

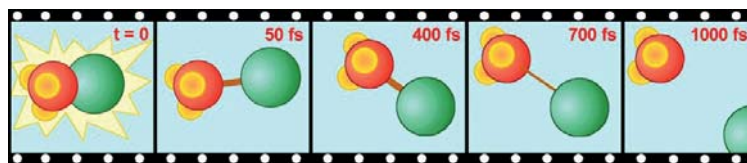


Kan man filme en kemisk reaktion?

Danmarks Grundforskningsfonds "Center for Molecular Movies"

Kemiske reaktioner beskrives normalt i et reaktionsskema indeholdende reaktanter og produkter forbundet med en reaktionspil. Dette kapitel beskriver, hvorledes man med teknikker udviklet over de seneste 20 år forsøger at få detaljeret indsigt i selve omdannelsen fra reaktanter til produkter, det vil sige, hvad der gemmer sig bag reaktionspilen i reaktionsskemaet. Ved hjælp af målinger foretaget med ultrakorte (femtosekund) pulser af laserlys eller røntgenstråling – og et teoretisk begrebsapparat baseret på kvantemekanikken – er det nu muligt at sammensætte "film" af transformationen af stof på atomar skala.

Det kræver et højt niveau af abstraktion at forstå processer på atomar skala, da vores sanser slet ikke kan følge med. Atomer er som bekendt meget små og, som vi skal se, så forløber de begivenheder, man forsøger at beskrive nærmest ufatteligt hurtigt. De omtalte målinger kan derfor ikke give et direkte billede af, hvad der foregår, og sammensætningen af en "film" kræver derfor en god forståelse af den teori, der beskriver stof på atomart niveau således, at de eksperimentelle observationer kan omsættes til billeder af atomer og molekyler.



Figur 1. Skematisk illustration af en "film" af en kemisk reaktion.

Øget indsigt i hvorledes kemiske reaktioner finder sted på atomar skala vil i fremtiden gøre det muligt i større grad at kontrollere udfaldet af disse, således at nye produkter kan dannes med høj selektivitet.

Kemi – hvad er det?

Før vi går rigtigt i gang, er det måske nyttigt at minde om nogle basale forhold.

Kemien er læren om eller studiet af de forskellige stoffers opbygning og egenskaber samt, hvorledes stofferne omdannes til andre stoffer. Set fra kemiens synspunkt er et stof opbygget af molekyler, der er sammensat af atomer, som består af atomkerner omgivet af elektroner. Et stofs kemiske specifikation er altså en angivelse af, hvilke atomer der indgår i stoffet, og hvordan disse er arrangeret i molekyler. I kemien er de basale partikler eller byggesten således elektroner samt de ca. 100 forskellige stabile atomkerner, der findes i grundstoffernes periodiske system, og molekyler holdes sammen af kemiske bindinger, der – populært sagt – opstår ved at forskellige atomer udveksler eller deler elektroner. Elektronens og atomkernernes masse og ladning (sammen med det såkaldte *spin*) bestemmer molekylernes opbygning og egenskaber.

Ordet *atom* kommer fra det græske ord *atomos*, som betyder udelelig, hvilket fra et kemisk synspunkt er korrekt, når man betragter atomkernen. Ved ekstremt høje energier (f.eks. inde i solen og i menneskeskabte kernekraft-reaktorer eller partikel-acceleratorer) kan atomkerner dog spaltes eller reagere med hinanden, hvorved et grundstof kan omdannes til et andet. Dette fænomen beskrives i kernefysikken. Ved ”normale” energier finder al omdannelse af stof sted via kemiske reaktioner, hvorved den molekylære struktur eller sammensætning ændres. Kemisk viden er således helt central, hvis man ønsker at forstå vores omgivelser (naturen), samt ønsker at producere nye stoffer.

Atomer bevæger sig hurtigt

Atomers bevægelse i molekylære systemer er meget hurtig – så hurtig, at det nærmer sig det ubegribelige. Omdannelsen af et molekyle

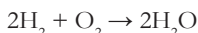
finder faktisk sted i løbet af nogle få (hundrede) femtosekunder, hvor 1 femtosekund = $1\text{fs} = 10^{-15}$ sekund. 1 femtosekund forholder sig til et sekund, ligesom 1 sekund forholder sig til 32 millioner år! Her er der måske nok nogen, som vil undre sig: Kan det virkelig være rigtigt, at atomerne flytter sig så hurtigt og dermed, at kemiske reaktioner kan være forløbet inden for få femtosekunder, som antydnet ovenfor? Dette synes at stride mod erfaringen fra laboratoriet, hvor kemiske reaktioner tilsyneladende kan være sekunder, minutter eller mange timer om at forløbe. Er der ikke en modstrid her? Det er der naturligvis ikke, blot skyldes dette, at når man normalt tænker på en kemisk reaktion, er den typisk sammensat af en serie af *elementarreaktioner*, som beskrevet i det følgende, samt en masse ”ventetid”, hvor ingen kemisk omdannelse finder sted.

