

scher Energie der Photoelektronen (also schon mit Photonenenergien im VUV- und weichen Röntgenbereich) eine theoretische Auflösung von einem Ångström. Bei der Röntgenbeugung ist dies erst bei etwa 12 keV Photonenenergie möglich.

Ein nicht zu vernachlässigender Nachteil dagegen ist die Komplexität der Photoelektronenstreubilder durch die Überlagerung der Streumuster mit der intrinsischen Abstrahlcharakteristik der Photoelektronen. Dadurch sind die Daten in vielen Fällen schwer zu interpretieren. Dies unterscheidet Photoelektronenbeugung von der konventionellen Elektronenbeugung, bei der die einlaufende Welle wie in der Röntgenbeugung als ebene Welle angenommen werden kann. In zeit aufgelösten Experimenten kann die Photoelektronenbeugung jedoch das Phase-matching-Problem umgehen. Dieses Problem begrenzt die Zeitauflösung herkömmlicher Elektronenbeugung durch den Laufzeitunterschied innerhalb des Wechselwirkungszentrums zwischen anregender Laserstrahlung und abfragendem Elektronenstrahl.

Um das Beugungsbild oder Hologramm freier Moleküle in der Gasphase zu erhalten, ist es von Vorteil, das Experiment an einem Ensemble von ausgerichteten Molekülen durchzuführen. Die rein statistische Orientierung von Molekülen in der Gasphase mittelt sonst einen Großteil der durch die Interferenz entstehenden Intensitätsvariationen heraus. Experimentell wird dies entweder durch die nachträgliche Bestimmung der räumlichen Orientierung jedes einzelnen Moleküls mit Photoelektronen-Ionen-Koinzidenzmessungen realisiert, oder die Molekülachsen werden vor der Photoionisation durch den FEL in einem starken Laserfeld impulsiv oder adiabatisch ausgerichtet.¹³⁾ Entsprechende Experimente laufen zurzeit sowohl bei Flash als auch bei LCLS, sodass erste Ergebnisse solcher zeit aufgelöster Photoelektronenbeugungsexperimente in Kürze zu erwarten sind.

Auf dem Weg ins Molkülkino

◆ Die anfänglichen Schwierigkeiten bei Experimenten mit FEL lagen vor allem an der instrumentellen Komplexität dieser Experimente, die sich in praktischen Problemen niederschlugen. Die gab es insbesondere bei der Stabilität der oft temporären Messaufbauten und durch zeitliche Fluktuation des Pulsabstandes zwischen FEL-Pulsen und externen Lasern. Inzwischen sind jedoch viele dieser Probleme weitgehend gelöst und das Fachgebiet befindet sich in einer Übergangphase, in der sich die Experimente von einem reinen „proof-of-principle“-Charakter hin zu chemisch motivierten Fragen entwickeln.

Literatur

- 1) H. N. Chapman, P. Fromme, A. Barty et al., *Nature* 2011, 470, 73.
- 2) L. Redecke, K. Nass, D. P. DePonte et al., *Science* 2013, 339, 227.
- 3) R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert, J. Hajdu, *Nature* 2000, 406, 752.
- 4) C. M. Günther, B. Pfau, R. Mitzner et al., *Nature Photonics* 2011, 5, 99.
- 5) A. Aquila, M. S. Hunter, R. B. Doak et al., *Optics Express* 2012, 20, 2706.
- 6) M. Krikunova, T. Maltezopoulos, P. Wessels et al., *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 024313; *Phys. Rev. A* 2012, 86, 043430.
- 7) Y. H. Jiang, A. Rudenko, O. Herrwerth et al., *Phys. Rev. Lett.* 2010, 105, 263002.
- 8) V. S. Petrovic, M. Siano, J. L. White, *Phys. Rev. Lett.* 2012, 108, 253006.
- 9) J. Ullrich, A. Rudenko, R. Moshhammer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2012, 63, 635.
- 10) F. Krasniqi, B. Najjari, L. Strüder, D. Rolles, A. Voikiv, J. Ullrich, *Phys. Rev. A* 2010, 81, 033411.
- 11) D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, *Rep. Prog. Phys.* 1994, 57, 1029.
- 12) C. S. Fadley, *Surf. Sci. Rep.* 1993, 19, 231.
- 13) P. Johnsson, A. Rouzée, W. Siu et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2009, 42, 134017.

