

HELIUM- NANODRÅBER OG FRIELEKTRONLASERE - det perfekte match

Om forfatterne



Jakob Dall Asmussen er cand.scient i nanoscience og ph.d.-studerende. dall@phys.au.dk



Björn Bastian har en ph.d.-grad i eksperimentalfysik og er nu postdoc bbastian@phys.au.dk



Ltaief Ben Ltaief har en ph.d.-grad i eksperimentalfysik og er nu postdoc ltaief@phys.au.dk

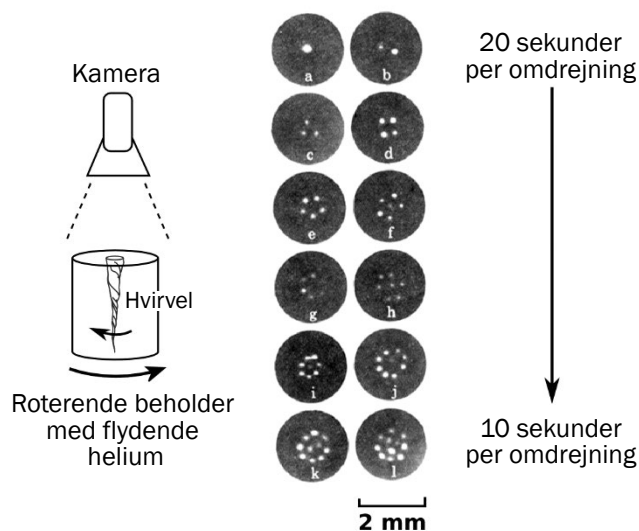


Marcel Mudrich har en ph.d.-grad i eksperimentalfysik og er nu lektor mudrich@phys.au.dk

Alle ved Cluster-Dynamics-Group, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet

Helium kan bruges til meget mere end festballoner og sjove stemmer. Ultrakolde nanodråber af superflydende helium kan bruges som nanolaboratorier til at undersøge indlejrede partikler. Og bruger man frielektronlasere til sine undersøgelser, åbner der sig helt nye muligheder for at få indsigt i fundamentale kemiske og fysiske processer.

Helium kender vi alle sammen som en farveløs gas, der får balloner til at flyve højt op i himlen og får din stemme til at lyde som Mickey Mouse. Vi kender desuden helium fra fysik- og kemitimerne som det andet grundstof i det periodiske system, hvor det tilhører gruppen ædelgasser, som er inerte og ikke reagerer med de andre grundstoffer. Men helium findes også i væskefasen, når det afkøles til meget lave temperaturer. Ved en temperatur under 2,18 Kelvin, det vil sige nær det absolutte nulpunkt på temperaturskalaen, bliver helium endda til en virkelig ekstraordinær væske kaldet en supervæske. Denne specielle fase har mange unikke egenskaber, der stammer fra den kvantemekaniske karakter af heliumatomer ved lave temperaturer: Superflydende helium strømmer uden nogen friktion, det kan klatre op på containervægge, gemme og lede varme ekstremt effektivt, og mest forbløffende kan det ikke strømme i cirkler. Hvis man for eksempel roterer en be-



Fotografier af stabile kvantehvirvelstrømme i en lille roterende beholder fyldt med superflydende helium. Hvirvelstrømmene er synlige ved at afbillede elektroner fanget i kvantehvirvelstrømmene på en fosforskærm.

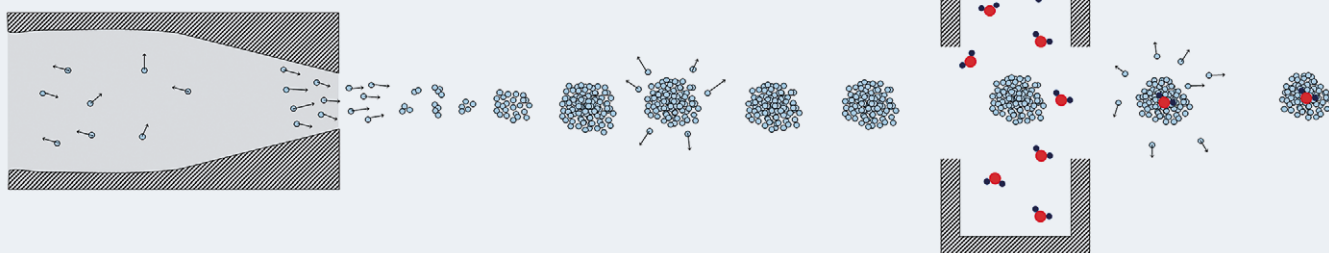
holder med superflydende helium, arrangerer væsken sig selv i små kvantehvirvelstrømme i regelmæssige mønstre (se figur). Dette fænomen er blevet undersøgt for flere årtier siden, og det meste ved superflydende helium er nu godt forstået.