Som et billede på tidsforløbet af kemiske reaktioner kan vi tænke på en fodboldkamp, hvor der scores eksempelvis tre mål. Det betyder jo ikke, at selve det at score et mål tager en halv time, det tager jo kun et øjeblik. Det meste af tiden i en fodboldkamp går med at spille bolden frem og tilbage indtil de helt rette betingelser, for at bolden går i mål, er til stede. Derfra går det til gengæld så hurtigt, at målscoringen ofte vises i langsom gengivelse, så vi kan følge med i, hvad der egentlig skete, da bolden gik over målstregen. I dette billede svarer målscoringen til den kemiske omdannelse, man gerne vil have indsigt i, blot med den forskel at sidstnævnte går ufatteligt meget hurtigere. Når vi skal observere en kemisk reaktion, vil man også først optage en ”film” og derefter ”afspille filmen” i langsom gengivelse. Ydermere designer man eksperimenterne sådan, at ”filmen” startes umiddelbart inden den kemiske omdannelse går i gang. Man lægger, om man så må sige, bolden til rette på straffesparkspletten ved ”filmens” start.

Kemiske Reaktioner

Reaktionsskemaer

Kemiske reaktioner, dvs. omdannelsen af stof, beskrives ofte ved en reaktionsligning. Betragt som et eksempel dannelsen af vand ud fra grundstofferne (i deres stabile form):



Hvad betyder ovenstående reaktionsskema? Det betyder, at dannelse af 2 molekyler vand (produktet) ud fra grundstofferne kræver to molekyler hydrogen og et molekyle oxygen (reaktanterne). Vi kan også vælge at se på dannelsen af ti molekyler vand, hvilket betyder, at vi må multiplicere alle koefficienter i skemaet med fem, eller vi kunne vælge at betragte dannelsen af to *mol* vand, etc. Et reaktionsskema er altså blot et regnskab, som viser, hvad der kom ind, og hvad der kom ud af omdannelsen. I et sådant kemisk regnskab ændres arten og antallet af molekyler fra venstre til højre side, mens arten og antallet af de indgående atomer må være det samme på begge sider. Reaktionsskemaet fortæller ikke noget om reaktionsmekanismen, der leder til omdannelsen. Denne information gemmer sig bag reaktionspilen "→".

Selvom ovenstående reaktionsskema ser ganske simpelt ud, er selve reaktionen i virkeligheden ret kompliceret. Eksperimentelle undersøgelser har vist, at under selve omdannelsen kan der detekteres forskellige molekyler ud over reaktanterne og produktet som f.eks. OH-radikaler. Reaktionsskemaet beskriver det samlede resultat af en serie af kemiske reaktioner. Dette er ikke et specielt resultat for den valgte proces, men noget der typisk gælder for alle de reaktionsskemaer, som nedskrives i kemien.

Elementarreaktioner

De basale kemiske reaktioner, som alle reak-

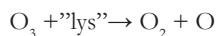
tionsskemaer sammenfatter, består af følgende to typer grundlæggende såkaldte *elementarreaktioner*, nemlig uni- og bi-molekylære reaktioner. Ved en *unimolekylær* reaktion omdannes kun et molekyle (A) til et eller flere nye molekyler:



I en *bimolekylær* reaktion sker reaktionen ved, at netop ét molekyle (A) reagerer med ét andet molekyle (B), hvorved et eller flere nye molekyler dannes:



For at en kemisk reaktion kan finde sted kræves tilførsel af energi, f.eks. i form af varme eller lys (elektromagnetisk stråling). Et velkendt eksempel på sidstnævnte er den unimolekylære reaktion, hvor ozon spaltes til hhv. molekyært og atomart oxygen:



Når vi taler om at "filme" en kemisk omdannelse, er det således elementarreaktioner, som vi tænker på. Vi ser nu nærmere på disse elementarreaktioner og prøver at forstå de detaljer, som gemmer sig bag reaktionspilen "→". Det kræver, at vi kigger lidt nærmere på lidt af den teori, der beskriver stof på atomar skala.

Lidt teori

Vores viden om naturen udvikles hele tiden i et samspil mellem teorier og eksperimenter. Ofte bliver nye teorier til i forsøg på at sætte eksperimentelle observationer i system, eller når eksisterende teorier ikke kan gøre rede for nye eksperimentelle observationer.

Et berømt eksempel på det førstnævnte er historien om Newton (1642-1727), der undrede sig over, hvorfor et æble altid falder nedad,

hvilket ledte ham til opdagelsen af sammenhængen mellem kraft og acceleration kendt som Newtons anden lov. En anden af de vigtigste teorier i den naturvidenskabelige historie er kvantemekanikken, der blev etableret i midten af 1920'erne som et resultat af, at den "klassiske" fysik (bl.a. Newtons anden lov) gav forkerte resultater for meget små enheder med meget små masser så som elektroner, atomer og molekyler.

Nogen gange sker det, at man vha. en teori kan forudsige forhold, som det på det tidspunkt, hvor forudsigelsen fandt sted, ikke var muligt eksperimentelt at eftervise. Sådanne forhold er det sig netop med indsigten i kemiske elementarreaktioner – opnået ved brug af en kombination af Newtons anden lov og kvantemekanikken.

