Indeni grønkornet er thylakoid-membranen foldet op i en kompliceret struktur med grana-stakke forbundet af stroma-lameller. De biokemiske elementer i fotosyntesen, fx protein-komplekserne fotosystem I og fotosystem II, er indlejret i og forbundet til thylakoid-membranen. En grana-stak består af en stabel af thylakoider, fladtrykte "sække" af membran, der adskiller et indre vandigt rum, lumen, fra et ydre vandigt rum, stroma. Både lumen og stroma er hver for sig ét sammenhængende rum. De enkelte grana-stakke er omvundet af stroma-lameller, der forbinder de enkelte thylakoid-sække i grana-stakken og desuden forbinder nabo grana-stakke.

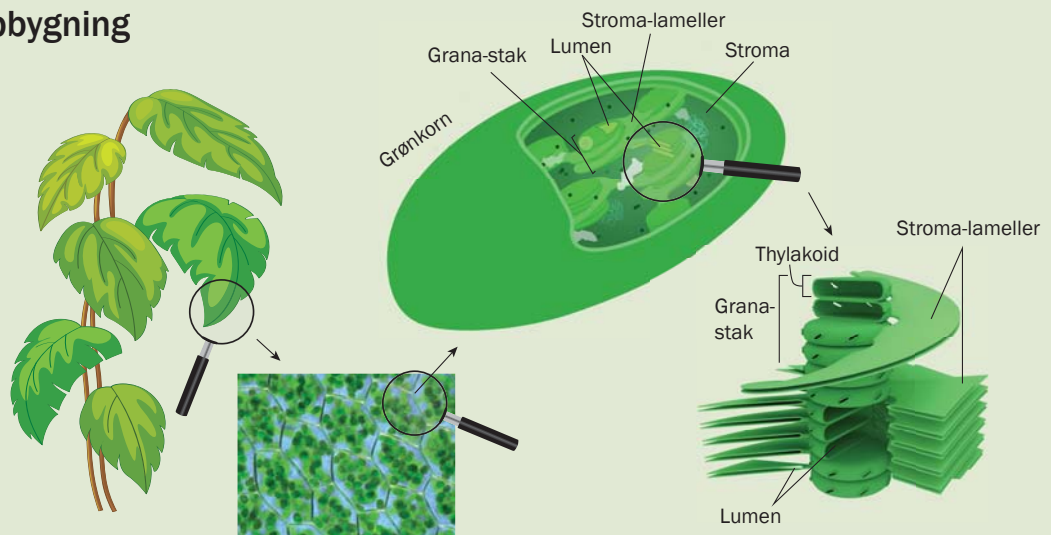
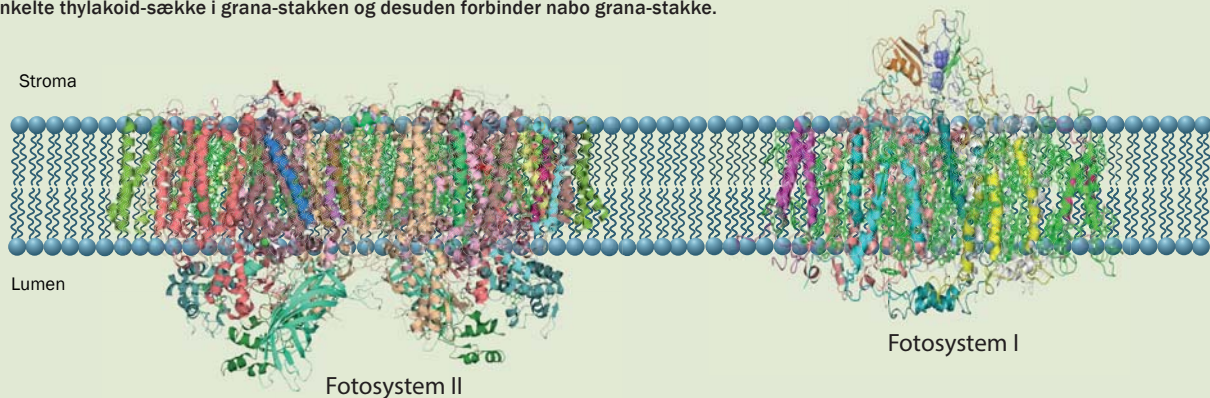