Køling af nanopartikler med superflydende helium

I dag bruges superflydende helium for det meste som kølemiddel, når ekstremt lave temperaturer skal opnås, for eksempel til afkøling af superledende magneter i partikelacceleratorer og til drift af den nyeste

Reprinted figure with permission from E. J. Yarmchuk, M. J. V. Gordon, and R. E. Packard. Phys. Rev. Lett. 43, 214 (1979). Copyright (2021) by the American Physical Society.

Sådan laver vi helium-nanodråber



Helium-nanodråber dannes ved at blæse afkølet heliumgas ud i vakuum fra en dysse. Den afkølede gas vil kondensere til små klynger af helium og videre til nanodråber. Nanodråberne vil afkøle sig selv til en ultrakold temperatur (~0,4 K) ved at fordampe helium-atomer af dråben. Helium-nanodråben består af mellem 1.000 og 100.000 atomer afhængig af trykket af heliumgas i dysen og temperaturen af dysen. Ønsker vi at tilføje

andre atomer eller molekyler i dråben, kan vi lade nanodråben flyve igennem en dopingcelle, der indeholder det fremmede atom eller molekyle. Helium-nanodråber er "klistrede" og vil samle andre atomer og molekyler op. Denne opsamling giver energi til dråben i form af varme, som dråben vil kompensere for ved at fordampe yderligere helium-atomer fra. Dermed vil det nu være muligt at undersøge atomet eller molekylet i et ultrakoldt miljø.



Hvis vi vil lave eksperimenter med endnu større helium-nanodråber, kan vi afkøle dysen endnu mere, så heliumgassen kondenserer allerede i dysen. Dermed vil det være en heliumvæske og ikke en heliumgas, som vi blæser ud i vakuum. Væsken vil brydes op i dråber, som består af mellem 1.000.000 og 100.000.000 heliumatomer efter afkøling. Dråben vil kunne begynde at rotere som effekt af interaktion med dysens kanter,

hvormed der vil dannes kvantehvirvelstrømme i dråben, når den afkøles til den superflydende fase. Hvis vi doper fremmede atomer i de store nanodråber med kvantehvirvelstrømme, vil disse atomer blive tiltrukket af hvirvelstrømmene og sætte sig i dem. Det kan hjælpe os med bedre at se hvirvelstrømmene, da de indlejret atomer vil fungere som en kontrastvæske, når vi tager et billede af dråben.

generation af kvantecomputere. Men i mange forskningsgrupper rundt om i verden har det været et mål at afkøle molekyler eller nanopartikler i superflydende helium for på den måde at kunne studere partiklerne i et afkølet og ikke-reaktivt miljø. Det afkølede miljø vil gøre, at vi vil kunne undersøge partiklernes egenskaber og kontrollere dem med meget højere præcision end ved stuetemperatur.

Hvis man forsøger at injicere partikler i superflydende helium, klæber de straks fast til beholdervæggene eller til hinanden og danner større aggregater, der synker til bunds i

beholderen. Den eneste løsning er at producere små dråber af superflydende helium i vakuum, som derefter hver kan indeholde et atom eller molekyle. Sådanne små helium-dråber kan ganske let produceres ved at blæse kold heliumgas under højt tryk ind i vakuumet. Størrelsen af dråberne kan varieres fra en radius mindre end 1 op til adskillige 100 nm (en nanometer er en milliardtedel af en meter) bare ved at kontrollere temperaturen på den lille dysse, hvorfra heliumstrømmer. Når en sådan stråle af helium-nanodråber derefter bevæger sig gennem et tilstødende vakuumkammer, der indeholder en

