

Physikalische Chemie 2012

Zeitaufgelöste Experimente mit Freie-Elektronen-Lasern filmen chemische Reaktionen auf der Femto- und Pikosekundenskala mit atomarer Ortsauflösung. Wasserstoffbrückenbindungen brechen und knüpfen auf einer Zeitskala von Pikosekunden. Mit zweidimensionaler Infrarotspektroskopie lässt sich die damit verbundene strukturelle Dynamik in Echtzeit beobachten.

Molekülkino: Experimente mit Freie-Elektronen-Lasern

◆ Mit der Verbreitung von Freie-Elektronen-Lasern (FEL), die kurz-pulsige, laserartige Strahlung im vakuum-ultravioletten (VUV) und Röntgen-Spektralbereich erzeugen, eröffnen sich neue Möglichkeiten für zeitaufgelöste Röntgenbeugungs- und Innerschalen-Ionisationsexperimente. Damit lässt sich chemische Dynamik, etwa das Formen und Brechen chemischer Bindungen, auf der Femtosekundenskala (10^{-15} s) mit atomarer Ortsauflösung (10^{-10} m) verfolgen.

Heute sind fünf beschleuniger-basierte VUV- und Röntgenlaser in Betrieb, die mehrere hundert Meter bis über einen Kilometer lang sind. Neben Flash am Desy in Hamburg, dem ersten Freie-Elektronen-Laser für VUV, sind dies die Linac Coherent Light Source (LCLS) am SLAC in Stanford, USA, SCSS und SACLA am Spring-8 in Japan sowie seit Kurzem Fermi in Triest. Weitere Anlagen sind im Bau und in Planung, etwa in Korea, China, in der Schweiz, in den USA und in Deutschland, wo der europäische XFEL in Hamburg im Jahr 2015 in Betrieb gehen soll.

Strahlungseigenschaften

◆ In einem Freie-Elektronen-Laser werden Elektronen in einem Linearbeschleuniger auf relativistische Energien beschleunigt und dann in einem alternierenden Magnetfeld,

dem Undulator, auf enge Schlangenlinien gezwungen. Dies erzeugt kurze, intensive Lichtpulse im VUV- bis Röntgenbereich. Die von einem FEL erzeugte Strahlung vereint dabei Eigenschaften von Synchrotronstrah-

lung mit denen optischer Femtosekunden-Laser: Die Strahlung ist durchstimmbare von etwa 10 eV bis zu über 10 keV Photonenenergie – dies entspricht Wellenlängen zwischen etwa 100 nm bis unter 0,1 nm

