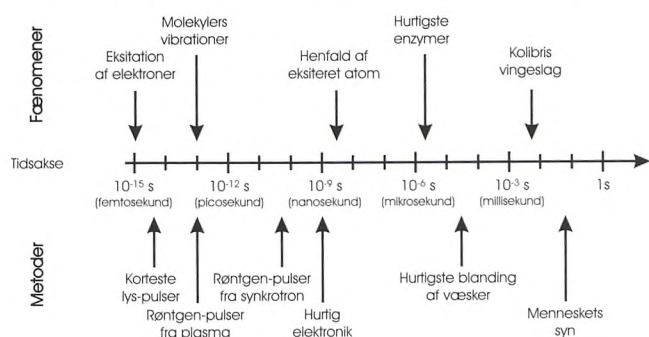


Femtosekund Røntgen-diffraktion

Christian Rischel, Niels Bohr Institutet, Københavns Universitet, og Institut for Matematik og Fysik, Landbohøjskolen

Til at studere tidsafhængige fænomener kræves tidsopløste eksperimenter. Figur 1 angiver de karakteristiske tider for nogle fænomener i naturen, sammen med de eksperimentelle teknikker der kan anvendes på forskellige tidsskalaer. Processer, der sker langsommere end ca. 1 nanosekund kan man følge med elektronisk apparatur, mens væsentligt bedre tidsopløsning kræver anvendelse af korte pulser af stråling, der kan måle på reaktionen i et ekstremt veldefineret tidsrum. Det ses af figuren, at de korteste lys-pulser er hurtigere end en typisk periode for vibrationer af atomerne i molekyler eller fast stof, hvilket betyder, at man faktisk kan følge selv de hurtigste ændringer af strukturen!



Figur 1. Logaritmisk tidsakse, med angivelse af typiske tider for nogle fænomener i naturen, og de metoder man kan anvende til at studere dem.

Et andet spørgsmål er imidlertid hvilke oplysninger man kan opnå om sådanne processer. Med lys-pulser kan man lave forskellige former for spektroskopi, men derved kigger man fortrinsvis på de løsest bundne elektroner, og opnår kun meget indirekte viden om hvordan atomernes positioner ændrer sig. En langt stærkere teknik er Røntgen-diffraktion, som ligger bag hele vores forståelse af stoffers atomare struktur. Man kan derfor lidt flot sige, at femtosekund Røntgen-diffraktion er det ultimative tidsopløste forsøg, idet den vigtigste eksperimentelle teknik her anvendes på den hurtigste relevante tidsskala. Jeg vil i denne lille artikel skitsere baggrunden for disse eksperimenter, som p.t. er under udvikling [1, 2, 3].

Et simpelt eksempel på en ultrahurtig reaktion er *fotodissociation* af molekyler, som skitseret i figur 2. En ultrakort lys-puls rammer molekylet, som derved bliver bragt i en ustabil tilstand, og i løbet af ganske kort tid bevæger molekylets dele sig fra hinanden. En proces af samme karakter kan foregå i krystaller, hvor atomerne også normalt bliver holdt på faste pladser af kræfter, som skyldes stoffets elektroner. Hvis tilstrækkelig mange af elektronerne eksiteres af en lys-puls ændres kræfterne, så positionerne af atomerne ikke længere er

stabile, og deres bevægelser forandrer lynhurtigt krystallen til en væske. Som jeg beskriver nedenfor er denne proces en af de første, som er blevet studeret med ultrahurtig Røntgen-diffraktion.

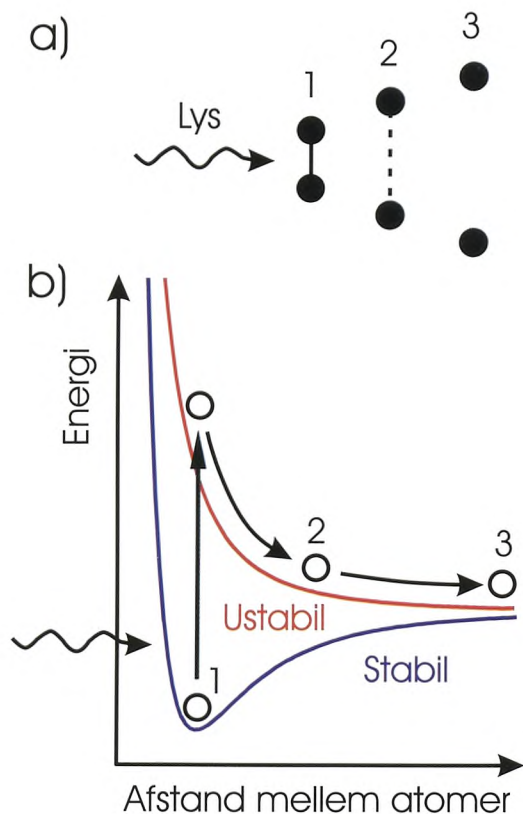
Et af de ultrahurtige fænomener af biologisk interesse er *fotoisomerisering*, som blandt andet spiller en vigtig rolle i vores syn. Når molekylet retinal bliver ramt af lys vil de ændrede kræfter i den eksiterede tilstand hurtigt føre til en ny struktur (isomer), som vist i øverste del af figur 3. Nederste del af figuren viser hvorledes retinal er indlejret i proteinet rhodopsin, som findes i vores nethinde. Når nethinden rammes af lyset opfanger proteinet ændringen af retinals struktur og sender informationen videre til nervesystemet. Den viste struktur af rhodopsin er fundet ved Røntgen-diffraktion uden tidsopløsning; at følge de ultrahurtige strukturændringer direkte er et af de ambitiøse, fremtidige mål for de tidsopløste eksperimenter.