Kvantemekanik

En af de specielle forudsigelser fra kvantemekanikken – som er baggrunden for stavelsen "kvante" – er, at den totale energi for et atom eller molekyle kun kan antage nogle bestemte udvalgte værdier. Man siger, at energien er *kvantiseret*. En anden forudsigelse er, at vi ikke helt kan tænke på elektroner og atomkerners bevægelse, som vi eksempelvis tænker på billardkuglers bevægelse. Det kommer fra et generelt resultat fra kvantemekanikken, nemlig den såkaldte Heisenberg ubestemthedsrelation:

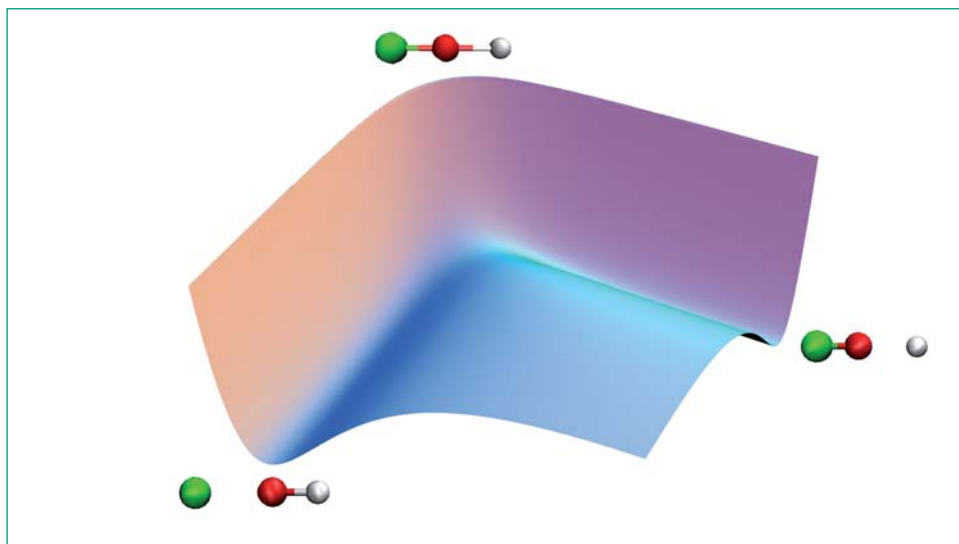
$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

Denne relation siger, at der altid er en vis ubestemthed i, hvor en partikel er (x angiver position) og – populært sagt – hvor den er på vej hen (p angiver impuls). Relationen viser, at produktet af ubestemthederne i position og impuls altid er større end et tal relateret til Plancks konstant, h , som er et meget lille tal (ca. 10^{-34} kg m²/s). Ubestemthedsrelationen har derfor ingen betydning i vores "normale"

verden, men den har betydning for meget små og lette partikler.

En elektron vejer ca. 10^{-30} kg, og de meget "tungere" atomkerner vejer ca. 10^{-27} - 10^{-25} kg. Et atom bestående af kerne plus elektroner har en radius på nogle få Ångström (1 Ångström = $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nanometer} = 10^{-10} \text{ meter}$), hvilket også er længdeskalaen for en kemisk binding. Størrelsen af et molekyle afhænger naturligvis af hvor mange atomer, det består af. Det forhold, at elektroner er meget lettere end atomkerner, betyder, at elektroner altid skal behandles kvantemekanisk, mens atomkerner nogen gange kan beskrives rimelig nøjagtigt med Newtons anden lov. Det betyder også, at elektroner typisk bevæger sig meget hurtigere end atomkerner. Denne såkaldte *tidskaleseparation* gør, at man med god tilnærmelse kan behandle elektronernes og atomkernernes bevægelse hver for sig.

Fra elektronernes synspunkt kan atomkernerne opfattes som værende stort set stationære. Man kan derfor ved hjælp af kvantemekanikken beregne elektronernes totale (kinetiske + potentielle) energi for forskellige fastholdte kerneafstande. Ved at forbinde disse energier fremkommer et *energilandskab* – kaldet en potential-energi flade – hvorpå kernernes bevægelse kan analyseres. Det er kernernes bevægelse, der giver anledning til kemiske omdannelser. Figur 2 viser en potential-energi flade som funktion af to interatomare afstande ("bindingslængder"). Ser man på bevægelsen langs "dalen" i energilandskabet, beskriver det en bimolekylær reaktion, hvor dannelsen af en ny binding sker på bekostning af en allerede eksisterende, dvs. to molekyler reagerer og bliver til to andre molekyler. For at komme fra reaktanter til produkter er der en barriere i den potentielle energi, som skal krydses. Denne energi kaldes for den klassiske *aktiveringsenergi* for reaktionen og benævnes E_A .



Figur 2. Potential-energi flade for atomkernernes bevægelse i en bimolekylær reaktion af typen $A+BC \rightarrow AB + C$, hvor A , B , og C betegner atomer. Fladen er en funktion af A - B og B - C afstandene. Bevægelsen langs "dalen" svarer til en reaktion, hvor den potentielle energi hele tiden er mindst mulig.

