

Elektronenkristallographie

Ultraschnelle Elektronenkristallographie: Anbruch einer neuen Ära

John Meurig Thomas*

Stichwörter:

Dynamische Strukturen · Elektronenbeugung ·
Elektronenkristallographie · Femtochemie ·
Oberflächenstrukturen

Einleitung

1991 führten Williamson und Zewail^[1] die Femtochemie in das Gebiet der Beugungstechniken, speziell der ultraschnellen Elektronenbeugung (UED, ultrafast electron diffraction). Das war vor allem deshalb verdienstvoll, weil bei einem Elektronenbeugungsexperiment Elektronen an *allen* Atomen und Atom-Atom-Paaren in der untersuchten Probe gestreut werden, wohingegen bei einem spektroskopischen Experiment die Sonde auf spezifische Übergänge im Molekül abgestimmt wird. Anders ausgedrückt registriert ein Elektronenstrahl alle Spezies in seinem Ausbreitungsweg und kann so möglicherweise Strukturen aufklären, die spektroskopisch nicht zu erfassen sind. Die UED verwendet wie die Femtosekundenspektroskopie einen Femtosekunden(fs)-Laserpuls, um eine gewünschte chemische Reaktion auszulösen, doch anschließend werden nicht Laserpulse eingestrahlt, um den Reaktionsverlauf zu detektieren, sondern ultrakurze Elektronenpulse. Die Beugungsmuster werden in Echtzeit aufgezeichnet und liefern die sich ändernden

Kern-Kern-Abstände der molekularen Spezies.

Nach Erscheinen dieser richtungsweisenden Arbeit von Williamson und Zewail war man rasch zu der Einschätzung gekommen,^[2] dass eine neue Ära der Abbildung der Dynamik von Strukturänderungen bevorstand – vorausgesetzt, die hohen experimentellen Anforderungen^[3] an eine perfekte UED könnten erfüllt werden. Auch wurde erkannt, dass mit der UED weitaus mehr Systeme am Quantenlimit der Auflösung untersucht werden können als mit der Femtosekundenspektroskopie allein. In seinem Nobel-Vortrag^[4] kündigte Zewail die UED als eines seiner kommenden Forschungsthemen an und mittlerweile sind durch ihn und seine Mitarbeiter drei Generationen von zunehmend ausgereifteren UED-Apparaturen entwickelt worden.^[5]

Es gibt mehrere Gründe, die die UED zu einer außergewöhnlich leistungsstarken Technik machen. Erstens sind die Streuquerschnitte etwa sechs Größenordnungen größer als bei der Röntgenstreuung an Molekülen. Zweitens eignet sich die UED wegen der kleinen Eindringtiefe der Elektronen (aufgrund der starken Wechselwirkungen von Elektronen mit Materie) gut zur Untersuchung von Gasen unter geringem Druck, dünnen kondensierten Proben und insbesondere von Oberflächenstrukturen (siehe später). Drittens verursachen Elektronen – *pro nutzbarem Streuereignis* – weniger Schäden an der Probe als Röntgenstrahlen. Viertens lassen sich aus Differenz-Diffraktionsmustern chemische Änderungen mit präzedenzloser Empfindlichkeit ableiten – erreichbar sind Werte bis hinab

zu 1 % (Abbildung 1). Schließlich hat ein UE-Diffraktometer, trotz der Komplexität der benötigten Komponenten, die exakt aufeinander abgestimmt werden müssen,^[3] die Größe eines „Tischgerätes“ – im Unterschied etwa zu einem Synchrotron, mit dem im Prinzip viele der mithilfe der UED möglichen Messungen ebenfalls ausgeführt werden können.

Insbesondere für Anwendungen in der Molekularbiologie wird derzeit der Aufbau einer FEL-Synchrotronquelle (FEL = free-electron laser) erwogen, die, so wird verlautbart, eine Aufklärung der Strukturänderungen bei molekularen Prozessen von Verbindungen wie Bacteriorhodopsin (einem Bestandteil der Purpurmembran) mit Femtosekundenauflösung ermöglichen soll. Abgesehen davon, dass solche intensiven Röntgenpulse aller Wahrscheinlichkeit nach schwerwiegende Probenschädigungen auslösen dürften, übertragen die Kosten einer solcher Großanlage die der Zewailschen „Tischapparatur“ bei weitem.