Femtosekund Røntgen-pulser

Til eksperimenter med Røntgen-diffraktion kræves en kilde til Røntgen-stråling. Det første man her vil tænke på er *synkrotroner*, som er store, moderne faciliteter med ekstremt intense Røntgen-kilder. Synkrotron-stråling kommer endda i temmelig korte pulser, men som det kan ses på figur 1 er de desværre stadig ca. 1000 gange for lange. For at få ultrakorte Røntgen-pulser må man anvende en helt anden teknik, nemlig at fokusere en intens, kort puls af laser-lys på en fast overflade.

Lasere, der udsender lys-pulser kortere end 1 picosekund blev udviklet sidst i 1970'erne, og der har siden været en stadig udvikling mod kortere pulser, der som nævnt ovenfor anvendes til spektroskopiske undersøgelser af ultrahurtige fænomener. Der er også sket en voldsom forøgelse af pulsenes energi, således at man i dag i en fokuseret stråle kan have intensiteter på over 10^{21} W/cm². Ved fokusering på metallers overflade vil man allerede ved langt lavere intensiteter skabe en puls af Røntgen-stråling, som skitseret i figur 4. Varigheden vil være omtrent den samme som varigheden af den anvendte laser-puls. Denne kilde er derfor p.t. den bedste til ultrahurtige tidsopløste Røntgen-eksperimenter, selv om intensiteten er langt, langt svagere end for en synkrotron.

Princippet i et ultrahurtigt tidsopløst forsøg er vist i figur 5. Den proces, som man ønsker at studere, startes ved at en lys-puls eksiterer prøven. Et stykke tid t senere ankommer probe-pulsen, og undersøgelse af denne puls' vekselvirkning med prøven viser reaktionens udvikling på dette tidspunkt. Ved at gentage forsøget mange gange med forskellige værdier af t kan



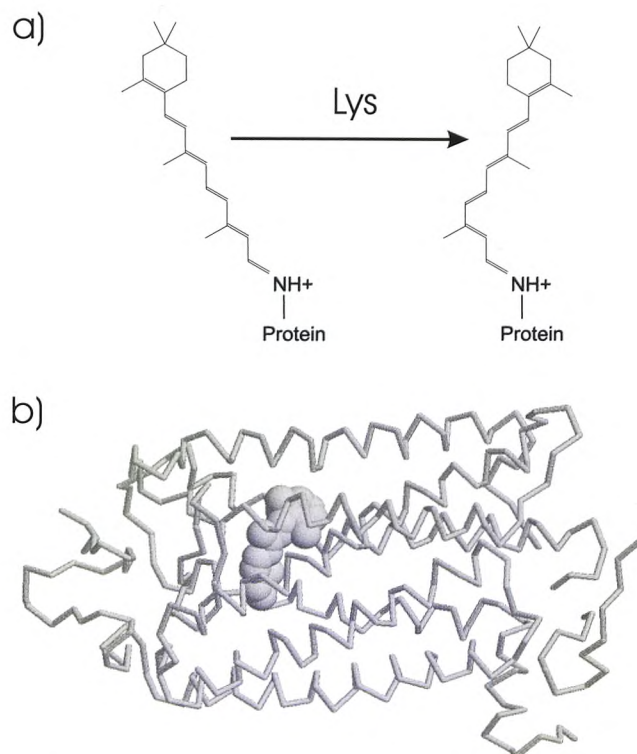
Figur 2. Fotodissociation. a) Princip: En foton rammer et molekyle (her med to atomer), som herved slås i stykker. b) Energidiagram for processen. Før sammenstøddet er molekylet i sin grundtilstand (blå), hvor det er stabilt. Fotonen bringer molekylet i en eksiteret tilstand (rød), hvor bevægelsen mod lavere energi fører atomerne væk fra hinanden.

man rekonstruere forløbet som funktion af tiden.