Illustration: Efter CC-BY-SA-3.0 via Wikimedia Commons



Figuren viser, hvordan to centrale proteinkomplekser i fotosyntesen (fotosystem I og fotosystem II) sidder placeret i thylakoid-membranens dobbeltlag af fosfolipider. Et enkelt fosfolipidmolekyle er angivet skematisk med en vandopløselig hovedgruppe og to vandskyende "haler". Hovedgrupperne skærmer dobbeltlagets vandskyende indre mod vandfasen udenfor membranen. På samme måde har proteinkomplekserne områder, der er vandopløselige og områder, der er vandskyende, hvorfor disse sidstnævnte er placeret indeni membranen. På figuren skelnes membranens

to sider – den ene side vender indad mod lumen og den anden udad mod stroma. Fotosystem II befinder sig i thylakoid-membranens grana-stakke, hvor thylakoiderne er stablet meget tæt. Dette kan lade sig gøre, fordi fotosystem II næsten ikke stikker ud til stromasiden, så de enkelte thylakoider kan komme tæt på hinanden. Fotosystem I fylder derimod til stromasiden og der er ikke plads i grana-stakken – i overensstemmelse hermed er fotosystem I placeret i stroma-lamellerne. Denne strukturelle begrundede adskillelse afspejles i den detaljerede biokemiske fotosynteseprocess.

opfange og lagre energien fra sollys i kemiske bindinger med en proces, der kan kontrolleres og effektiviseres i højere grad end dyrkning af planter. En stor fordel ved at bruge spredningsteknikker fremfor fx elektronmikroskopi, der ellers er en meget anvendt teknik i biologi, er, at vi ikke behøver at fikser og "farve" prøven med forstyrrende kemikalier. Da prøven ikke fikseres, kan vi undersøge dynamik, dvs. ændringer i tid, som ovenfor beskrevet.

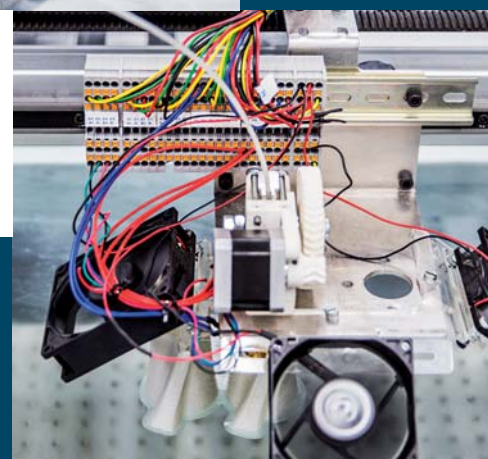
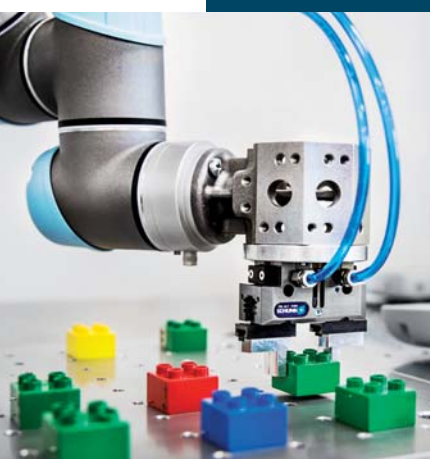
Nye muligheder venter

Studiet af lipid-membraner med indlejrede proteinkomplekser kan også lære os noget mere generelt om, hvordan strukturer dannes i naturen. Et protein indlejret i et lipid-dobbeltlag er med til at drive selvorganiseringen af den foldede membranstruktur gen-

nem en tilpasning af form og vekselvirkninger. Det er muligt at lave en film af lipid-membran i mange lag på en tynd siliciumskive, og det er derfor også muligt at anvende GISAXS til at studere proteinorganiseringen i membranen. Hvor vi i eksemplet med diblok copolymer skelner områder af de forskellige diblok copolymer-halvdele fra hinanden, vil vi i det biologiske tilfælde kunne skelne områder, hvor lipid dominerer fra områder med protein. Den tilsvarende teknik med neutroner (GISANS) har et stort potentiale i denne sammenhæng, men rummer også mange udfordringer. Det vil derfor være et område, hvor den nye forskningsfacilitet European Spallation Source ved Lund vil være med til at åbne op for nye og spændende muligheder for at studere naturlige og syntetiske materialers Haute Couture. ■

ONLINE

INGENIØR-
UDDANNELSE



Bliv i din hverdag,
mens du læser til ingeniør.