Was bisher mit der UED erreicht wurde

Der außergewöhnlich hohe Grad an Empfindlichkeit und Raum-Zeit-Auflösung der UED wurde bereits zur Aufklärung einer Vielfalt chemischer Phänomene, allesamt mit in der Gasphase isolierten Reaktanten und Produkten, genutzt.^[5] Der entscheidende Punkt ist, dass die UED – im Unterschied zur stationären Gasphasen-Elektronenbeugung (eingeführt von Mark und Wierl^[6] und später von anderen Arbeitsgruppen weiterentwickelt) – nicht nur kurzlebige

[*] Prof. Dr. Sir J. M. Thomas
Davy Faraday Laboratory of the
Royal Institution
21 Albemarle Street
London W1S 4BS (Großbritannien)
und
Department of Materials Science
University of Cambridge
Pembroke Street
Cambridge CB2 3QZ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-334-567
E-mail: jmt@ri.ac.uk

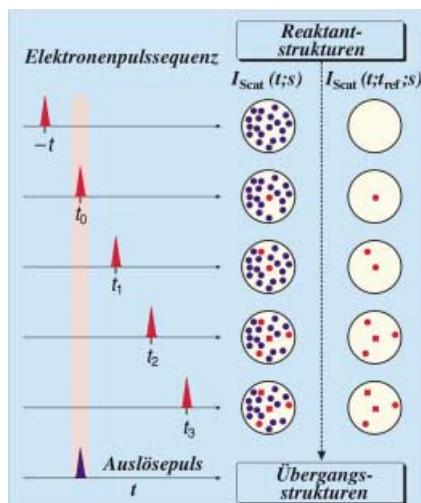


Abbildung 1. Konzept der UED (aus Lit. [5]): Ein ultraschneller Auslösepuls (blaues Signal) startet die Reaktion, und ein ultrakurzer Elektronenpuls (rotes Signal) tastet die resultierende Strukturänderung ab. Der Elektronenpuls kann so geregelt werden, dass er vor dem Auslösepuls eintrifft (Negativzeit) und somit die Ausgangsstruktur (blaue volle Kreise) abtastet oder dass er nach dem Auslösepuls eintrifft (Positivzeit) und dann zusätzlich die Übergangsstrukturen (rote volle Kreise und Quadrate) analysiert. Der Zeitpunkt, an dem Licht- und Elektronenpuls gleichzeitig an der Probe ankommen, ist die Nullzeit (t_0). Mit zunehmender Zeitspanne nach dem Auslösepuls ändern sich Population (Umwandlung der blauen Kreise in rote Symbole) und Struktur (Umwandlung der roten Kreise in rote Quadrate) der Übergangsspezies. Aus der Differenz zwischen den zeitaufgelösten Beugungsmustern und einem Referenzmuster (zum Zeitpunkt t_{ref} , der eine Negativ- oder eine Positivzeit sein kann) lässt sich der kleine Anteil an reaktiven Strukturen aus dem großen Hintergrundsignal der nichtreagierenden Ausgangsspezies extrahieren (Differenzmusterverbildung). Dadurch wird die Signifikanz des Beitrags der Übergangsspezies in den Differenzmustern, $I_{\text{scat}}(t; t_{\text{ref}}; s)$, drastisch verstärkt. Der kleine Restbeitrag der nichtreagierenden Ausgangsspezies zum Differenzmuster ist der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Strukturen, sondern auch die Zustände und Prozesse, an denen sie beteiligt sind, registriert. Dazu gehören reaktive In-

termediate (z.B. Carbene), pseudorotatorische Übergangszustände, Spinzustände, strahlungslose Prozesse, Nichtgleichgewichtsstrukturen, Konformationen auf komplexen Energienägeln und Reaktionspfade.