Daniel Rolles, Jahrgang 1976, studierte Physik an der TU Berlin und an der University of California, Berkeley, und promovierte 2005 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin. Nach einem Aufenthalt an der Advanced Light Source in Berkeley kehrte er im Jahr 2008 nach Deutschland zurück, um sich in der Max Planck Advanced Study Group am Center for Free-Electron Laser Science in Hamburg der Forschung mit Freie-Elektronen-Lasern zu widmen. Seit Januar 2013 ist er Leiter einer Helmholtz-Nachwuchsgruppe für Ultrafast Molecular Imaging am Desy in Hamburg.



Zweidimensionale IR-Spektroskopie und H-Brücken

◆ Netzwerke aus Wasserstoffbrücken (H-Brücken) sind nicht statisch, vielmehr verändern sie ihre Struktur auf einer Zeitskala von Pikosekunden. So entstehen in flüssigem Wasser permanent H-Brücken und brechen wieder auf. Protonentransfer ist deshalb losgelöst von Materietransport (Grotthuss-Mechanismus).

Während Methoden wie NMR-Spektroskopie oder Röntgenstrukturanalyse den zeitlichen Ablauf von Bildung und Bruch der H-Brücken nicht oder nur indirekt erfassen, bietet die zeitaufgelöste Spektroskopie im mittleren Infrarot (IR) mit Laserpulsen mit einer Dauer um 100 fs einen unmittelbaren Zugang. Sie nutzt dabei aus, dass die Frequenz jeder infrarotaktiven Schwingung von den Massen der beteiligten Atome und vom Bindungstyp abhängt. Das Brechen oder Knüpfen einer Bindung zeigt sich also im Verschwinden oder Auftreten charakteristischer Schwingungsbanden.

Gleichermaßen äußert sich eine Änderung der chemischen Umgebung einer Bindung oftmals in einer spektralen Verschiebung der Schwingungsbande. Dies gilt insbesondere für Schwingungen, die an H-Brücken gekoppelt sind. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis einer neueren Untersuchung der Verknüpfung der OH-Streckschwingungsfrequenz mit der Länge einer Wasserstoffbrückenbindung in Wasser.¹⁾ Aufgrund dieses funktionellen Zusammenhangs eignet sich die Hydroxylschwingung hervorragend als spektroskopische Sonde, um die strukturelle Dynamik in ihrer näheren Umgebung insbesondere in H-Brückennetzwerken zu beobachten.

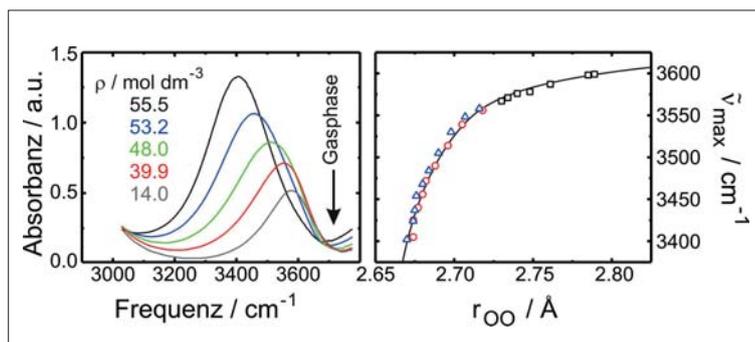


Abb. 1. Absorption der OH-Streckschwingung von HOD in flüssigem und überkritischen H_2O für unterschiedliche Dichten (links) und Frequenz maximaler Absorption in Abhängigkeit vom Abstand zum nächstgelegenen Sauerstoffatom (rechts).