AARHUS UNIVERSITET

Læs mere på
bachelor.au.dk/elektronikingeniør

Molekylære magnetiske materialer

- studeret med neutroner

Vekselvirkninger mellem uparrede elektroner, der ikke er engageret i kemisk binding mellem atomer, giver molekyler magnetiske egenskaber. Enkelte molekyler kan derfor fungere som individuelle magneter, logiske enheder, kølere mv. Vekselvirkningerne, der bestemmer de magnetiske egenskaber, kan undersøges effektivt vha. neutronteknikker.

Når man lagrer data på sin harddisk, er der tale om magnetisk hukommelse. Vekselvirkninger mellem uparrede elektroner i atomerne i det materiale, harddisken består af, skaber små magnetfelter, der som små stangmagneter kan vendes i to forskellige retninger svarende til nuller og ettaller. Harddisken kan holde på informationen, fordi det kræver energi at vende retningen på de små magneters poler.

Tidligere anså man magnetisk hukommelse som et fænomen, der kun kunne observeres, når et meget stort antal uparrede elektroner vekselvirker i domæner i faste stoffer (som i en harddisk eller en køleskabsmagnet). Stærke vekselvirkninger mellem de uparrede elektroner gør, at de magnetiske momenter for et helt domæne skal vendes samtidigt for at ændre retningen på magnetens poler.

I begyndelsen af 1990'erne skete et paradigmeskift indenfor forståelsen af de magnetiske egenskaber af molekylære forbindelser: Man fandt, at nogle molekyler kunne opføre sig ligesom makroskopiske magneter og udvise magnetisk hukommelse. I modsætning til klassiske magneter, hvor vekselvirkning mellem elektroner i store domæner skaber barrieren for at ændre magnetiseringen, så er det på det molekylære plan indbyggede energibarrierer i molekylet, som gør ændringen af molekylets magnetisering til en langsom proces. Enkeltmolekyle-magneter er interessante, fordi de principielt repræsenterer den tætteste informationslagring, man kan forestille sig.

Der er dog store praktiske problemer forbundet med at anvende enkelte molekyler til magne-

tisk informationslagring. Dels er det vanskeligt at adressere de enkelte molekyler tilstrækkeligt hurtigt, og dels fungerer den magnetiske hukommelse af enkeltmolekyle-magneter stadig kun ved temperaturer, der er for lave til at være praktisk anvendelige.

Informationslagring er dog ikke den eneste potentielle anvendelse af enkeltmolekyle-magneter. Hvis man er i stand til at sammenknytte informationen indeholdt i de magnetiske tilstande for flere enkeltmolekyle-magneter og foretage operationer på disse kollektive tilstande, så har man konstrueret en såkaldt kvantecomputer. I denne sammenhæng er levetiderne af de magnetiserede tilstande, og dermed temperaturbegrænsningerne, mindre væsentlige. Derfor repræsenterer kvantecomputing nok det mest realistiske anvendelsesperspektiv for enkeltmolekyle-magnetisme.

Hvad er en molekylær magnet?

En god molekylær magnet er indrettet sådan, at den har en lav energi, når dens magnetiske moment er ensrettet eller modsat rettet af et ydre magnetisk felt, mens den har en høj energi, når dets magnetiske moment er vinkelret på et ydre magnetfelt. Der ved opstår der en energibarriere for at vende magnetiseringen (magnetpolerne) for molekylet, hvilket er afgørende for at molekylet kan "holde på" sin magnetisering.