Im Folgenden werden einige Beispiele betrachtet:

- Pyridin: Nach Anregung stehen dem Molekül mehrere Reaktionswege offen, darunter Valenzisomerisierung, Fragmentierung und Ringöffnung. Mit der UED wurde ein bis dahin unbekanntes offenes Diradikal-Intermediate identifiziert, das aus einer Spaltung der C-N-Bindung resultiert. Dieses Experiment könnte helfen, ein lange bestehendes Rätsel bezüglich der Reaktivität aromatischer Moleküle zu lösen. Darüber hinaus wurde das Diradikal aus einer großen Vielfalt an Spezies isoliert.
- Bei Halogenethanderivaten (z.B. $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$) stützen UED-Untersuchungen die Hinweise auf den Zerfalls- typ, wie er ursprünglich anhand von Ergebnissen aus der Pikosekunden-Photofragmentspektroskopie formuliert worden war.^[7] Nach der Anregung wird das erste Iodatom unter Bildung des kurzlebigen Radikals $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}^{\cdot}$ abgespalten. Es drängt sich unmittelbar die Frage auf, ob dieses Radikal eine klassische oder eine nichtklassische Struktur hat. Die UED-Resultate lassen nicht den geringsten Zweifel daran, dass es die klassische Struktur ist (Abbildung 2a).
- In der großen Familie der metallorganischen Carbonylkomplexe nimmt $[\text{Fe}(\text{CO})_x]$ eine ähnlich herausragende Position ein wie die *Drosophila* in der belebten Welt: Es ist eines der am gründlichsten untersuchten Moleküle. Abhängig von der Anregungswellenlänge photodissosiiert es in fünf unterschied-

liche Produkte, $[\text{Fe}(\text{CO})_x]$ ($x = 4, 3, 2, 1, 0$). $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ wird bei all diesen Reaktionen als Primärintermediat angesehen, von dem unterschiedliche Folgereaktionen ausgehen, wie Zersetzung, die Rekombination mit CO und die Koordination durch Lösungsmittelmoleküle.^[8] Die Aufklärung der Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, einschließlich seiner elektronischen Zustände und der dazugehörigen Molekülgeometrien, ist daher wichtig, will man die Rolle der Intermediate in der Photolyse von Übergangsmetallcarbonylkomplexen verstehen. Die Molekülstruktur wurde mithilfe der UED eindeutig bestimmt (Abbildung 2b). Dabei ergab sich, dass das kurzlebige $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ tatsächlich das erste Hauptprodukt ist und dass es im Singulettzustand (${}^1\text{A}_1$), nicht im Triplett-Grundzustand (${}^3\text{B}_2$) gebildet wird.

Ultraschnelle Elektronenkrystallographie (UEC)

In aktuellen Veröffentlichungen^[9,10] – unverkennbaren Meilensteinen auf dem Gebiet der zeitaufgelösten Strukturstudien – berichten Zewail und Mitarbeiter über die Aufklärung von kurzlebigen Strukturen von Molekülen, Oberflächen und Phasenübergängen mithilfe der von ihnen entwickelten UED-Apparatur der vierten Generation. Damit haben sie den völlig neuen Bereich der ultraschnellen Elektronenkrystallographie betreten.

Bevor wir die Methodik und Perspektiven von UEC diskutieren, soll kurz in Erinnerung gerufen werden, wie die Strukturen fester Oberflächen (einschließlich der Adsorbate und der rekonstituierten festen Phasen) gegenwärtig bestimmt werden. Es ist auch sinnvoll, sich der unterschiedlichen Be-

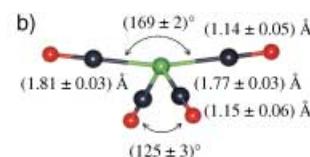
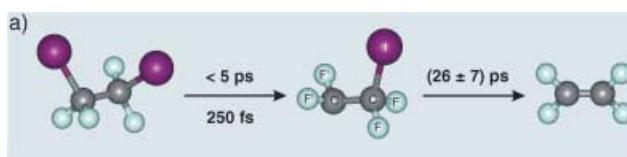


Abbildung 2. a) Die Eliminierungsreaktion von $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ wurde auf den angegebenen Zeitskalen wie in Lit. [5] beschrieben mithilfe der UED strukturell analysiert. Die Bindungslängen und -winkel der drei beteiligten Spezies wurden bestimmt und mit den Ergebnissen von Ab-initio- und DFT-Rechnungen verglichen. b) Mithilfe der UED ermittelte verfeinerte Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ im ${}^1\text{A}_1$ -Zustand (siehe Text).^[5,8]

deutungen klar zu werden, die heutzutage mit dem Begriff Elektronenkristallographie bei der Aufklärung der Strukturen anorganischer Festkörper einerseits und makromolekularer Strukturen in der Molekularbiologie andererseits verknüpft sind. Anders als die UEC, wie sie von Zewail eingesetzt wird, liefern diese Methoden zur Strukturbestimmung *statische Strukturen*.