Brechen und Knüpfen von Bindungen in Echtzeit verfolgen

◆ Die Molekülschwingung, die als Sonde dient, wird repetierend mit einem schmalbandigen, hinreichend kurzen Laserpuls (Pump-Puls) markiert (Abbildung 2). Nach einer Zeit Δt , die durch eine optische Verzögerungsstrecke eingestellt wird, weist ein zweiter, breitbandiger Laserpuls (Probe-Puls) die Veränderung des IR-Spektrums nach. Dies geschieht, nachdem der Probe-Puls das vom Pump-Puls angeregte Analysevolumen passiert hat, indem der Probe-Puls in einem Polychromator zunächst dispergiert wird. Ein IR-sensitiver Zeilendetektor registriert dann die spektrale Intensitätsverteilung des Probe-Pulses, aus der die pumpinduzierte Änderung des IR-Spektrums der Substanz ermittelt wird.

Verschwinden, Entstehen oder spektrale Verschiebung charakteristischer vibronischer Resonanzen als Folge der Anregung mit dem schmalbandigen Laserpuls lassen

sich dann als Funktion der Verzögerungszeit auflösen. Man spricht von zweidimensionaler Infrarotspektroskopie (Lochbrenn-2D-IR), wenn die gewonnenen pump-induzierten IR-Spektren zudem als Funktion der Anregungsfrequenz aufgezeichnet werden. Ersetzt man den schmalbandigen Anregungspuls durch ein phasenkohärentes Paar zweier breitbandiger Anregungspulse, die ihrerseits zeitlich zueinander verzögert werden können, gelangt man zur Fourier-Transform-2D-IR-Spektroskopie. Ihr Vorteil gegenüber der Lochbrenn-2D-IR-Methode liegt in der besseren Zeitauflösung. Einen einführenden Beitrag über die Lesart von 2D-IR-Spektren findet sich in Lit.²⁾

Niederdimensionale Modelle für H-Brückennetzwerke

◆ In reinem H_2O ist eine angeregte OH-Schwingung von einer Vielzahl spektroskopisch ähnlicher Hydroxylgruppen umgeben, die zudem untereinander wechselwirken

können. Neben H-Verbrückung spielt hier auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Rolle. Je nach Stärke der Kopplung und spektroskopischer Ähnlichkeit kann eine OH-Anregung rasch von Molekül zu Molekül springen oder gar vollständig im Sinne der Quantenmechanik über viele Moleküle delokalisiert sein.

Aufgrund der zufälligen Natur eines H-Netzwerks in Raum und Zeit ist eine Aufklärung des resonanten Energietransfers in Wasser schwierig. Untersuchen lässt sich die Problematik allerdings mit Modellsystemen, die es gestatten, die räumliche Ausdehnung des Netzwerks und die Kopplungsstärke der Hydroxylgruppen untereinander zu variieren. Eine Realisierungsmöglichkeit hierzu besteht in stereoselektiv synthetisierten Polyalkoholen (Abbildung 3A, B, S. 318), die je nach stereochemischer Orientierung 1,3-benachbarter Hydroxylgruppen die Bildung von H-Brücken begünstigen (all-syn, A) oder behindern (all-anti, B).

Abbildung 3E zeigt die aus 2D-IR-Spektren (C, D) extrahierte Abhängigkeit der Lebensdauer τ des angeregten Zustands der OH-Streckschwingung als Funktion der Pumpfrequenz für diastereomere Tetrole mit vier H-Brücken ($\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\text{OR}$).³⁾ Während für das all-anti-Stereoisomer ein ausgeprägter Anstieg von τ mit wachsender Pumpfrequenz zu beobachten ist, fehlt dieser für das all-syn-Stereoisomer fast vollständig. Offensichtlich ist es möglich, bei einer räumlichen Anordnung von Hydroxylgruppen, welche die Ausbildung von H-Brücken erschwert, mit einem schmalbandigen Laser ganz gezielt einzelne OH-Oszillatoren anzuregen. Diese wiederum relaxieren mit ihrer eigenen, für ihre mikroskopische Umgebung charakteristischen Lebensdauer.