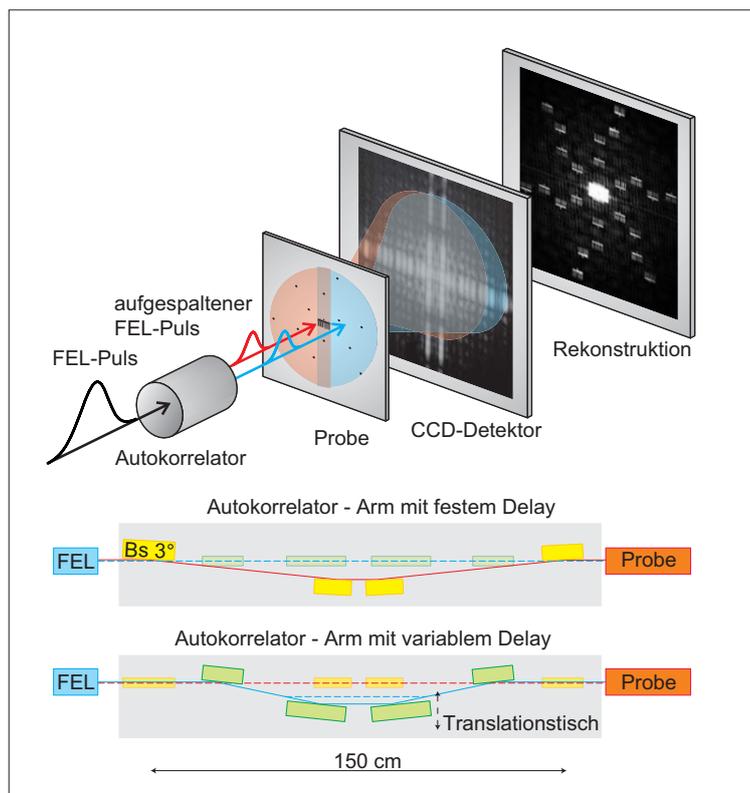


Abb. 1. Zeitaufgelöstes Röntgenbeugungsexperiment: Der Autokorrelator spaltet den FEL-Puls in zwei Strahlen mit unterschiedlicher Laufzeit. Auf der Probe werden die Strahlen wieder zum Überlapp gebracht und erzeugen im Abstand von mehreren zehn Femtosekunden bis einigen Pikosekunden zwei Hologramme einer in dünne Metallfolie geätzten Mikrostruktur. Aus den Hologrammen, die eine CCD-Kamera aufnimmt, kann durch Fourier-Transformation das ursprüngliche Objekt rekonstruiert werden.⁴⁾