Die eine lange Geschichte aufweisende LEED (low-energy electron diffraction, Beugung langsamer Elektronen)^[11] erfordert im Allgemeinen geordnete zweidimensionale Gitterstrukturen (meshes) aus entweder dem Adsorbat und/oder dem darunter liegenden Substrat. Die Technik eignet sich zur Untersuchung von wohldefinierten Einkristallen (typisch sind Scheiben von $10 \times 10 \text{ mm}^2$), insbesondere von Elementen oder einfachen binären Verbindungen und solchen mit relativ kleinen organischen Adsorbaten wie Benzol, Ethen und Ethylidin ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{}$). Die räumliche Auflösung beträgt parallel zur Oberfläche ca. 0.05 \AA und senkrecht dazu ca. 0.02 \AA .

Im Elektronenmikroskop können Strukturen sehr kleiner Proben (wesentlich kleiner als $100 \times 100 \text{ nm}^2$) häufig vollständig mit atomarer Auflösung durch konvergente Elektronenbeugung (CBED, convergent-beam electron diffraction) bestimmt werden.^[12,13] Hierbei wird ein fokussierter Strahl (häufig nur wenige nm Durchmesser) von monoenergetischen Elektronen hoher Energie (typisch sind $100\text{--}300 \text{ keV}$) eingesetzt, der die zu untersuchende Fläche selektiert. Der hohe Konvergenzwinkel führt in der Fokalebene der Objektivlinse zu Beugungsscheiben anstelle von Beugungspunkten. Der Kontrast innerhalb einer Scheibe kann als „Landkarte“ der Beugungsintensität betrachtet werden, die eine Funktion der Orientierung eines jeden Satzes von Ebenen (Reflexen) ist. Dieser hohe Detailgrad ermöglicht die Aufklärung von Kristallsymmetrien und -orientierungen sowie vor allem die Bestimmung von Strukturfaktoren mit einer solchen Genauigkeit, dass Ladungsdichtediagramme berechnet werden können.^[12]

Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, dass von Proben, die Schwerelemente enthalten (sodass normalerweise Reflexe niedriger Ordnung durch

Mehrfachbeugungseffekte gestört werden), Laue-Zonen hoher Ordnung aufgenommen werden können; in ihnen verhält sich die Elektronenbeugung kinematisch (oder quasikinematisch), was die Verarbeitung der Intensitätsdaten des Elektronenbeugungsexperiments mit konventionellen Methoden der Röntgenkristallographie (dort gelten kinematische Bedingungen) ermöglicht.

Mit der Elektronenkristallographie wurden die Strukturen vieler organischer Materialien, darunter sogar Viren, bestimmt.^[14\text{--}16] Dabei werden die aus den Intensitäten der Elektronenbeugungspunkte abgeleiteten Amplituden verwendet und die Phasen aus den zugehörigen Reflexen im hochauflösten Beugungsbild extrahiert.^[17]

Genauso wie die Einführung von hochempfindlichen zweidimensionalen CCD-Kameras (CCD = ladungskopelter Halbleiterbaustein) eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung der Zewailschen UED-Arbeiten gespielt hat, haben die Verfügbarkeit von CCD-Kameras mit langsamer Abtastung und die begleitende Revolution in der digitalen Datenverarbeitung die konventionelle (statische) Elektronen-kristallographie maßgeblich vorangebracht, vor allem durch die Arbeiten von Terasaki.^[16] Eine hochauflöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer ultradünnen Probe (zur Unterdrückung einer Mehrfachstreuung von Elektronen) enthält alle für eine Ab-initio-Lösung der Kristallstruktur erforderlichen Informationen (d.h. die relativen Phasen und die Amplituden der gebeugten Strahlen). Die Strukturfaktoren werden aus einem Satz an (berechneten) Fourier-Diffraktogrammen hochauflöster Bilder abgeleitet, die entlang einiger weniger Zonenachsen aufgezeichnet wurden. Diese Diffraktogramme enthalten nicht nur Amplituden von Beugungssignalen, sondern auch deren relative Phase, sodass die Struktur des dünnen Kristalls gelöst werden kann (vorausgesetzt, im Diffraktogramm einer Serie von Zonenachsen sind genügend Reflexe gesammelt worden).^[18]