Im Gegensatz dazu sind die OH-Oszillatoren der All-syn-Diastereomere aufgrund ihrer für die Ausbildung von H-Brücken günstigen räumlichen Anordnung derart

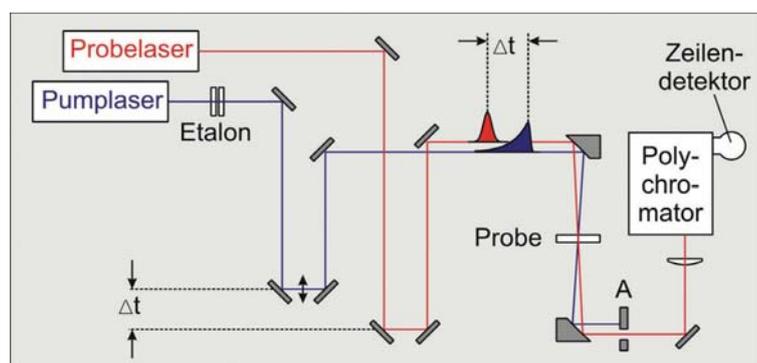


Abb. 2. Experimenteller Aufbau für die 2D-IR-Spektroskopie.

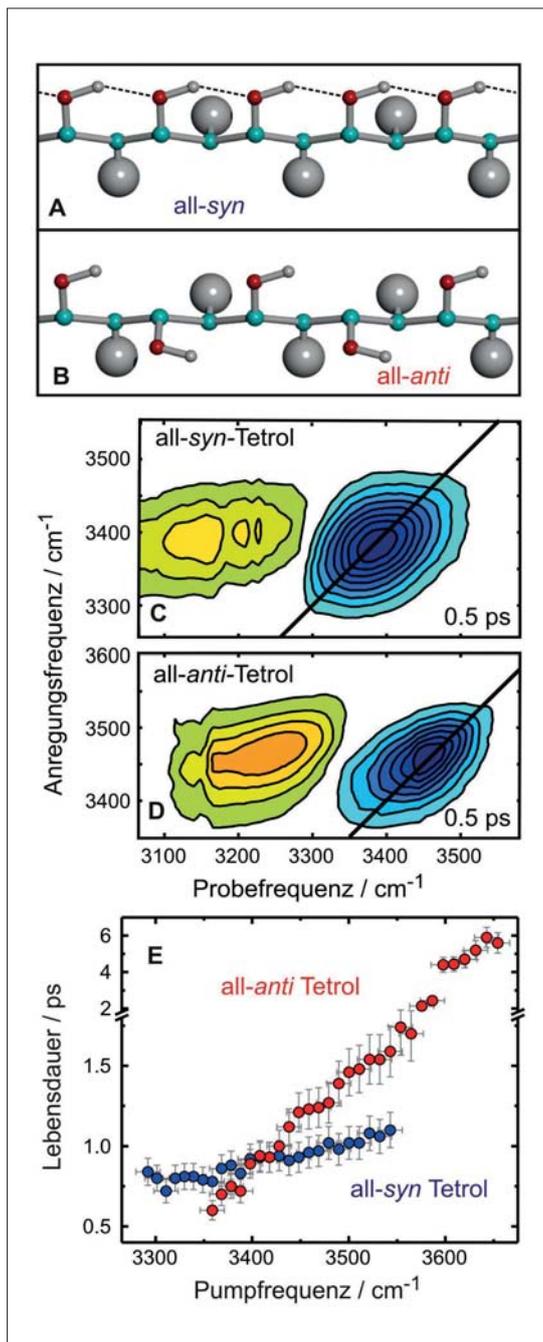


Abb. 3. H-Verbrückung synthetisierter Wasserdrähte auf der Basis Konformer-kontrollierter Kohlenwasserstoffe (A und B). E: Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustands von der Pumpfrequenz für all-anti- und all-syn-Tetrol (Lösungsmittel CDCl_3), die sich aus den 2D-IR-Spektren (C, D) zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten ergibt.