For at forstå og optimere egenskaberne af molekylære magnetiske materialer er det helt afgørende at kunne bestemme den energimæssige fordeling af

Forfatterne



Kasper Steen Pedersen, postdoc ved CRPP Bordeaux, tidligere ph.d.-studerende ved KU
ksp@kiku.dk



Mikkel Agerbæk Sørensen, ph.d.-studerende, mikkel.agerbaek@chem.ku.dk



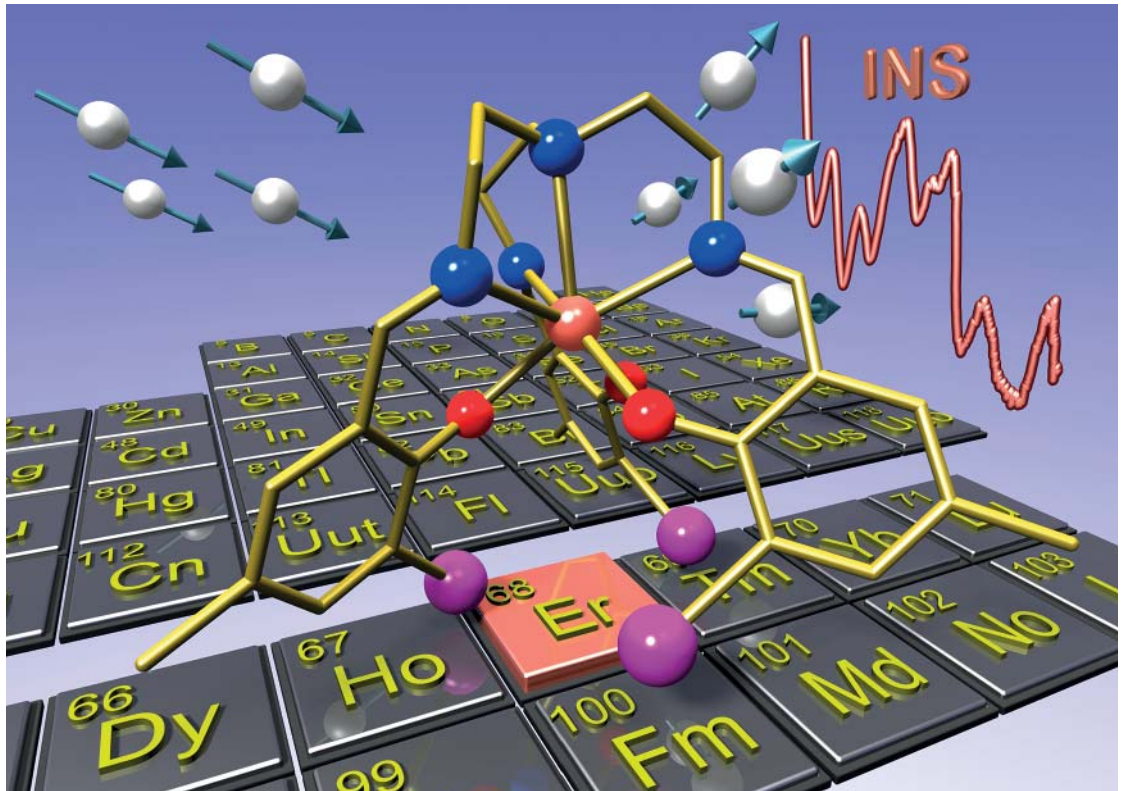
Högni Weihe, lektor
weihe@kiku.dk



Jesper Bendix, professor, bendix@kiku.dk

Alle ved Kemisk Institut Københavns Universitet

En enkeltmolekyle-magnet, der kun indeholder et enkelt magnetisk center (Er^{3+} ; et af lanthanoid-grundstofferne) vekselvirker med neutroner og giver et informationsrigt spektrum (orange, til højre) som afslører hvordan omgivelserne har påvirket energiniveauerne på metalcenteret.



de lavtliggende tilstande, som bidrager til molekylets magnetiske egenskaber. Magnetiske vekselvirkninger foregår på en energiskala, som er meget velegnet til eksperimenter med såkaldt uelastisk neutronspredning. Med denne teknik er det muligt direkte at observere energiforskelle mellem tilstande, der fremkommer, når metalioner vekselvirker indbyrdes. Man får derved direkte bestemt styrken af vekselvirkningen mellem de magnetiske byggesten, der indgår. Desuden er neutronspektroskopi meget velegnet til at undersøge effekten af de umiddelbare omgivelser (det såkaldte ligandfelt) på energiniveauerne af de tunge grundstoffer, herunder de grundstoffer, der er beslægtede med uran (actinoiderne) og de sjældne jordarter (lanthanoiderne), som er nogle af de vigtigste grundstoffer for molekylære magnetiske materialer.

