

Annette Pietzsch, Robert Seidel, Alexander Föhlisch

Synchrotronspektroskopie an Wasser: Lokale und Kollektive Eigenschaften

Die scheinbare Einfachheit eines einzelnen H_2O Moleküls alleine lässt kaum erahnen, welche erstaunlichen Eigenschaften viele Wassermoleküle gemeinsam, über die bloße Summe hinaus, annehmen können. Daraus entsteht zum einen die Vielzahl an flüssigen und festen Phasen mit den bekannten thermodynamischen Anomalien und zum anderen entspringt kollektives Verhalten aus den lokalen Wechselwirkungen auf atomarer Ebene.

Die Forschung mit Synchrotronstrahlung hat einzigartige Stärken darin, herauszufinden, wie der Bindungscharakter von Orbitalen ist und wie sie besetzt sind. Diese Bestimmung der elektronischen Struktur mit röntgenspektroskopischen Verfahren erlaubt eine Brücke zu schlagen zwischen den atomaren Aspekten auf der einen Seite und den kollektiven Eigenschaften des fluktuierenden Netzwerks der Wasserstoffbrückenbindungen auf der anderen Seite. Zwei hochspezialisierte weichröntgenspektroskopische Verfahren an Wasser machen sichtbar, wie sich kollektive Eigenschaften aus den Wechselwirkungen im flüssigen Wasser ergeben: Vibrationsaufgelöste resonante inelastische Röntgenstreuung und Röntgenabsorptionsspektroskopie zeigen die Veränderung der molekularen Potentialenergieflächen der H_2O Moleküle von der Gasphase zur Flüssigkeit. Photoelektronenspektroskopie etabliert, dass Wasser sogar unter Umgebungsbedingungen metallisch werden kann. Dies wird durch die Injektion von Elektronen in das Netzwerk der Wasserstoffbrücken verursacht.

Da das dreiatomige H_2O Molekül die symmetrische Streck-schwingung, die anti-symmetrische Streck-schwingung und die Biegebewegung erlaubt, kann vibrationsaufgelöste resonante inelastische Röntgenstreuung die Vibrationsanregungen auf der molekularen Grundzustandspotentialenergiefläche entlang dieser Koordinaten vermessen. Sobald sich die Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzen, verändern sich die Grundzustandspotentialflächen und die darauf stattfindenden Schwingungen. Somit erlauben unsere spektralen Daten eine Rekonstruktion der Grundzustandspotentialenergieflächen der verschiedenen Phasen des Wassers. Flüssiges Wasser bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck

hat im statistischen Mittel 3.48 Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül [1], was tetrahedraler Koordination nahe kommt. Darunter liegt eine graduelle Verteilung von Bindungssituationen – angefangen von beinahe ungestörten, gasähnlichen bis hin zu stark modifizierten molekularen Potentialen [2]. In Summe ergeben sich daraus dann die makroskopischen Eigenschaften des flüssigen Wassers.