stark gekoppelt, dass sich die Schwingungsanregung innerhalb der Dauer der Laserpulse über das gesamte Netzwerk verteilt. Unabhängig von der Frequenz der Anregung misst man daher stets die gleiche mittlere Lebensdauer. Analog zu elektronischen Anregungen stapelförmiger organischer Mole-

küle spricht man von exzitonen Anregungen der intramolekularen Molekülschwingungen in H-verbrückten Netzwerken, die je nach Ausmaß der strukturellen Unordnung der Oszillatoren und der Größe ihrer Kopplung lokalisiert oder delokalisiert sein können.

2D-IR-Spektroskopie von supramolekularen Systemen

◆ Makrozyklische Polyether dienen seit langem als Modellsysteme für chemische Rezeptoren. Für den in CCl_4 gelösten Wirt-Gast-Komplex aus den beiden H-verbrückten Molekülen H_2O und 18-Krone-6 existieren zwei unterschiedliche Bindungsmotive:

Im Monodentat wird das H_2O über eine einzige H-Brücke an den Rezeptor gebunden, während es im Bidentat seine beiden H-Atome gleichzeitig dazu nutzt, zwei H-Brücken mit dem Polyether zu bilden. Im 2D-IR-Spektrum zeigen sich beide Bindungsmotive zu frühen Verzögerungen im OH-Streckungsbereich als zwei Gruppen von Diagonalpeaks.⁴⁾ Monodentate verfügen über eine hochfrequente Resonanz der freien OH-Gruppen bei 3690 cm^{-1} und eine niederfrequente der stark gebundenen OH-Gruppe bei 3500 cm^{-1} (Abbildung 4A, weiße Quadrate).

Bidentate hingegen haben je zwei OH-Resonanzen (weiße Kreise), die bei intermediären Frequenzen (3540 cm^{-1} und 3600 cm^{-1}) zu beobachten sind. Interessanterweise offenbaren die 2D-IR-Spektren nach Anregung des einen Bindungsmotivs keine spektroskopischen Signale des anderen. Offenbar ist die Umwandlung der Monodentate in Bidentate und umgekehrt langsam im Vergleich zum Messintervall (hier 7 ps). Charakteristische Crosspeaks im 2D-IR-Spektrum, die für einen derartigen chemischen Austausch typisch sind, erkennt man allerdings im Frequenzbereich der Bidentate (weiße Pfeile).

Begleitend durchgeführte quan-

tenchemische Rechnungen zeigen nun, dass es für das Bidentat zwei unterschiedliche, aber energetisch dicht beieinander liegende Konformere gibt, die nur eine kleine Energiebarriere voneinander trennt. Die beiden Konformere wandeln sich innerhalb weniger Pikosekunden durch zwei konzertierte Torsionsisomerisierungen benachbarter CC-Einfachbindungen im Kronenether ineinander um. Die Bewegung des Makrozyklus entlang dieser Reaktionskoordinaten ähnelt einer kurbelwellenartigen Verdrehung des Rings (Pfeile in Abbildung 4B) und verdeutlicht, wie dynamisch die Struktur von Wirt-Gast-Komplexen unter thermischen Bedingungen beschaffen ist und wie irreführend unsere Vorstellung supramolekularer Erkennungsprozesse nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip sein kann.