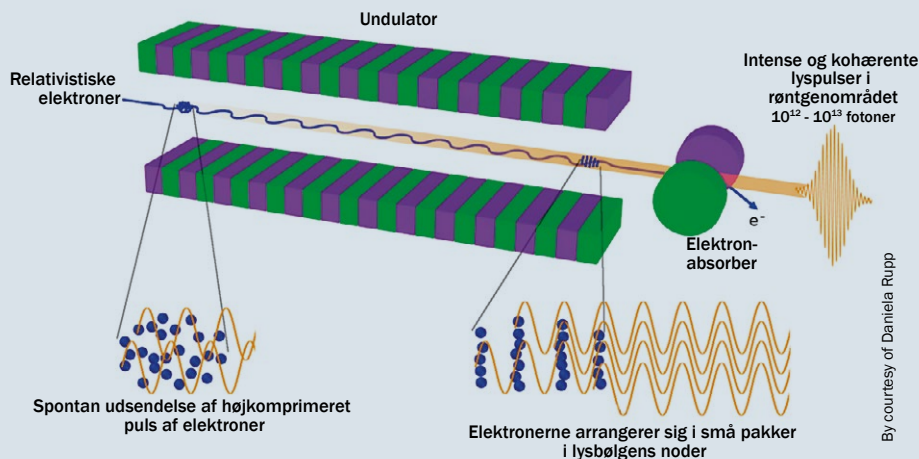
gas af en anden type atomer eller molekyler, kan hver heliumdråbe samle et eller flere af disse atomer eller molekyler op og tage dem med hen til det område af apparatet, hvor den aktuelle måling udføres. Målingen sker for eksempel ved at belyse den dopede dråbe med en laserstråle og detektere udsendt lys eller ladede partikler.

Er helium-nanodråber superflydende?

Men før vi går videre med molekyler eller nanopartikler indlejret i helium-nanodråber, lad os stille spørgsmålet, om helium-nanodråber dannet på denne måde overho-

Frielektronlasere

En frielektronlaser (XFEL) består i det væsentlige af en stråle af elektroner, der bevæger sig med en fart tæt på lysets hastighed gennem et arrangement af magneter med skiftende poler kaldet en undulator. Den kraft magnetfeltet udfører på elektronerne får dem til at svinge sidelæns, når de flyver gennem undulatoren, hvilket inducerer udsendelse af lys, såkaldt synkrotronstråling. I en frielektronlaser er strålingsfeltet så intenst, at det kobles tilbage til elektronerne og får dem til at arrangere sig i små pakker (microbunches) i lysbølgens noder. Når dette sker, er det udsendte lys meget intens og kohærent. Det vil sige, at det har de samme egenskaber som laserlys, men modsat en



By courtesy of Daniela Rupp

almindelig laserpegepind, så udsender denne laser røntgenstråling.

Det erklærede mål med disse enorme lasere er at optage billeder af strukturen og dynamikken af individuelle, fritflyvende nanopartikler

og makromolekyler. På denne måde kan der laves "molekylære film", som for eksempel afslører, hvordan et lægemiddelmolekyle reagerer med proteiner i en menneskelig celle, eller hvordan planteproteiner lagrer lysenergi.



European XFEL / Luftaufnahmen: FHH, Landesbetrieb Geoinf. und Vermessung

På grund af deres store størrelse og de enorme omkostninger ved at bygge og drive dem findes der kun få XFEL i verden. Den største er den europæiske XFEL, der ligger i det nordlige Tyskland kun 150 km fra den danske grænse. Den strækker sig en afstand på 3,4 km hele vejen fra Hamburg til forbundsstaten Slesvig-Holsten. Den er i stand til at generere op til en million intense og ultrakorte røntgen-lyspulser per sekund. I forsøgshallen i Schenefeld (venstre side) kan 5 eksperimenter udføres på samme tid ved hurtigt at skifte laserstrålen fra et eksperiment til et andet.

vedet er superflydende? Hvis den lille dråbe bestående af flydende helium er en supervæske, så vil der dannes kvantehvirvelstrømme inde i den, hvis man får den til at rotere – ligesom i eksperimentet med beholderen. Derfor satte forskere sig for at lede efter kvantehvirvelstrømme i helium-nanodråber.

Dråberne er imidlertid meget skrøbelige og fuldstændigt gennemsigtige objekter, der ikke kan undersøges ved hjælp af mekaniske eller spektroskopiske metoder, som man normalt finder i et fysiklaboratorium.