Dieser ausführliche Auftakt zur Diskussion der jüngsten UEC-Arbeiten von Zewail et al. vermittelt die wichtige Tatsache, dass alle bisherigen Methoden der Elektronenkristallographie lediglich

statische Strukturen abbilden. Desgleichen liefern sämtliche bislang beschriebenen hochauflösenden elektronenmikroskopischen Bildgebungsverfahren (Transmissions- und Rastertechniken) entweder rein statische Strukturen oder, bei Anwendung von In-situ-Verfahren,^[19,20] nur zeitliche Auflösungen von Sekunden oder Minuten. In ihren jüngsten Veröffentlichungen demonstrieren Zewail et al.,^[9,10,21] wie Strukturen auf festen Oberflächen mit Empfindlichkeiten im Submonoschichtbereich und Zeitauflösungen unterhalb von Pikosekunden aufgeklärt werden können.

Mit dem in Abbildung 3 gezeigten experimentellen Aufbau wurden zwei Serien von faszinierenden Experimenten ausgeführt. In der ersten Studie wurden (111)-Oberflächen von Silicium Wasserstoff, Chlor oder Trifluoriodmethan ausgesetzt, und die durch die adsorbierten Spezies verursachten Änderungen der Bindungslängen konnten bis auf ca. 0.01 \AA genau bestimmt werden. Ein typischer Auslösepuls bei diesem Experiment dauert 120 fs. (Bei einer Wellenlänge von 266 nm beträgt die Eindringtiefe 4 nm, bei Infrarotstrahlung (800 nm) dagegen 7 μm .) Es wurden Wiederholfrequenzen von 1 kHz verwendet, und ein Beugungsmuster konnte in 1–5 s aufgezeichnet werden (die UED-Apparatur der dritten Generation benötigte dafür 100 min).

Zewail et al.^[9] untersuchten die Phasenübergänge von Silicium bei hohen Energien. Mehrstündiges Bestrahlen von kristallinem Silicium mit Infrarotpulsen knapp unter der Zerstörschwelle führte zur Bildung von amorphem Silicium; der Verlust an Kristallinität wurde durch das Verschwinden Braggscher Beugungspunkte und das Auftreten feiner Ringmuster angezeigt. Der Amorph-flüssig-Phasenübergang läuft ungefähr in 10 ps ab, der amorphe Zustand wird jedoch auf einer anderen Zeitskala wiederhergestellt. Interessanterweise war die flüssige Phase ca. 100 ps lang stabil, was belegt, dass die von den Elektronen abgetasteten Oberflächenschichten sehr heiß bleiben und ihre überschüssige thermische Energie nicht abführen können.

So aufregend die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse zweifellos sind: Die vielleicht interessantesten