Molekylære magneter med en enkelt metalion

Den simpleste molekylære magnet, man kan forestille sig, har et enkelt metalcenter og helst med mange uparrede elektroner. Lanthanoiderne (cerium-lutetium) tilhører de såkaldte sjældne jordarter og udgør den ene halvdel af det periodiske systems f-blok, som omfatter grundstoffer med delvist fyldte f-orbitaler. Fra resten af det periodiske system kender vi s-orbitaler (kommer i sæt af én), p-orbitaler (kommer i sæt af tre), og måske endda d-orbitaler (som fyldes i midten af det periodiske system og som kommer i sæt af fem). f-orbitalerne er der derimod syv af, og grundstofferne i denne del af det periodiske system overgår derfor alle andre

grundstoffer ved at kunne have helt op til syv uparrede elektroner på et enkelt atom. Derudover vekselvirker elektronernes spin for tunge atomer stærkt med det magnetiske moment, der opstår, når elektronen cirkulerer omkring atomkernen. Det gør de magnetiske egenskaber meget følsomme overfor metalcenterets omgivelser. Gennem kemisk syntese kan man kontrollere lanthanoidionens omgivelser og dermed de magnetiske egenskaber.

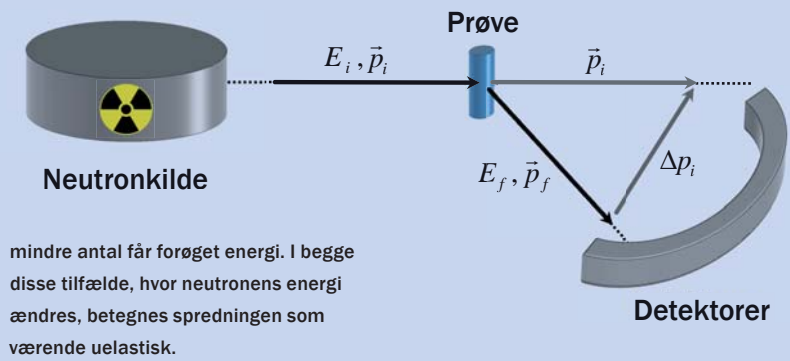
Et eksempel på et sådan system er molekylet $\text{Er}(\text{trensal})$, hvor en erbiumion (Er^{3+}) er bundet til et organisk molekyle gennem fire nitrogenatomer og tre oxygenatomer, som definerer den magnetiske ions nærmeste omgivelser. Til at bestemme fordelingen af de energiniveauer, der giver de magnetiske egenskaber er neutronspektroskopi ideel, og ved hjælp af denne teknik er fordelingen af de lavestliggende energiniveauer i $\text{Er}(\text{trensal})$ blevet observeret direkte.

Det er muligt kemisk at manipulere det organiske molekyle, der binder til Er^{3+} -ionen. På den måde kan vi fremstille systemer med små strukturelle forskelle til den oprindelige $\text{Er}(\text{trensal})$ -forbindelse og undersøge, hvor stor en effekt disse små modifikationer af Er^{3+} -ionens omgivelser har på de magnetiske egenskaber. Direkte målinger af forbindelsernes magnetiske moment viser, at kemiske ændringer omkring metalionen nogle gange kun ændrer de magnetiske egenskaber ganske lidt. Men neutronspektroskopi viser, at dette kan dække over, at ligandfeltet og dermed splitningen mellem energi-

Energiniveauer målt med uelastisk neutronspreddning

I et uelastisk neutronspreddningseksperiment spredtes neutroner med en veldefineret energi i en prøve. Efterfølgende måles ændringerne i energi, $E_i - E_f$, og impulsvektorer, $\Delta\vec{p} = \vec{p}_i - \vec{p}_f$, ($\vec{p} = m_N\vec{v}$, hvor m_N er neutronens masse og \vec{v} hastigheden af neutronen) for neutronerne, som er opstået ved vekselvirkningen med prøven.