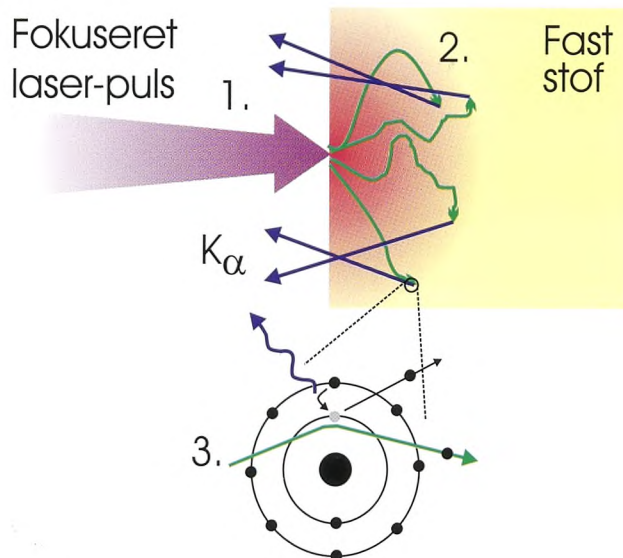
Ultrahurtig smeltning

Som nævnt har en af de første anvendelser været undersøgelse af ultrahurtig smeltning af krystaller, nærmere bestemt halvledere såsom GaAs og InSb. Under sædvanlige omstændigheder starter smeltning af et fast stof ved overfladen og bevæger sig forholdsvis langsomt indad, men ved eksitation med en intens laser-puls kan processen bringes til at forløbe langt hurtigere. På grund af den periodiske orden spreder (diffrakterer) krystaller Røntgen-stråling i bestemte retninger, givet ved Braggs formel $\lambda = 2d \sin \theta_B$, hvor λ er strålingens bølgelængde, d er gitterets periode og θ_B er strålingens vinkel med gitterplanerne (figur 6a). Når krystallen smelter tabes dens orden (figur 6a), og spredningen af Røntgen-stråling falder drastisk.

Figur 7 viser intensiteten af spredning fra en krystal af InSb som funktion af tiden [3]. Røntgen-diffraktionen finder i dette tilfælde sted i de yderste 0,2 μm af prøven. Til tiden $t = 0$ bliver overfladen ramt af

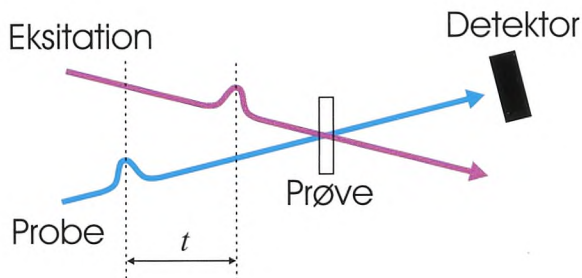


Figur 3. Fotoisomerisering af retinal. a) Når retinal-molekylet i dets grundtilstand (venstre) bliver eksiteret af lys, fører de ændrede kræfter mellem atomerne til en hurtig ændring af strukturen. b) Retinal indlejret i proteinet rhodopsin. Kun proteinets hovedkæde er vist, mens retinal er tegnet i kalot-model.



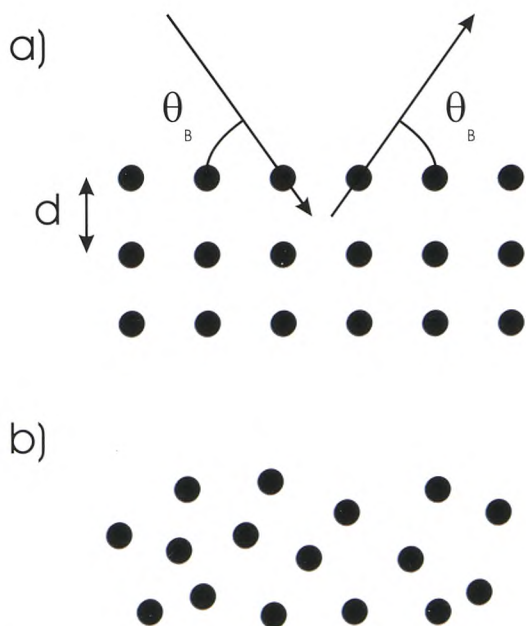
Figur 4. Sådan laves ultrakorte Røntgen-pulser. 1. En intens, ultrakort laser-puls (bølgelængde 800 nm, varighed 100 fs, energi 20 mJ) fokuseres på en fast overflade. 2. Ved fokuserede intensiteter over 10^{14} W/cm^2 accelereres elektroner ved overfladen til energier på mange keV, og trænger derefter ind i stoffet. 3. Ved kollisioner mellem de hurtige elektroner og stoffets atomer slås elektroner fra K-skallen ud. Meget kort tid efter falder en elektron fra L-skallen ind på den tomme plads i K-skallen, og der udsendes en foton med en energi, som er forskellen mellem energien i de to skaller (K_α -stråling).