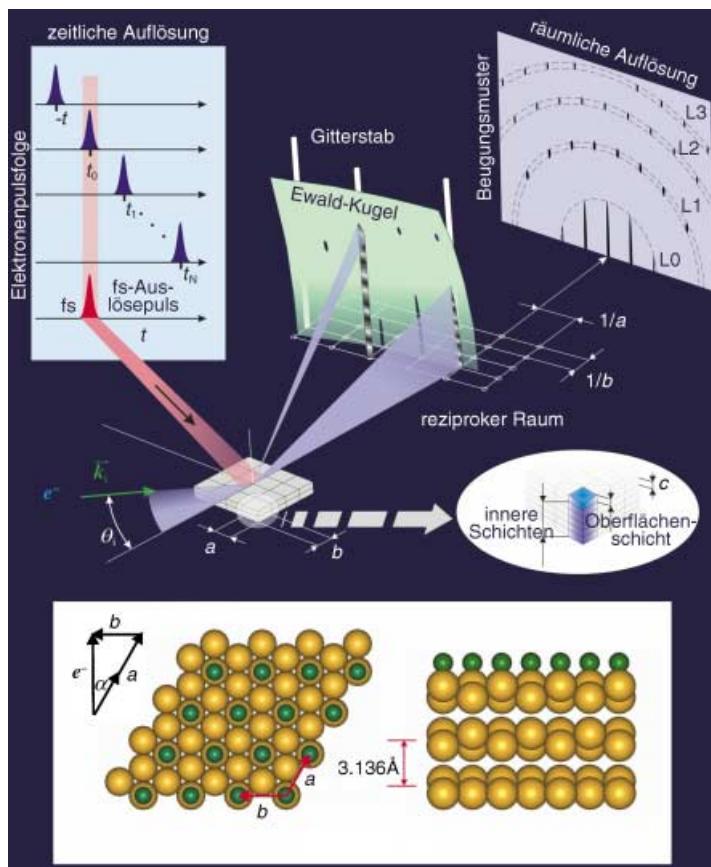


Abbildung 3. Konzept der UEC und generische Struktur der untersuchten Kristalle ((111)-Oberfläche von Silicium mit Adsorbat). Der Einfachheit halber sind nur einige wenige reziproke Gitterstäbe gezeigt; jeder Kreis in der Ebene entspricht einem Gitterstab. Die Ewald-Kugel und die Laue-Zonen (L_0, L_1, \dots) sind dargestellt (siehe Text). Das Elektron wechselt mit der Kristalloberfläche bei einem Einfallsinkel ϕ und einem Azimutwinkel α in der [2,1]-Zonenachse. Die Kristallstruktur und der Abstand zwischen benachbarten Schichten sind im unteren Teil verdeutlicht.^[9]

Ausführungen verstecken sich in den Anmerkungen von Zewail und Mitarbeitern im Schlussabsatz. Dort behaupten sie unter anderem, dass es möglich sein wird, mithilfe der UEC die Strukturdynamik makromolekularer Anordnungen und die von Zhou und mir 2003 in einer Veröffentlichung^[22] beschriebenen katalytischen Reaktionen zu analysieren. Was den ersten Fall betrifft, entdeckten Zewail et al. kürzlich^[23] stark von der Gleichgewichtsgeometrie abweichende Strukturen, die Torsionsbewegungen mit großer Amplitude in Prozessen wie der Ringöffnung von Cyclooctatrien widerspiegeln. Damit gilt als gesichert, dass Torsionsschwingungen eine Schlüsselrolle bei der biologischen Funktion von Makromolekülen spielen (siehe dazu Lit. [24]).

Ebenfalls mit dem experimentellen Aufbau in Abbildung 3 (siehe auch

Abbildung 1 in Lit. [10]) untersuchten Zewail und Mitarbeiter die Dynamik der (111)-Oberfläche von Cl-bedecktem Galliumarsenid. Anhand der Änderungen (bezüglich Lage, Breite und Intensität) bestimmter Bragg-Reflexe wiesen sie nach, dass sowohl Kompression als auch Expansion der Oberflächenschichten mit Längenänderungen von -0.01 bis $+0.02$ Å auftreten und dass die nichtstationäre Temperatur (berechnet aus bekannten Debye-Waller-Faktoren) nach 7 ps ein Maximum von 1565 K erreicht. Die Temperaturrentwicklung geht der Gitterexpansion um 13 ps voraus – anders ausgedrückt benötigt die Struktur diese Zeit, um auf den Temperaturanstieg zu reagieren. Mit dem Temperatursprung auf (1565 ± 83) K wird der Schmelzpunkt von 1513 K knapp überschritten, für einen Verlust der Kristallinität bleibt die Spitzentem-

peratur allerdings nicht lange genug erhalten.

Der besondere Vorteil dieser Studie (mit 30-keV-Elektronen unter streifendem Einfall) ist, dass ausschließlich die äußeren Schichten des Kristalls analysiert wurden. (Mit derartigen Elektronenstrahlen beträgt die Eindringtiefe ca. 7 Å, während Heizpulse in der Femtosekunden-Röntgenkristallographie^[25,26] Eindringtiefen im Mikrometerbereich haben und somit die Dynamik von Oberflächenatomen nicht eindeutig abtasten können.)