En langt overvejende del af de anvendte neutroner vil forlade prøven med samme energi, som de ankom med (elastisk spredning), mens et mindre antal af neutroner får ændret deres impuls og samtidigt formindsket energi og et endnu



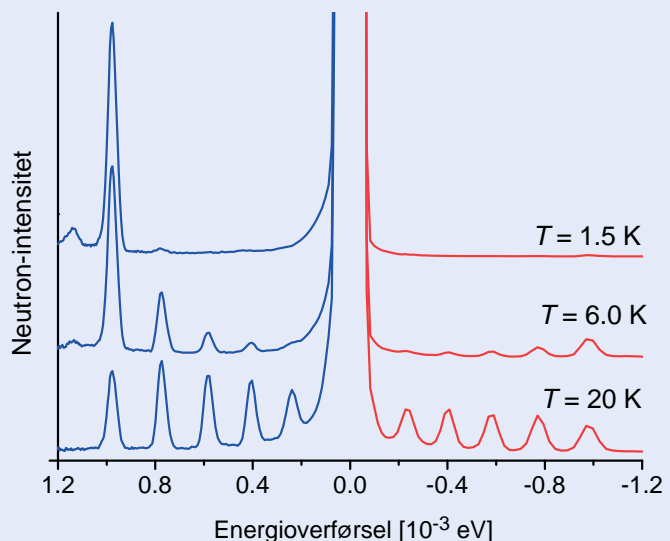
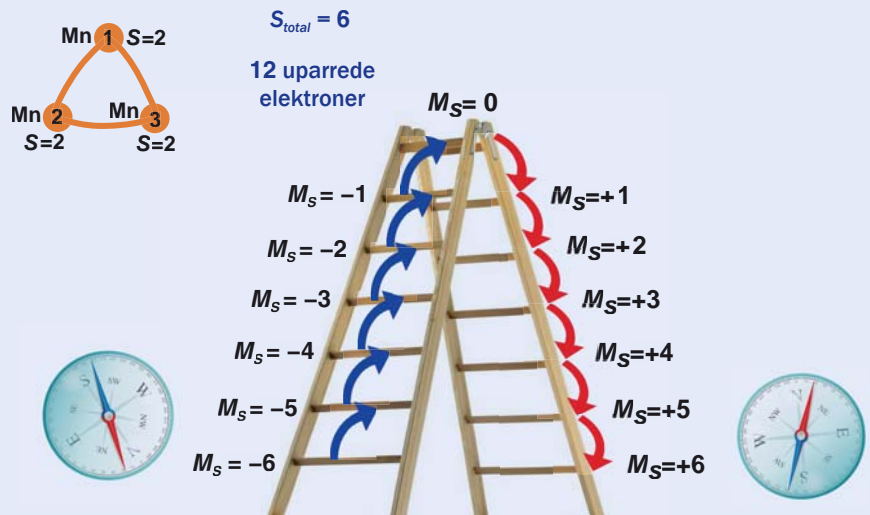
mindre antal får forøget energi. I begge disse tilfælde, hvor neutronens energi ændres, betegnes spredningen som værende uelastisk.