Allerede i 1930'erne gennemførtes den første beregning på en kemisk elementarreaktion på baggrund af en kvantemekanisk bestemmelse af potential-energi fladen efterfulgt af en beregning af kernernes bevægelse vha. Newtons anden lov. Først langt senere, nemlig i 1980'erne, blev det muligt at gennemføre eksperimenter, hvor man kan observere atomkernernes bevægelse, som beskrevet nedenfor. Ligeledes blev det også først i 1980'erne muligt vha. hurtige computere at udføre beregninger, hvor kernernes bevægelse bestemmes kvantemekanisk. Newtons anden lov bruges dog stadig – som en tilnærmelse – i stor udstrækning til at beskrive kernernes bevægelse under kemiske reaktioner. En af konsekvenserne af den tidligere omtalte Heisenberg ubestemthedsrelation er dog, at en enkelt klassisk bane (svarende til ét sæt startbetingelser for position og hastighed i Newtons anden lov) ikke er tilstrækkelig. Hvis man bruger Newtons anden lov, skal man derfor – med passende valg af mange forskellige startbetingelser – tage hensyn til ubestemthedsrelationen.

I den teoretiske beskrivelse af kemiske elementarreaktioners forløb finder man derfor altid en statistisk fordeling af de interatomare afstande, som udvikler sig i tiden. Det betyder, at kun i ganske simple tilfælde vil vi kunne sige, at atomkernerne under en kemisk reaktion bevæger sig på én helt bestemt måde.

Termodynamik

Situationen kompliceres yderligere, hvis reaktionen foregår i f.eks. en væske, hvor de reagerende molekyler er omgivet af en masse andre molekyler. Den simpleste måde at beskrive denne meget almindelige situation på er, at anskue væsken som et varmebad der forårsager, at reaktionen foregår ved en bestemt temperatur T , der kunne være stuetemperatur.

På molekylært niveau betyder begrebet temperatur, at de reagerende molekylers energi beskrives ved en helt bestemt fordeling kaldet Boltzmann-fordelingen. Kun ved det absolutte nulpunkt, $T = 0$ K, befinder alle molekyler sig i den laveste af de mulige kvantiserede



Kapitlets forfattere er fra venstre lektor Niels Engholm Henriksen, lektor Klaus Braagaard Møller og stud. polyt. Jacob Petersen.

energitalstande, mens de ved højere temperaturer også – med en vis sandsynlighed – befinder sig i exciterede energitalstande. Ser man eksempelvis på en bimolekylær reaktion, så er gennemsnitsenergien hørende til den relative bevægelse mellem de to molekyler $3/2kT$, hvor k er Boltzmanns konstant. Ved stuetemperatur er $kT \approx 10^{-21}$ J, hvilket er et meget lille tal, og man vælger ofte at betragte energien for et mol molekyler, dvs. man multiplicerer med Avogadros tal. Resultatet bliver da $3/2RT$, hvor R er den såkaldte *gaskonstant* (som netop er produktet af de to fundamentale konstanter, Avogadros tal og Boltzmanns konstant) og $RT \approx 2,5$ kJ/mol ved stuetemperatur. Denne middeleenergi er typisk meget lavere end den energi (aktiveringsenergien E_A), som der kræves for, at reaktionen kan forløbe, hvor en typisk værdi for E_A per mol molekyler er 50 kJ/mol. Ved temperaturen T er det derfor typisk kun en meget lille brøkdel af molekylerne, der på et givet tidspunkt har tilstrækkelig energi til, at

reaktionen rent faktisk kan finde sted. Brøkdelen er approksimativt givet ved udtrykket $\exp(-E_A / RT)$, en faktor som genkendes fra Arrheniusligningen. Det er dette forhold, som gør, at reaktionen ser langsom ud, selvom de enkelte elementarreaktioner – når der er tilstrækkelig energi – forløber meget hurtigt.

Begrebet temperatur har kun mening, hvis man taler om en samling af mange atomer eller molekyler, der kan udveksle energi med hinanden. Der er dog mange måder de enkelte atomer/molekyler kan fordele sig på i forhold til hinanden ved en given temperatur. Man taler derfor, ud over den førnævnte kvantemekaniske ubestemthed i position og impuls, også om en *termisk* ubestemthed i disse størrelser. Indflydelsen af den termiske ubestemthed stiger, når temperaturen bliver højere, og der skal som ovenfor tages højde for også denne ubestemthed på passende måde både i beregninger og fortolkning af eksperimenter.

Filme kemiske reaktioner – hvordan?

Vi betragter nu en elementarreaktion, hvor der er tilført en energi, der mindst svarer til aktiveringsenergien. Teorien forudsiger, som beskrevet ovenfor, at vi skulle kunne observere en fordeling af interatomare afstande, der ændrer sig som funktion af tiden.

Det er naturligvis en meget stor eksperimentel udfordring at ”filme” denne proces, da atomer og molekyler er meget små, og den relative bevægelse af atomerne er ekstrem hurtig!