Was die von uns in Lit. [22] gemachten Mechanismusvorschläge betrifft, ist es als hoch wahrscheinlich anzusehen, dass mit der UEC das Superoxid-Ion (O_2^-) und ähnliche kurzlebige Spezies an der Oberfläche selektiver Oxidationskatalysatoren detektiert und charakterisiert werden können. (Diese Spezies wurde unter statischen Bedingungen durch hochauflösende Elektronen-Energieverlustspektroskopie auf Ein-kristalloberflächen nachgewiesen.^[27]) Es bleibt aber abzuwarten, ob das durch die Laser- und Elektronenpulse unvermeidbar bewirkte Aufheizen der Festkörperoberfläche einen Reaktionskanal öffnet (wie es bei anderen Femtosekundenpulsstudien an Katalysatoren beobachtet wurde^[28]), der sich vom thermisch vermittelten Reaktionskanal, dem eigentlichen Gegenstand der Strukturdynamikstudien an Festkörperkatalysatoren, unterscheidet.

In allerjüngster Zeit berichteten Zewail und Mitarbeiter nun über eine weitere bedeutende Entwicklung bei der Untersuchung nanoskaliger makromolekularer Strukturen auf hydrophoben und hydrophilen Oberflächen.^[29] Es gelang ihnen, die Struktur und Dynamik von interfacialem Wasser auf einer hydrophilen Oberfläche (chlorterminiertes Silicium) mit atomarer Auflösung zu bestimmen. Die Erfolge der UEC bei der Untersuchung von Anordnungen auf festen Substraten eröffnet neue Möglichkeiten, die Strukturdynamik von Makromolekülen zu vermessen, und das mit bisher unerreichter Empfindlichkeit und Auflösung sowohl in der Raum- als auch in der Zeitdomäne.

Der eindeutige Nachweis, dass mit der Elektronenkristallographie Oberflächenphänomene an den Quantenlimits der Raum-Zeit-Auflösung untersucht

werden können, verleiht dieser Technik eine fundamental andere Bedeutung. Bei vielen der in zwei neueren Veröffentlichungen^[30,31] geäußerten Spekulationen über „zeitaufgelöste Chemie“ hat sich die Realisierbarkeit durch die Ergebnisse und Ankündigungen in den aktuellen Publikationen von Zewail et al.^[9,10,29] bereits erheblich verändert.