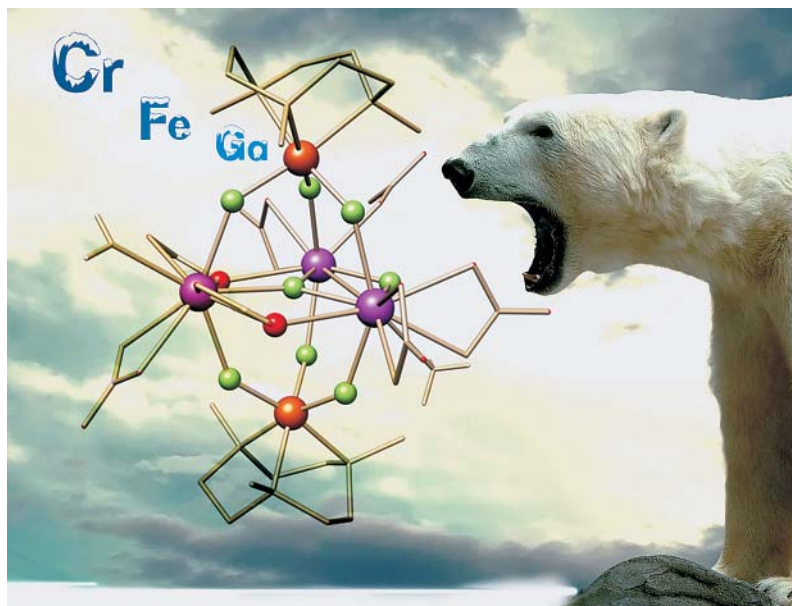
Bestemmelse af magnetiske barrierer

En enkelt elektron er karakteriseret ved et spinquantetal $s = \frac{1}{2}$ og et tilhørende, proportionalt magnetisk moment. Der er kun to mulige orienteringer ($m_s = \pm\frac{1}{2}$) af elektronens magnetiske moment i et magnetfelt, groft sagt svarende til at elektronens magnetfelt kan pege med eller mod det ydre magnetfelt. Disse to tilstande vil for den enkelte elektron have samme energi i fravær af et ydre magnetfelt, men det er ikke nødvendigvis tilfældet, når flere elektroner vekselvirker og genererer et større totalspin. For molekyler med flere uparrede elektroner ($S > \frac{1}{2}$) vil der være mange orienteringer af deres magnetiseringsretning ($M_s = -S, -S+1, -S+2, \dots, +S$) i forhold til et ydre magnetfelt.

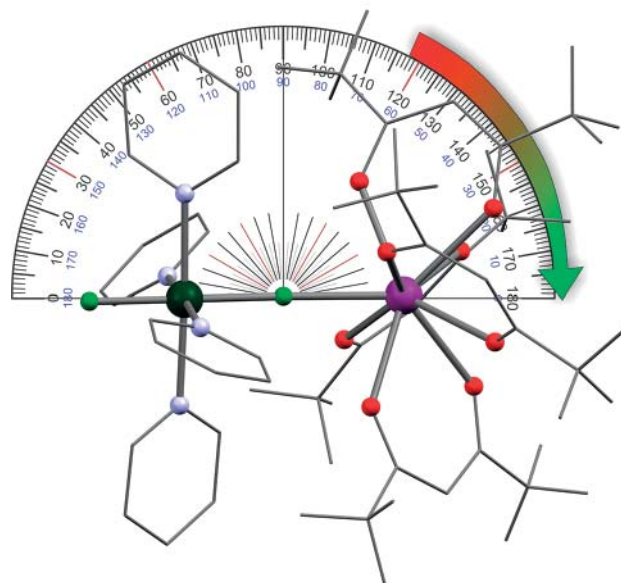
Den gode molekylære magnet er indrettet således, at den har en lav energi når dens magnetiske moment er ensrettet eller modsat rettet af et ydre magnetisk felt, svarende til lave energier for tilstandene $M_s = -S$ og $M_s = +S$, mens den har en høj energi, når dens magnetiske moment er vinkelret, $M_s = 0$, på et ydre magnetfelt. Derved opstår der en energibarriere for at vende magnetiseringen (magnetpolerne) for molekylet, hvilket er en nødvendighed for at molekylet kan blive til en molekylær magnet. Hvis molekylet i sin grundtilstand har mange uparrede elektroner, fx ved at elektroner på flere indgående metalcentre indretter deres spin og dermed deres magnetiske momenter parallelt, kan molekylet ende med et meget stort magnetisk moment, som vil have mange mulige orienteringer i forhold til et magnetfelt. Eksempelvis vil 12 parallelt koblede elektroner give anledning til et totalspin på $12 \times \frac{1}{2} = 6$, og en sådan gruppe af tilstande vil svare til 13 mulige orienteringer i forhold til et magnetfelt.

Det er illustreret i figuren øverst for et molekyle indeholdende tre Mn^{3+} -ioner, hver med fire uparrede elektroner, som vekselvirker og giver et totalspin på $S = 6$. Nedenunder er vist, hvordan neutronspektroskopi giver et fuldstændigt billede af fordelingen af energiniveauerne og dermed også af den energibarriere, der skal overvindes for at bringe molekylet fra at have det magnetiske moment i én retning ($M_s = -6$) til den modsatte ($M_s = +6$) – man skal "over trappestigen".





En effektiv molekylær køler bestående af tre Gd^{3+} -ioner (lilla) og to Cr^{3+} -ioner (orange). Højre: Et tokernet modelkompleks, der viser den lineære $Gd^{3+}-F^- - Cr^{3+}$ -binding. Når bindingen bøjes falder vekselvirkningen mellem Gd^{3+} og Cr^{3+} og forsvinder helt ved overgangen mellem den røde og grønne farve, omkring 140° .



niveauerne i de samme systemer kan være fuldstændigt forskellige. Mange veje kan med andre ord føre til Rom. Denne forståelse er afgørende for rationelt at kunne designe nye molekylære magneter baseret på lanthanoiderne.