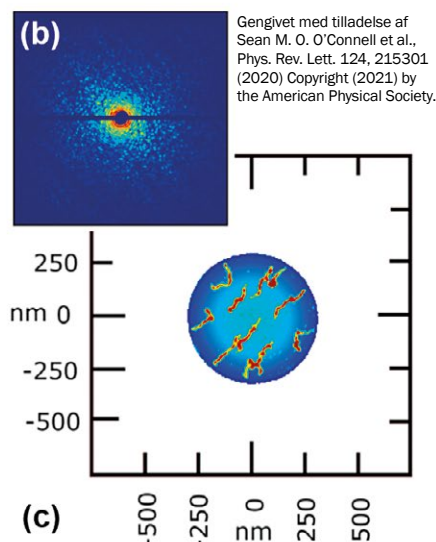
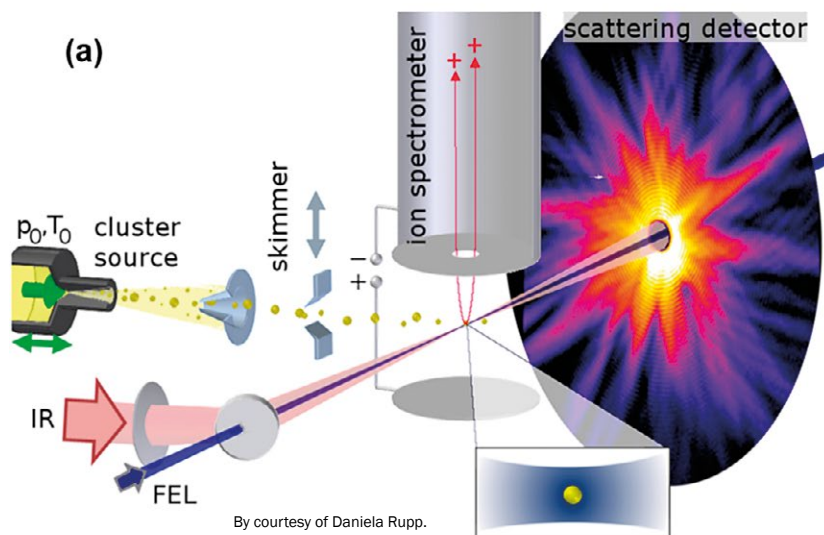
Der var således behov for nye måder til direkte at undersøge

fasen og strukturen af helium-nanodråber. Den nylige udvikling af røntgen-frielektronlasere (XFEL) har gjort det muligt at afbillede formerne og den indre struktur af små objekter som helium-nanodråber direkte. XFEL er en ny slags laser, der er i stand til at generere ekstremt intense, ultrakorte lyspulser i det ekstreme-ultraviolette- (XUV) og røntgenområdet af det elektromagnetiske spektrum.

Ved hjælp af en XFEL – LCLS i Stanford, USA – var Andrey Vilesov og kolleger i 2014 de første til direkte at afbillede strukturen af helium-nanodråber og kvantehvirvlerne inde i dem. Tilstedeværelsen af kvan-

tehvirvler i heliumdråberne var et endegyldigt bevis på, at dråberne er superflydende.

Ud over deres evne til at producere billeder af isolerede molekyler og nanopartikler er XFEL yderst nyttige værktøjer til at studere fotokemiske processer med en meget høj tidsopløsning ($<1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). På denne måde kan man observere de hurtigste processer, der finder sted inde i molekyler, nemlig bevægelsen af de enkelte atomer, som molekylet består af. Det gør det muligt at følge, hvordan molekyler vibrerer eller falder fra hinanden og endda også bevægelsen af elektroner, når en kemisk binding dannes eller brydes.



Gengivet med tilladelse af Sean M. O. O'Connell et al., Phys. Rev. Lett. 124, 215301 (2020) Copyright (2021) by the American Physical Society.