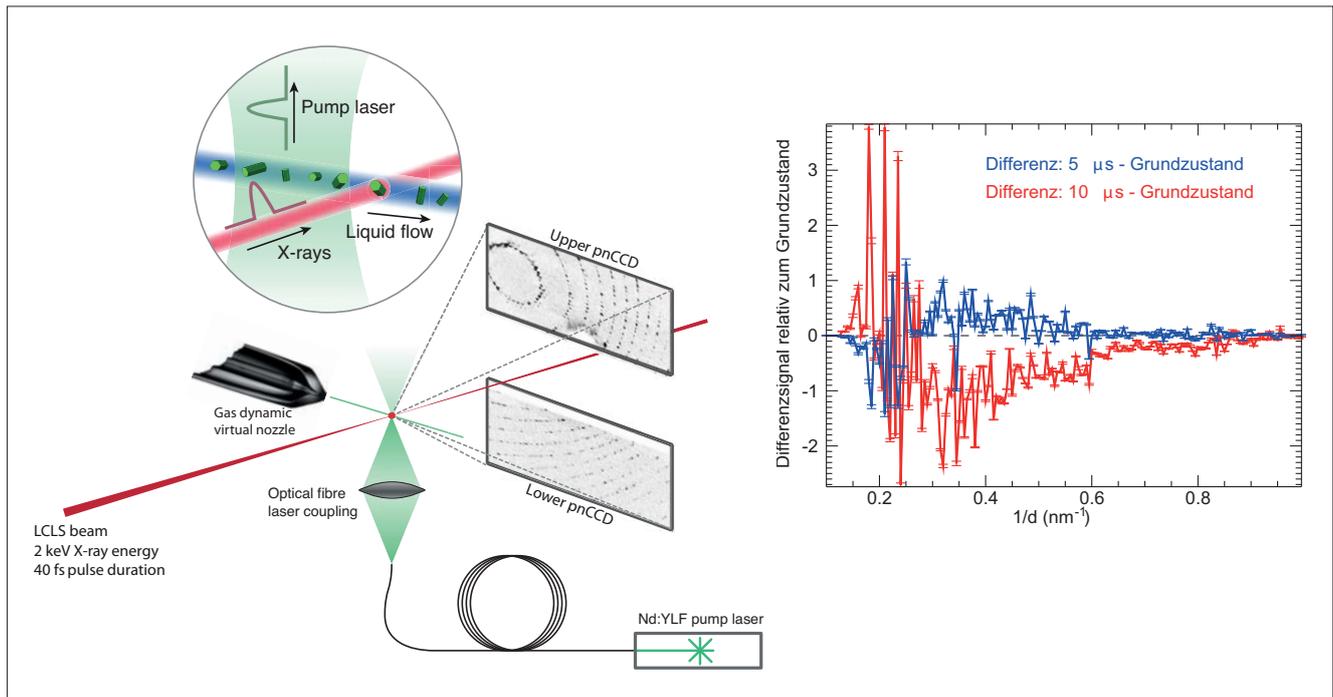


Abb. 2. Pump-Probe-Röntgenbeugungsexperiment an Photosystem-I-Ferrodoxin-Kokristallen. Die lichtsensitiven Nanokristalle werden in einem wenige Mikrometer breiten Wasserjet in die Vakuumkammer injiziert. Dort werden sie mit einem optischen Laser gepumpt, bevor zwei großflächige CCD-Kameras das vom FEL erzeugte Streubild eines einzelnen Nanokristalls aufnehmen. Die Einzelschussstreubilder können entweder einzeln indiziert oder als virtuelle Pulverdiffraktogramme aufsummiert und weiter ausgewertet werden. Diese virtuellen Pulverdiffraktogramme zeigen eine deutliche Zeitabhängigkeit des Streusignals als Funktion des Pump-Probe-Delays zwischen optischem Laser und FEL (rechts).⁵⁾

(1 Å). Aus praktischen Gründen konzentrieren sich die jeweiligen FEL entweder auf den langwelligeren oder kurzwelligen Bereich. Ansonsten ähnelt die Strahlung den Pulsen eines optischen Lasers mit Pulslängen von wenigen bis zu einigen hundert Femtosekunden, voller räumlicher Kohärenz und extrem

hohen Intensitäten mit bis zu 10^{13} Photonen pro Puls.

Strukturen und molekulare Filme

◆ Von der Forschung mit diesen neuartigen Strahlungsquellen erwarten Atom- und Molekülphysik, Festkörperphysik, Werkstoffwissenschaften, Chemie, Biologie und Medizin wissenschaftliche Durchbrüche. Inzwischen ist es gelungen, mit ultraintensiven, ultrakurzen und kohärenten FEL-Pulsen die Struktur von schwer bis gar nicht kristallisierbaren Proteinen durch Röntgenbeugung an Nanokristallen zu bestimmen.^{1,2)} Es besteht die Hoffnung, dass dies auch an einzelnen Molekülen gelingt.³⁾

Zudem eröffnen diese neuen Maschinen die Möglichkeit, chemische und physikalische Reaktionen, etwa Isomerisierungsreaktionen oder das Umklappen von Spins bei der Magnetisierung, auf der Femtosekundenskala mit atomarer räumlicher Auflösung zu filmen. Um solche molekularen Filme („molecular movies“) aufzuneh-

men, werden zurzeit etliche Methoden erprobt, allen voran zeitaufgelöste Röntgenbeugung. Diese eignet sich vor allem für Festkörperproben sowie für Nanoteilchen in Lösung oder in der Gasphase.^{4,5)} Dazu wird in dem zu untersuchenden System eine Reaktion zuerst mit einem Pump-Puls in Gang gesetzt und deren zeitliche Entwicklung dann mit einem Abfrage-Puls („Probe“-Puls) verfolgt, der in unterschiedlichen zeitlichen Abständen zu dem Pump-Puls ein Beugungsbild erzeugt.

Je nach Experiment wird der Pump-Puls entweder durch Aufteilen des FEL-Pulses in zwei zeitlich gegeneinander verschiebbare Pulse erzeugt, oder die Reaktion wird durch einen mit dem FEL synchronisierten, externen Laserpuls getriggert. Auf diese Weise wurden in Demonstrationsexperimenten holographische Abbildungen von einer in dünne Metallfolie geätzten Mikrostruktur im Abstand von einigen zehn Femtosekunden bis hin zu wenigen Pikosekunden aufgenommen (Abbildung 1, S. 313).⁴⁾