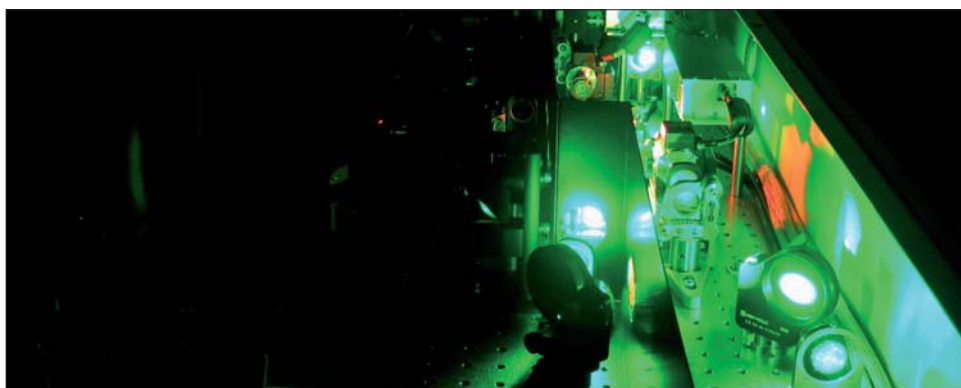
Til at starte atomernes bevægelse benytter man sig af, at lys kan genereres i meget korte glimt eller *lyspulser*, som man kender det fra en blitz, men blot *meget* kortere, se figur 3.

Betegnelsen lys er ofte forbeholdt den del af den elektromagnetiske stråling, som vi kan observere med vores øjne, dvs. stråling med bølgelængder i området fra ca. 400-700 nm, men vi vil i det følgende benytte betegnelsen lys generelt om elektromagnetisk stråling. Unimolekulære elementarreaktioner startes typisk med ultraviolet (UV) lys. I det ultraviolette bølgelængdeområde kan man netop vha. lasere skabe nogle ekstremt korte pulser af lys med en varighed på få femtosekunder. Som en følge

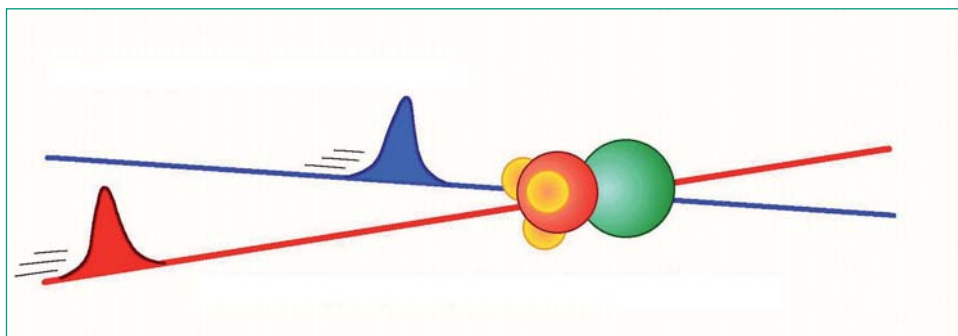
af absorptionen af lyset exciteres elektronerne til en højere energitilstand. Herved ændres energilandskabet – potential-energi fladen – for kernerne bevægelse, og atomkernerne påvirkes pludseligt af nye kræfter, hvilket sætter reaktionen i gang. Processen kan derfor startes således, at alle atomerne kommer ud af ”startblokken” til samme tid – ”filmen” er sat i gang. Lad os kalde denne tid, hvor lyset rammer molekylerne, for $t = 0$.

Som vi skal se i det følgende, så består ”kamerate” af endnu en kort lyspuls. Denne teknik, til at optage film af atomers bevægelse, betegnes på engelsk som en *pump-probe* teknik, idet der refereres til funktionen af de to lyspulser, som beskrevet i figur 4.

For at observere atomernes position til en senere tid benytter man sig af et princip, som minder om noget, der kendes fra diskoteker. Man danser i mørke, men der er lamper, som skiftevis slukker og tænder med korte glimt af lys. Denne form for lys kaldes stroboskoplys. Når lyset er tændt, ser man de andres kroppe i en bestemt position, næste gang lyset tænder, har kroppene indtaget nye positioner, osv. Med denne teknik får man ”fastfrosset” forskellige



Figur 3. Billede af det indre af en laser, som kan skabe ultrakorte (femtosekund) pulser af lys. Betegnelsen **laser** er en forkortelse for: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Der skabes typisk 1000 pulser pr. sekund, så lyset synes at være tændt permanent, selvom det faktisk er slukket det meste af tiden. (Foto copyright Theis I. Sølling).



Figur 4. Skematisk illustration af **pump-probe** teknikken som benyttes til at filme kemiske reaktioner. Den blå lyspuls (**pump**-puls) rammer først molekylet og sætter atomernes bevægelse i gang. Den røde lyspuls (**probe**-puls) rammer derefter, til et veldefineret senere tidspunkt, "molekylet", hvis struktur nu er under forandring. Ud fra **probe**-pulsens vekselvirkning med denne struktur, er det muligt at skabe et snapshot af atomernes positioner.

positioner, som man kunne gemme og senere afspille for at se den samlede bevægelse. I dette eksempel er det naturligvis en unødvendig kompliceret metode til at observere den samlede bevægelse, idet man blot permanent kunne tænde lyset i diskoteket og umiddelbart se de andres bevægelse. Men teknikken er smart, hvis man ønsker at observere noget, der bevæger sig så hurtigt, at det ligger uden for, hvad vores synsopfattelse kan nå at bearbejde. Med tilstrækkeligt korte (femtosekund) lyspulser kan man således "fastfryse" atomernes positioner. Der er imidlertid nu to problemer, som skal løses, før vi får vores snapshots af atomernes positioner. Vi skal kunne tænde og slukke lyspulsen til meget veldefinerede tidspunkter, efter processen er sat i gang, og vi skal have en metode til at "se" de meget små atomer, når lyspulsens rammer atomerne.