- [1] J. C. Williamson, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 5021.
- [2] J. M. Thomas, *Nature* **1991**, *351*, 694.
- [3] Ein UED-Experiment kombiniert mehrere experimentelle Techniken und Einzelapparaturen, deren Abstimmung ein hohes Maß an Erfahrung und Präzision erfordert: Erzeugung von Femtosekundenpulsen, Elektronenstrahloptiken, CCD-Detektionssysteme und Gasphasen-Elektronenbeugung. Der Auslöselsaserpuls gelangt direkt in die Vakuumkammer und regt einen Molekülstrahl an. Der Analysenlaserpuls wird auf eine von der Rückseite beleuchtete Photokathode gerichtet und erzeugt dort durch den photoelektrischen Effekt Elektronenpulse. Die Elektronen werden beschleunigt (auf 30 keV), kollimiert, fokussiert und an den isolierten Molekülen gestreut.
- [4] a) A. H. Zewail in *Les Prix Nobel: The Nobel Prizes 1999* (Hrsg.: T. Fraügonyr), Almqvist, Wiksell, Stockholm, **2000**, S. 103; b) A. H. Zewail, *Angew. Chem. 2000*, *112*, 2688–2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2586–2631.
- [5] Übersicht: R. Srinivasan, V. A. Lobastov, C.-Y. Ruan, A. H. Zewail, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1767–1838.
- [6] H. Mark, R. Wierl, *Naturwissenschaften* **1930**, *18*, 205.
- [7] L. R. Khundlar, A. H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2816; siehe auch: D. Zhong, S. Ahmad, A. H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5978.
- [8] H. Ihee, J. Cao, A. H. Zewail, *Angew. Chem. 2001*, *113*, 1580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1532–1536; siehe auch: M. Poliakoff, J. J. Turner, *Angew. Chem. 2001*, *113*, 2893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2809.
- [9] C.-Y. Ruan, F. Vigliotti, V. A. Lobastov, S. Chen, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 1123–1128.
- [10] F. Vigliotti, S. Chen, C.-Y. Ruan, V. A. Lobastov, A. H. Zewail, *Angew. Chem. 2004*, *116*, 2759–2763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2705–2709.
- [11] J. B. Pendry in *New Methods of Modelling Processes Within and on the Surfaces of Solids* (Hrsg.: C. R. A. Catlow, A. M. Stoneham, J. M. Thomas), Oxford University Press, Oxford, **1993**, S. 101.
- [12] P. A. Midgley, M. Saunders, *Contemp. Phys.* **1996**, *37*, 441–464.
- [13] J. M. Thomas, P. A. Midgley, *Chem. Commun.* **2004**, im Druck.
- [14] A. Klug in *Les Prix Nobel: The Nobel Prizes 1982* (Hrsg.: T. Fraügonyr), Almqvist, Wiksell, Stockholm, **1983**, S. 93; A. Klug, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 579–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 565–582.
- [15] Durch Elektronenkristallographie wurden in klassischen Arbeiten die Strukturen der Purpurnembran (R. Henderson), von Acetylcholin (N. Unwin) und des Hepatitisvirus (R. A. Crowther) aufgeklärt. Siehe hierzu auch das Highlight „Elektronenkristallographie – jetzt eine gut zugängliche Methode“: W. Mertin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 46–48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 46–47.
- [16] A. Carlsson, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, H. Joo, *J. Electron Microscopy* **1999**, *48*, 795–798.
- [17] Eine kurze Zusammenfassung der in Lit. [14,15] beschriebenen Methoden, insbesondere ihrer Anwendung auf biologisch interessante makromolekulare Materialien, bietet: J. M. Thomas, *Nature* **1993**, *364*, 478–482.
- [18] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, R. Roo, *Nature* **2000**, *408*, 499–503.
- [19] P. L. Gai, *Science* **1995**, *267*, 661; siehe auch: P. L. Gai, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 161.
- [20] S. Helveg, C. Lopez-Cortes, J. Sehested, P. L. Hausan, B. S. J.-R. Norstrup-Nielsen, F. A. Redlusen, J. K. Norskov, *Nature* **2004**, *427*, 426–429.
- [21] Die UED-Apparatur der vierten Generation enthält drei Ultrahochvakuumkammern (eine zur Probenhandhabung, eine zur Präparation und Charakterisierung und eine zur Beugung) mit Schnittstellen zu einem Femtosekundenlasersystem und einer Einheit zur Abbildung der Beugung mit Einzelelektronendetektion. Das Hochpräzisions-Goniometer (Winkelauflösung 0.005°) kann bis 110 K gekühlt werden.
- [22] J. M. Thomas, W. Zhou, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 927–929.
- [23] B. M. Goodson, C.-Y. Ruan, V. A. Lobastov, R. Srinivasan, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 417–424.
- [24] D. C. Clary, A. J. H. M. Meijer, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9829–9834.
- [25] „Femtosecond X-ray Crystallography“: A. Rousse, C. Rischel, J.-C. Gauthier, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 17–31.
- [26] K. Sokolowski-Tinten, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 225701.
- [27] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 165.
- [28] In Studien zur Oxidation von CO an einer (0001)-Ru-Oberfläche wurde gefunden, dass durch Anregung mit einem Femtosekundenlaser ein neuer Reaktionskanal geöffnet wird: M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, G. Ertl, *Science* **1999**, *285*, 1042–1044.
- [29] C.-Y. Ruan, V. A. Lobastov, F. Vigliotti, S. Chen, A. H. Zewail, *Science* **2004**, im Druck.
- [30] P. Coppens, I. V. Novozhilova, *Faraday Discuss.* **2002**, *122*, 1–11.
- [31] J. M. Thomas, *Faraday Discuss.* **2002**, *122*, 395–399.