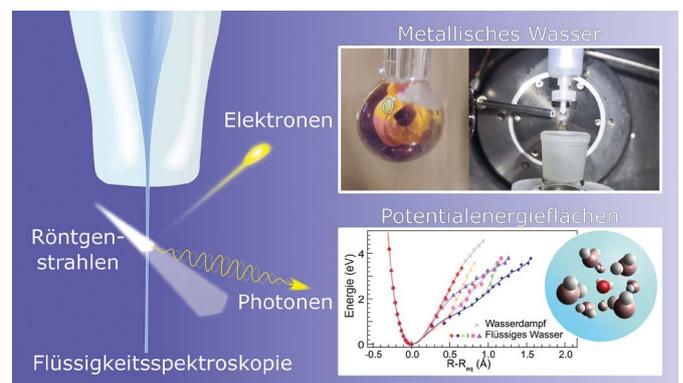


Abb. 1: Eine etablierte Technik in der Flüssigkeitsspektroskopie ist die Bestrahlung eines sehr feinen, wenige Mikrometer dünnen Flüssigkeitsstrahls im Vakuum mit weichem Röntgenlicht. Die dabei freiwerdenden, detektierbaren Elektronen und Photonen geben komplementäre Informationen über die elektronische Struktur in der untersuchten Probe preis. Für die elektronenspektroskopische Untersuchung von metallischem Wasser (rechts oben) wurde Wasserdampf auf Tröpfchen aus flüssigem Natrium und Kalium kondensiert. Elektronen aus dem Metall-Tröpfchen gehen in den dünnen Flüssigkeitsfilm über und bilden ein quasi-freies Elektronengas, das charakteristische, metallische Eigenschaften aufweist. Mit Hilfe der detektierten Photonen (rechts unten) können Schnitte durch die Grundzustandspotentialenergieflächen extrahiert werden. Dazu werden in den Wassermolekülen in Gas oder Flüssigkeit verschiedene Schwingungsmoden selektiv und lokal angeregt und die resultierende Vibrationsprogression detektiert. Aus diesen Vibrationsenergien lässt sich nun die Form der Grundzustandspotentialenergiefläche entlang der angeregten Koordinate rekonstruieren.

Auch wenn die Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzt sind und dabei ihre Potentialenergieflächen teils stark verändert werden, so ist reines Wasser doch ein nahezu perfekter Isolator - die Valenzelektronen bleiben gebunden und sind nicht mobil. Um ein Leitungsband mit frei beweglichen Elektronen zu erzeugen, müsste man Wasser so stark unter Druck setzen, dass sich die Orbitale der Außenelektronen überlappen. Eine Berechnung zeigt jedoch, dass dieser Druck allenfalls im Inneren von großen Planeten wie Jupiter vorhanden ist. Tatsächlich ist es auch möglich durch die Injektion von Elektronen aus Alkalimetallen metallisches Wasser auf der Erde herzustellen. Der Nachweis erfolgt über die zwei „Fingerabdrücke“ einer metallischen Phase, der Plasmonenfrequenz und dem Leitungsband, welche mit optischer Reflexionsspektroskopie und Synchrotron Photoelektronenspektroskopie

Dr. Annette Pietzsch
Dr. Robert Seidel
Prof. Dr. Alexander Föhlisch
Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie
Albert-Einstein-Straße 15, D-12489 Berlin
Annette.Pietzsch@helmholtz-berlin.de
Robert.Seidel@helmholtz-berlin.de
Alexander.Foehlich@helmholtz-berlin.de

ermittelt wurden. Während die Plasmonenfrequenz der goldfarbenen, metallischen „Wasserhaut“ bei etwa 2,7 eV liegt (also im blauen Bereich des sichtbaren Lichts) besitzt das Leitungsband eine Breite von ungefähr 1,1 eV mit einer scharfen Fermikante. Beides zusammen erzeugt einen schönen goldenen Metallglanz [3].

Die demonstrierten Fähigkeiten der Synchrotronspektroskopie erweitern sich zwanglos in die Untersuchung wässriger Lösungen. Hier sind Moleküle, funktionale Komplexe sowie kolloidale Nanopartikel und Grenzflächen von zentraler Bedeutung. Das molekulare Wechselspiel zwischen Wasser als Lösungsmittel hat lokale Aspekte und zugleich eine Reorganisation des Wassers selbst zur Folge. Hier leisten die aufgezeigten synchrotronspektroskopischen Verfahren Einblicke auf allen relevanten Skalen, wobei Edukte und Produkte separat sowie deren zeitliche Entwicklung und Umwandlung zugänglich werden.