Lad os antage at vi ønsker at observere til tiden t fs. Lyspulsens skal nu ramme atomerne t fs efter, at processen blev startet med den første puls. Begge lyspulser kommer fra den samme kilde (en laser) og for at introducere tidsforskudningen, benytter man sig af, at lys udbreder sig med en kendt konstant fart på ca. 300.000 km/s. Dvs. sammenhængen mellem

den afstand (s) som lyset har tilbagelagt, farten (c) og tiden (t) er:

$$s = ct$$

Hvis vi nu siger at $t = 10$ fs, så bliver s lig 3 mikrometer. Vi kan altså få lyspulsens til at ramme atomerne 10 fs efter, at processen blev sat i gang ved at lade lyset tilbagelægge en afstand, der er tre mikrometer længere end den afstand, som den første lyspuls tilbagelagde. Dette kan nemt lade sig gøre i laboratoriet.

Som nævnt ovenfor kan man naturligvis ikke umiddelbart se atomerne, når lyspulsens rammer. Man benytter sig i stedet af nogle indirekte signaler, som atomerne giver anledning til, når de bliver ramt af lys. Lys kan absorberes af molekulære systemer, og lys kan spredes på molekyler. Førstnævnte fænomen blev sidst i 1980'erne for første gang benyttet i forbindelse med at "filme" kemiske reaktioner vha. spektroskopiske metoder. Dette videnskabelige gennembrud gav ophavsmanden professor Ahmed Zewail, fra California Institute of Technology, Nobelprisen i kemi i 1999. Sidstnævnte fænomen – spredning af lys på molekyler – har i mange år været benyttet til at få

information om interatomare afstande i stabile molekyler – fra små molekyler til DNA-molekyler. Sender man røntgenstråling, hvor bølgelængden svarer til typiske interatomare afstande ind på molekyler, giver det anledning til nogle karakteristiske spredningsmønstre, som indeholder et ”fingeraftryk” af molekylet. Dette ”fingeraftryk” indeholder information om de interatomare afstande. Det er denne teknik, der i disse år er under videreudvikling, så den også kan benyttes til at studere strukturen af molekulære systemer i forvandling. Røntgenstrålingen skabes bl.a. i store synkrotroner, som den i Grenoble, se figur 5, og på nuværende tidspunkt er det muligt at skabe røntgenpulser af ca. 100 ps varighed (1 ps = 1 picosekund = $1000 \text{ fs} = 10^{-12} \text{ sekund}$). Disse pulser er umiddelbart for lange til at kunne benyttes i studiet af kemiske elementarreaktioner, men nye faciliteter er under konstruktion i bl.a. Hamburg og Californien, som vil kunne generere røntgenpulser af nogle få (hundrede) fs varighed. Det nye forskningscenter ”Center for Molecular Movies” (cmm.nbi.dk) deltager aktivt i denne udvikling. Cen-

tret består af et interdisciplinært hold af forskere fra Københavns Universitet og Danmarks Tekniske Universitet, med ekspertise inden for røntgenfysik og laserkemi.

Vi har nu en række ”snapshots” – øjebliksbilleder af atomernes positioner – til forskellige tider. En almindelig film, som man ser i biografen, består også af en række snapshots. Vores synsopfattelse er indrettet sådan, at hvis man viser mere end ca. 24 på hinanden følgende snapshots pr. sekund, så fremstår resultatet som fuldstændigt sammenhængende uden spring. Når man viser film, benytter man nogle gange også et tids-trick. Alle har set en film af, hvorledes en blomst folder sig ud. For at kunne vise dette inden for få sekunder, har man optaget en række faste billeder med timers mellemrum, som man så – i forhold til den virkelige tid – i filmen afspiller meget hurtigt med ca. 24 billeder pr. sekund. På tilsvarende måde må man afspille en film af atomernes bevægelse meget *langsomt* i forhold til den virkelige tid.

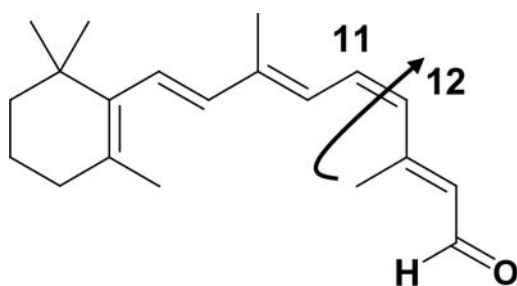


Figur 5. Fotografi af synkrotronen i Grenoble. En synkrotron er en ringformet accelerator, hvor ladede partikler, så som elektroner, kan opnå hastigheder tæt på lysets hastighed. Denne bevægelse bevirker, at der bl.a. udsendes intens røntgenstråling (Foto copyright Denis Morel).