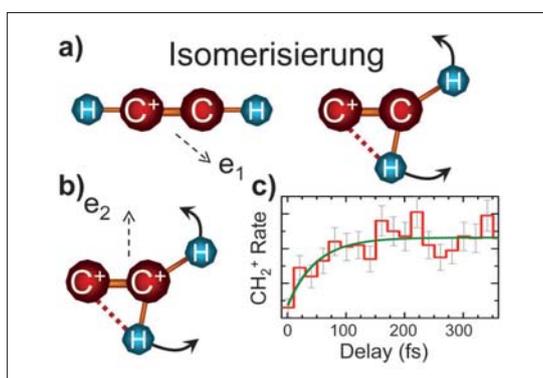


Abb. 3. Die Acetylen-Vinyliden-Isomerisierungsreaktion wird in einem FEL-Pump-Probe-Experiment durch die Photoemission eines Valenzelektrons getriggert (a) und durch eine weitere Ionisation in einem zweiten Schritt abgefragt (b). Nach dieser zweiten Photoionisation zerfällt das Molekül in ein CH_2^+ - und ein C^+ -Fragment. Aus der Intensität dieser beiden in Koinkidenz detektierten Fragmente als Funktion des Pump-Probe-Delays lässt sich die Zeitkonstante dieser Reaktion bestimmen (c).⁹⁾