Referenzen

- [1] Johannes Niskanen, Mattis Fondell, Christoph J. Sahle, Sebastian Eckert, Raphael M. Jay, Keith Gilmore, Annette Pietzsch, Marcus Dantz, Xingye Lu, Daniel E. McNally, Thorsten Schmitt, Vinicius Vaz da Cruz, Victor Kimberg, Faris Gel'mukhanov, and Alexander Föhlisch: Compatibility of quantitative X-ray spectroscopy with continuous distribution models of water at ambient conditions, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2019 **116** (10), 4058 - 4063.
- [2] Annette Pietzsch, Johannes Niskanen, Vinicius Vaz da Cruz, Robby Büchner, Sebastian Eckert, Mattis Fondell, Raphael M. Jay, Xingye Lu, Daniel McNally, Thorsten Schmitt, Alexander Föhlisch: Cuts through the manifold of molecular H₂O potential energy surfaces in liquid water at ambient conditions, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2022 **119** (28), e2118101119.
- [3] Philip E. Mason, H. Christian Schewe, Tillmann Buttersack, Vojtech Kostal, Marco Vitek, Ryan S. McMullen, Hebatallah Ali, Florian Trinter, Chin Lee, Daniel M. Neumark, Stephan Thürmer, Robert Seidel, Bernd Winter, Stephen E. Bradforth, and Pavel Jungwirth: Spectroscopic evidence for a gold-coloured metallic water solution, *Nature* 2021 **595**, 673 - 676.

Dr. Annette Pietzsch

Dr. Annette Pietzsch forscht mit röntgenspektroskopischen Methoden an molekularen Systemen; diese reichen von freien Molekülen in der Gasphase über Flüssigkeiten und Lösungen bis hin zu interkalierten Molekülen in Schichtsystemen. Sie promovierte 2008 am Deutschen Elektronen Synchrotron und der Universität Hamburg unter der Betreuung von Prof. Wilfried Wurth zum Thema Raumladungseffekte in der Photoelektronenspektroskopie an Freie Elektronen Lasern. Dort sammelte sie erste Erfahrungen in Pilotexperimenten mit hochauflöser Röntgenspektroskopie an Flüssigkeiten. Danach verbrachte sie 4 Jahre als PostDoc am Synchrotron MAX-lab in Lund, Schweden, wo sie zwei Röntgenspektroskopie-Strahlrohre betreute und die dortigen Experimente zu Röntgenspektroskopie an Flüssigkeiten und feuchten Systemen weiter ausbaute. 2012 wechselte sie zum Helmholtz-Zentrum Berlin und ist seit 2020 stellvertretende Abteilungsleiterin der Abteilung PS-ISRR. Hier forscht sie an grundlegenden Eigenschaften von Wasser und Systemen in wässriger Lösung sowohl statisch als auch dynamisch und baut ein Strahlrohr und Experiment mit einem neuartigen hochauflösenden Röntgen-Emissions-Spektrometer auf, welches dediziert molekulare gasförmige und flüssige Proben untersuchen soll.



Dr. Robert Seidel

Dr. Robert Seidel ist Gruppenleiter in der Abteilung PS-ADLU am Helmholtz-Zentrum Berlin unter der Leitung von Prof. Renke van der Veen. Sein fachlicher Schwerpunkt liegt auf der Röntgen-photoelektronen-spektroskopischen Untersuchung von Flüssigkeiten und Fest-Flüssig-Grenzflächen. Nach Erlangung des Diploms in Physik an der Humboldt-Universität zu Berlin im Jahr 2008, promovierte Robert Seidel 2012 im Bereich Flüssigkeitsspektroskopie am BESSY II Synchrotron und der Technischen Universität Berlin in Physik unter der Betreuung von Dr. Bernd Winter und Prof. Wolfgang Eberhardt. Es folgte ein 2,5-jähriger Postdoc-Aufenthalt in der Gruppe von Prof. Stephen E. Bradforth an der University of Southern California in Los Angeles, bei dem er zeitaufgelöste UV-Spektroskopie an wässrigen Lösungen durchführte. 2014 kehrte er nach Berlin als Postdoc ans HZB zurück, wo er dann von 2017 bis 2022 eine Emmy-Noether Nachwuchsgruppe zur operando-spektroskopischen Untersuchung von Elektrolyt-Elektroden-Grenzflächen leitete.