Billeddannelse af enkelte nanodråber med røntgenpulser:

(a) Skematisk illustration af den eksperimentelle opsætning, der anvendes til optagelse af røntgenbilleder af individuelle partikler ved belysning med XFEL-lyspulser. Ud af en dyse (venstre side) genereres en stråle af atomare eller molekylære klynger eller nanodråber (gule kugler), der passerer gennem røntgenstrålens fokus (blå diagonal stribe). De billeder, som bliver optaget af nanodråberne/klyngerne på et røntgenkamera (sort oval på højre side), er røntgendiffraktions-

billeder, hvorfra det reelle billede af dråben kan rekonstrueres. Ud over diffraktionsbilleder detekteres ioner fra de ioniserede klynger ved hjælp af et ionspektrometer (gråt område i midten). (b) Typisk diffraktionsbillede optaget for en helium-nanodråbe indeholdende et par xenonatomer som kontrastmiddel. (c) Rekonstrueret billede fra et diffraktionsbillede, som viser, hvordan heliumdråben ser ud samt dannelsen af kvantehvirvler i dråben.

I såkaldte pumpe-probe-målinger initierer en første laserpuls (pumpe) en reaktion ved for eksempel at excitere et molekyle, og en anden laserpuls (probe) undersøger reaktionen i molekylet efter excitationen ved yderligere at excitere eller ionisere det. Gentagelse af denne sekvens med forskellige forsinkelser mellem pumpe- og probelaserpulsen visualiserer derefter systemets tidsudvikling på samme måde som et stroboskop.

Nanolaboratorier til spektroskopi og kold kemi

I dag bruger de fleste forskere som nævnt helium-nanodråber som små "reagensglas" til at studere fremmede molekyler eller nanopartikler indlejret i dem. De indlejrede molekylers rotation og vibration er næsten uforstyrret, som om molekylerne bevæger sig i frit rum, mens den lave temperatur, som molekylerne afkøles til, gør det meget lettere at forstå deres spektre. Desuden bruges helium-nanodråber som nanolaboratorier til at undersøge kolde kemiske reaktioner af atomer og molekyler indlejret i dem. På en måde genskaber helium-nanodråberne de forhold, der hersker i den

øvre atmosfære og i det ydre rum, hvor kemien påvirker vores klima og udviklingen af stjerner og planeter.

Helium-nanodråber kan endda hjælpe med at nå det store mål med røntgen-frielektronlasere om at visualisere strukturen af biologisk relevante molekyler med atomar opløsning ved røntgenstråling-billeddannelse.

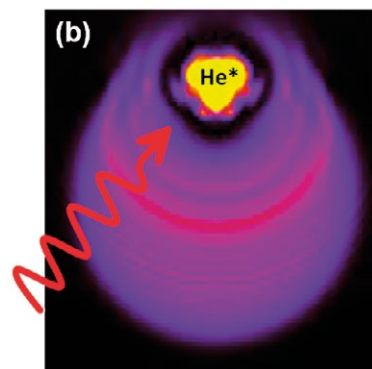
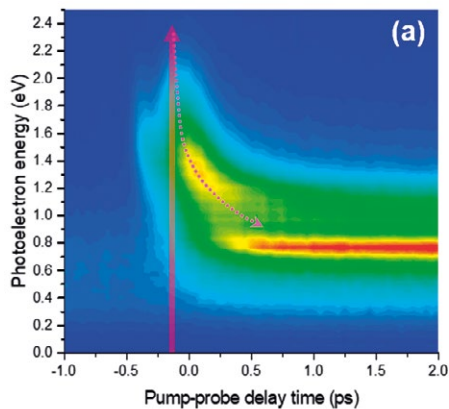
Henrik Stapelfeldt og hans gruppe ved Institut for Kemi på Aarhus Universitet har for nylig vist, at molekyler, når de er indlejret i en helium-nanodråbe, kan orienteres i rummet i en bestemt retning ved hjælp af skræddersyede laserpulser. Molekylet bevarer sin orientering i nogen tid efter, at pulsen er passeret, så man med røntgen-laserpulsen kan nå at tage et billede af molekylet. Dette er en stor fordel, da molekyler normalvis peger i alle retninger, når de er fritflyvende. Derfor skal der tages et stort antal røntgenbilleder gentagne gange for at afsløre den faktiske struktur af molekylet. Ved at retningsbestemme molekylet i en helium-nanodråbe vil man kunne forstå molekylets struktur ud fra færre billeder, hvilket

vil gøre eksperimentet markant nemmere. Når et molekyle er indkapslet i en heliumdråbe, kan heliumskallen desuden fungere som en dæmper, der forhindrer den hurtige eksplosion af molekylet, når det først er ramt af røntgenpulsen. På denne måde forlænges eksponeringstiden effektivt, og billedkvaliteten øges. Derudover kan røntgenfotoner, der afbøjes af heliumskallen, hjælpe med at få mere information om den tredimensionelle struktur af molekylet, og altså ikke kun dem, der afbøjes på det faktiske molekyle i heliumdråben. Et lignende trick bruges i holografi, som gør det muligt at lave tredimensionelle billeder af objekter.