Wasserstofftransfer in wässrigen Hydroxidlösungen

◆ In wässriger Lösung zeigen neben Protonen (H^+) auch Hydroxidionen (OH^-) eine besonders hohe Mobilität. Der zugehörige Ladungstransfer ist nämlich im Gegensatz zu anderen Ionen nicht direkt mit einem Materietransport verknüpft, sondern entsteht als Folge des Brechens und Knüpfens von H-Brücken. Details dieses Prozesses wurden nun kürzlich durch Einbringen einer geringen Konzentration von HOD (als spektroskopische Sonde) in eine Lösung von NaOD in D_2O mit Hilfe der 2D-IR-Spektroskopie untersucht.^{5,6)} Hierzu wurde die OH-Streckung von HOD bei ihrer Resonanzfrequenz gepumpt (markiert) und über ihre transiente Absorption vom ersten in den zweiten angeregten Vibrationszustand geprobt (zeitlich verfolgt). Wandelt sich ein markierte OH-Oszillator infolge einer Umordnung des H-Brückennetzwerkes gemäß $\text{DO}\cdots\text{DOH} \rightarrow \text{DOD}\cdots\text{OH}$ in ein Hydroxidion um, so beobachtet man eine spektrale Verschiebung seiner transienten Absorption zu höheren Frequen-

zen. Da sich nur ein kleiner Anteil der angeregten HOD-Moleküle in der unmittelbaren Umgebung der Ionen befindet, sind die interessierenden Signale (Crosspeaks) erst nach Subtraktion von 2D-IR-Spektren der reinen HOD/D₂O-Lösung erkennbar.

Für die Umwandlung von Hydroxidionen in Wassermoleküle beobachtet man eine Zeitkonstante von mindestens 3 ps.⁵⁾ Polarisationsabhängige Messungen an HOD, bei denen die Konzentration der Hydroxidionen variiert wurde, zeigen, dass keine langreichweitigen Wechselwirkungen der Hydroxidionen mit dem umgebendem H-Brückennetzwerk existieren.⁶⁾ Weiterhin ergibt sich aus THz-Spektroskopie, dass bei der Bewegung des Hydroxidions etwa sieben H₂O-Moleküle seiner unmittelbaren Umgebung an der Reorganisation des H-Brückennetzwerks beteiligt sind.⁶⁾

Strukturaufklärung in biologischen Systemen

◆ Eine weitere Anwendung der 2D-IR-Spektroskopie ist die zerstörungsfreie Untersuchung der Dynamik und molekularen Struktur biologischer Systeme. Hier geben lineare Infrarot- und Ramanspektren nur Aufschluss darüber, wie die funktionellen Gruppen verteilt sind. Die 2D-IR-Spektroskopie hingegen liefert auch die Energien der Zwei-Quanten-Zustände einzelner Basen und damit Kopplungen und Anharmonizitäten. Die so gewonnenen spektroskopischen Daten lassen sich über einem einfachen Formalismus mit Potenzialflächen aus quantenchemischen Rechnungen vergleichen, wie dies für das Adenosin-Monomer gezeigt wurde.⁷⁾

Die Behandlung H-verbrückter Basenpaare lässt sich am Beispiel des Heterodimers aus den Nukleosiden Guanosin und Cytidin verfolgen.⁸⁾ Zunächst erhält man aus dem Vergleich der Absorptionsspektren der beiden beteiligten Monomere mit dem Basenpaar

