

# 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

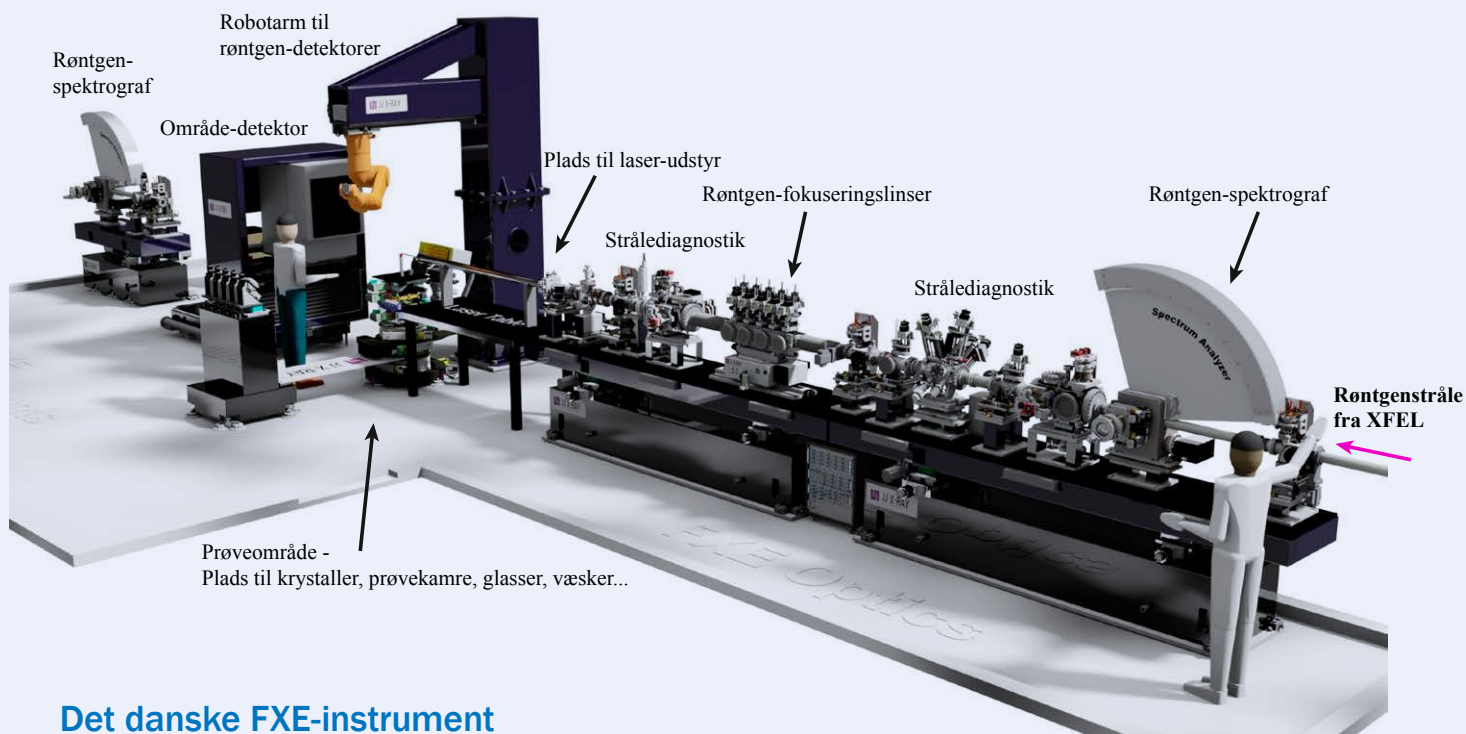
## At se ind i reaktionspilen

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 molekyllære 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

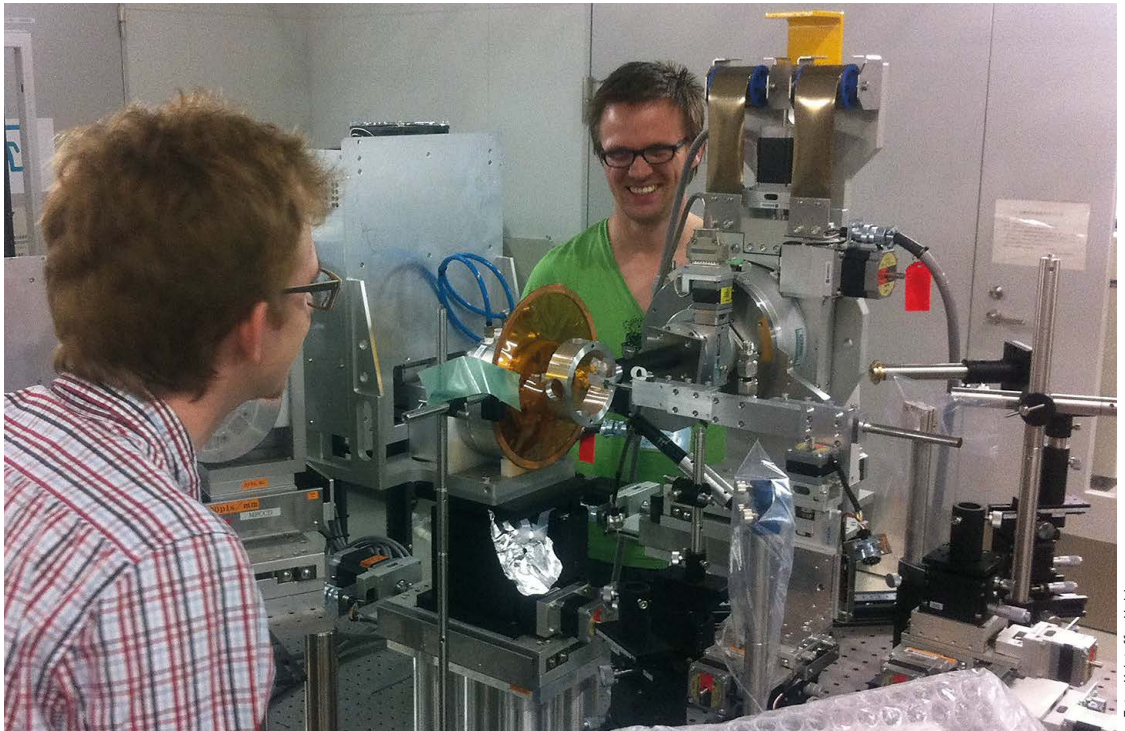


Foto: Kristoffer Haldrup

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 Center 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 tigterspring 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>