Molekylære magneter med flere metalioner

Der er andre måder at opnå molekyler med mange uparrede elektroner på end ved at anvende forbindelser af lanthanoiderne. Man kan i stedet binde flere metalcentre med uparrede elektroner sammen i et molekyle. Denne strategi til at opnå enkeltmolekyle-magneter er faktisk den ældste, og det var opdagelsen af en 12-kernet manganforbindelse, der opførte sig som en enkeltmolekyle-magnet, som for ca. 20 år siden gav startskuddet til forskningsområdet. Siden har man fundet ud af, at et højt antal metalatomer ikke nødvendigvis giver de bedste magnetiske egenskaber. Nogle af de bedste kendte enkeltmolekyle-magneter i dag består af molekyler med kun tre eller seks mangancentre arrangeret optimalt.

Videre læsning

K. S. Pedersen et al.: Fluoride-Bridged $\{Gd^{III}_3-M^{III}_2\}$ (M = Cr, Fe, Ga) Molecular Refrigerants. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 2394–2397.

S. K. Singh et al: Angular dependence of the exchange interaction in fluoride-bridged $Gd^{III}-Cr^{III}$ complexes. *Chem. Commun.* 2013, 49, 5583–5585.

K. S. Pedersen et al: Modifying the properties of 4f single-ion magnets by peripheral ligand functionalization. *Chem. Sci.* 2014, 5, 1650–1660.

Ved at overveje, hvordan de uparrede elektroner på metalcentrene vekselvirker, kan man finde ud af, hvad molekylets samlede arrangement af elektronspin bliver. Hvis man så samtidig kan bestemme, hvordan de forskellige tilstande (orienteringer af molekylets magnetiske moment) fordeles sig energimæssigt, kan man forudsige, om der er tale om et molekyle, der kan "huske" sin magnetisering – eller om det er "glemsomme" molekyler. For at opnå den magnetiske hukommelse skal molekylet have en energibarriere for at vende sit magnetiske moment, og de nævnte trekernede manganforbindelser har nogle af de højeste kendte energibarrierer for at vende molekylets magnetisering.

Magnetisk køling

For nogle anvendelser er det ønskeligt at kunne pakke molekylerne magneter så tæt som muligt, uden at de individuelle systemer vekselvirker stærkt indbyrdes. Det er bl.a. tilfældet, hvis man vil udnytte et magnetfelt til at skabe orden (lav temperatur) ud af uorden (høj temperatur) ved at ensrette magnetiseringen af en samling af molekyler. Når magnetiske molekyler udsættes for et magnetfelt, vil de enkelte elektroners spin rette sig ind efter det ydre magnetfelt. Når feltet derefter fjernes, vil det magnetiske materiale suge energi fra omgivelserne, dvs. dets krystalgitter. Energien omdannes derved fra varmeenergi i form af vibrationer af krystalgitteret til uorden i molekylernes magnetisering. Derved køles materialet, og man kan udnytte den såkaldte magnetokaloriske effekt til at lave molekylære køleskabe. Størrelsen af denne køleeffekt afhænger af flere faktorer. En af de vigtigste er vekselvirkningen mellem metalcentrene i den molekylære køler. Vi har de seneste år arbejdet med molekylære klyngeforbindelser, der indeholder både metalioner fra d-blokken midt i det periodiske system (overgangsmetaller) og metalioner fra f-blokken (lanthanoider) bundet sammen af fluoridioner (F^-). Her har vi opdaget nogle nye meget effektive magnetiske kølere, bl.a. en ret kompliceret femkernet forbindelse med tre gadolinium-centre og to chrom-centre. Forbindelsens komplicerede opbygning gør det vanskeligt at forstå egenskaberne ved at undersøge denne køler alene. Derfor fremstillede vi et simpelt tokernet modelsystem og undersøgte det vha. neutronspektroskopi. Ved at studere, hvordan styrken af den svage $Gd^{3+}-Cr^{3+}$ -vekselvirkning afhænger af bindingsvinklen omkring den brodannende fluoridion, kunne vi forstå, hvorfor det mere komplicerede molekylære køleskab var en meget nær optimal struktur. ■