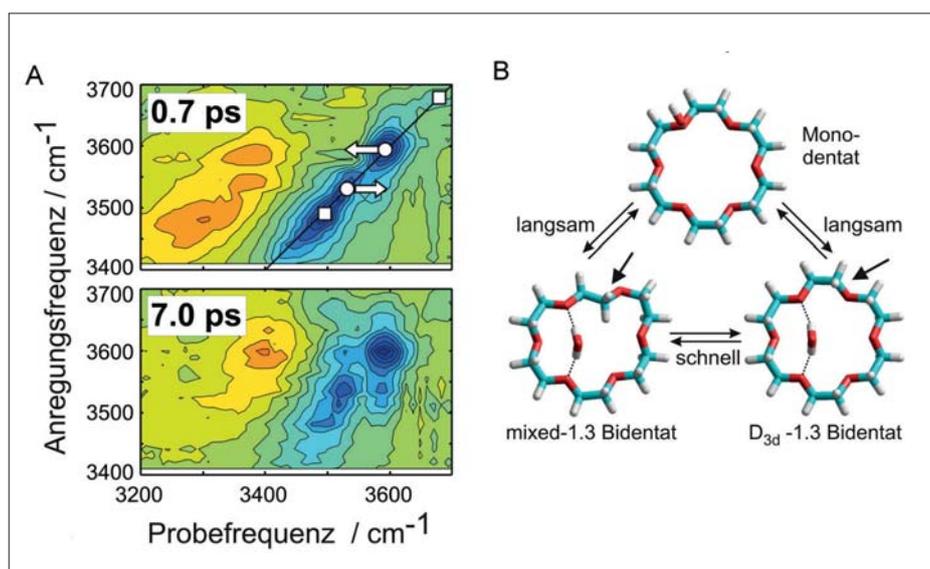


Abb. 4. A: 2D-IR-Spektren von H₂O auf 18-Krone-6, gelöst in CCl₄. B: konformere Gleichgewichtszustände.

seine NH-Schwingungsfrequenzen, die infolge der H-Verbrückung verändert sind. Anhand von Rechnungen werden dann basenpaarspezifische Anregungen auf die beiden Monomere identifiziert. 2D-IR-Spektren bestätigen diese Zuordnung experimentell: Bei Anregung hochfrequenter, nicht H-verbrückten NH-Bindungen zeigen sich besonders lange Lebensdauern (2,4 ps), während alle H-verbrückten NH-Moden ihre Schwingungsenergie effizient über ihre H-Brücken abgeben und somit deutlich unter 1 ps existieren. Darüber hinaus offenbaren 2D-IR-Spektren einen Energietransfer zwischen zwei der H-verbrückten NH-Schwingungen innerhalb des Guanosins. All diese Informationen über Kopplungen in DNA-Basenpaaren sind wiederum ein Spiegelbild der molekularen Flexibilität dieses essenziellen Strukturmotivs der Nukleinsäuren.

Literatur

- 1) A. Kandratsenka, D. Schwarzer, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 244510.
- 2) J. Bredenbeck, *Nachr. Chem.* 2006, 54, 101.
- 3) S. Knop, T. La Cour Jansen, J. Lindner, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 4641.
- 4) M. Olschewski, S. Knop, J. Seehusen, J. Lindner, P. Vöhringer, *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 1210.

- 5) S. T. Roberts, K. Ramasesha, P. B. Petersen, A. Mandal, A. Tokmakoff, *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 3957.
- 6) J. Hunger, L. Liu, K.-J. Tielrooij, M. Bonn, H. Bakker, *J. Chem. Phys.* 2011, 135, 124517.
- 7) C. Greve, N. K. Preketes, R. Costard et al., *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 7636.
- 8) M. Yang, L. Szyc, K. Röttger et al., *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 5484.

Jörg Lindner studierte Physik an der Universität Hannover. Er promovierte dort im Jahr 1990 und war bis 1999, unterbrochen von einem zweijährigen Forschungsaufenthalt am Joint Institute for Laboratory Astrophysics (JILA) in Boulder, USA, als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig. Anschließend wechselte er an das Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen. Seit dem Jahr 2005 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn und arbeitet an H-verbrückten Systemen und solvatisierten Elektronen.



Peter Vöhringer studierte Chemie an der Universität Göttingen, wo er 1991 promovierte. Nach einem zweijährigen Forschungsaufenthalt an der Universität von Pennsylvania wechselte er zur Universität Karlsruhe und habilitierte dort 1999. Von 1998 bis 2003 war er Leiter einer Nachwuchsgruppe am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie und wurde 2004 an die Universität Bonn berufen. Seit 2011 ist er Sprecher des Sonderforschungsbereichs „Chemie an Spinzentren“. Sein Forschungsschwerpunkt ist die kohärente nichtlineare Laserspektroskopie zur Aufklärung der Molekulardynamik in solvatisierten Phasen.