Nanobobler

Helium er det mest inerte kemiske stof, man finder i naturen, og det er fuldstændigt gennemsigtigt for infrarødt og synligt lys. Strålingen, som dannes af en XFEL, har dog nok energi til at excitere eller ionisere helium-atomerne i dråben, hvilket betyder, at dråben ikke længere er gennemsigtig.

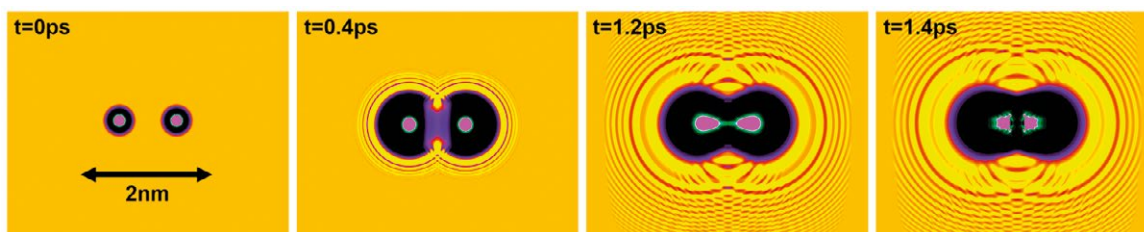
I vores forskning studerer vi mekanismerne i helium-nanodråberne samt de indlejrede atomer og



Publiceret i Nat Commun 11, 112 (2020) under en CC BY 4.0 licens.

Tidsopløst elektronspektroskopi af helium-nanodråber:

(a) Resultatet af et nyligt eksperiment på helium-nanodråber ved brug af en frielektronlaser. Figuren viser fordelingen af elektronenergi til forskellige forsinkelser mellem en exciterende XUV-puls og en ioniserende UV-puls (Rød betyder høj intensitet og blå lav intensitet). Den røde pil indikerer den elektronenergi, der kunne forventes, hvis dråben blev ioniseret direkte af UV-pulsen. Den stiplede pil illustrerer afgivelsen af energi fra den exciterede dråbe. (b) Snapshot af heliumdensiteten i dråben 4 picosekunder efter excitation opnået fra computersimulering.



Publ. i Phys. Rev. X 11, 021011 (2021) under en CC BY 4.0 licens.

Computersimuleringer af tidsudviklingen af to exciterede heliumatomer i superflydende helium. Det sorte område omkring de exciterede atomer (lyserøde cirkler) viser de hule bobler. Efterhånden som tiden går, ekspanderer disse bobler og smelter til sidst sammen og skubber dermed atomerne mod hinanden.

molekyler, efter at dråben er blevet exciteret eller ioniseret. Vi søgte blandt andet svaret på, om heliumnanodråberne fortsat kan bruges som inert reagensglas under forhold, hvor det indsendte lys har nok energi til at interagere direkte med dråben. Svaret er "nej" og så alligevel "ja".

Kort fortalt bliver helium-dråben meget reaktiv, når den exciteres, så den er på ingen måde inert i forhold til de indlejrede partikler. Men efter utrolig kort tid vil dråben skille sig af med den ekstra energi. Vi fandt ud af dette ved at bestråle dråberne med energiske pumpe- og probe-lyspulser ved frielektronlaseren FERMI i Trieste i Italien. Resultat var, at når der sker en excitation af nanodråben med en XUV-laserpuls, falder tingene lynhurtigt (efter mindre end et picosekund) igen på plads via en retrinsproces:

Først lokaliseres den elektroniske excitation på et atom i dråben og

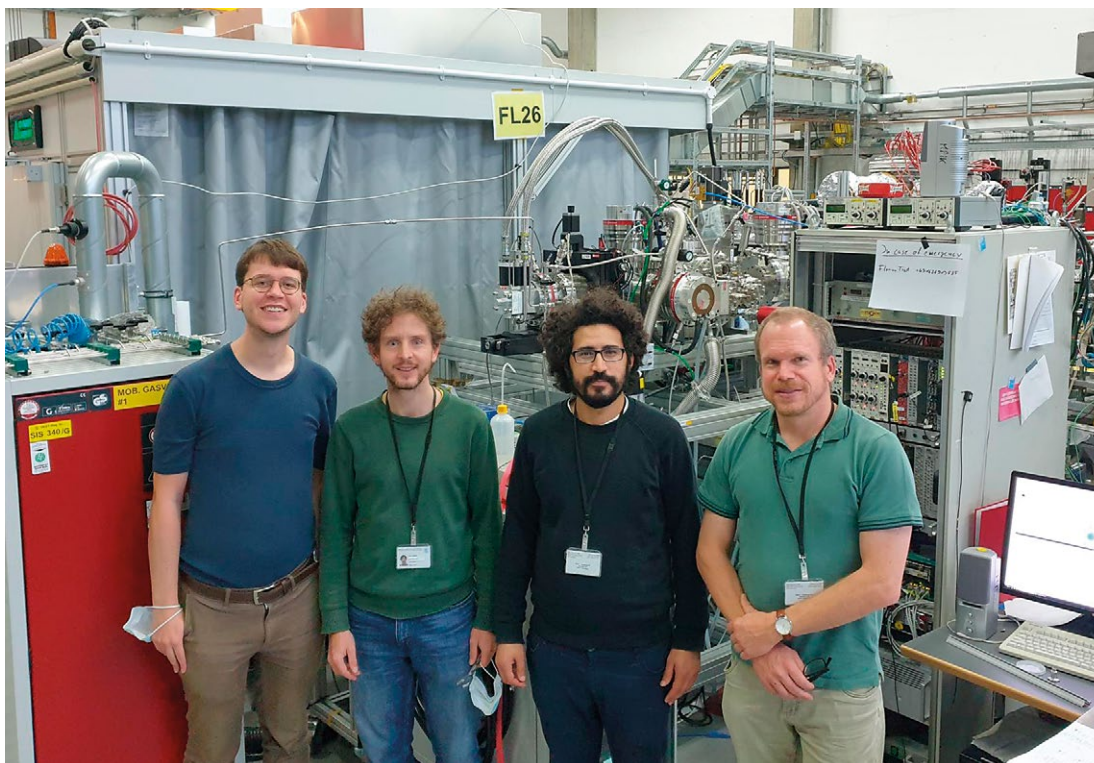
henfalder til den laveste exciterede tilstand. Derefter dannes en nanometer-stor boble omkring det exciterede atom. Til sidst søger boblen imod dråbens overflade, hvor den springer og afgiver den tilførte energi i form af et enkelt exciteret heliumatom. Herefter er alt ved det gamle i selve nanodråben.

Dette system bliver endnu mere komplekst, når to eller flere atomer exciteres i samme dråbe. Dette kan let gøres ved en XFEL ved at skruer op for lyspulsintensiteten. Hvad vi observerede i eksperimenterne og i ledsagende modelberegninger er, at der for et par exciterede atomer dannes en boble omkring hvert af atomerne. Boblerne smelter herefter sammen, hvormed atomerne skubbes mod hinanden. Exciterede atomer, som kommer tæt på hinanden, kan udveksle deres energi og på denne måde henfalde til et atom i grundtilstanden og et ioniseret atom og en elektron, der begge udsendes.

Denne type reaktion, som er en vigtig proces, når stof vekselvirker med energisk stråling, kaldes Interatomic Coulombic decay. Forståelse af denne form for henfaldsproces, især i forbindelse med bobledannelsen og et simpelt system som heliumdråber, kan hjælpe til forståelse af energi- og ladningsudveksling i for eksempel proteiner i biologiske systemer eller udvikling af urenheder i metaller i smeltet tilstand.

Nanoplasmaer

Når flere end to atomer er exciteret, eller hele dråben ioniseres med en stærk laserpuls, transformeres dråben til en lille eksploderende kugle, som vi kalder for et nanoplasma. Plasma omtales ofte som den 4. tilstandsform sammen med fast, flydende og gas, fordi den har specifikke egenskaber, som stoffer i de tre andre tilstandsformer ikke har. For eksempel udsender en sådan laseropvarmet nanoplasma stærkt ladede ioner, hurtige elektroner og



De fire forskere foran det eksperimentelle apparat "ReMi" ved FEL FLASH2 på DESY i Hamborg. Foto: Akgash Sundalaringam.