en laser-puls, som eksiterer en del af stoffets elektroner. I løbet af ca. 1 picosekund har atomernes bevægelser fået diffraktions-signalet til at falde til ca. 60% af den oprindelige værdi. Grunden til, at den spredte intensitet ikke falder til nul er, at det smeltede lag er mindre end $0,1 \mu\text{m}$ tykt. Smeltningen sker væsentligt hurtigere end den tid, som det normalt tager for eksiterede elektroner at overføre deres energi til atomernes bevægelser, og interessen for ultrahurtig smeltning har navnlig skyldtes dette uligevægts-aspekt, som genfindes i visse kemiske og biologiske reaktioner.



Figur 5. Skitse af princippet i ultrahurtig spektroskopi.

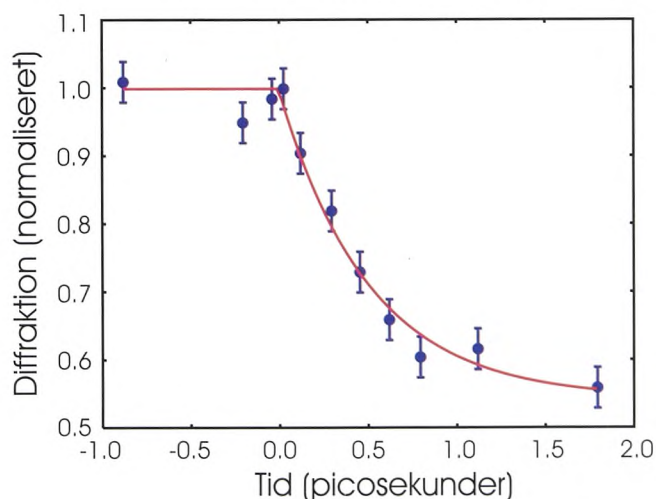
Vores næste mål i udviklingen af femtosekund Røntgen diffraktion er at undersøge denne type reaktioner i mere komplekse molekyler [2]. Selv meget store molekyler kan danne krystaller, og diffraktionen kan i dette tilfælde vise ikke bare krystallens orden, men også strukturen inden i byggestenene. Dette er et langt vanskeligere forsøg end eksperimenterne på halvledere, idet der skal måles refleksioner i mange forskellige git-



Figur 6. Spredning af Røntgen-stråling afslører krystallinsk orden. a) Ordnet krystal. Intens spredning af Røntgen med bølgelængde λ ved vinklen θ_B . b) Flydende stof. Spredrer ikke Røntgen i bestemte retninger.

terplaner for at man kan beregne molekyllernes struktur. Hertil kommer, at molekyllære krystaller spredte Røntgen-strålingen langt svagere. De indledende tests antyder dog, at det burde være muligt at arbejde i hvert fald med mindre molekyler.

Det er vores håb, at vi med disse eksperimenter inden for de næste 5–10 år kan bidrage væsentligt til forståelsen af de hurtigste strukturændringer i små og store molekyler. Arbejdet er samtidig en forberedelse til anvendelsen af synkrotronernes efterfølgere, som er under udvikling i Hamburg og på Stanford University. Disse faciliteter forventes klar ved starten af næste årti, og med pulslængder på 80 fs og kolossale intensiteter vil de gøre det muligt at undersøge ultrahurtige processer i selv de mest komplicerede proteiner.



Figur 7. Ultrahurtig smeltning af InSb. Til tiden $t=0$ bliver krystallen ramt af en laser-puls (100 fs , 0.2 J/cm^2). Y-aksen viser intensiteten af Røntgen-diffraktionen, normaliseret til værdien før $t=0$. Den røde kurve beskriver et eksponentielt henfald.

Referencer:

- [1] C. Rischel, A. Rousse m.fl. (1997) *Nature*, bind **390**, side 490-492.
- [2] A. Rousse, C. Rischel og J.-C. Gauthier (2001) *Reviews of Modern Physics*, bind **73**, side 17-31.
- [3] A. Rousse, C. Rischel m.fl. (2001) *Nature*, bind **410**, side 65-68.



Christian Rischel er forskningslektor i biofysik ved Niels Bohr Institutet og Institut for Matematik og Fysik, Landbohøjskolen.