Eksempel 1.

Det første trin i synsopfattelsen

I nogle af de første bestræbelser på at filme atomers bevægelse, så man på molekylet retinal, se figur 6. Dette molekyle er interessant, fordi det er tæt knyttet til vores synsopfattelse. Ser man på øjets opbygning, vil man på net-hinden finde lysfølsomme celler, hvorfra man kan isolere et protein kaldet rhodopsin. Inde i dette protein finder man retinalet, som indgår i det første trin af det, vi samlet betegner som synsopfattelsen. Når synligt lys passerer ind gennem øjet og rammer retinalet, sker der en ændring i den molekulære struktur – en isomerisering mellem C11 og C12 og 11-*cis*-retinal bliver til 11-*trans*-retinal. Der er som bekendt ikke fri drejelighed omkring en dobbeltbinding, men absorptionen af lyset exciterer de såkaldte π -elektroner i dobbeltbindingen til en højere energitilstand, hvor de ikke mere bidrager til bindingen. Geometriændring giver anledning til en nerveimpuls, som så bearbejdes i hjernen og omsættes til bevidstheden om, at ”man så lyset”. I de første målinger kunne man for ca. 10-15 år siden observere, at geometriændringen fra *cis*- til *trans*-formen tager ca. 200 fs. Det er dog endnu ikke lykkedes at ”filme” alle trin i denne transformation.



Figur 6. Strukturformlen for molekylet retinal.

Når synligt lys rammer molekylet, exciteres π -elektronerne i dobbeltbindingen mellem kulstofatomerne angivet som 11 og 12. Pilen angiver den resulterende *cis-trans* isomerisering.

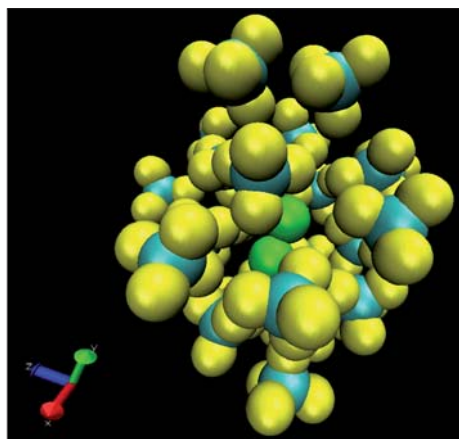
Eksempel 2. Fotodissociation af I_2 molekyler i en CCl_4 væske

Dissociation af iodmolekylet er pga. molekylets enkelhed en af de mest velstuderede kemiske reaktioner, og fotodissociationen af I_2 molekyler i en CCl_4 væske er for nylig (2001-2006) blevet undersøgt vha. røntgenspredning på synkrotronen i Grenoble. Selve dissociationsreaktionen er faktisk for hurtig til, at den kunne ”filmes” i Grenoble, og eksperimenterne koncentrerer sig om den noget langsommere rekombination af fotodissocieret iod: $I + I \rightarrow I_2$. Det er dog klart, at det om få år vil blive muligt at ”filme” selve dissociationen, hvilket imidlertid også kræver en teoretisk analyse, da de eksperimentelle signaler som tidligere beskrevet ikke giver et direkte billede af atomernes bevægelse.

Fotodissociationen af I_2 -molekyler opløst i en CCl_4 -væske startes ved at bestråle væsken med en UV laser. I_2 -molekylerne vil som de eneste (pga. laserstrålens frekvens) absorbere fotonerne fra laseren og exciteres til en antibindende elektronisk tilstand. Det betyder, at det ikke længere er optimalt for de to iodatomer at være fælles om et elektronpar, og I_2 -molekylet spaltes hermed til to separate iodatomer, som vil bevæge sig væk fra hinanden. Denne bevægelse bremses af CCl_4 -molekylerne, som ligger forholdsvis tæt pakket omkring I_2 -molekylet som vist på figur 7.

Kemiske reaktioner kan undersøges teoretisk på en computer, hvor man *simulerer* bevægelsen af de forskellige atomer og molekyler vha. Newtons anden lov. Denne teknik kaldes molekyl-dynamiske (MD) simuleringer. Brugen af Newtons anden lov giver som nævnt kun en tilnærmet beskrivelse af bevægelsen, men antallet af molekyler, der skal til for at simulere en væske, umuliggør brug af den meget mere beregningstunge kvantemekanik