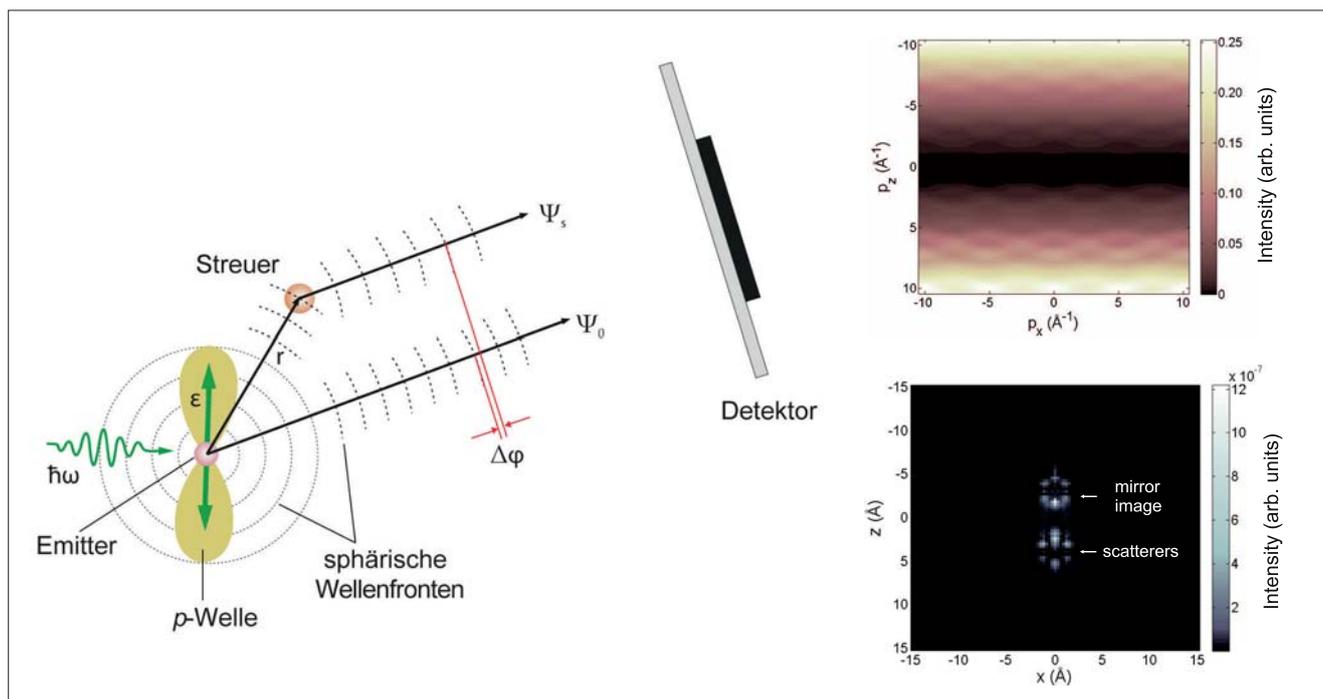


Abb. 4. Bei der Photoelektronenholographie interferieren die direkt emittierte und die an den Nachbaratomen im Molekül gestreute Photoelektronenwelle und erzeugen so ein Hologramm (rechts oben), aus dem sich direkt die Struktur des Moleküls rekonstruieren lässt (rechts unten). Das Beispiel zeigt eine Simulation des Photoelektronenhologramms eines Chlorbenzolmoleküls für Chlor-1s-Photoelektronen mit 1,7 keV kinetischer Energie. Werden solche Hologramme in einem Pump-Probe-Experiment im Abstand von einigen Femtosekunden aufgenommen, kann man so die Strukturänderung eines Moleküls während einer chemischen Reaktion filmen.¹⁰⁾

Ein anderes Beispiel ist die Untersuchung der lichtinduzierten Veränderungen eines lichtempfindlichen Proteinkristalls, der für die Photosynthese verantwortlich ist, auf einer Zeitskala von mehreren Mikrosekunden (Abbildung 2).⁵⁾

Experimente an kleinen Molekülen

◆ Um zeitaufgelöste Chemie an kleinen Molekülen (aus einigen zehn Atomen) in der Gasphase zu untersuchen, bietet sich zeitaufgelöste Röntgenbeugung nur bedingt an. Der verhältnismäßig niedrige Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung von Röntgenphotonen führt zusammen mit den geringen Teilchendichten in Gasstrahlen (üblicherweise um die 10^{12} Teilchen pro cm^3) zu sehr geringen Signalintensitäten. Dies erschwert solche Experimente extrem, zumal die Messzeiten an FEL knapp bemessen und die Messbedingungen verhältnismäßig instabil sind.

Für kleine Moleküle waren bisher experimentelle Konzepte er-

folgreicher, die auf die Abbildung der molekularen Struktur durch die kinetische Energie und Emissionsrichtung der ionischen Molekülfragmente setzen, die bei der Photoionisation entstehen. So hat etwa ein Experiment bei FLASH die Dissoziation von Iod-Molekülen nach Anregung durch einen Infrarot-Laserpuls mit der FEL-Strahlung mit einer Zeitauflösung von unter 100 fs verfolgt.⁶⁾

In einem weiteren Experiment bei Flash wurde die Isomerisierung von Acetylenmolekülen und deren Übergang zu Vinyliden untersucht und aus der Zeitabhängigkeit der in Koinkidenz nachgewiesenen Fragmente eine Zeitkonstante von 50 fs bestimmt (Abbildung 3).⁷⁾ Ein ähnliches Experiment bei LCLS hatte die Untersuchung der UV-getriggerten Ringöffnungsreaktion von Cyclohexadien zu Hexatrien zum Ziel.⁸⁾

Photoelektronenbeugung und Photoelektronenholographie

◆ Ein weiteres erfolversprechendes Konzept, um chemische Reak-

tionen in der Gasphase zu verfolgen, ist die Abbildung von Molekülstrukturen durch zeitaufgelöste Photoelektronenbeugung und Photoelektronenholographie.¹⁰⁾ Diese sind eine Weiterentwicklung statischer Photoelektronenbeugungsmethoden, wie sie seit Jahren an konventionellen Synchrotronstrahlungsquellen betrieben werden.^{11,12)} Ionisiert ein FEL-Puls ein Molekül, streut das emittierte Photoelektron innerhalb des Moleküls an den Nachbaratomen. Das daraus resultierende Streubild enthält Informationen über die Geometrie des Moleküls, die sich im Idealfall direkt daraus rekonstruieren lässt (Abbildung 4). Ein Vorteil dieser Methode ist der Photoionisationsquerschnitt, der etwa tausendfach höher ist als der elastische Photoelektronenstreuquerschnitt. Dazu kommt die Elementspezifität des Inner-schalenionisationsprozesses, die es erlaubt, bestimmte Teile eines Moleküls gezielt abzubilden. Zudem ermöglicht die sehr kurze De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen schon bei wenigen 100 eV kineti-

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 Zeitaufklärung 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 Übergangsphase, 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. Wouters, 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. Voitkiv, 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 (Grotthus-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.