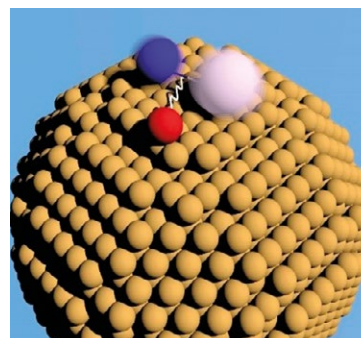
XUV-fotoner. Sidstnævnte egenskab anvendes i halvlederindustrien, hvor højtintegrerede mikrochips produceres ved hjælp af en teknik kaldet XUV-fotolitografi.

Helium-nanodråber, især når de er dopet med andre stoffer såsom xenonatomer, er særligt velegnede til at studere de grundlæggende processer, der foregår i et nanoplasma. Med denne viden vil vi muligvis bedre kunne kontrollere nanoplasma-tilstanden og på denne måde opnå mere intens XUV-emission ved specifikke bølglængder eller bruge nanoplasma som miniaturepartikelacceleratorer, der en dag måske kan erstatte de enorme konstruktioner, der anvendes i dag til forskning om elementarpartikler og til kræftbehandling.

Sjælden proces kan være almindelig

Når en helium-nanodråbe exciteres af en XUV-laserpuls, bliver den som tidligere beskrevet til et meget reaktivt miljø, som kan bruges til at studere fundamentale reaktionsmekanismer. På samme måde som et par exciterede heliumatomer kan reagere med hinanden, kan andre ato-

mer og molekyler, der er bundet til nanodråben, også reagere med det exciterede helium. På den måde kan atomer og molekyler undersøges ved at excitere det heliummiljø, som de sidder i. Mens det fremmede molekyle i det enkleste tilfælde netop er ioniseret på grund af overførsel af energi fra det exciterede helium til molekylet, har vi for nylig vist en anden, ganske eksotisk proces: Dobbel-ionisering af molekyler dannet af metalatomer ved energioverførsel fra exciteret helium. Dobbelionisering er en helt speciel proces, hvor to elektroner samtidigt bliver udsendt fra et atom eller et molekyle. Typisk er det en sjælden proces sammenlignet med enkeltionisering, hvor kun en enkelt elektron udsendes. Det skyldes, at dobbelionisering kræver, at to elektroner rammes samtidigt af en energirig foton eller en partikel. Vi har vist, at dobbelionisering ikke nødvendigvis behøver at være en sjældenhed – faktisk kan det i visse situationer være den dominerende proces. Tricket kaldes double Interatomic Coulombic decay, som er en proces, hvor den overskydende energi fra en exciteret partikel bruges til at dobbelionisere en nabopartikel.



By courtesy of A. C. Laforge.

Illustration af dobbelionisering af et metal molekyle (blå og hvide kugler) ved energioverførsel fra et exciteret heliumatom (rød kugle) på overfladen af en helium-nanodråbe.

Dette eksperiment blev udført ved hjælp af en synkrotronstrålingskilde i Italien, der fungerer efter næsten det samme princip som en XFEL. Synkrotroner er normalt store faciliteter, der drives og bruges af store internationale teams af forskere og teknikere. Der findes dog en lille udgave af en synkrotron kaldet ASTRID2 i kælderens på Aarhus Universitet. Her har vi for nyligt designet nyt måleudstyr, der giver os mulighed for at udføre mange flere eksperimenter på helium-nanodråber og andre typer nanopartikler ved hjælp af XUV-stråling. ■

Videre læsning

J. Toennies and A. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2622 – 2648. DOI: 10.1002/anie.200300611

L. Gomez et al., *Science* 345 (6199), 906-909. DOI: 10.1126/science.1252395

M. Mudrich et al., *Nat Commun* 11, 112 (2020). DOI: 10.1038/s41467-019-13681-6

A. C. Laforge et al., *Nature Physics* 15, 247 (2019). DOI: 10.1038/s41567-018-0376-5

A. C. Laforge et al., *Phys. Rev. X* 11, 021011 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevX.11.021011

Forfatterens forskning beskrevet i artiklen er muliggjort af finansiel støtte fra Aarhus Universitets Fond og fra Carlsbergfondet.