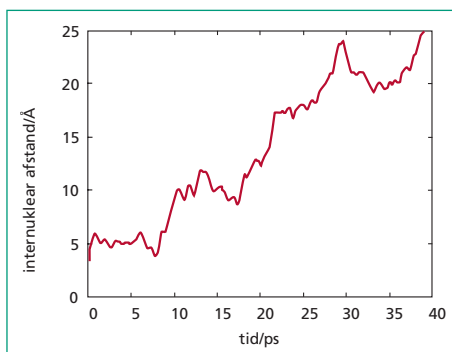
på nutidens computere. For at simulere væskegenskaber, skal der nemlig medtages i beregningen mindst ca. 500 molekyler, mens det med kvantemekanik kun er muligt at beregne bevægelsen af 2-3 molekyler. Det skal dog bemærkes, at selv 500 molekyler kun udgør en meget lille væskemængde, da f.eks. 1 ml væske typisk indeholder 10^{22} molekyler. Et MD-program er kodet således, at det har kendskab til alle molekylers og atomers startpositioner og starthastigheder, samt hvorledes vekselvirkningerne (de inter- og intramolekulære kræfter) skal beregnes. Programmet kan så fremskrive systemet, dvs. bestemme nye positioner og hastigheder for molekylerne til en senere tid, ved kendskab til vekselvirkningerne beregnet i forhold til de ”gamle” positioner. Denne fremskrivning af systemet gentages nu mange gange, hvorved molekylerne bevæger sig rundt mellem hinanden, og væskens dynamik bliver



Figur 7. Computergenereret ”snapshot” af et iodmolekyle i en CCl_4 -væske. I midten af billedet ses I_2 -molekylet repræsenteret ved to grønne kugler. CCl_4 -molekylerne er repræsenteret ved en turkis kugle (C) og fire gule kugler (Cl). Bemærk, at CCl_4 -molekylerne omringer I_2 -molekylet og ”sparrer” det inde, hvorved fotodissociationen vanskeliggøres. Billedet er fremstillet med programmet Visual Molecular Dynamics (VMD).

dermed simuleret. Et ”snapshot” af væsken produceret vha. MD-programmet er vist i figur 7.

I computerprogrammet er absorptionen af en foton fra UV laseren fra eksperimentet beskrevet ved et skift mellem en bindende og en antibindende tilstand mellem iodatomerne, hvorved iodmolekylet som nævnt dissocierer. Denne dissociation kan visualiseres ved at afbilde iodatomernes indbyrdes afstand som funktion af tiden. Denne afbildning kan give et indtryk af, hvorledes væsken indvirker på dissociationen. Som sagt pakker CCl_4 -molekylerne sig tæt om I_2 -molekylet og danner en ”skal”, som iodatomerne skal trænge igennem under separationen. MD-simuleringerne har vist, at CCl_4 -molekylerne også danner yderligere ”skaller” uden om den førnævnte ”skal”. Dvs. at iodatomerne bliver hindret i deres adskillelse flere gange undervejs. Et typisk plot af afstanden mellem de to iodatomer som funktion af tiden er vist på figur 8. Denne figur repræsenterer blot én blandt mange re-



Figur 8. Computerberegnet afstand mellem to iodatomer som funktion af tiden, når et iodmolekyle fotodissocierer i en CCl_4 -væske. Bemærk, at (med lidt god vilje) er afstanden konstant i tidsrummene 1-6 ps, 11-16 ps og 21-26 ps (1 ps = 1 picosekund = $1000 \text{ fs} = 10^{-12} \text{ sekund}$). Dette viser, at iodatomerne bremses under dissociationen pga. sammenstød med CCl_4 -skallerne. Havde atomerne kunne bevæge sig frit, ville afstanden vokse proportionalt med tiden.

alise-ringer af processen, dvs. for ét bestemt valg af startbetingelser. Et komplet billede af processen kræver mange beregninger af denne type for at generere den tidligere omtalte statistiske fordeling i overensstemmelse med både kvantemekaniske og termiske ubestemtheder.

Ved behandling af data fra simuleringer af reaktionen kan man opnå information om kinetikken for fotodissociationen af I_2 , altså et indblik i hvor hurtigt separationen af iodatomerne foregår. Som det allerede kan fornemmes af figur 8, er selve reaktionen faktisk afsluttet inden for de 100 ps, der er tidsopløsningen med den nuværende røntgenkilde i Grenoble, men ved MD-simuleringer kan man altså undersøge reaktionen – og dermed også forudsige fremtidige eksperimentelle resultater.

Fremtid:

Laserkontrol af kemiske reaktioner

Øget indsigt i hvorledes kemiske reaktioner finder sted – som beskrevet i dette kapitel – vil i fremtiden gøre det muligt i større grad at kontrollere udfaldet af kemiske reaktioner således, at nye produkter kan dannes med høj selektivitet. En anden fundamental erkendelse er, at måden vi tilfører energi på, påvirker udfaldet af kemiske reaktioner. Aktivering vha. elektromagnetisk stråling giver anledning til atomar bevægelse, som ikke kan skabes vha. traditionel opvarmning. Specielt giver ultrakorte laserpulser mulighed for at manipulere med molekyler på den tidsskala, hvor atomerne bevæger sig, nemlig på femtosekund tidsskala. Disse nye muligheder udforskes allerede såvel teoretisk som eksperimentelt.

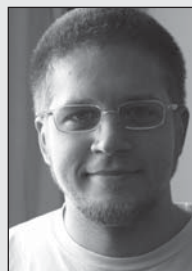
Forfattere



*Lektor Niels Engholm
Henriksen*



*Lektor Klaus
Braagaard Møller*



*Stud. Polyt.
Jacob Petersen*