Prof. Dr. Alexander Föhlisch

Prof. Dr. Alexander Föhlisch untersucht die Wechselwirkung von Röntgenlicht mit Materie mit dem Ziel Wirkprinzipien funktionaler Materialien und molekularer Prozesse zu etablieren. Er forscht zu Struktur und Dynamik des Wassers, sowie (photo)chemischen Reaktionsschritten. Seit 2009 leitet er das Institut Methoden und Instrumentierung für Forschung mit Synchrotronstrahlung des Helmholtz-Zentrum Berlin und ist als Professor der Universität Potsdam tätig. Nach dem Studium der Physik an den Universitäten Tübingen, Stony Brook und Hamburg, erfolgte ein Forschungsaufenthalt an der Advanced Light Source des Lawrence Berkeley National Laboratory und die Promotion an der Universität Uppsala, gefolgt von der Habilitation an der Universität Hamburg. Hierbei ist die Faszination für Licht-Materie Wechselwirkung eine Konstante: Diplomarbeit zur Röntgenmikroskopie, Dissertation zur Röntgenspektroskopie, Habilitation zur Ultrakurzzeitphysik. Aktuell wurden mit Unterstützung der Helmholtz Gemeinschaft sowie des European Research Council z. B. das "Uppsala-Berlin joint Laboratory on next generation electron spectroscopy" bei BESSY II aufgebaut, sowie die "Heisenberg-RIXS Anlage für resonante inelastische Röntgenstreuung am Transform-Limit" des European XFEL innerhalb des von ihm initiierten gleichnamigen internationalen Nutzer Konsortiums. Alle Infrastrukturen haben den Anspruch im Nutzerbetrieb für die Forschungsgemeinschaft zu dienen.

**Why to go to the Bunsen meeting**

Bunsen-Tagung 2022 was a very enriching experience for me. After the pandemic years it was really nice to meet such a huge group of people working in vivid areas and getting to know a lot of people in person who's Science we have been following. Looking forward to such great networking events and enlightening discussions in the future.

Bunsen-Tagung is always a great opportunity to visit a conference with students of our group of all ages. It's always organized well and gives lots of insight to the latest progress in physical chemistry.

Bunsen-Tagung ist perfekte Möglichkeit, um besser mit der Welt von Wissenschaft kennenzulernen. Ich finde es besonders gut und hilfreich für solche Bachelor wie ich. Diese unglaubliche Erfahrung zeigt wie wichtig ist, begeistert von eigene Projekt zu sein und wie interessant und hilfreich sind, deine Ergebnisse zu präsentieren und Meinung von andere ausgebildete Profis zu hören. Auch dank solcher Veranstaltungen kann man sehr gut Karriereperspektiven sehen. Und natürlich kann man Lust haben, noch mehr zu arbeiten und noch mehr zu forschen.

„The Bunsen-Tagung 2022 in Gießen, in my opinion, was a great success. I experienced great hospitality. There was a lot of fascinating and excellent work displayed. The sight of Gießen and its universities was really enjoyable.“

At this year's Bunsen Conference, it once again impressed me how broad and diverse the field of physical chemistry is. At the same time, compared to my last visit, I was able to see that an oral presentation can reach more people than a poster and still lead to interesting discussions.

The 2022 Bunsen-Tagung in Giessen was my first conference in persona and I was very impressed with the well-organized event and the great location. The pleasant social evenings completed the stay quite nicely.

There were two points that impressed me as follows.

1. since Bunsen-Tagung is a very big event with talks on different topics going on at the same time, the conference program is pretty important! Be sure to look it in detail. Then you will know that which talk or which poster is interesting. We need to target to listen, to communicate I think.
2. I brought a poster to the meeting, afterwards I found that do not be afraid to do an oral, and the speaker should not read to the ppt. If there are some animation effect, it would be better to guide the audience.

I am very appreciated for the opportunity to participate in this conference, and I do hope I am able to attend it next time giving an oral.

ZITATBOX**Leonardo da Vinci (1452 - 1519)**

„Geniale Menschen beginnen große Werke, fleißige Menschen vollenden sie.“

„In der Natur ist kein Irrtum, sondern wisse, der Irrtum ist in dir.“

„Wer sich in der Diskussion auf eine Autorität beruft, gebraucht nicht den Verstand, sondern sein Gedächtnis.“

„Wer das Böse nicht verurteilt, lässt zu, dass es geschieht.“

Quelle: <https://gutezitate.com/autor/leonardo-da-vinci>